



*10 корпус Саратовского национального исследовательского
государственного университета
имени Н.Г. Чернышевского*



*1 корпус Саратовского национального исследовательского
государственного университета
имени Н.Г. Чернышевского,
Институт химии*

Министерство образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»
Саратовское региональное отделение РАЕН
Саратовское региональное отделение РХО им. Д.И. Менделеева

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ**

Межвузовский сборник научных трудов
октябрь 2020 года

Саратовский источник
Саратов
2020

УДК [541+542]
ББК
С56

С56 Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии:
Межвуз. сборник науч. трудов XIV Всероссийск. конф. молодых ученых с
международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2020. 312 с: ил.

ISBN 978-5-6045303-8-2

Сборник содержит статьи докладов XIII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», проводимой на базе Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского. Представлены результаты исследований, выполненных в рамках научных направлений по актуальным проблемам органической химии, биохимии и биотехнологии, аналитической химии и химической экологии, физикохимии высокомолекулярных соединений, теоретической и прикладной электрохимии, компьютерной химии, структуры и реакционной способности химических соединений, катализа в нефтепереработке, теории и методике преподавания химии, химической и промышленной безопасности.

Предыдущие I-XIII Всероссийские конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» состоялись в Саратове в 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2010, 2011, 2013, 2015, 2016, 2017 и 2018 годах.

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

The collected book contains the papers of the reports presented at XI All-Russian Conference of young scientists "Contemporary Problems of Theoretical and Experimental Chemistry" held at the Department of Chemistry, N.G. Chernyshevsky Saratov State University. The results of research carried out under the scientific direction on actual problems of organic chemistry, biochemistry and biotechnology, analytical chemistry and chemical ecology, physical chemistry of high-molecular compounds, theoretical and applied electrochemistry, computational chemistry, structure, and reactivity of chemical compounds, catalysis in oil refining, theory and methods of teaching chemistry, chemical and industrial safety.

Previous All-Russian Conferences of young scientists «Contemporary Problems of Theoretical and Experimental Chemistry» took place in Saratov in 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2010, 2011, 2013, 2015, 2016, 2017 and 2018.

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

Редакционная коллегия:

д.х.н. О.В. Федотова (отв. редактор); д.х.н. А.Б. Шиповская (зам. отв. редактора); д.х.н. В.В. Сорокин (модератор); к.х.н. Н.О. Гегель (отв. секретарь); д.ф.-м.н. А.А. Короновский; д.х.н. И.А. Казаринов; д.х.н. Р.И. Кузьмина; д.х.н. А.Н. Панкратов; д.х.н. Т.Ю. Русанова; д.х.н. Д.Г. Черкасов; д.х.н. С.Н. Штыков; к.г.-м.н. Л.В. Гребенюк; к.х.н. И.В. Косырева.

УДК [541+542]
ББК24

Работа издана в авторской редакции
ISBN 978-5-6045303-8-2

© Авторы статей, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Секция «Физикохимия неорганических и органических систем и материалов»	6
Секция «Органическая химия, биохимия и биотехнология»	31
Секция «Аналитическая химия и химическая экология»	76
Секция «Физикохимия высокомолекулярных соединений»	114
Секция «Теоретическая и прикладная электрохимия»	157
Секция «Компьютерная химия. Структура и реакционная способность»	178
Секция «Катализ в нефтепереработке»	199
Секция «Теория и методика преподавания химии»	234
Секция «Химическая и промышленная безопасность»	264

Секция
ФИЗИКОХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И
ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ И
МАТЕРИАЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛАУКОНИТА БЕЛООЗЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО СОДЕРЖАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЯХ

**Бондарь Д.Ю., Чернова Р.К., Русанова Т.Ю., Сержантов В.Г.,
Селифонова Е.И., Наумова Г.Н., Вениг С.Б.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: darja.bondar2015@gmail.com

Глауконит – минерал из группы гидрослюд, подкласса слоистых силикатов с условной химической формулой $(K, H_2O)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ [1]. Это широко распространённый в природе минерал осадочного происхождения. Общие мировые запасы глауконита в настоящее время составляют около 35,7 млрд. тонн. Интерес к изучению этого минерала из года в год возрастает: систематические исследования свойств глауконита и возможностей его использования проводятся в Великобритании, США, Японии, Индии, Польше и других странах. Все большее внимание в последнее время уделяется использованию глауконитового сырья в России, которая наряду с другими странами обладает достаточными ресурсами глауконитсодержащих пород. Перспективными районами с большими залежами глауконита были обнаружены ещё в СССР. Крупнейшими месторождениями глауконита в России являются: Копорское (Ленинградская область), Бондарское (Тамбовская область), Белоозёрское (Саратовская область), Луненское (Пензенская область), Каринское (Челябинская область), Несветаевское (Ростовская область), Камышинское, Трехостровское (Волгоградская область), Байгузинское (Республика Башкортостан), Абадзехское (Республика Адыгея). Белоозерское месторождение глауконитовых песков находится в Саратовской области (1,5 км восточнее с. Белое Озеро, в 35 км на юго-восток от пос. Лысые Горы). Глаукониты различных месторождений имеют неодинаковый химический состав и различные структурные характеристики. Строение и некоторые физико-химические свойства глауконита Белоозерского месторождения приведены в работе [2].

Исследование валового содержания глауконита в кварцево-глауконитовых песках Белоозерского месторождения и распределение его по гранулометрическим фракциям было изучено в НИИ Геологии СГУ в 2004 году [3]. Для лабораторных исследований отобраны пробы с нарушенной или

ненарушенной (монолиты) структурой. При этом применялись два метода отбора проб: бороздовой и валовый. При бороздовом методе по всему опробуемому пласту по диагонали простирания делают борозды, из которых отбирают грунт для пробы. Валовый метод состоит в исследовании всего извлечённого из выработки грунта. В данной работе проводились исследования различных проб глауконитового песка, отобранных из разных скважин различной глубины (от 3 до 25 м), расположенных на территории Белоозёрского месторождения. Валовый минеральный состав глауконитового песка включает 41,0% глауконита, 55,9% кварца и 3,1% полевых шпатов. В таблице 1 приведены результаты гранулометрического анализа 10 исследованных проб.

Таблица 1. Средний гранулометрический состав кварцево-глауконитового песка Белоозёрского месторождения (n=10, P=0,95)

Размер фракций, мм	>1,0	1,0-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	<0,01
Средний выход фракций, %	1,0±0,3	1,2±0,4	62,2±3,0	24,5±2,2	1,8±0,3	0,6±0,2	9,7±2,6

Из табл. 1 следует, что в пробах преобладают зерна с размером частиц 0,5-0,25 мм, масса которых составляет 62 %. Результаты минералогического анализа различных фракций Белоозёрских глауконитосодержащих песков приведены в таблице 2.

Таблица 2. Распределение содержания минералов по фракциям (усреднённая проба)

Минералы	Фракции, мм						
	>1,0	1,0-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	<0,01
	Выход фракции, %						
Глауконит		0,2	16,4	53,4	80,9	82,2	~ 98,0
Кварц	~ 5,0	~ 98,0	82,3	43,0	9,8	8,4	~ 1,0
Полевые шпаты			1,1	2,0	3,0	4,1	~ 0,5
Обломки пород	95,0	~ 1,6		0,8	3,2	1,2	~ 0,5
Акцессорин			0,2	0,2	0,6	0,4	
Фосфаты		0,2		0,2	0,9	0,6	
Мусковит						0,4	
Агрегаты глинистые				0,4	1,6	2,7	

Из таблицы 2 следует, что в пробах содержание глауконита резко увеличивается с уменьшением размера фракции. Так, во фракциях

крупнее 1 мм глауконит не обнаружен, а во фракции с размером частиц <0,01 мм содержание глауконита приближается к 100 %.

Авторами [4] приведены результаты микроскопического и ситового анализа глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области. Установлено, что основная масса глауконитовых частиц приходится на диапазон размеров 50-100 мкм, а доля частиц размером менее 10 мкм не превышает 20 %. В работе Левченко М.Л. [5] приведены результаты гранулометрического и минералогического анализа Бондарского глауконита с определением содержания глауконита в каждой фракции. Показано, что основная доля частиц (93 %) сосредоточена во фракции 0,5 - 0,001 мм, причём процентное содержание глауконита резко увеличивается с уменьшением размера фракций. Так, во фракциях больше 1 мм глауконит не обнаружен, а во фракциях размером 0,01 - 0,005 мм доходит до 100 % (сходство с результатами анализа Белоозерского глауконита). В работе Григорьевой Е.А. [6] установлено распределение зёрен глауконита Каринского месторождения (Челябинская обл.) по классам крупности и показано, что в пробах преобладают зёрна глауконита размером 0,15 - 0,074 мм с массовой долей 56 %. Ситовой анализ глауконита месторождений «Карповцы» (Гомельская обл.) и «Добруш» (Гродненская обл.) показал, что основная доля частиц, содержащая 52,5-84,2 % имеет размер от 0,1 до 0,63 мм, а на долю крупных частиц приходится не более 1,5 % [7]. Результаты минералогического исследования глауконитов различных месторождений приведены в табл. 3.

Таблица 3. Минералогическое описание глауконита разных месторождений

№ п/п	Месторождение глауконита (область)	Запасы (по категории А+В+С)	Размер частиц фракции (мм) с максимальным выходом (%) (результаты ситового анализа)	Размер фракции, имеющей максимальное содержание глауконита (результаты минералогического анализа)
1	Белоозёрское (Саратовская обл.)	5,5 млн. т	0,25-0,5 мм (62 %)	<0,01 (98 %)
2	Бондарское (Тамбовская обл.)	10 млн. т	0,001-0,5мм (93 %)	0,005-0,01 (~100 %)
3	Каринское (Челябинская обл.)	3 млн. т	0,074-0,15 мм (56 %)	0,005-0,01 (85 %)
4	«Карповцы» (Гомельская обл.)	-	0,1-0,63 мм (84 %)	-
5	«Добруш» (Гродненская обл.)	-	0,1-0,63 мм (52 %)	-

В связи с тем, что методики обработки отобранных проб (измельчение на фракции) не известны, дать сравнительную оценку размеров зёрен глауконита различных месторождений не представляется возможным. На

основании приведённой таблицы 1 следует, что глауконит сосредоточен в мелкодисперсной фракции, имеющей маленький выход. Максимальный выход фракции лежит в основном в интервале размеров частиц 0,1-0,5 мм.

Литература

1. Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Новикова Л.А., Стрельникова О.Ю., Ресснер Ф., Петухова Г.А., Жабин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 363.
2. Вениг С.Б., Чернова Р.К., Русанова Т.Ю., Микеров А.Н., Шаповал О.Г., Сержантов В.Г., Селифонова Е.И. Бактерицидные свойства композитов метиленового синего и цетилпиридиния хлорида с глауконитом, полученных методом адсорбции. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 6. С.50-57.
3. Молоканов А.Г., Прокапенко А.С., Барышкова Н.Г. Отчёт НИИ Геологии Саратовского государственного университета. 2004 г.
4. Тыныгина Е.Д. Применение глауконита и его дисперсный состав // Вестник ТГУ. Т.18, вып. 3. 2013. С. 1011-1014.
5. Левченко М.Л. Особенности глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области // Вестник ВГУ. Серия: Геология. № 1. 2008. С. 65-69.
6. Григорьева А.В. Использование методов прикладной минералогии при изучении технологических свойств глауконитсодержащих песков // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Том 15, вып. 12. 2009. С. 301-308.
7. Павлюкевич Ю.Г. Глауконитовое сырьё – основа получения функциональных материалов строительного назначения / Ю.Г. Павлюкевич, И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева // Вест. Белорусского национ. тех. ун-та. 2009. №. 4. С. 31-81.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ 0,1% РАСТВОРА КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА РАЗРУШЕНИЕ ПЕН У БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Войтенко Т.Е., Бурухина О.В., Кузьмина Р.И.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
E-mail: Voitam.tamtam@yandex.ru

Введение

Ранее нами были проведены исследования по разработке бактерицидов для буровых растворов [1-4]. В данной статье представлены исследования по снижению излишнего пенообразования буровых растворов.

При наличии газа в растворе снижается плотность раствора, увеличивается вязкость, теряется термодинамическая стабильность, в связи с этим ухудшаются условия работы насосов и оборудования циркуляционной системы, что приводит к различным осложнениям в скважине.

Одним из методов борьбы с излишним пенообразованием является введение специальных веществ – пеногасителей.

Как правило, пеногасители содержат различные активные компоненты, как в твердом, так и в жидком состоянии.

Дисперсные твердые вещества часто являются активными пеногасителями, а некоторые жидкие пеногасители активны только в присутствии твердого компонента. Механизм действия заключается в том, что поверхностно-активные вещества переносят твердые частицы к границе раздела фаз, где они дестабилизируют пену.

Экспериментальная часть

Испытания проводились на водном растворе. На 1 литр воды добавляли 5мл вспенивателя, в состав которого входят: гидроксипропан-2-ол, C_{8-18} и C_{18} -ненасыщенные амиды.

Для использования карбоната кальция приготовлен в виде 0,1%-ного водного раствора, поскольку при комнатной температуре при больших концентрациях он нерастворим в воде.

В данной работе используется методика [5], основанная на измерении кинетики пенообразования, запатентованная Институтом коллоидов и поверхностей Макса Планка, адаптированная под условия имеющегося оборудования.

1. Эффективность пеногасителя определяется по формуле

$$\mathcal{E}\Phi = \frac{H_{\text{кон}}}{H_{\text{нач}}} \cdot 100\%,$$

где $H_{\text{кон}}$ – высота разрушенного за 5 минут столба пены; $H_{\text{нач}}$ – начальная высота пены.

Пеногасителю недостаточно разрушать уже образовавшуюся пену, необходимо также предупреждать ее образованию.

2. Эффективность пенопредупреждения после интенсивного перемешивания определяется по формуле

$$\mathcal{E}\Phi\P = \frac{H_{\text{макс}} - H_{\text{кон}}}{H_{\text{макс}}} \cdot 100\%,$$

где $H_{\text{макс}}$ – максимальная высота столба пены, образующегося при вспенивании исходного раствора; $H_{\text{кон}}$ – высота столба пены, образующаяся при вспенивании раствора с пеногасителем.

Полученные результаты представлены на рис. 1-2.

Из первого графика следует (см. рис. 1), что пеноразрушающая способность карбоната кальция возрастает с повышением его процентного содержания в растворе. При этом видно, что 5- и 10%-ные растворы практически не оказывают влияние на пеногашение.

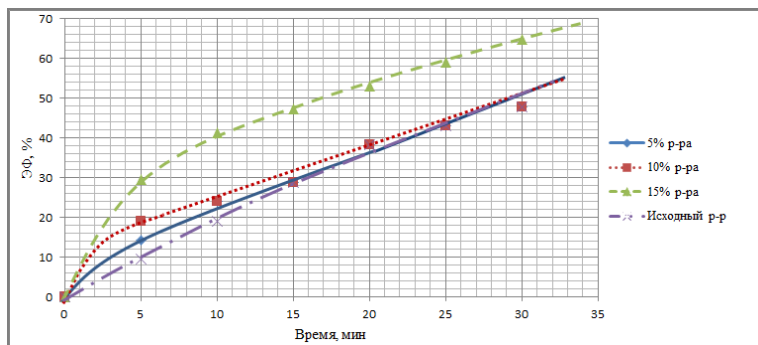


Рис.1. Пеноразрушающая способность CaCO_3

При добавлении раствора карбоната кальция высота пены меньше, чем в исходном растворе. Можно сделать вывод, что пенопредупреждающая способность с ростом содержания карбоната кальция возрастает (см. рис. 2).

Однако, при повторном взбалтывании растворов ранее наблюдаемый эффект отсутствует. Пена разрушается точно также, как и в исходном

растворе, который не содержит карбоната кальция, то есть возвратное пеногашение не наблюдается.

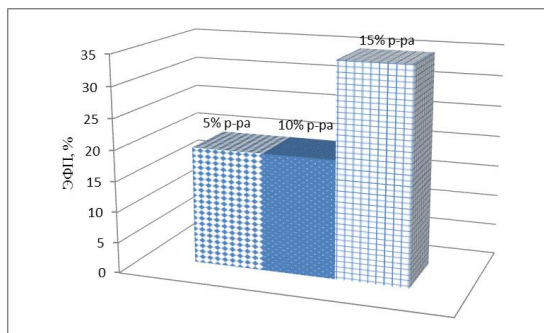


Рис.2. Пенопредупреждающая способность CaCO_3

Таким образом, можно сделать вывод, что 0,1%-ный раствор карбоната кальция является эффективным в качестве агента-пеногасителя при условии, что содержание его в исходном растворе будет превышать 15%. Помимо этого его применение экономически выгодно и экологически безопасно. Из недостатков можно отметить то, что при повторном пенообразовании в растворе возвратного пеногашения не происходит.

Литература

1. Карпенко, Е.В., Денисов, А.И., Бурухина, О.В. Бензоат натрия как добавка для бурового раствора В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции. Под редакцией Горбуновой М.О., Баян Е.М. 2019. С. 192-193.
2. Сапашева, А.Р., Яшин, Д.С., Бурухина, О.В. Хлоргексидин как бактерицид для бурового раствора В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции. Под редакцией Горбуновой М.О., Баян Е.М. 2019. С. 232-234.
3. Прошин, А.А., Сапашева, А.Р., Бурухина, О.В. Хлоргексидин - бактерицид для буровых растворов В сборнике: Химия биологически активных веществ Межвузовский сборник научных трудов II Всероссийской конференции Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского. 2019. С. 302-303.
4. Карпенко, Е.В., Денисов, А.И. Бензоат натрия (0,5 %) как бактерицид для буровых растворов (30 г/л бентонита) Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых. 2019. Т. 1. С. 156-157
5. Яковлев, А.А., Турицына, М.В., Кузнецов, А.С. Исследование влияния различных реагентов на разрушение пен и предупреждение пенообразования у буровых растворов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2015. № 15. С. 48–56.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА РАЗРУШЕНИЕ ПЕН У БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Головина Н.С., Бурухина О.В., Кузьмина Р.И.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: nataliasergeevna15@mail.ru

Ранее были проведены исследования по разработке бактерицидов для буровых растворов [1-4], в настоящей статье рассмотрена проблема циклического пенообразования в буровых растворах.

Пенообразователи представляют собой поверхностно-активное вещество (ПАВ), предназначенное для создания газожидкостных смесей при бурении скважин с продувкой сжатым воздухом.

Целью работы является повышение эффективности промывки и очистки от шлама скважин при использовании растворов, содержащих сильнопенающиеся поверхностно-активные вещества (ПАВ), и предупреждения пенообразования у бурового раствора путем ввода в промывочную жидкость карбоната кальция в сухом виде.

Лабораторные исследования были проведены с пенообразующей жидкостью следующего состава: пропан-2-ол, амиды, C_{8-18} и C_{18} -ненасыщенные, N,N-бис(гидроксиэтил).

Приготовление газожидкостных смесей и проведение лабораторных испытаний соответствуют методике, основанной на измерении кинетики пенообразования и адаптированной под условия имеющегося оборудования. Проведены исследования по изучению кинетики пенообразования растворов, в которые были введен сухой карбонат кальция в различных концентрациях: 0,05г на 50мл пенообразующей жидкости, 0,15г на 50мл пенообразующей жидкости. 0,25г на 50мл пенообразующей жидкости.

Методика определения пенообразования и экспериментальные исследования эффективности сухого карбоната кальция

В данной работе используется методика, основанная на измерении кинетики пенообразования [5]. Сосуд с исследуемой жидкостью находится между источником света и наблюдателем. Жидкая и газовая фазы пропускают свет; точки раздела фаз жидкость/пена и пена/воздух фиксируются исследователем. Определяются высота столба жидкости и

пены в зависимости от времени. После окончания формирования пены высота пены имеет максимальное значение, высота жидкости минимальное значение. В течении определенного времени пена разрушается, а ее высота уменьшается.

Эффективность пеногасителя определяется по формуле:

$$\text{ЭФ} = \frac{H_{\text{кон}}}{H_{\text{нач}}} \times 100\%,$$

где $H_{\text{кон}}$ – это высота разрушенного за 5 мин столба пены; $H_{\text{нач}}$ – высота столба пены, подлежащего разрушению.

Пеногасители могут и предупреждать пенообразование. Эффективность предупреждения определяется по формуле:

$$\text{ЭФП} = \frac{H_{\text{макс}} - H_{\text{кон}}}{H_{\text{макс}}} \times 100\%,$$

где $H_{\text{макс}}$ – максимальная высота столба пены, образующегося из раствора пенообразователя; $H_{\text{кон}}$ – высота столба пены, образующаяся при вспенивании раствора с пеногасителем.

Пенообразующая жидкость имела следующий состава: пропан - 2 - ол, амиды, C_{8-18} и C_{18} -ненасыщенные, N, N-бис(гидроксиэтил)(5мл пенообразующей жидкости на 1л воды).

В качестве агента – пеногасителя был взят сухой карбонат кальция в различной концентрации: 0,05г на 50мл пенообразующей жидкости, 0,15г на 50мл пенообразующей жидкости, 0,25г на 50мл пенообразующей жидкости.

На первом графике (см. рисунок 1) можно наблюдать, что пеноразрушающая способность гидроксида кальция возрастает с повышением его процентного содержания в растворе.

Пенопредупреждающая способность с ростом содержания карбоната кальция не изменяется (см. рисунок 2).

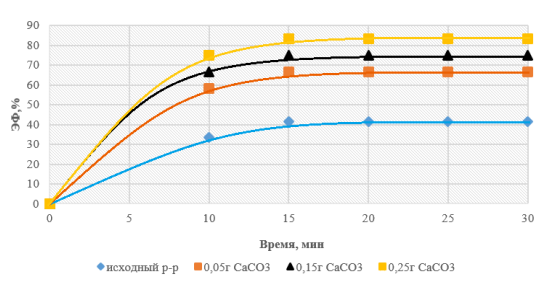


Рис. 1. Пеноразрушающая способность CaCO_3 .

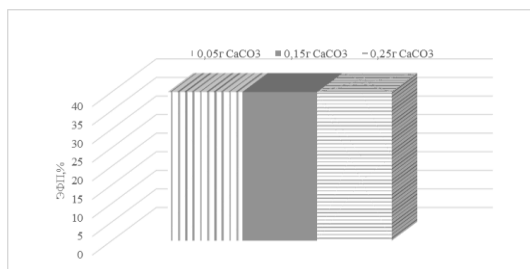


Рис. 2. Пенопредупреждающая способность CaCO_3 .

По истечении 30 минут взбалтываем сосуд с целью повторного пенообразования, при этом высота пены в течение получаса не изменилась, таким образом повторное пеногашение не наблюдается.

Из проведенного исследования, можно сделать вывод, что использование сухого карбоната кальция является быстрым и эффективным при борьбе с пенообразованием, также возможно повторное пенообразование, однако возвратного пеногашения не наблюдается.

Литература

- 1 Карпенко, Е.В., Денисов, А.И., Бурухина, О.В. Бензоат натрия как добавка для бурового раствора В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции. Под редакцией Горбуновой М.О., Баян Е.М. 2019. С. 192-193.
- 2 Сапашева, А.Р., Яшин, Д.С., Бурухина, О.В. Хлоргексидин как бактерицид для бурового раствора В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции. Под редакцией Горбуновой М.О., Баян Е.М. 2019. С. 232-234.
- 3 Прошин, А.А., Сапашева, А.Р., Бурухина, О.В. Хлоргексидин - бактерицид для буровых растворов В сборнике: Химия биологически активных веществ Межвузовский сборник научных трудов II Всероссийской конференции с международным участием посвященной 110-летию Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 90-летию Института Химии (химический факультет), 150-летию Периодического закона и Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского. 2019. С. 302-303.
- 4 Карпенко, Е.В., Денисов, А.И. Бензоат натрия (0,5 %) как бактерицид для буровых растворов (30 г/л бентонита) Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых. 2019. Т. 1. С. 156-157
- 5 Яковлев, А.А., Турицына, М.В., Кузнецов, А.С. Исследование влияния различных реагентов на разрушение пен и предупреждение пенообразования у буровых растворов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2015. № 15. С. 48–56.

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ HgTe: ПОЛУЧЕНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

**Данилина Т.Г., Казимирова К.О., Жуков Н.Д., Штыков С.Н.,
Смирнова Т.Д.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: danilina.tatyana.a@gmail.com

Необходимость в расширении спектральных диапазонов фотоприемников от видимого до коротковолнового инфракрасного (1,5 - 2,5 мкм) и среднего инфракрасного (> 3 мкм) вынуждает осуществлять активный поиск подходящих систем, характеризующихся широкой спектральной перестройкой. Создание полупроводниковых наноматериалов с требуемыми оптическими свойствами является актуальной задачей, успешное решение которой заключается в предложении новых подходов и технологий в получении коллоидных квантовых точек. Уникальные свойства коллоидных наносистем на основе халькогенидов ртути позволяют отнести указанные наноматериалы к средствам инфракрасного фотодетектирования, спектроскопического зондирования, визуализации с коротким временем отклика, высокой чувствительностью, и, кроме этого, недорогим и достаточно простым. Квантовые точки халькогенидов ртути демонстрируют максимальную способность к спектральной перестраиваемости от коротковолновой к длинноволновой инфракрасной области и терагерцевого диапазона. Оптические переходы в коллоидных квантовых точках условно подразделяют на два: межзонный и внутризонный. Для коллоидных точек HgTe характерны межзонные оптические переходы в среднем инфракрасном диапазоне. Впервые в 2011 году синтезированные и изученные группой исследователей Чикагского университета нанобъекты HgTe с поглощением и излучением в среднем инфракрасном (> 3 мкм) в результате реакции хлорида ртути, растворенного в олеиламине и теллурид (Te) в три-н-октилфосфине описаны в работах [1,2]. Фотолюминесценция продемонстрирована в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне от 1,3 до 5 мкм.

Контроль оптических свойств коллоидных квантовых точек в процессе синтеза и варьировании размеров частиц является одним из важнейших

подходов в их получении. В тоже время зависимость оптического спектра от размера и высокий квантовый выход люминесценции позволяют использовать коллоидные квантовые точки в нанотехнологиях и электронных устройствах, химических и биохимических датчиках. Объемный теллурид ртути представляет собой полуметалл с небольшой отрицательной запрещенной зоной ($6s - 8v = -0,3$) при комнатной температуре. При переходе к наноразмерным частицам наблюдается эффект квантового ограничения и проявление полупроводниковых свойств квантовых точек с нулевой запрещенной зоной и самыми широкими диапазонами ИК межзонных переходов из всех квантовых точек. Эффективность использования квантовых точек HgTe значительно ниже, чем у других полупроводников, например, PbS [1]. Это в первую очередь связано с трудным синтезом, высокой технологичностью и низкой стабильностью наночастиц HgTe [2].

В тоже время, теллурид ртути является идеальным материалом оптоэлектронных фотоэлектрических и фотопроводящих устройств, таких как ИК-детекторы, ИК-излучатели. Однако, высокая токсичность самой ртути и нанокристаллов теллурида ртути ограничивают получение и, соответственно, применение квантовых точек. Среди наиболее распространенных известных синтетических методов получения наноструктур теллурида ртути можно выделить коллоидные.

Коллоидные квантовые точки с эффективной люминесценцией чаще получают гидротермальным методом, используя Hg (salen) ($H_2salen = N, N'$ -бис-салицилиден-1,2-этилендиамин) в качестве источника ртути, $TeCl_4$ и $N_2H_4 \cdot H_2O$ в качестве исходных реагентов при нагревании до $180^\circ C$ в течение 12 часов.

Изучено влияние различных факторов, таких как температура, продолжительность реакции, природа стабилизатора и восстановителя на морфологические свойства наночастиц, установлены размеры, дзета-потенциал, люминесцентные свойства квантовых точек HgTe [3].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 20-07-00307/20).

Литература

1. S. Keuleyan, E. Lhuillier, P. Guyot-Sionnest. Synthesis of colloidal HgTe quantum dots for narrow mid-IR emission and detection // J. Am. Chem. Soc. 2011. V.133. P.16422–16424.
2. S. Keuleyan, E. Lhuillier, V. Brajuskovic, P. Guyot-Sionnest. Mid-infrared HgTe colloidal quantum dot photodetectors. // Nat. Photonics. 2011. V.5 P. 489–493.
3. F.S. Sangsefidi, M. Salavati-Niasari, M. Esmaili-Zare. Hydrothermal method for synthesis of HgTe nanorods in presence of a novel precursor // Superlattices and Microstructures. 2013. V. 62. P. 1–11.

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ СУЛЬФИДА СВИНЦА: ПОЛУЧЕНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

**Данилина Т.Г., Казимирова К.О., Жуков Н.Д., Штыков С.Н.,
Смирнова Т.Д.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: danilina.tatyana.a@gmail.com

Коллоидные квантовые точки на основе сульфида свинца являются перспективным полупроводниковым материалом в устройствах ИК-диапазона, для которых квантовые переходы лежат в диапазоне спектра 0,8–3,0 мкм. Для них характерны высокие значения коэффициентов экстинкции и времен затухания люминесценции. Уникальные свойства нанообъектов сульфида свинца заключаются в сочетании небольшой запрещенной зоны (0,41 эВ) и значительного радиуса экситона Бора. Именно они открывают возможности для таких приложений квантовых точек сульфида свинца, как телекоммуникации, перестраиваемые ИК-лазеры и солнечные элементы. Нанокристаллы сульфида свинца являются лидерами в области фотовольтаики третьего поколения, наиболее перспективным материалом для проектирования современных конверторов солнечной энергии, а также обладают высоко воспроизводимыми свойствами. Чаще квантовые точки находят применение в виде упорядоченных слоев на различных подложках, используются в элементах электронных и оптоэлектронных устройств, сенсорах для анализов в микрообъемах, флуоресцентных, хемилюминесцентных и фотоэлектрохимических наноразмерных датчиках. Однако производительность современной фотоэлектрической технологии на основе неорганических нанокристаллов требует эффективных методов синтеза для крупносерийного производства высоким выходом и отличным качеством нанокристаллических материалов.

Основное препятствие для крупномасштабного производства квантовых точек сульфида свинца состоит в относительно низком уровне современного промышленного производства. Достаточно высокая токсичность тяжелого металла является еще одним фактором, ограничивающим масштабные коммерческие перспективы. Один из подходов к решению такой проблемы заключается в капсулировании солнечных элементов с целью уменьшения степени возможного

загрязнения окружающей среды. Известно, что квантовый выход люминесценции существенно зависит от свойств и природы оболочки-стабилизатора нанообъекта. Стабильность «ядер» нанокристаллов в водных растворах невелика и определяется наличием поверхностных «дефектов», играющих роль безызлучательных центров рекомбинации. С целью преодоления подобной проблемы квантовые точки заключают в оболочку, состоящую из нескольких слоев широкозонного материала. Такое изолирование пары донор – акцептор в ядре позволяет увеличить время жизни флуоресценции системы, уменьшить безызлучательную рекомбинацию, увеличить квантовый выход эмиссии и ее фотостабильность. Именно поэтому наибольшее распространение получают флуоресцентные нанокристаллы со структурой ядро/оболочка, которые характеризуются квантовым выходом до 90%, что близко к лучшим органическим флуоресцентным красителям.

Внедрение в производство высокопроизводительного метода синтеза нанокристаллов сульфида свинца в крупномасштабном производстве с необходимым распределением по размеру и в достаточном количестве является важным этапом развития этого направления. Тем не менее, воспроизводимый синтез имеет свои проблемы, связанные со сложностью контроля высоких скоростей роста нанокристаллов PbS.

В лабораторной практике для получения монодисперсных квантовых точек в последнее время наиболее часто используется синтез по методу горячего впрыска [1,2], когда прекурсоры быстро вводятся в реакционную среду при определенных температурах, реагируют в течение короткого времени (менее 10 мин) [3-5]. Основным недостатком способа является низкий выход продуктов реакции, который обычно составляет 100 мг. Однако развитие этого направления в работах [3-6] позволяет предложить использование в методике растворов высококонцентрированных прекурсоров, что является общим подходом, может найти применение в случае утилизации различных предшественников свинца и обеспечить массовое производство высококачественных квантовых точек сульфида свинца.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 20-07-00307\20).

Литература

1. Murray C. B., Norris D. J. and Bawendi M. G. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 8706–8715.
2. L. Han, J. Liu, N. Yu, Z. Liu, J. Gu, J. Lu and W. Ma, Nanoscale, 2015, 7, 2461–2470.
3. J. S. Owen, E. M. Chan, H. Liu and A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 18206–18213.
4. S.G. Kwon and T. Hyeon, Small, 2011, 7, 2685–2702.
5. D.V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko and E. V. Shevchenko, Chem. Rev., 2010, 110, 389–458.
6. S. Zhou, Z. Liu, Y. Wang, K. Lu, F. Yang, M. Article in J. of Materials Chemistry C · January 2019, DOI: 10.1039/C8TC05353G

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

Карасева И.Н., Холин А.Ю., Курбатова С.В.

Самарский национальный исследовательский университет им. академика
С.П. Королева

443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, 1.

E-mail: curbatsv@gmail.com

Азотистые гетероциклы являются интересными моделями в исследованиях взаимосвязи строение – свойство и строение – хроматографическое удерживание в связи с разнообразием их физико-химических характеристик, обусловленных присутствием в них одного, двух или более гетероатомов и других заместителей или ароматических фрагментов, что способствует реализации различного рода внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Удерживание производных 1.2.4-триазола, бензотриазола и 1.2.4-триазина в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) характеризуется рядом особенностей, связанных, прежде всего, с их полифункциональностью, наличием одного или нескольких гетероатомов, электронодефицитных или электроноизбыточных ароматических фрагментов. Как известно, сорбция в условиях ОФ ВЭЖХ определяется преимущественно дисперсионными силами взаимодействия сорбатов с неполярной неподвижной фазой, хотя в зависимости от природы сорбента определенный вклад в сорбцию могут вносить и специфические взаимодействия. В то же время взаимодействие полярных молекул сорбатов с компонентами полярной же подвижной фазы способствует существенному уменьшению удерживания.

Исследование сорбционных характеристик производных 1.2.4-триазола, бензотриазола и 1.2.4-триазина осуществляли в условиях ОФ ВЭЖХ с использованием в качестве элюента смеси вода – ацетонитрил в разных объемных соотношениях, в качестве сорбентов использовали октадецилсиликагель (ОДС), сверхсшитый полистирол (ССПС) и пористый графитированный углерод (ПГУ).

Исследованные нами ароматические гетероциклы являются достаточно полярными соединениями, способными к взаимодействию с компонентами подвижной фазы, поэтому увеличение концентрации ацетонитрила в подвижной фазе существенно уменьшает их удерживание, особенно на поверхности октадецилсиликагеля. При этом незамещенные или алкилпроизводные триазола и бензотриазола из

водноацетонитрильных растворов при большой концентрации ацетонитрила на ОДС практически не удерживаются в связи с вероятным образованием сольватных оболочек вокруг молекул сорбатов, либо формированием в объеме раствора или на поверхности сорбента соответствующих гомо- или гетероассоциатов.

Увеличение липофильности молекул уменьшает склонность к их взаимодействию с полярным элюентом и способствует возрастанию значений фактора удерживания. В ряду всех исследованных нами производных триазола, бензотриазола и триазина наблюдается симбатность в изменении фактора удерживания, липофильности и поляризуемости молекул сорбатов. Однако, подобная закономерность характерна лишь для удерживания на ОДС, что свидетельствует о преимущественно дисперсионном характере взаимодействий с данным сорбентом. Использование в качестве сорбентов сверхсшитого полистирола и пористого графитированного углерода существенно изменяет характер удерживания. При этом на графиках зависимости удерживания от некоторых физико-химических характеристик сорбатов и от состава элюента наблюдаются точки экстремума, отсутствующие на соответствующих графиках для удерживания на ОДС.

В то же время при существенном возрастании концентрации ацетонитрила значения фактора удерживания оказываются меньше единицы практически для всех исследованных сорбатов за счет преобладающего их взаимодействия с полярным элюентом. И напротив, закономерности сорбции этих соединений на поверхности ССПС и ПГУ можно изучать лишь при сравнительно большой концентрации ацетонитрила, поскольку удерживание некоторых соединений на данных сорбентах оказывается настолько существенным, что его можно рассматривать как практически необратимую сорбцию. Очевидно, что в случае ССПС значительное удерживание исследованных гетероциклов обусловлено, прежде всего, большей величиной удельной поверхности нанопористого сверхсшитого полистирола по сравнению с кремнеземным сорбентом, а также дополнительным к дисперсионному вкладом в сорбцию специфических π - π -взаимодействий между ароматическими фрагментами сорбатов и сверхсшитого полистирола, характерных для данного сорбента. Возрастание удерживания на ПГУ связано, вероятно, с проявлением специфических межмолекулярных взаимодействий адсорбат – адсорбент, дополнительных к дисперсионным, и выражающихся в так называемом эффекте полярного удерживания, обусловленном, как известно из литературы, π -стекингом между ароматическими фрагментами молекул адсорбатов и делокализованной электронной

плотностью графитоподобной поверхности ПГУ, а также электростатическими взаимодействиями между полярными молекулами адсорбатов и индуцированными зарядами на поверхности сорбента

Таким образом, различия в удерживании исследованных соединений обусловлены, с одной стороны, специфическими взаимодействиями, характерными для указанных сорбентов. С другой стороны, существенным различиям в сорбируемости гетероциклов способствует сравнительно широкий диапазон значений физико-химических характеристик исследованных веществ, позволяющих им участвовать как в дисперсионных, так и специфических взаимодействиях с сорбентом.

Из данных, полученных с помощью квантовохимических расчетов, следует, что значения поляризуемости молекул исследованных нами азотистых гетероциклов лежат в пределах $\sim 14 - 43 \text{ \AA}^3$, липофильности $\sim 0.2 - 5.4$, дипольного момента $\sim 3.4 - 6.4 \text{ D}$. Установлено, что величины фактора удерживания существенно изменяются в зависимости от природы сорбента, возрастая в ряду ОДС – ПГУ – ССПС, и лежат в диапазоне значений от единицы до нескольких десятков в зависимости от типа сорбента, состава элюента и строения молекул сорбатов. Кроме того, было обнаружено, что введение второго и третьего атомов азота в молекулы азолов приводит к ослаблению взаимодействия сорбатов с сорбентом. Такие закономерности установлены нами для разных составов подвижной фазы и соединений с различными заместителями: при увеличении количества атомов азота в основном структурном фрагменте характеристики удерживания производных азолов уменьшаются вне зависимости от характера заместителя или радикала, с которым связан гетероцикл. В то же время однозначно такие закономерности проявляются при удерживании на ОДС, при сорбции на поверхности ССПС и ПГУ начинает сказываться конкурирующее действие других факторов. Таким образом, наличие в молекулах сорбатов нескольких гетероатомов и значительная величина дипольного момента приводят к усилению взаимодействия этих веществ с компонентами подвижной фазы и проявлению некоторых дополнительных к дисперсионным взаимодействиям с ПГУ и ССПС, что в конечном итоге является причиной отсутствия строгой пропорциональности между физико-химическими параметрами молекул и их удерживанием.

Анализ применимости известных из литературы моделей удерживания (Снайдера – Сочевинского, Скотта – Кучеры, Хорвата) показал, что в целом все перечисленные модели достаточно адекватно аппроксимируют зависимости удерживания исследованных нами соединений от состава подвижной фазы. В то же время уровень получаемых корреляций

определяется соответствием каждой модели реальным процессам, протекающим при хроматографировании гетероциклов в условиях ОФ ВЭЖХ.

На основании полученных результатов можно заключить, что в условиях ОФ ВЭЖХ удерживание производных ароматических гетероциклов определяется совокупностью физико-химических факторов, связанных, прежде всего, со строением сорбатов. Наличие функциональных групп и заместителей, их природа и положение относительно гетероцикла приводят к изменению характеристик молекул и, прежде всего, их объема, липофильности, поляризуемости и дипольного момента, что, в свою очередь, способствует усилению взаимодействия сорбата либо с сорбентом, либо с элюентом.

Среди параметров, характеризующих строение молекул и оказывающих влияние на хроматографическое удерживание, все чаще рассматривают топологические дескрипторы. Существенное внимание в последнее время уделяется исследованию влияния топологии молекул на хроматографическое удерживание в условиях именно жидкостной хроматографии, поскольку роль топологии при сорбции из газовой фазы в газоадсорбционной или газожидкостной хроматографии достаточно подробно описана в литературе. В то же время все больше данных свидетельствуют о необходимости исследования взаимосвязи между топологией и сорбцией из водноорганических растворов, что способствует не только более глубокому пониманию закономерностей сорбции, но и позволяет прогнозировать характеристики удерживания новых соединений на основании корреляций между топологическими и сорбционными характеристиками. Как известно, существование таких корреляций связано с пропорциональностью структурных вкладов взаимодействий молекул сорбата с поверхностью сорбента в хроматографической системе соответствующим изменениям внутренней энергии молекул органических соединений при вариациях их структуры. Другими словами, простой линейный характер такой зависимости обусловлен одинаковой энергетической природой указанных сопоставляемых величин. Нами такая взаимосвязь для производных 1,2,4-триазола и 1,2,4-триазина была исследована с использованием топологических индексов – индексов связанности (Рандича), широко используемых в методологии QSRR.

Как уже было отмечено выше, основными факторами, оказывающими влияние на свойства исследованных нами производных бензотриазола, триазола и триазина, являются наличие и число гетероатомов, природа заместителей и их положение, которые во многом определяют и

топологию молекул. Из полученных нами данных следует уменьшение значений индексов связанности (ИС) исследованных соединений с ростом их порядка, что находится в соответствии с литературными данными, в соответствии с которыми уменьшение значений ИС с увеличением их порядка обусловлено меньшей формальной связанностью атомов в молекуле при их геометрическом и топологическом удалении друг от друга. Предполагается, что уменьшение порядка ИС фактически отражает уменьшение взаимного влияния атомов в молекуле внутри её топологического пространства.

Для исследованных нами соединений практически отсутствует вырождение ИС, особенно для индексов малых порядков, и только для некоторых близких по структуре соединений значения ИС сближаются с ростом порядка индекса. При этом для производных бензотриазола подобная зависимость оказывается обратной – с ростом порядка связанности различия в значениях ИС изомерных производных бензотриазола увеличиваются.

Величины фактора удерживания исследованных соединений изменяются симбатно изменению индексов связанности вне зависимости от порядка индекса, что проиллюстрировано нами соответствующими зависимостями, которые могут быть аппроксимированы линейным уравнением $\lg k = a\chi + b$. Из полученных значений корреляционных коэффициентов соответствующих уравнений следует близкий уровень корреляций вне зависимости от порядка ИС, в то время как для производных бензотриазола коррелирующая способность таких уравнений связана с порядком ИС. Для производных бензотриазола максимальная коррелирующая способность характерна для уравнений, в которых в качестве одного из коррелируемых параметров использованы ИС с нулевого по третий порядок.

Полученные нами зависимости были использованы для прогнозирования значений фактора удерживания некоторых азолов, что показало вполне удовлетворительное соответствие рассчитанных и экспериментальных значений фактора удерживания аналитов, однако лишь для удерживания на октадецилсиликагеле, что позволяет сделать вывод о возможности использования индексов связанности в качестве параметров для прогнозирования удерживания производных азотистых гетероциклов и близких по структуре соединений.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по гранту № FSSS-2020-0016.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Щербаков В.В.^{1,2}, Курбатова С.В.¹

¹Самарский национальный исследовательский университет
им. академика С.П. Королева
443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, 1.
²ООО НТФ «БАКС». 443022 г. Самара, пр. Кирова, 22.
E-mail: curbatsv@gmail.com

Поиск альтернативных источников энергии в настоящее время является одной из актуальных задач в различных отраслях науки, промышленности и экологии. Предполагается, что применение альтернативного топлива позволит получить существенный положительный экономический эффект при значительном уменьшении негативного антропогенного воздействия на окружающую среду [1, 2]. В качестве одного из наиболее перспективных альтернативных источников энергии рассматривают прежде всего водородное топливо, которое может быть использовано как в качестве калорийной добавки к углеводородному топливу для снижения токсичности продуктов сгорания, так и как индивидуальный продукт [3, 4]. Основными проблемами использования подобного топлива являются непосредственное получение, транспортировка, переработка водородосодержащих смесей, концентрирование и аккумулялирование водорода. Однако все эти проблемы практически полностью компенсируются существенно большим объём энергии, получаемой при использовании водородного топлива по сравнению с аналогичным количеством другого топлива. Основная часть чистого водорода в настоящее время, как известно, производится риформингом органического сырья, такого, как природный газ, уголь, дерево, этанол и т.п., преимущественно на нефтеперерабатывающих заводах, при этом лимитирующей стадией процесса является выделение из газового продукта чистого водорода.

Получение чистого водорода из газовых смесей осуществляют преимущественно с использованием одного из трех основных процессов концентрирования водорода, таких как селективная фильтрация через полимерные мембраны; короткоцикловая адсорбция или криогенное разделение. Наибольшее распространение при производстве высокочистого водорода получили адсорбционные методы, особенностью которых являются высокая степень извлечения примесей, а также низкие

эксплуатационные расходы и сравнительная простота выполнения. Таким образом, наиболее острой становится проблема создания высокоэнергетических адсорбционных систем аккумуляирования газов с максимально возможным использованием объема пор адсорбента, что требует разработки новых адсорбентов с особыми структурно-энергетическими характеристиками [5, 6].

Таким образом, разработка физико-химических основ процесса аккумуляирования технически важных газов, к которым относится водород, играет важную роль в развитии альтернативной энергетики, а также при разработке систем транспортировки и хранения газов. Процессы адсорбционного разделения смесей газов и концентрирования отдельных компонентов таких смесей широко применяют в промышленности для выделения и концентрирования водорода, обогащения воздуха кислородом, разделения углеводородов, концентрирования диоксида углерода, извлечения метана и т.п. Наиболее актуальной задачей в области адсорбционного разделения является извлечение водорода из водородсодержащих технологических потоков.

Известно, что основными веществами, сопутствующими водороду, являются азот, оксид и диоксид углерода, метан и некоторые другие. Проблемой при адсорбционном получении водорода оказывается также большая селективность используемых сорбентов к компонентам смесей водородсодержащих газов, сопутствующих водороду. Для адсорбционного концентрирования водорода наиболее часто используемыми сорбентами являются цеолиты и углеродные сорбенты, а также сорбенты с молекулярно-ситовым эффектом - молекулярные сита и углеродные молекулярные сита различного производства.

В нашей работе исследовано влияние различных физико-химических параметров на процесс выделения водорода из многокомпонентных смесей для определения оптимальных условий реализации адсорбционного метода.

Газообразный водород взаимодействует с поверхностью адсорбента посредством дисперсионных ван-дер-ваальсовых сил, которые относят к слабым (1-10 кДж/моль), выше критической температуры распространяющимся на глубину не более одного монослоя. Очевидно, что материалы для хранения водорода должны обладать высокой удельной поверхностью, поэтому для подобных целей интенсивно исследуют высокодисперсные материалы. Наиболее желательными свойствами таких адсорбентов являются большая емкость по отношению к водороду при комнатной температуре (не менее 6-7% при среднем

давлении 2-6 Мпа в температурном интервале 273-363 К), способность быстро поглощать и выделять водород, а также незначительная емкость по отношению к сопутствующим газам. Величина энергии взаимодействия адсорбент - водород в таком случае должна составлять около 5 кДж/моль, поэтому проблема физической сорбции водорода заключается в низкой энергии связи водорода с поверхностью, что затрудняет обеспечение удовлетворительной сорбции при температурах выше температуры жидкого азота.

Известно, что помимо природы сорбента на сорбцию водорода и других газов оказывают влияние условия разделения газов. Нами было исследовано влияние изменения температуры, состава и давления исходной газовой смеси на чистоту, степень извлечения и температуру продукционного газа в широком диапазоне изменения длительности цикла "адсорбция-десорбция" и давлений на стадиях адсорбции и десорбции.

Определение влияния различных факторов на процесс выделения водорода осуществляли с использованием модельных газовых смесей. Приготовление смеси осуществляли следующим образом. В откакумированный баллон объемом 40 литров вводили пропан-бутановую смесь с давлением 2.9 атмосферы, затем поверочную газовую смесь (ПГС) с давлением 7.7 атмосфер, азот квалификации «хроматографический» при давлении 10.1 атмосферы и, наконец, водород аналогичной квалификации 33.5 атмосферы. Итоговое давление в баллоне составляло 54.2 атмосферы. Уточнение количественного состава полученной смеси осуществляли хроматографически с использованием хроматографа МАГ производства ООО НТФ «БАКС» из трех определений. Конечный состав полученной смеси определяли по усредненным данным. Концентрирование водорода из модельных смесей осуществляли адсорбционным методом с использованием адсорбера, заполненного молекулярными ситами Na13X с диаметром частиц 1,6-2,5 мм. Для оценки влияния различных параметров на процесс выделения водорода адсорбцию осуществляли при изменении технологических условий – начального и конечного давления, расхода газовой смеси, времени адсорбции в семи экспериментах (таблица).

На первой стадии экспериментов было изучено влияние избыточного давления на эффективность выделения водорода из многокомпонентной газовой смеси. Для этих целей в адсорбер, заполненный молекулярным ситом Na13X с диаметром частиц 1,6-2,5мм нагнетено избыточное давление. По результатам данного этапа эксперимента было установлено,

что максимальное содержание водорода в смеси соответствует начальному моменту отбора проб, то есть фактически моменту ввода газовой смеси в адсорбер. Концентрация других значимых компонентов в этот момент времени минимальна, с течением времени несколько возрастает и после 2.5 минут адсорбции становится постоянной, в то время как концентрация водорода за этот же промежуток времени снижается. Уменьшение расхода газа до 2.13 л/мин при прочих одинаковых условиях приводит к некоторым изменениям в зависимости концентрации компонентов газовой смеси со временем. При этом содержание водорода существенно возрастает и остается весьма значительным в использованном временном диапазоне, несколько уменьшаясь со второй минуты адсорбции, и достигает постоянного значения примерно на третьей минуте. Концентрация остальных сопутствующих газов при этом невелика, за исключением азота, для которого эта величина достигает максимума на второй минуте и несколько уменьшается к четвертой минуте адсорбции.

Таблица. Условия проведения экспериментов

Параметр	Значение параметра в каждом эксперименте						
	1	2	3	4	5	6	7
Давление изб., бар	10	10	-	-	-	-	-
Начальное давление изб., бар	-	-	10	10	2	10	10
Конечное давление изб., бар	-	-	5	1	0,5	-	-
Расход, л/мин	10,67	2,13	2,13	2,13	2,13	10,67	10,67
Время адсорбции, мин	3	3	3	3	3	0	0
Тип отдувки	прямая	прямая	прямая	обратная	обратная	прямая	обратная

Исследование зависимости содержания компонентов в смеси от давления в системе показало, что в начальный момент отбора проб концентрация водорода составляет около 63% и постоянно снижается с уменьшением давления в системе. Содержание азота при этом также сравнительно велико, достигая максимума при давлении 8 атм, и затем незначительно снижается. Содержание метана с уменьшением давления существенно возрастает, содержание углекислого газа незначительно, как и в целом влияние давления на его концентрацию в смеси.

Таким образом, при использовании адсорбционного метода выделения водорода варьирование технологических условий выделения позволяет регулировать полноту и скорость аккумулирования водорода сорбентом.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по гранту № FSSS-2020-0016.

Литература

1. Козлов С.И., Фатеев В.Н. Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы. М.: Газпром ВНИИГАЗ. 2009. 518 с.
2. Солодова Н.Л., Черкасова Е.И., Салахов И.И., Тутубалина В.П. // Проблемы энергетики. 2017. Т. 19. № 11-12. С.39-50.
3. Schlapbach L., Züttel A. // Nature. 2001. V. 414. P. 353-358.
4. Broom D.P. Hydrogen storage materials. The characterisation of their storage properties. Springer-Verlag London Limited. 2011. 258 p.
5. Матвейкин В.Г., Ишин А. А., Скворцов С. А., Дворецкий С. И. // Вестник ТГТУ. 2017. Т. 23. № 4. С.548-556.
6. R.T. Yang Gas Separation by Adsorption Processes. Butterworth: Boston. 1987. 632p.

Секция
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, БИОХИМИЯ И
БИОТЕХНОЛОГИЯ

СИНТЕЗ, АБСОРБЦИОННЫЕ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПИРРОЛИЛЗАМЕЩЕННОГО ТРИЦИАНОФУРАНА

Беликов М.Ю., Федосеев С.В.

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
428015, г. Чебоксары, пр. Московский, д. 15
E-mail: belikovmil@mail.ru

Стирилпроизводные трицианофурана (TCF) являются интенсивно исследуемыми объектами последние два десятилетия. Интерес к данной группе соединений обусловлен широкими возможностями для их практического использования в различных областях, например, в нелинейной оптике, фотовольтаике, сенсорной технике, для визуализации биологических процессов.

Одной из областей исследования производных TCF является построение на их основе фотохромных систем. В 2011 году был описан первый представитель новой группы фотохромных соединений, имеющей в структуре стирилзамещенный трицианофурановый фрагмент [1]. В статье [1] представлен пример фотохромного соединения **1**, в котором имеется цепочка C₅N атомов (выделено синим), необходимая для протекания фотохромного процесса (рисунок 1). Как следует из работы [1], в ходе фотоциклизации под действием видимого света образуется шестичленный пиридиновый цикл.

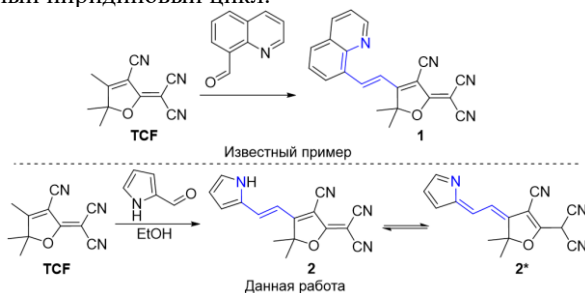


Рис. 1. Сравнение известного фотохрома **1** с исследуемой структурой **2**.

В связи с этими данными несомненный научный интерес представляет исследование аналогов соединения **1**, в которых необходимый для фотохромной реакции атом азота будет находиться в другом положении, обеспечивающем потенциальную возможность формирования фотоиндуцированных гетероциклов другого размера, в частности пятичленных. Для построения такой структуры нами исследовано взаимодействие пиррол-2-карбальдегида с TCF. Выяснено, что данный

процесс протекает с образованием хромофора **2** в абсолютном этаноле в атмосфере аргона в при умеренном нагревании. Как следует из строения соединения **2**, в нем имеется цепочка C_4N атомов, которая теоретически может обеспечивать протекание фотохромного процесса, аналогичного описанному в литературе [1].

При исследовании абсорбционных свойств соединения **2** показано, что максимум поглощения в хлороформе находится в области 483 нм. При этом в ДМСО наблюдается двоякий пик в видимой области с максимумами при 515 нм и плечом при 494 нм (рисунок 2). Выраженный длинноволновый пик в ДМСО можно объяснить стабилизацией азафульвенового таутомера **2*** биполярным растворителем. В случае неполярного хлороформа преобладает форма **2**.

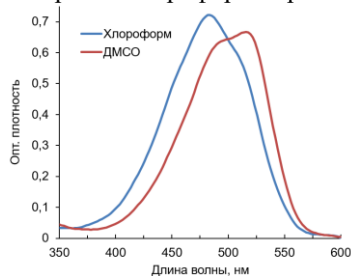


Рис. 2. Спектры поглощения соединения **2** в $CHCl_3$ и ДМСО.

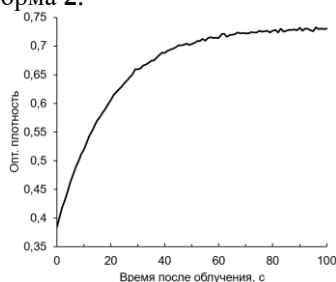


Рис. 3. Кривая восстановления опт. плотности р-ра **2** в $CHCl_3$ в максимуме (483 нм) после облучения ($\lambda=455$ нм).

Выяснено, что хромофор **2** может проявляет фотохромные свойства в зависимости от растворителя. Так в ДМСО фотохромизм зафиксировать не удалось. В случае хлороформного раствора при облучении светом с длиной волны 455 нм наблюдается падение интенсивности сигнала при 483 нм. При этом его интенсивность полностью восстанавливается с периодом полупревращения около 15 секунд (рисунок 3).

Таким образом, синтезирован новый представитель гетеростиритрицианофуранов с пиррльным фрагментом, для которого представлены сольватохромные и фотохромные свойства.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и
Кабинета Министров Чувашской Республики в рамках
научного проекта № 18-43-210005 p_a.*

Литература

1. P. Peng, D. Strohecker, Y. Liao. Chem. Commun., 2011, 47, 8575.

1,3-БИНУКЛЕОФИЛЫ И 1,3-ДИПОЛИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОМ СИНТЕЗЕ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Борисова С.В., Мещерякова А.А., Сорокин В.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: chuvaiinasv@gmail.com

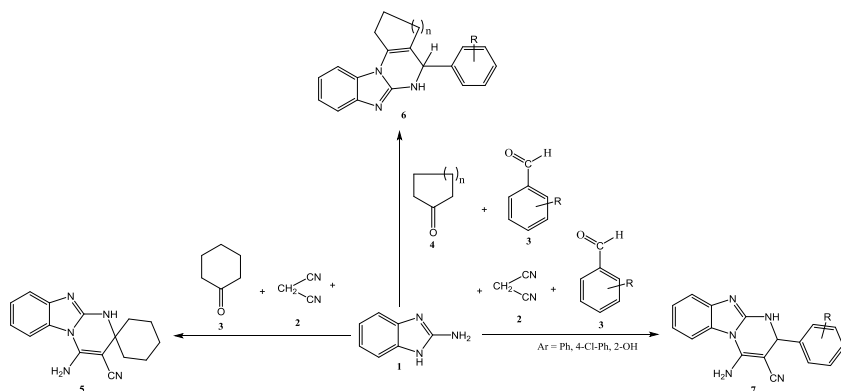
Разработка способов синтеза полигетероциклов в многокомпонентном режиме, основанном на тандемных превращениях карбонильных соединений и N-нуклеофилов является актуальным направлением развития современной химии биологически активных соединений.

В настоящей работе обобщены результаты использования 1,3-бинуклеофилов и 1,3-диполей в синтезе полизамещённых имидазопиримидинокарбонитрилов, хроменопиридинкарбонитрилов, пиридопиримидинкарбонитрилов, спироиндолпирролидинов и спироиндолпирролизидинов. Эти превращения могут включать в себя как последовательное образование продуктов конденсации и гетероциклизации за счёт наличия нескольких активных центров в исходных молекулах и интермедиатах, так и образование нестабилизированной делокализованной системы в качестве интермедиата с последующим синхронным циклоприсоединением.

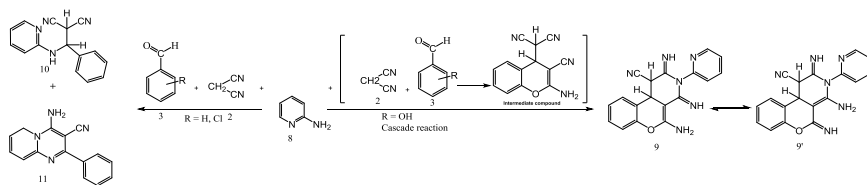
В качестве 1,3-бинуклеофилов были выбраны 2-аминобензимидазол и 2-аминопиридин. Ранее было показано, что в трехкомпонентных конденсациях с карбонильными и метиленактивными соединениями возможно получение продуктов различного строения, зависящего как от условий проведения реакции и порядка смешивания реагентов, так и от устойчивости продуктов реакции [1,2]. С помощью встречных синтезов были выяснены основные пути образования этих продуктов.

Нами был расширен круг возможных превращений этих 1,3-бинуклеофилов. Так трёхкомпонентной конденсацией 2-аминобензимидазола **1**, динитриламалоновой кислоты **2** и различных карбонильных компонент (**3** и **4**) были получены разнообразные 4-аминоимидазопиримидинокарбонитрилы спироциклического **5** и конденсированного **7** строения. Хорошие результаты были достигнуты с применением циклоalkanонов в качестве карбонильной компоненты и

замещенных бензальдегидов. При этом получались продукты 6 углового сочленения.



При проведении реакции конденсации 2-аминопиридина **8**, динитриламалоновой кислоты **2** и 2-гидроксibenзальдегида в каскадном режиме образуются таутомерные 5-амино-2,4-диимино-3-(пиридин-2-ил)-2,3,4,10b-тетрагидро-1H-хромено[3,4-с]пиридин-1-карбонитрила **9** и 4-амино-2,5-диимино-3-(пиридин-2-ил)-2,3,5,10b-тетрагидро-1H-хромено[3,4-с]пиридин-1-карбонитрила **9'**. Те же реагенты в однореакторной трехкомпонентной реакции конденсации приводят к получению равновесной смеси кольчато-цепных таутомеров: 2-(арил(пиридин-2-иламино)метил)-малононитрила **10** и 4-амино-2-арил-6H-пиридо[1,2-а]пиримидин-3-карбонитрила **11**.



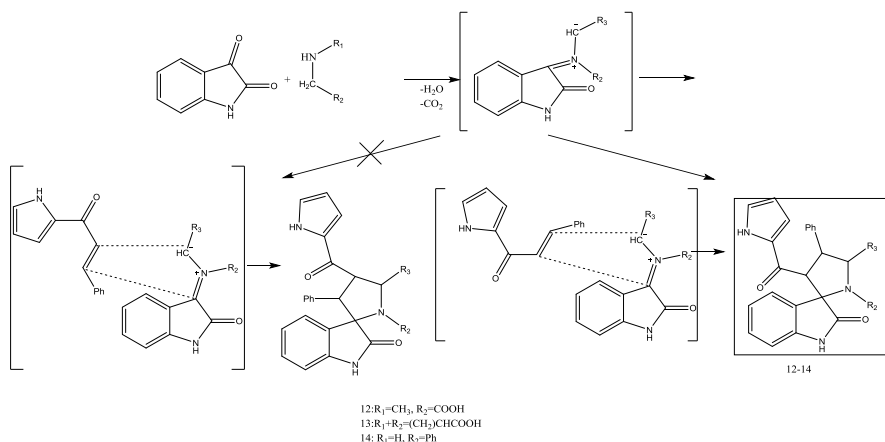
Синтез новых азгетероциклов пирролидинового **12**, **14** и пирролизинового **13** рядов посредством реакции синхронного 1,3-диполярного циклоприсоединения осуществлен на основе реакции различных нестабилизированных азометин-илидов и 3-фенил-1-

(пирролил)-2-пропен-2-онов, ранее
качестве диполярофилов.

не

использованных

в



Стереоселективность и стереоспецифичность реакции, подтвержденные данными ЯМР 1H , ^{13}C спектроскопии а также корреляционных экспериментов свидетельствуют в пользу синхронного механизма реакции.

Исследование цитотоксической активности синтезированных соединений 5-7 проводилось *invitro* на линии клеток Vero— культуре клеток почки Африканской зеленой обезьяны. Выявлено, что бензимидазоло[1,2-а]хиназолин 5 проявляет умеренную ($EC_{50} \approx 100$ мкг/мл) активность. Описаны и другие представители продуктов родственных конденсаций, проявляющих высокую цитотоксическую активность. [3]. Широкое исследование цитотоксических свойств спиро[индолин-3,2'-пирролидин]-2'-онов, описанное в работе [4] позволяет говорить о перспективности исследования биологической активности синтезированных соединений 12-14.

Логичным продолжением описанных исследований является использование изатина в качестве карбонильной компоненты конденсаций с 1,3-бинуклеофилами, а также использованием новых диполярофилов, полученных на основе различных илиден-малонитрилов, поведение которых в реакциях конденсации также была ранее изучено.

Таким образом, использование 1,3-диполей и 1,3-бинуклеофилов посредством трехкомпонентных конденсаций открывает широкие возможности для синтеза новых азагетероциклов и введения вих структуру фармакофорных фрагментов.

Литература

1. Ivonin M.A., Bychok O.Y., Safarova N.V., Sorokin V.V. Three-component synthesis of 5-aryl-3-amino-1H-pyrazole-4-carbonitriles and 3-amino-1,2-diazaspiro[4.5]dec-3-ene-4-carbonitriles // Russian Journal of General Chemistry. 2017. Т. 87. № 10. С. 2477-2480. DOI: 10.1134/S1070363217100322
2. Ивонин М.А., Дымолазова Д.К., Сорокин В.В., Кривенько А.П. Синтез орто-Р-фенилбензимидазологексагидрохиназолинов с угловым сочленением колец // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 370–371. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-370-371
3. Ивонин М.А., Василькова Н.О., Бурьгин Г.Л., Прилепский А. Ю., Кривенько А.П. Цитотоксическая активность арилзамещенных тетраолоцикланопиримидинов // Химико-фармацевтический журнал. 2017. Т.51. №9. С. 8-11. DOI: 10.30906/0023-1134-2017-51-9-8-11
4. Tumskiy R.S., Burygin G. L., Anis'kov A.A., Klochkova I. N. Synthesis of novel spirooxindole-pyrrolidines and evaluation of their cytotoxic activity // Pharmacological Reports. – 2019. – Vol. 71. – P. 357–360.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ТРЕТИЧНЫХ 3-АЗИДОТИЕНОПИРИДИН-2-КАРБОКСАМИДОВ

Василин В.К., Канищева Е.А., Строганова Т.А., Крапивин Г.Д.

Кубанский государственный технологический университет, 350072,
г. Краснодар, ул. Московская, д.2. E-mail: evelika25@mail.ru

В ходе проводимых нами исследований методом термического разложения азидогруппы получены новые производные тиенопиридина, конденсированные с индольным [1] и 1,4-дiazепиновым кольцом [2]. В настоящем докладе представлены результаты, полученные при термоллизе третичных 3-азидотиенопиридин-2 карбоксамидов. Ароматический заместитель при амидном атоме азота в соединениях **1** легко подвергается атаке нитрена, что приводит к замыканию 1,4-дiazепинового цикла (Схема 1).

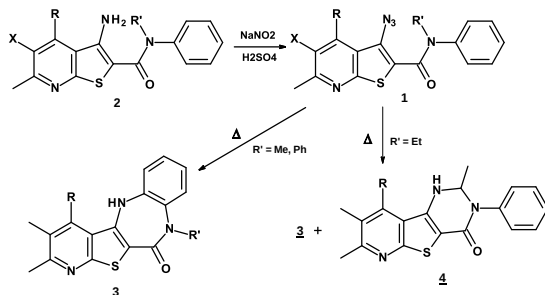


Схема 1

Нами установлено, что при использовании в реакции термоллиза азидоамидов **1** с $\text{R} = \text{Et}$ атаке в реакции с нитреном подвергается не только бензольное кольцо, но и алифатический заместитель, что приводит к образованию двух продуктов циклизации-производных 1,4-дiazепина (**3**) и дигидропиримидина (**4**). Дигидропиримидины **4** выделены в качестве минорных продуктов, их выход не превышает 14 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант FZEZ-2020-0004).

Литература

1. Kanishcheva E.A., Vasilin V.K., Kasimova D.R., Stroganova T.A., Krapivin G.D. Chem. Heterocycl. Compds, 2013, 48, 1883.
2. Kanishcheva E.A., Vasilin V.K., Kasimova D.R., Stroganova T.A., Krapivin G.D. Chem. Heterocycl. Compds, 2013, 49, 1387.

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИАЗОЛОГИДРОХИНАЗОЛИНОВ

Василькова Н.О., Демидова Д.С., Кривенько А.П.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: vasilkovano@mail.ru

Химия азолопиримидинов (хиназолинов) в настоящее время успешно развивается как в теоретическом, так и в синтетическом и прикладном аспектах. Среди соединений указанного типа следует выделить триазологидрохиназолины (гетероаналоги пуринов), обладающие широким спектром фармакологической активности /1/.

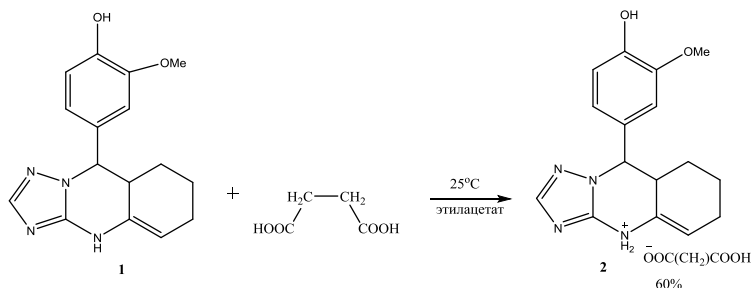
Современным подходом к их синтезу является трехкомпонентная конденсация 1,2,4-триазоло-3-амин, циклогексанона и ароматических альдегидов. Ранее нами в этой реакции варьировалось строение альдегидной компоненты. При этом были получены в зависимости от природы и положения замещающих групп в бензальдегиде гексагидротриазолохиназолины в виде индивидуальных соединений, либо позиционных изомеров с различным расположением двойных связей /2/.

Широкий набор полученных соединений предопределил постановку исследований по их модификации с участием различных структурных фрагментов и разделению изомерных смесей. Следует отметить, что реакции триазолохиназолинов являются малоизученным аспектом их химии.

На отдельных представителях полученных триазолохиназолинов нами впервые проведены реакции солеобразования, комплексообразования, окислительная ароматизация.

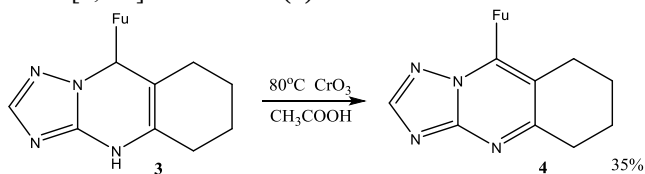
Учитывая литературные данные по фармакологической активности родственно построенных гетеросистем (хинолины) в форме сукцинатов /3/, нами осуществлена на примере 9-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-4,6,7,8,8a,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хиназолина (1) реакция с янтарной кислотой (выдерживание в течение 12 ч эквимольных соотношений реагентов в растворе этилацетата). При этом был получен ожидаемый сукцинат 9-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хиназолина (2), состав и строение

которого установлено с помощью элементного анализа и спектральных данных.



В ИК-спектре регистрируются колебания карбоксилат-аниона (1311 см^{-1} (s), 1574 см^{-1} (as)) и аммонийного катиона (2652 см^{-1}). В спектре ЯМР ^1H исчезает сигнал NH-группы, характерный для исходного соединения.

На примере 9-(фуран-2-ил)-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хиназолина (3) проведено окислительное дегидрирование под действием хромового ангидрида (CrO_3 , CH_3COOH). Установлено, что из возможных направлений ароматизации с участием пиримидинового и циклогексанового фрагментов, реализуется избирательное окисление пиримидинового цикла с образованием 9-(фуран-2-ил)-5,6,7,8-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хиназолина (4).

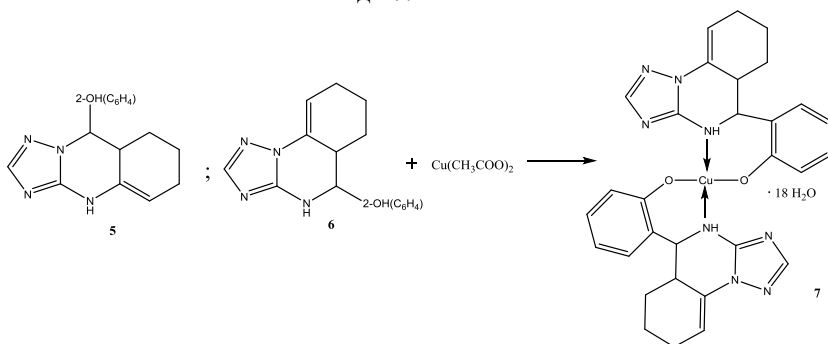


В ИК-спектрах соединения 4 отмечено отсутствие валентных колебаний NH-группы и, появление сигналов, характерных для пиримидинового кольца (3060 см^{-1} , 1580 см^{-1} , 960 см^{-1} , 775 см^{-1}).

Согласно литературным данным [4], схема реакции включает действие активного кислорода на наиболее окисленный метиновый атом углерода пиримидинового цикла с образованием карбинола и последующую дегидратацию с возникновением ароматического пиримидинового цикла, стабилизированного сопряжением.

Ранее нами было показано, что наличие орто-заместителей в бензольном кольце альдегидной компоненты способствует образованию изомерных триазолохиназолинов углового и линейного строения, что потребовало их разделения.

Для решения этой задачи нами проведена реакция смеси изомерных 9-(2-гидроксифенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хинолина (5) и 5-(2-гидроксифенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-a]хинолина (6) (при соотношении 5:6 = 4:1) с диацетатом меди, полагая, что реагировать будет лишь угловой изомер, содержащий в своем составе благоприятное расположение NH- и OH-групп для формирования квазикольца. При сливании раствора изомеров в изопропиловом спирте с водным раствором диацетата меди (выдерживание 24 ч) были выделены кристаллы темно-зеленого цвета аквакомплекса хинолината меди 7.



При сравнении ИК-спектров исходной смеси и комплекса можно наблюдать смещение полос поглощения OH- и NH-групп в более высокочастотную область и уменьшение интенсивности остальных полос.

Изомер 5 в продуктах не удалось зафиксировать из-за его малого содержания.

Изученные реакции триазолохинолинов могут быть использованы для модификации родственных гетеросистем и разделения изомерных смесей.

Литература

1. Sharma A., Kumar V., Khare R., Gupta G. // Medicinal Chemistry Research. -2015. -Vol. 24, -№ 5. P. 1830–1841.
2. Василькова Н.О., Анисков А.А., Сорокин В.В., Кривенько А.П. // Журнал органической химии. -2018. -Т. 54. -№ 56. С. 928-931.
3. Пат. 2430918 РФ. / П.Р. Ворхост, К. Проулкс. Заявка № 2009123347/04 от 03.12.2007. Оpubл. 10.10.2011. Бюл. № 28.
4. Матвеева А.А., Матикенова А.А., Борисова Н.О., Бурьгин Г.Л., Кривенько А.П.// Фармобразование-2013. Материалы 5-й Международной научно-методической конференции. Воронеж. -2013. С. 407-410.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СПИРО[ИНДЕНО[1,2-*b*]ХИНОКСАЛИН-11,2'-ПИРРОЛИДИНОВ]

Зухайраева А.С., Великородов А.В.

Астраханский государственный университет

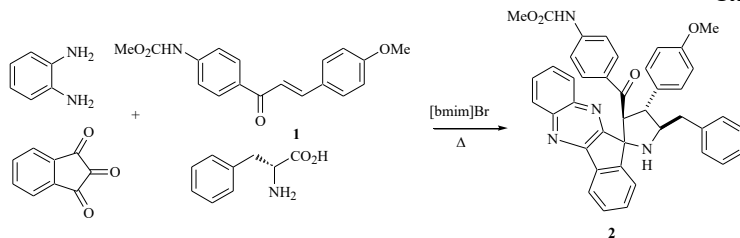
414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1

E-mail: org@asu.edu.ru

Спиросоединения с пирролидиновым фрагментом обладают потенциальной биологической активностью. Спиропирролидиновый фрагмент присутствует в нескольких природных алкалоидах, например, в спиротрипростатине А и В [1], хорсфиллине [2], митрафиллине [3], проявляющих высокую активность в отношении клеточного цикла млекопитающих в фазе G2/M, ингибирующих линии раковых клеток мозга человека, нейробластомы SKN-BE(2) и злокачественной глиомы GAMG.

В развитие исследований по синтезу новых гибридных спирогетероциклов [4,5] с пирролидиновым фрагментом нами изучена *one-pot* четырехкомпонентная реакция *o*-фенилендиамина, нингидрина, халкона (**1**) и L-фенилаланина в бромиде 1-бутил-3-метилимидазолия при 100°C и непрерывном перемешивании. Установлено, что реакция протекает региоселективно и приводит к получению гибридноспиропирролидина (**2**) с выходом 87% (схема 1).

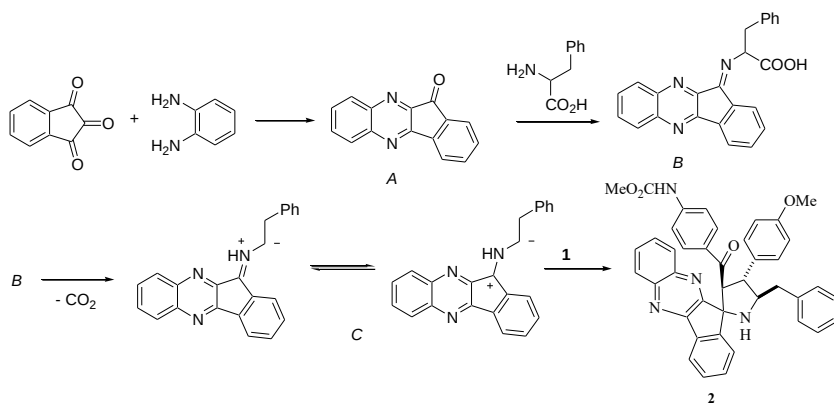
Схема 1



Структура спиросоединения (**2**) подтверждена методами ИК, ЯМР ^1H спектроскопии, в том числе с использованием методик H,H-COSY и HMBC . В спектре ЯМР ^1H этого соединения присутствуют дублетный сигнал при 5.12 м.д. (J 9.4 Гц), обусловленный протоном H^3 пирролидинового цикла, который в спектре H,H-COSY коррелирует с триплетным сигналом протона H^4 пирролидинового цикла, проявляющегося в области 3.89 м.д. (J 9.4 Гц). Кроме того, в спектре

НМВС имеется кросс-пики, связанные с взаимодействием протона Н³ со спироатомом углерода С2 и атомом углерода С4, имеющих химические сдвиги соответственно при 88.5 и 46.2 м.д. Протон Н⁴ в спектре НМВС также имеет кросс-пики с атомами углерода С3 (δ 66.0 м.д.), С5 (δ 65.3 м.д.) пирролидинового цикла и атомом СН₂бензильной группы (δ 40.8 м.д.). Мультиплетный сигнал протона Н⁵ в области 4.34–4.39 м.д. в спектре Н,Н-COSY имеет кросс-пик протонами СН₂бензильной группы, проявляющиеся в виде двух дублет дублетных сигналов (δ 3.40–3.49 м.д. и 2.90–2.94 м.д.). Вероятная последовательность превращений представлена на схеме 2.

Схема 2



Предполагаемый механизм включает в себя взаимодействие нингидрина с *o*-фенилендиамином с получением инденохинолиноксалинона **A**, который далее реагирует с α-аминокислотой с образованием иминокислоты **B**, подвергающейся декарбоксилированию, что приводит к азометинилиду **C**. Циклоприсоединение этого 1,3-диполя к халкону **1** приводит к получению гибридного спиропирролидина **2**.

Литература

1. Cui C.B., Kakeya H., Osada H. *Tetrahedron*. 1996, 52, 12651–12666.
2. Jossang A., Jossang P., Hadi H.A., Sevenet T., Bado B. *J. Org. Chem.* 1991, 56, 6527–6530.
3. Prado E.G., Gimenez M.D.G., Vazquez R.D.L.P., Sanchez J.L.E., Rodriguez M.T.S. *Phytomedicine*. 2007, 14, 280–287.
4. Великородов А.В., Степкина Н.Н. *ЖОрХ*. 2016, 52, 1797–1800.
5. Великородов А.В., Степкина Н.Н., Шустова Е.А., Ионова В.А. *ЖОрХ*. 2015, 51, 693–697.

КАСКАДНАЯ РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ПИРАЗОЛО[5,1- c][1,2,4]ТРИАЗИНОВ В ПИРРОЛО[1,2-b][1,2,4]ТРИАЗИНЫ

Иванов С.М.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
г. Москва, Ленинский проспект, 47
E-mail: sergey13iv1@mail.ru

Среди разнообразия аннелированных триазинов, пирролотриазины относятся к одним из наиболее практически перспективных [1,2]. По данному классу веществ в мировой литературе опубликованы в общей сложности порядка нескольких сотен оригинальных статей и патентов, большая часть из которых посвящена свойствам системы пирроло[2,1-f][1,2,4]триазина [3]. Подобные гетероциклы не находили применения вплоть до начала 1990-х, тем не менее, в настоящее время они хорошо известны как биологически активные соединения, многие из которых прошли клинические фазы испытаний (рис. 1) [4].

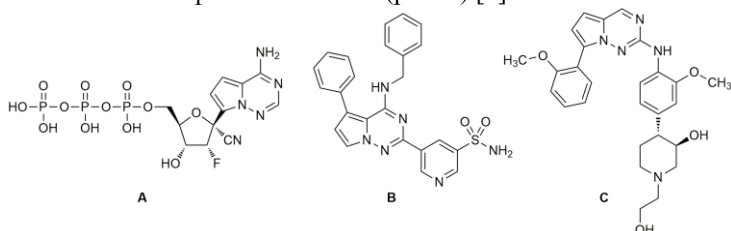


Рис. 1. Примеры: (А) противовирусного (грипп, корь, свинка); (В) антиаритмического; (С) противоракового (лимфома) препаратов на основе пирроло[2,1-f][1,2,4]триазина [4]

Несмотря на то, что пирроло[1,2-b][1,2,4]триазины отличаются от пирроло[2,1-f][1,2,4]триазинов расположением всего одного атома азота (рис. 2), на сегодняшний день они находятся среди наименее изученных азоло[1,2,4]триазинов. Так, по пирроло[1,2-b][1,2,4]триазинам опубликовано немногим более десятка оригинальных работ [5]. Наиболее продуктивный подход к их синтезу (рис. 2) включает циклизации 1,2-диаминопирролов с 2-галогенкетонами и 1,2-дикетонами, в то время как всего несколько публикаций посвящено синтезам исходя из моноциклических 1,2,4-триазинов [6]. В продолжение наших исследований методов синтеза, строения, химических и некоторых биологических свойств производных азолотриазинов, включая

пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазины [7] и пиразоло[1,5-а][1,3,5]триазины [8], в настоящей работе представлен новый подход к синтезу пирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазинов [5].

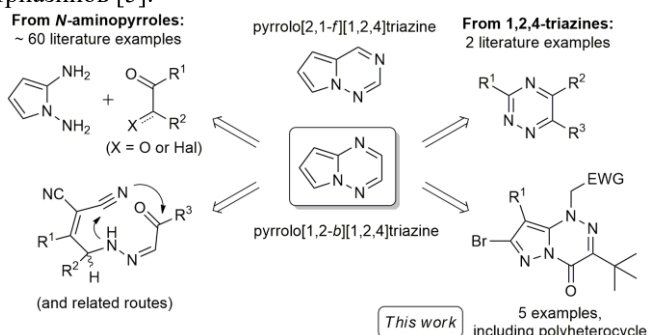


Рис. 2. Системы пирроло[2,1-*f*]- и [1,2-*b*][1,2,4]триазина, и опубликованные методы синтеза последних [5].

7-Бром-3-*трет*-бутил-8-*R*-4-оксопиразоло[5,1-с][1,2,4]триазины **2a-d** (*R* = CN, CO₂Et, NO₂, Me) синтезированы в несколько стадий исходя из доступного предшественника **1** (рис. 3) [9,10]. Обработка последних *н*-либо *трет*-бутиллитием при пониженной температуре в среде ТГФ в течение нескольких минут, в случае электроноакцепторных заместителей *R* приводит к продуктам рециклизации **4a-c**, **5** и **6**. В случае *R* = Me, реакция останавливается на стадии раскрытия цикла с выделением моноциклического триазина **3**.

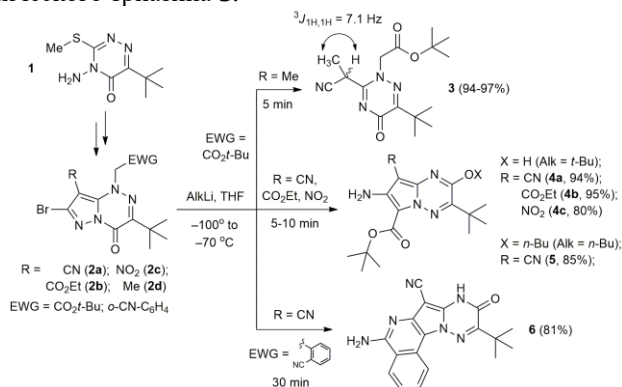


Рис. 3. Рециклизация пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов в пирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазины и [1,2,4]триазино[2',3':1,5]пирроло[3,2-с]изохинолин [5]

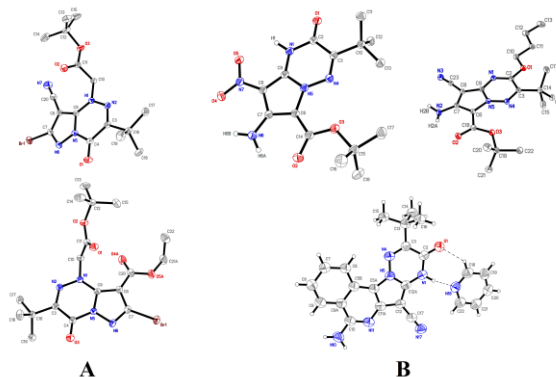


Рис. 4. Монокристалльные структуры (А) исходных пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов **2a,b**; (В) продуктов рециклизации **4c**, **5** и **6** (сольват с молекулой пиридина) [5]

Путь домино-процесса включает порядка семи элементарных стадий, среди которых можно выделить обмен Br/Li и H/Li (металлирование [11]), раскрытие пиразольного цикла [12], *E/Z*-изомеризацию двойной связи, 5- и 6-экзо-диг гетероциклизации Торпа–Циглера, протонные сдвиги. Строение исходных соединений и выделенных пирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазинов установлено с помощью спектральных методов исследования, а также монокристалльного PCA (рис. 4, CCDC ID 2017996 (**2a**), 2017997 (**2b**), 2023198 (**4c**), 2017998 (**5**), 2017999 (**6**)) [5]. Синтезированные соединения в настоящее время нами испытываются на предмет выявления различных видов биологической активности.

Литература

1. Nie P, et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2019, 29, 1450. doi: 10.1016/j.bmcl.2019.04.023.
2. Verhoeven J, et al. *Tetrahedron Lett.* 2018, 59, 4537. doi: 10.1016/j.tetlet.2018.11.002.
3. Rodriguez, J.; Constantieux, T. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*. Elsevier: Oxford, 2008; Vol. 11, pp 629–644. doi: 10.1016/B978-008044992-0.01014-2.
4. Ott GR, et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2017, 27, 4238. doi: 10.1016/j.bmcl.2017.07.073.
5. Ivanov SM *Tetrahedron Lett.* 2020, 152404. doi: 10.1016/j.tetlet.2020.152404.
6. Frenzen G, et al. *Chem. Ber.* 1993, 126, 2317. doi: 10.1002/cber.19931261021.
7. Иванов СМ, и др. *Изв. АН Сер. Хим.* 2020, 69, 731. doi: 10.1007/s11172-020-2825-4.
8. Ivanov SM, et al. *J. Fluor. Chem.* 2019, 220, 16. doi: 10.1016/j.jfluchem.2019.02.004.
9. Mironovich LM, et al. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2012, 47, 1286. doi: 10.1007/s10593-012-0904-7.
10. Ivanov SM, et al. *J. Heterocycl. Chem.* 2018, 55, 2427. doi: 10.1002/jhet.3275.
11. Ivanov SM. *J. Heterocycl. Chem.* 2020, in press. doi: 10.1002/jhet.4071.
12. Ivanov SM, et al. *J. Organomet. Chem.* **2019**, 896, 168. doi: 10.1016/j.jorganchem.2019.06.009.

ЗАМЕЩЕННЫЙ 2-ОКСО-2Н-ХРОМЕНИЛТЕТРАГИДРО-1Н-КСАНТЕНОН. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОКСИЛАМИНА

Каневская И.В., Королев К.В., Кострицкий А.Ю., Федотова О.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

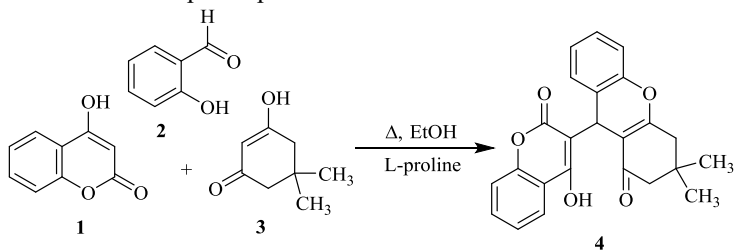
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: irinastrashilina@mail.ru

Соединения, содержащие в себе 2*H*-хромен-2-оновое ядро (кумарины) представляют собой субстраты для синтеза обширного ряда практически значимых веществ [1]. Так, природные 2*H*-хромен-2-оны проявляют широкий спектр биологической активности [2-4]. Синтетические производные кумаринов используются в качестве промежуточных соединений для производства красящих веществ, парфюмерии, косметики, лекарств.

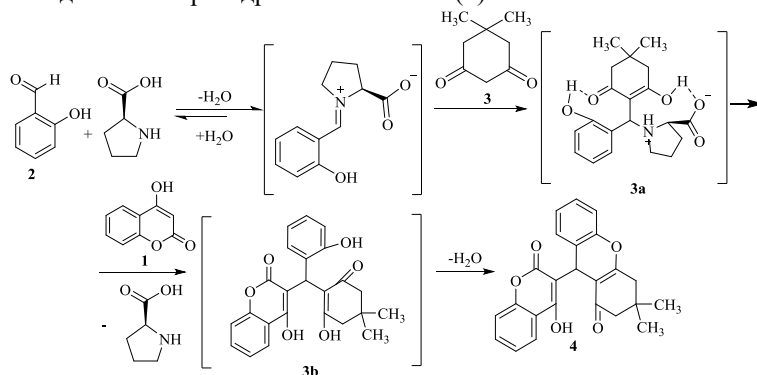
В связи с тем, что перспективным направлением исследований является модификация 2*H*-хромен-2-она и ввиду его высокой реакционной способности в положении С₃, целью настоящей работы явилось получение ранее никем не описанного замещенного 2-оксо-2*H*-хроменилтетрагидро-1*H*-ксантенона и его изучение превращений под действием гидросиламина в различных условиях.

9-(4-Гидрокси-2-оксо-2*H*-хромен-3-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-ксантен-1-он (4) получен путём *one pot* взаимодействия 3-гидрокси-5,5-диметилциклогексенона (3), 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-она (1) и 2-гидроксibenзальдегида (2) Реакция ведется в среде этанола с добавкой в качестве катализатора *L*-пролина.



Данное превращение проходит в несколько этапов. Сначала путем взаимодействия пролина с альдегидом образуется иминиевая соль, которая далее атакует димедон (3) с образованием сложнопостроенного

интермедиата (3а). Последний взаимодействует с молекулой 4-гидрокси-2Н-хромен-2-она (2), одновременно отщепляя катализатор, что приводит к несимметричному аддукту (3б). Его внутримолекулярная О-гетероциклизация дает конечный 4-гидрокси-2-оксо-2Н-хроменилдиметилтетрагидро-1Н-ксантенон (4).

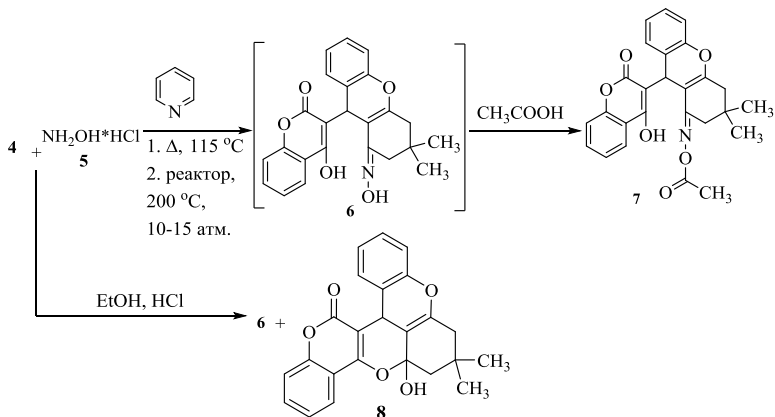


Для изучения реакционной способности 2-оксо-2Н-хроменилтетрагидро-1Н-ксантенона (4) нами были проведены его реакции с нуклеофильным реагентом - гидрохлоридом гидроксилamina в различных условиях.

Так, нами установлено, что при кипячении реагентов в пиридине реакция протекает как нуклеофильное замещение по карбонильной группе димедонильного фрагмента на гидроксилaмин с формированием гидроксиминотетрагидро-1Н-ксантенил-2Н-хромен-2-она (6). Можно полагать, что взаимодействие по второй оксофункции субстрата осложнено вследствие кето-енольной таутомерии. Вероятно, в выбранных условиях происходит енолизация 4-оксофрагмента хроменовой части исходного соединения, приводящая к дезактивации нуклеофильного центра.

При попытке перекристаллизации продукта в уксусной кислоте из исходной смеси происходит ацилирование оксимного фрагмента молекулы, в ходе которого образуется ацетоксииминотетрагидро-1Н-ксантенил-2Н-хромен-2-он (7).

Изменение условий проведения реакции, а именно использование реактора Мопowave 50, позволяющего проводить взаимодействие при повышенном давлении, не влияет на характер продуктов реакции. Однако следует отметить, что время синтеза сокращается до 35 минут, а выходы продукта (7) сопоставимы: 45-46%.



Проведение реакции с использованием в качестве растворителя этилового спирта в присутствии каталитических количеств хлороводородной кислоты сохраняет общую тенденцию к монокнукофильному замещению по карбонильной группе димедонильного фрагмента, приводя к образованию смеси оксима (6) и замещенного тетрагидрохроменпиранксантен-14-она (8). Последний, вероятно, образуется в результате конкурентной реакции О-гетероциклизации с формированием дигидропирановой системы, что характерно для подобных соединений в кислой среде [5].

Строение вновь синтезированных соединений установлено на основании данных ЯМР спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00446)

Литература

1. Mark H. F. et al. Encyclopedia of chemical technology. – John Wiley & Sons, 1978.
2. Synthesis and antibacterial activity of thiazolopyrazine-incorporated tetracyclic quinolone antibacterials / Inoue Y. et al. // Journal of medicinal chemistry. – 1994. – Т. 37. – №. 5. – С. 586-592.
3. Jamkhandi P. S., Rajagopal S. Die Synthese von 4-Hydroxy-1-thiacumarinen 2. Mitt / Jamkhandi P. S., Rajagopal S. // Archiv der Pharmazie. – 1967. – Т. 300. – №. 6. – С. 561-566.
4. Growth-inhibitory effects of coumarin (1, 2-benzopyrone) and 7-hydroxycoumarin on human malignant cell lines in vitro / Marshall M. E. et al. // Journal of cancer research and clinical oncology. – 1994. – Т. 120. – №. 1. – С. S3-S10.
5. Nikishin A. Y., Fedotova O. V. New condensed systems-substituted octahydro-chromeno [2, 3, 4-k, l] xanthylum salts / Nikishin A. Y., Fedotova O. V. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2007. – Т. 4. – №. 43. – С. 503-504.

5*H*-ПИРИДО[3',2':4,5]ТИЕНО[3,2-*b*]ИНДОЛЫ: РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И РОСТРЕГУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА

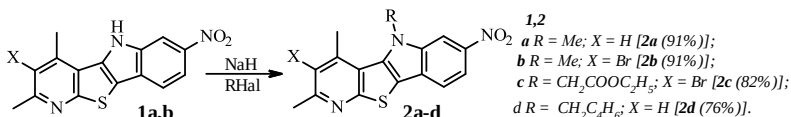
Канищева Е.А., Василин В.К., Строганова Т.А., Крапивин Г.Д.

Кубанский государственный технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, д.2
E-mail: evelika25@mail.ru

Ранее мы показали [1-3], что 3-амино-4,6-диалкилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамиды легко могут быть преобразованы в соответствующие азиды через соответствующие диазониевые соли. Термическое разложение 3-азидо-4,6-диалкилтиено[2,3-*b*]пиридинов позволяет получать различные конденсированные системы – изоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамиды [1], 5*H*-пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*]индолы [2], 7,12-дигидро-6*H*-пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*][1,5]бензодиазепин-6-онам [3].

И так как в последние годы интенсивно создаются и исследуются химические соединения, содержащие в составе одной молекулы конденсированные системы, у которых гетероцикланнелирован к индольному фрагменту, мы остановили свое внимание на свойствах пентациклической системы пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*]индола. С целью изучения реакционной способности полученных индолов нами рассмотрена реакция алкилирования нескольких модельных соединений **1a,b** (Схема 1).

Схема 1



Вполне предсказуемыми для протонного спектра оказывается исчезновение сигнала амидного протона (NH) в области 12.20–12.70 м.д., а также исчезновение в ИК- спектре полосы поглощения валентных колебаний группы ν (NH) в области 3600 см⁻¹, характерной для субстрата **1a,b**.

Ранее среди 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамидов выявлены антитоды, способные ослаблять повреждающее действие гербицида 2,4-Д на подсолнечник, и соединения, проявляющие рострегулирующую и антистрессовую активность [5]. Этот факт побудил нас провести

исследования для выявления антидотной или рострегулирующей активности у полученных соединений в лабораторных условиях на проростках подсолнечника сорта "Мастер" по ранее разработанной и апробированной методике во Всероссийском научно-исследовательском институте биологической защиты растений РАН (Краснодар) [5].

Найдено, что при обработке водными растворами соединений **2a,b** проростков подсолнечника наблюдается снижение ингибирующего действия гербицида 2,4-Д на гипокотиль и на корни, что может способствовать увеличению урожайности этой культуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант FZEZ-2020-0004).

Литература

1. Kaigorodova, E. A.; Vasilin, V.K.; Lipunov, M.M.; Zavodnik, V.E.; Krapivin G. D. Chem. Heterocyclic Comp. 2004, 40, 1600. [Химия гетероцикл. соединений 2004, 1853.]
2. Vasilin, V. K.; Kaigorodova, E. A.; Firgang, S. I.; Krapivin G. D. Chem. Heterocycl. Compd. 2004, 40, 377. [Химия гетероцикл. соединений 2004, 462.]
3. Kanishcheva, E. A.; Vasilin, V. K.; Kasimova, D. R.; Stroganova, T. A.; Krapivin, G.D. Chem. Heterocycl. Compd. 2013, 48, 1883. [Химия гетероцикл. соединений 2012, 2005.]
4. Строганова, Т. А.; Васи́лин, В. К.; Крапивин, Г. Д.; Стрелков, В. Д.; Дядюченко, Л. В. Химия гетероциклических соединений. 2016, 52, 45.
5. Стрелков, В. Д.; Дядюченко, Л. В.; Исакова, Л. И.; Дмитриева, И. Г. / Агрохимия. 2010, 28.

ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ АРИЛГИДРАЗОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3Н-ФУРАН-2-ОНОВ

Майорова О.А.¹, Гринёв В.С.^{1,2}, Егорова А.Ю.²

¹ Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
410049, г. Саратов, пр-т Энтузиастов, 13

E-mail: beloousova011@yandex.ru

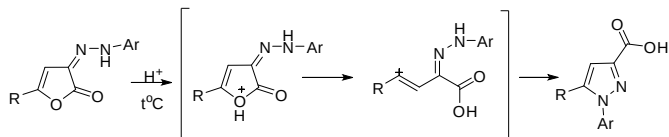
² ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

Различные гетероциклические структуры могут быть получены из гидразоно-замещенных фуранонов.¹ В основе синтеза многих известных и широко применяемых лекарственных средств, например, индопан, мексамин, карбидин, лежит модификация гидразоно-содержащих соединений в различных условиях (кислотный катализ, перегруппировка Фишера). Гетероциклические соединения, имеющие в своей структуре гетарилгидразоновый фрагмент способны к различным внутримолекулярным циклизациям, перегруппировкам, что делает их доступными синтонами для синтеза новых разнообразных полигетероциклических систем.²

Нами ранее разработаны удобные методы синтеза 5-*R*-3-арил(гетарил)гидразоно-3*H*-фуран-2-онов, основанные на использовании незамещенных 5-*R*-3*H*-фуран-2-онов в реакциях азосочетания с солями диазония.^{3,4} Структура синтезированных 5-*R*-3-арилгидразоно-3*H*-фуран-2-онов была определена ИК, ЯМР ¹H спектроскопии, в том числе двумерными ¹H, ¹³C и ¹⁵N методами гетероядерной корреляции (НМҚС, НМВС). Установлено, что изучаемые соединения в твердом состоянии и в растворе существуют в *E*-конформации.⁵⁻⁷

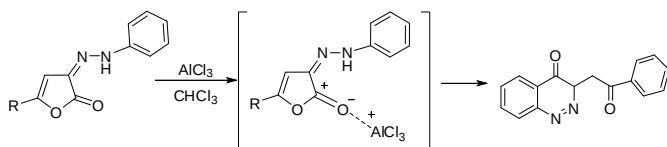
В продолжение исследований реакционной способности 3-арилгидразоно-3*H*-фуран-2-онов изучено их поведение в условиях кислотного и основного катализа.

Установлено, что при нагревании 5-*R*-3-(фенилгидразоно)-3*H*-фуран-2-онов в растворе муравьиной кислоты получены 5-*R*-1-фенил-1*H*-пирозол-3-карбоновые кислоты. Присутствие в спектрах ЯМР ¹H полученных соединений сигналов протонов карбоксильной группы и пирозольного кольца подтверждают формирование гетероциклических структур.



Перегруппировка в условиях кислотного катализа протекает по механизму ANRORC. Протонирование исходных соединений происходит по атому кислорода фуранонового цикла с раскрытием фуранового кольца. Последующая внутримолекулярная *C,N*-гетероциклизация за счет формирования пиразольного цикла протекает с образованием конечных 5-*R*-1-арил-1*H*-пиразол-3-карбоновые кислоты.

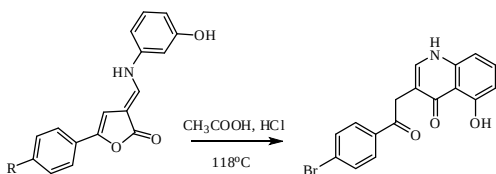
С целью изменения направления взаимодействия нами были подобраны другие условия модификации 3-арилгидразоно-3*H*-фуран-2-онов. Нагревание исходных 5-*R*-3-(фенилгидразоно)-3*H*-фуран-2-онов в хлороформе в присутствии дважды эквивалентного количества кислоты Льюиса приводит к образованию 2-(4-оксохиннолин-3-ил)-1-арилэтанонов.



В условиях реакции происходит поляризация $C=O$ связи фуранонового цикла и последующее расщепление гетерокольца. Одновременно *C,C* – циклизация с участием орто-атома углерода арильного заместителя гидразонной функции приводит к образованию соответствующего 2-(4-оксохиннолин-3-ил)-1-фенилэтанона. Спектральные характеристики полностью подтверждают образование предложенных структур.

Показано, что ариламинометиленовые производные 3*H*-фуран-2-онов также способны претерпевать трансформацию в условиях кислотного катализа.

Синтез 3-(2-(4-бромфенил)-2-гидроксифенил)-5-гидрокси-2,3-дигидрохинолин-4-(1*H*)-она осуществляется кипячением в ледяной уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств концентрированной соляной кислоты.



Вероятно, первоначально протекает раскрытие фуранового кольца, осуществляемое в условиях протонирования под действием сильной кислоты, приводит к образованию интермедиата, который далее атакует активированное о-положение ароматического кольца, что приводит к образованию пиридоновой системы.

Таким образом, использование протонной кислоты способствует осуществлению процесса *C,N*-гетероциклизации с образованием 5-*R*-1-арил-1*H*-пиразол-3-карбоновые кислоты. Применение апротонной кислоты Льюиса приводит к процессу *C,C*-гетероциклизации с образованием 2-(4-оксохиннолин-3-ил)-1-фенилэтанона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-29-10013)

Литература

1. Elassar A.-Z.A., Dib H.H., Al-Awadi N.A., Elnagdi M.H. Chemistry of Carbofunctionally Substituted Hydrazones // *Arkivoc.* **2008.** 2007 (2). P.272.
2. Karci F., Şener N., Yamaç M., Şener I., Demirçali A. The Synthesis, Antimicrobial Activity and Absorption Characteristics of Some Novel Heterocyclic Disazo Dyes. *Dye. Pigment.* **2009.** 80 (1). P.47–52. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.05.001>.
3. Bakulev N.P.B.W.D.V.A. Synthesis and Properties of Hydrazones Bearing Amide, Thioamide and Amidine Functions. *Arkivoc.* **2010.** 2010 (1), P.275.
4. Karci. F., Demirçali. A. Synthesis of Disazo Pyrazolo[1,5-a]Pyrimidines. *Dye. Pigment.* **2007.** 74 (2). P. 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.02.007>.
5. Mayorova. O.A.; Yegorova A.Y. ¹³C and ¹H NMR Study of Azo Coupling Products from Diazonium Salts and Furan-2-(3 H)-Ones. *Magn. Reson. Chem.* **2015.** 53 (10). P. 853–856. <https://doi.org/10.1002/mrc.4270>.
6. Maiorova O.A., Grinev V.S., Yegorova A.Y. Crystal Structure of 3-(2-(2-Nitrophenyl)Hydrazono)-5-Phenyl-3H-Furan-2-One. *J. Struct. Chem.* **2015.** 56 (4). P.803–805. <https://doi.org/10.1134/S0022476615040320>.
7. Gavkus D.N., Maiorova O.A., Borisov M.Y., Egorova A.Y. Azo Coupling of 5-Substituted Furan-2(3H)-Ones and 1H-Pyrrol-2(3H)-Ones with Arene(Hetarene)Diazonium Salts. *Russ. J. Org. Chem.* **2012.** 48 (9). P. 1229–1232. <https://doi.org/10.1134/S107042801209014X>.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 2-(5-АРИЛ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРО-3Н-ПИРРОЛ-3-ИЛИДЕН)МАЛОНОНИТРИЛОВ

Миловидова А.Г., Липин К.В., Беликов М.Ю.

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
428015, г. Чебоксары, пр. Московский, д. 15
E-mail: chempharm@mail.ru

Производные 2-(5-арил-2-оксо-1,2-дигидро-3Н-пиррол-3-илиден)малононитрила **1** (рисунок 1) являются достаточно новыми и малоизученными объектами исследования. Данные соединения являются аналоги хорошо известных производных изатина **2**, находящих практическое применение в различных областях [1].

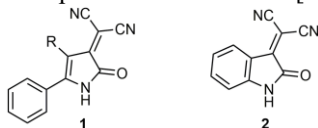


Рис. 1. Сравнение исследуемых производных пиррола **1** со структурой хорошо известных производных изатина **2**.

Несмотря на малую распространенность, соединения **1** зарекомендовали себя перспективными субстратами в синтезе различных гетероциклических структур. Так, например, описаны их превращения в спиропроизводные **4** [2], а также в труднодоступные с использованием других способов производные амида изоникотиновой кислоты **5** [3] (рисунок 2).

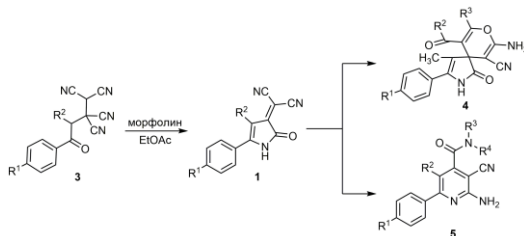


Рис. 2. Синтез и примеры синтетических превращений пирролов **1**.

Описанный ранее способ получения соединений **1** базируется на превращении тетрацианоэтилированных кетонов **3** под действием

морфолина [4] (рисунок 2). Развитие данного подхода показало, что он может быть использован для синтеза пирролов **1** с различными заместителями R² в четвертом положении пиррола (Me, Et, Ph). В результате дальнейших исследований выяснено, что применение данного метода непригодно для получения пирролов **1**, в котором в четвертом положении присутствовал бы атом водорода.

В связи с этим нами разработан еще один подход к синтезу пирролов **1** (рисунок 3). На начальной стадии осуществляется превращение бензоилпропионовых кислот **6** в фураны **7**. Далее соединения **7** рециклизуются в пирролы **8** под действием аммиака в этаноле. Отличие полученных структур **8** от целевого пиррола **1** состоит в отсутствии в третьем положении соединений **8** илиденмалононитрильного фрагмента. Проведенные исследования показали, что данный фрагмент может быть введен с использованием тетрацианоэтилена (TCNE) в этилацетате. В результате были синтезированы первые представители 4-незамещенных 2-(5-арил-2-оксо-1,2-дигидро-3*H*-пиррол-3-илиден)малононитрилов **1a-c** с выходами 45-67% (рисунок 3).

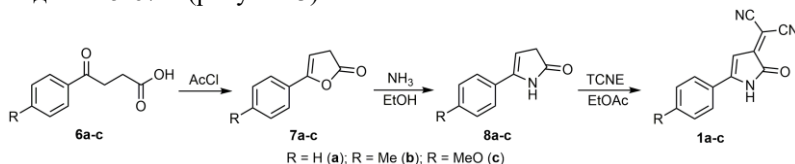


Рисунок 3. Синтез 4-незамещенных 2-(5-арил-2-оксо-1,2-дигидро-3*H*-пиррол-3-илиден)малононитрилов **1a-c**

Таким образом, на основе 4-арил-4-оксобутановых кислот разработан трехстадийный способ синтеза 4-незамещенных 2-(5-арил-2-оксо-1,2-дигидро-3*H*-пиррол-3-илиден)малононитрилов, недоступных с использованием известных методов синтеза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
в рамках научного проекта № 18-33-20268 мол_а_вед.*

Литература

1. G.S. Singh, Z.Y. Desta. *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 11, 6104.
2. A.G. Milovidova, M.Yu. Belikov, M.Yu. Ievlev, O.V. Ershov, O.E. Nasakin. *Rus. J. Org. Chem.*, **2018**, 54, 12, 1790.
3. A.G. Milovidova, M.Yu. Belikov, M.Yu. Ievlev, O.V. Ershov, O.E. Nasakin, V.A. Tafeenko. *Tetrahedron Lett.*, **2020**, 61, 2, 151368.
4. A.G. Milovidova, M.Yu. Belikov, M.Yu. Ievlev, O.V. Ershov. *Rus. J. Org. Chem.*, **2017**, 53, 10, 1601.

ЦИКВАЛОН В РЕАКЦИЯХ С С- И N-НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Никулин А.В., Рогов Д.А., Кривенько А.П.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

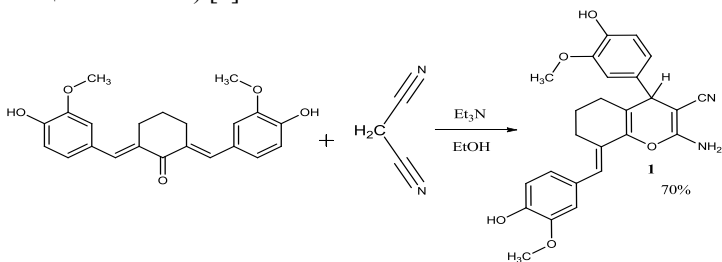
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: aleksander.ni2013@yandex.ru

Циквалон (2,6-ди(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)циклогексанон) является структурным аналогом куркумина и применяется в медицинской практике как желчегонное и противовоспалительное средство [1]. Выявлены антирадикальная и антиоксидантная активность циквалона и его аналогов [2, 3] и другие практически полезные свойства.

Известны многочисленные способы получения циквалона, и даже промышленные, однако его реакции изучены намного меньше, что предопределяет постановку новых исследований в этом направлении. Нами осуществлены реакции циквалона с нуклеофильными реагентами (малононитрилом, гидразином, фенилгидразином), при этом получены ранее неизвестные соединения и дана более полная характеристика ранее синтезированным на его основе.

При конденсации циквалона с малонодинитрилом (кипячение в течение 7 часов эквимольных количеств реагентов в этаноле в присутствии триэтиламина) был получен 2-амино-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-8-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (I) с выходом 70%, что значительно превышает выход продукта (40%) в описанных ранее условиях (соотношение субстрат:реагент = 1:4, растворитель ДМФА, катализатор – пиперидин, время реакции – 24 часа) [4].



Состав подтвержден элементным анализом, строение с помощью ИК, одномерного ЯМР ^1H и двумерных HSQC, HMBC спектров (получены впервые).

В двумерном спектре HSQC имеются корреляции метинового протона с sp^3 -гибридным атомом углерода H_4/C_4 (3.99 м.д./43.84 м.д.) и винильного протона с sp^2 гибридным атомом углерода $\text{C}=\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ (6.78 м.д./110.11 м.д.).

В HMBC спектре характерными являются корреляции протона H_4 с атомами углерода: C_5 (H_4/C_5 3.99/26.81 м.д.), C_{4a} (H_4/C_{4a} 3.99/58.08 м.д.), C_3 (H_4/C_3 3.99/120.05 м.д.), C_2 (H_4/C_2 3.99/159.76 м.д.), C_{8a} (H_4/C_{8a} 3.99/143.98 м.д.), арильного заместителя ($\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_3$ 3.99/127.80 м.д.), цианогруппы (H_4/CN 3.99/115.84 м.д.).

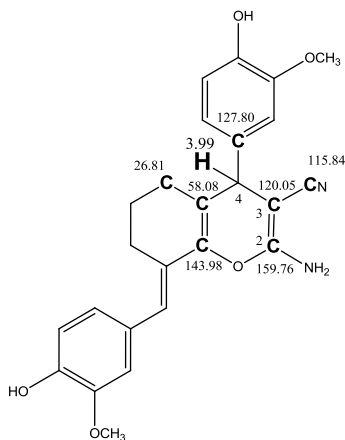
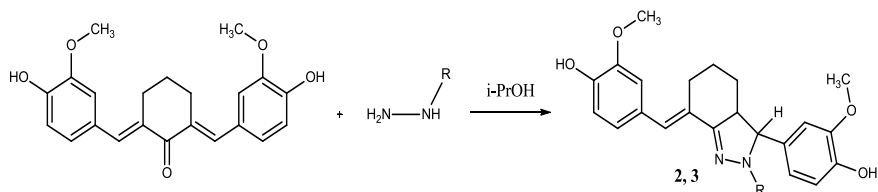


Рис. Корреляции в ЯМР HMBC спектре 2-амино-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-8-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрила (1).

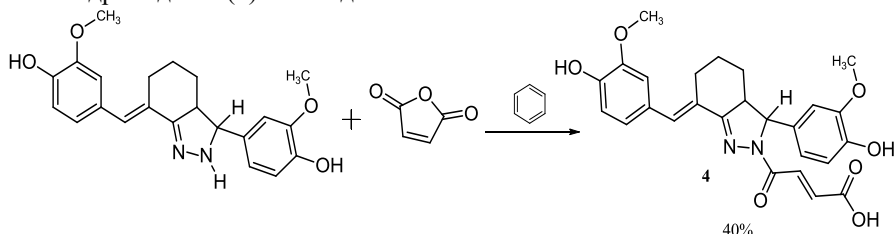
Конденсация циквалона с гидразинами (гидразин-гидрат, фенилгидразин) осуществлялась посредством кипячения эквимольных количеств реагентов в изопропиловом спирте. При этом получен 4-(7-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазол-2-ил)-3-метоксифенол (2) [4] и его N-фенилзамещенный аналог (3) с выходами 42% и 56% соответственно. Время реакции при использовании фенилгидразина заметно увеличилось (360 мин) по сравнению с гидразин-гидратом (40 мин), что связано с более высокой нуклеофильной активностью последнего.



R= H (2), Ph (3)

В ЯМР ^1H спектре соединения 3 отмечены дублет протона H_3 (4.47 м.д., $J=16$ Гц), синглет винильного протона (6.91 м.д.), а также мультиплет протона H^{3a} (2.99-2.92 м.д.). В двумерном спектре COSY характерными являются корреляции мультиплета протона H^{3a} (2.99-2.92 м.д.) с соседним метиновым протоном H^3 (2.99-2.92/4.47 м.д.) и сигналами протонов алицикла (2.99-2.92/2.17 м.д.).

Гексагидроиндазол 2, содержащий в своем составе NH-группу, нами впервые был подвергнут ацилированию с использованием малеинового ангидрида (перемешивание реагентов в бензоле при комнатной температуре). В результате был получен 2-малеинил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-7-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-3,3a,4,5,6,7-гексагидроиндазол (4) с выходом 40%.



В ИК-спектре продукта ацилирования исчезают валентные колебания группы NH, характерные для исходного соединения и появляются валентные колебания карбоксильной (1710 см^{-1}) и амидной (1621 см^{-1}) группы.

Все полученные соединения содержат в своем составе функциональные группы и фармакофорные фрагменты, что предопределяет постановку дальнейших исследований по их модификации и изучению биоактивности.

Литература

1. Машковский М. Д. "Лекарственные средства", изд-во Медицины, Москва, 1986г. Том 1. №. 14. С. 56-58
2. М. А. Симонян, Х. Диб, А. Н. Пашков, А. В. Симонян, О. В. Мячина, О. В. Островский Синтез, антирадикальная и антиоксидантная активность циквалона и его аналогов // Хим. Фарм. Журнал 2007. Том 41. № 8. стр. 7-10.
3. Gafner S., Lee S. K., Cuendet M., Barthelemy S., Vergnes L., Labidalle S. Biologic evaluation of curcumin and structural derivatives in cancer chemoprevention model // *Phytochemistry*. 2004. Vol. 65. P. 2849-2859.
4. Said M. Bayomi, Hassan A. El-Kashef, Mahmoud B. El-Ashmawy. Synthesis and biological evaluation of new curcumin derivatives as antioxidant and antitumor agents // *Med. Chem. Res.* 2013. Vol. 22. P. 1147-1162

ПРОГНОЗ БИОАКТИВНОСТИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНЫХ И ЖЕЛЕЗОХЕЛАТИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ 2Н-ПИРАН(ХРОМЕН)-2-ОНОВ

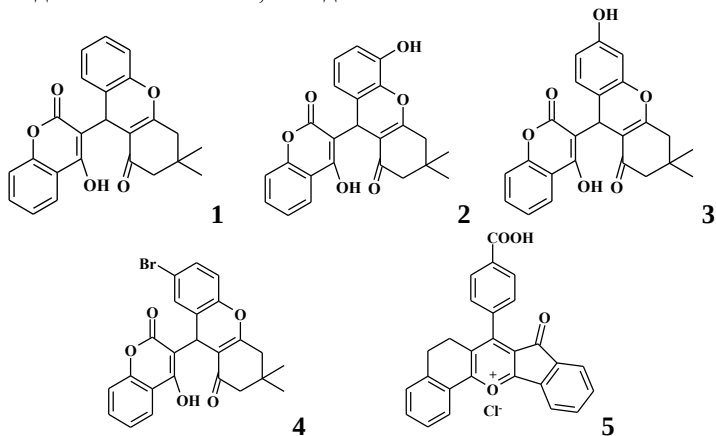
Осипова А.Д.¹, Половинкина М.А.¹, Осипова В.П.²,
Берберова Н.Т.¹, Федотова О.В.³

¹Астраханский государственный технический университет,
414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 16

²Южный научный центр РАН, 344006, Россия,
г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

³ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83 E-mail: osipova_vp@mail.ru

Для производных 2Н-пиран(хромен)-2-онового ряда характерны различные виды биологической активности, что способствует развитию исследований в данной области и открывает перспективы разработки и дальнейшего применения новых эффективных соединений [1-3]. В работе с помощью компьютерной программы PASS [4] спрогнозирована потенциальная биологическая активность новых производных 2Н-пиран(хромен)-2-онового ряда (1-5) и в обширном спектре предсказанных свойств нами были отобраны те, что тесно связаны с антиоксидантными: акцепторы свободных радикалов, оксида азота и кислорода, антиоксидантная активность, антидоты.



Спектр прогнозируемой биоактивности представлен в виде показателей вероятностей наличия (P_a) и отсутствия активностей (P_i), которые являются независимыми величинами и диапазон значений колеблется от 0 до 1. При оценке потенциальной биологической активности учтены только формы, имеющие значения $P_a > P_i$.

Согласно расчётам *in silico* все исследуемые соединения **1-5** могут выступать акцепторами свободных радикалов, антиоксидантами, что объясняется наличием *НО*- и *СООН*-групп, ответственных за проявление антиоксидантной активности за счёт прямого переноса атома водорода (табл.).

Таблица. Прогноз антиоксидантной активности соединений **1-5**

Соединение	Антиоксидант		Акцептор свободных радикалов		Акцептор оксида азота		Акцептор кислорода		Антидот	
	P_a	P_i	P_a	P_i	P_a	P_i	P_a	P_i	P_a	P_i
1	0.28	0.03	0.38	0.02	0.17	0.08	0.28	0.20	-	-
2	0.32	0.02	0.48	0.01	0.15	0.11	0.25	0.24	0.16	0.16
3	0.33	0.02	0.47	0.01	0.17	0.08	-	-	-	-
4	0.23	0.04	0.30	0.03	-	-	-	-	-	-
5	0.26	0.03	0.29	0.03	-	-	0.26	0.23	0.25	0.06

P_a – вероятность наличия и P_i – отсутствия активностей, значения от 0 до 1.

Химические структуры изучаемых соединений отличаются наличием, количеством *НО*-групп и других функциональных групп, значения вероятности (P_a) некоторых видов активности являются невысокими, либо спрогнозировано их отсутствие. Для соединения **4** спрогнозирована только способность выступать акцептором свободных радикалов и антиоксидантом. Потенциально антидотом может быть только соединение **5**, отличительной особенностью структуры которого является наличие карбоксильной группы.

Для подтверждения прогноза антиоксидантных свойств соединений **1-5** экспериментально определена их антирадикальная и железохелатирующая активности. Антирадикальная активность изучена с использованием стабильного 1,1-дифенил-2-пикрилгидразильного радикала (ДФПГ-тест) [5], а также по способности восстанавливать Cu^{2+} в комплексе с 2,9-диметил-1,10-фенантролином (неокупроином) (CUPRAC-тест) [6]. Все исследуемые соединения не обладают выраженной антирадикальной активностью, процент ингибирования в ДФПГ-тесте составляет 3.12÷11.24. Соединение **3**, несмотря на наличие фенольной

группы, не проявляет антирадикальную активность. Изучение возможности соединений **1-5** выступать в качестве доноров электрона в CUPRAC-тесте не показывает их антиоксидантную активность.

В работе исследована хелатирующая активность соединений **1-5** по их способности связывать ионы Fe^{2+} с образованием окрашенного феррозин- Fe^{2+} -комплекса [7]. Установлено, что все исследуемые соединения не способны хелатировать переходные металлы, катализирующие реакции разложения LOOH с образованием активных HO-радикалов, то есть не могут ингибировать окислительные процессы по данному механизму. Исключение составляет соединение **4**, железохелатирующая активность которого составляет 34% относительно эталона ЭДТА (100%).

Таким образом, спрогнозированы антиоксидантные свойства для новых производных 2H-пиран-(хромен-)-2-онов, экспериментальные данные свидетельствуют об их невысокой антирадикальной и железохелатирующей активности. Однако, большинство соединений специфичны по отношению к различным активным кислородным метаболитам, к условиям и другим факторам, поэтому необходимо комплексное исследование с применением разных методов, что позволит не только выявить наличие или отсутствие антиоксидантных свойств, но и установить предполагаемый механизм их действия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00446

Литература

1. L. Saher, M. Makhloufi-Chebli, L. Dermeche, S. Dermeche, B. Boutemour-Khedis, Ch.Rabia, M. Hamdi, A.M.S. Silva 10-(4-Hydroxy-6-methyl-2-oxo-2H-pyran-3-yl)-3-methyl-1H,10Hpyrano[4,3-b] chromen-1-ones from a pseudo-multicomponent reaction and evaluation of their antioxidant activity // Tetrahedron. 2018. 74. 872-879.
2. Al-Majedy Y, Al-Amiery A, Kadhun AA, Mohamad AB. Antioxidant activity of coumarins // Sys Rev Pharm. 2017. 8. 24-30.
3. A.A. Elhenawy, L.M. Al-Harbi, M.A. El-Gazzar, M.M. Khowdiary, A.Moustfa Synthesis, molecular properties and comparative docking and QSAR of new 2-(7-hydroxy-2-oxo-2H-chromen-4-yl)acetic acid derivatives as possible anticancer agents // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2019. 218. 248–262.
4. V. Poroikov, D. A. Filimonov, W. D. Ihlenfeldt, T. A. Glorizova, A. A. Lagunin, Y. V. Borodina, A. V. Stepanchikova, M. C. Nicklaus. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2015. 43. 228.
5. Manzocco L., Anese M., Nicoli M.C. Antioxidant properties of tea extracts as affected by processing Lebens-mittel-Wissenschaft // Und-Technologie. 1998. 31 (7–8). 694-698.
6. Apak R., Guclu K., Ozyurek M., Karademir S.E. Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method // J. Agric. Food Chem. 2004. 52 (26). 7970.
7. Dinis T. C., Madeira V. M. Action of phenolic derivatives (acetaminophen, salicylate, and 5-aminosalicylate) as inhibitors of membrane lipid peroxidation and as peroxyl radical scavengers // Almeida L. M. Arch Biochem Biophys. 1994. 315 (1). 161-169.

ВЛИЯНИЕ ДИАЦЕТОФЕНОНИЛСЕЛЕНИДА И ТОЛИЛФЛУАНИДА НА АКТИВНОСТЬ ПЕРОКСИДАЗЫ И ВОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕМБРАН КЛЕТОК КОРНЯ РАСТЕНИЙ КУКУРУЗЫ (*ZEА МАYS L.*)

Князева О.Е.¹, Полубояринов П.А.²

¹ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», Россия, 440028 Пенза, ул. Германа Титова, 28

²ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет», Россия, 440026 Пенза, ул. Красная, 40

E-mail: poluboyarinovpavel@yandex.ru

Неорганические соли селена – селенат и селенит натрия и органические соединения селена – эбселен (2-фенилбензоселеназол-1,2-3(2н)-он), селенопиран (9-фенил-сим-нона-гидро-10-селенаантрацен), диацетофенонилселенид (ДАФС-25), оказывают активирующее действие на ряд ферментов: каталазу, пероксидазу, супероксиддисмутазау, глутатиопероксидазы у растений [1], бактерий [2], насекомых [3], ракообразных [4], сельскохозяйственных животных и птицы [5]. В высоких концентрациях, селенит, селенат натрия, оксид селена, действуют как тиоловые яды, блокируя сульфгидрильные группы белков [6]. К тиоловым ядам, также относят тяжелые металлы: ртуть, кадмий, свинец.

Наиболее вероятным механизмом индукции активности ферментов антиоксидантной защиты, является блокирование SH-групп клеточных мембран соединениями селена, что приводит к увеличению ее водопроницаемости, истечению электролитов из клетки и увеличения общей концентрации белков, в том числе ферментов, а, как следствие, индукции их активности.

Целью нашей работы явилось изучение механизма индукции пероксидазы у проростков кукурузы (*Zea mays L.*) ингибиторами сульфгидрильных групп – толилфлуанидом, диацетофенонилселенидом.

Семена кукурузы (*Zea mays L.*) сорта Утренняя песня, проращивали в течение 3 суток в термостате при температуре 25-26 °С [7]. Для определения фракций альбуминов, белки экстрагировали по методу Ермакова–Дурыниной [8]. Содержание отдельных фракций белков определяли по методу Bradford [9]. Активность пероксидазы определяли по методу Бояркина [10]. Определение неорганических катионов в

растворе проводили по методике М 01-31-2011, используя систему капиллярного электрофореза Капель 105М.

При добавлении диацетофенонилселенида в раствор Кнопа на корнях проростков кукурузы, идет реакция с образованием красной модификации элементного селена (рис.1.б). При микроскопировании, можно отметить образование гранул элементного селена и сильный плазмолиз, что говорит об увеличении водопроницаемости клеточных мембран и истечения электролитов из клеток корня.

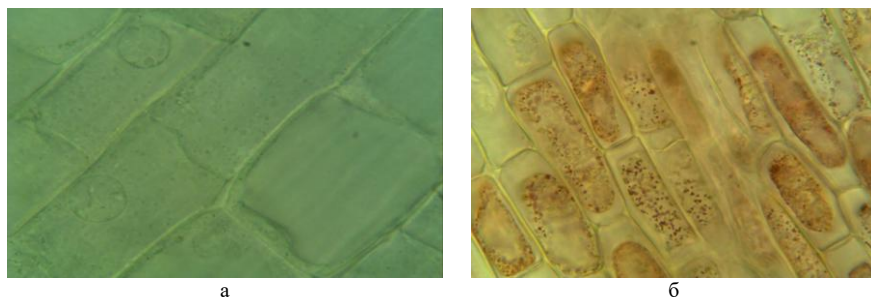


Рис. 1. Вид корней проростков кукурузы при увеличении 100^x. а – контроль, б – ДАФС-25 в растворе Кнопа (0,025мг Se/л).

Плазмолиз клеток корней кукурузы также отмечался в варианте с толилфлуанидом, но без образования гранул элементного селена. Обезвоживание организма также можно определить по гиперальбуминемии, которая практически всегда сопровождает этот процесс. Так, содержание альбуминов в вариантах с ДАФС-25 и толилфлуанидом, возрастало практически в 2-2,4 раза (табл. 1).

Таблица 1. Влияние ДАФС-25 и толилфлуанида на содержание альбуминов в корнях проростков кукурузы.

Вариант	Альбумины
Контроль	50,0 ±2,5
ДАФС-25	120,2±2,9
Толлилфлуанид	100,4±5,6

Известно, что толилфлуанид – ингибитор сульфгидрильных групп, может нарушать работу калиевых каналов [11] и вызывает истечение электролитов из клеток. Для определения истечения электролитов из клеток корней, в качестве питательного раствора использовали дистиллированную воду вместо раствора Кнопа (табл. 2). Истечение электролитов в данном опыте наиболее активно проходило в варианте с

ДАФС-25, и в меньшей степени в варианте с толилфлуанидом. Анализ методом капиллярного электрофореза, также показал наличие ионов аммония, калия, натрия, магния и кальция (табл. 2).

Истечение ионов аммония из клеток корней кукурузы в 42 и 1,5 раза превосходит контроль в вариантах с ДАФС-25, толилфлуанидом, а ионов калия 16,7 и 4,4, соответственно.

Таблица 2. Катионы электролита из-под корней проростков кукурузы сорта Утренняя песня (мг/л).

Варианты Катионы	NH_4^+	K^+	Na^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}
Контроль	0,164±0,01	1,16±0,04	0,268±0,04	0,41±0,01	1,76±0,013
ДАФС-25	6,90±0,78	19,36±1,56	0,96±0,15	3,58±0,02	3,39±0,17
Толлилфлуанид	0,25±0,03	5,10±0,15	0,56±0,01	0,77±0,02	2,26±0,05

В варианте с ДАФС-25, толилфлуанидом отмечается повышение активности пероксидазы по сравнению с контролем (Рис.2).

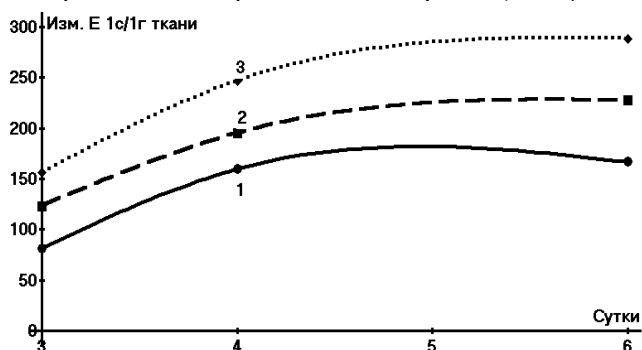


Рис. 2. Влияние ДАФС-25 и толилфлуанида на активность пероксидазы в корнях проростков кукурузы. По оси ординат изменение оптической плотности (E_{610}); по оси абсцисс время обработки, начиная с 3 суток от момента начала проращивания кукурузы. 1 – контроль; 2 – ДАФС-25(0,025мг Се/л); 3 – толилфлуанид.

Диацетофенонилселенид, как и толилфлуанид, увеличивают водопроницаемость мембран клеток корней кукурузы, что приводит к утечке электролитов, плазмолизу клеток корня растений кукурузы и увеличению концентрации альбуминов. Повышение содержания белка, приводит к увеличению концентрации в биомассе растений молекул фермента, и, как следствие, увеличению активности пероксидазы.

Литература

1. Усубова Е.З., Жижаев А.М., Миронов П.В. Влияние селена на физиологические показатели и продуктивность фасоли сорта «сакса» (*Phaseolus vulgaris* L.) // Фундаментальные исследования. 2012. №3. С. 257-260.
2. Bebie M., Lagniel G., Garin J., Touati D., Vermeglio A., Labarre J. Involvement of superoxide dismutases in the response of *Escherichia coli* to selenium oxides // J. Bacteriology. 2002. № 6. P.1556-1564, doi: 10.1128/jb.184.6.1556-1564.2002.
3. Строгов В.В., Родионова Т.Н. Влияние селена на функциональное состояние и хозяйственно-полезные качества пчелиных семей // Вестник ветеринарии. 2011. № 59. С. 150-152.
4. Wang H.W., Cai D.B., Guo-Hua Xiao G.H., Zhao C.L., Wang Z.H., Xu H.M., Guan Y.Q. Effects of selenium on the activity of antioxidant enzymes in the shrimp, *Neocaridina heteropoda* // The Israeli Journal of Aquaculture – Bamidgeh. 2009. №4. P. 322-332.
5. Боряев Г.И., Гаврюшина И.В., Федоров Ю.Н. (2010) Биохимический и физиологический статус ягнят в раннем постнатальном онтогенезе на фоне инъекций соединений селена суягным овцематкам // Сельскохозяйственная биология. 2010. №45. С. 65-70.
6. Филос В.А. Бандман А.Л. Волкова Н.В. Грехова, Т.Д. Вредные химические вещества: Неорганические соединения элементов V-VIII групп. Химия, Ленинград. 1989. С. 263-282.
7. Дудка И.А., Вассер С.П. Методы экспериментальной микологии. Справочник. Киев. Наук. Думка. 1982. 550 с.
8. Минеев В.Г., Сычев В.Г., Амелянчик О.А., Большева Т.Н., Гомонова Н.Ф., Дурынина Е.П., Егоров В.С., Егорова Е.В., Едемская Н.Л., Карпова Е.А., Прижукова В.Г. Практикум по агрохимии. Москва. МГУ. 2001. 689 с.
9. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Anal. Biochem. 1976. №72. P.248-254.
10. Гавриленко В.Ф., Ладыгина М.Е., Хандобина Л.М. Большой практикум по физиологии растений. Фотосинтез. Дыхание. Высшая школа. Москва. 1975. 392 с.
11. Yoshida M., Yokimoto M. (1993) Effects of fungicides on channels in the fungal membrane // Pesticide Biochemistry and Physiology. 1993. № 47. P. 171-177.

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛОВ ИМИДАЗОЛЬНОГО И ОКСАЗОЛЬНОГО РЯДОВ

Линькова Е.И.¹, Заикина А.Е.¹, Фролова Е.П.¹,
Гринёв В.С.^{1,2*}, Егорова А.Ю.¹

¹ ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

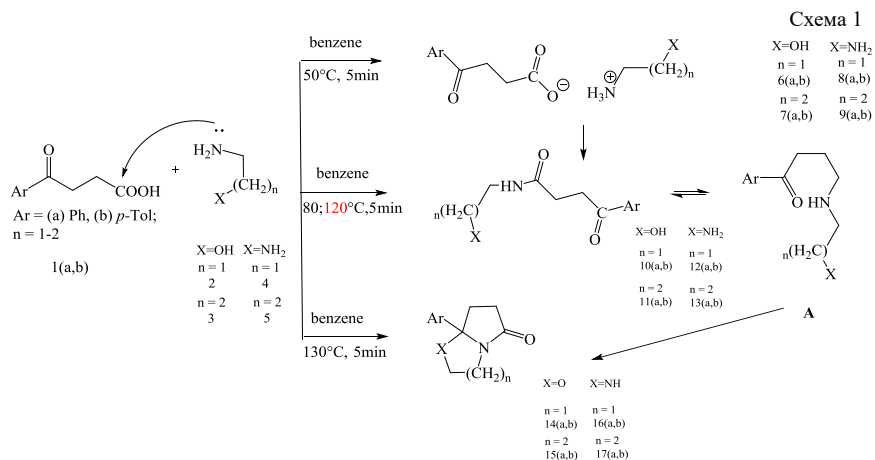
E-mail: alenaji2006@mail.ru

² Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
пр-т Энтузиастов, 13, Саратов, 410049, Россия

Соединения, имеющие в своем составе бензимидазольные и оксазольные, кольца привлекательны со стороны своей биологической активности. Бициклические оксазолидины являются важными промежуточными соединениями как в синтетической, так и в фармацевтической химии. Эти соединения являются перспективными строительными блоками для создания азотсодержащих гетероциклов, которые составляют огромный класс биологически активных соединений [1,2].

Ранее нами были получены бициклические гетероциклические соединения оксазолонового, оксазинонового, имидазолонового, пиримидинового рядов в классических условиях нагреванием в апротонном неполярном растворителе с азеотропной отгонкой выделяющейся воды [3]. В продолжении исследования для оптимизации синтеза и установления механизма образования бициклических гетероциклов были проведены серии синтезов в реакторе закрытого типа Monowave 50. Синтез 7а-фенил(*n*-толил)тетрагидропирроло[2,1-*b*]оксазол-5(6H)-она 14а,б; 8а-фенил(*n*-толил)тетрагидро-2H-пирроло[2,1-*b*][1,3]оксазин-6(7H)-она 15а,б; 7а-фенил(*n*-толил)гексагидро-5H-пирроло[1,2-*a*]имидазол-5-она 16а,б; 8а-фенил(*n*-толил)гексагидропирроло[1,2-*a*]пиримидин-6(2H)-она 17а,б осуществляли на основе взаимодействия оксокислот (4-фенил- и 4-(*n*-толил)-4-оксобутановая кислота 1(а,б) с N,O- и N,N-бинуклеофилами (2-аминоэтан-1-ол 2, 3-аминопропан-1-ол 3, 1,2-этилендиамин 4, 1,3-диаминопропан 5) в среде апротонного растворителя бензола схема 1. Физикохимические характеристики вышеописанных веществ, полученных в реакторе

Монowave 50 совпадают с характеристиками ранее синтезированных при атмосферном давлении[3].



Для изучения механизма реакции конденсации и выделения промежуточных интермедиатов мы подбирали условия в реакторе (Монowave 50) варьируя температуру реакционной смеси, время реакции, что соответствует графикам на Рис.1, 2, 3. Механизм включает стадию перехода соединения 10,11,12,13(a,b) в конформацию А. Для каждой стадии образования веществ (соль, амид, гетероцикл) представлен график зависимости протекания реакции от давления, температуры, продолжительности реакции.

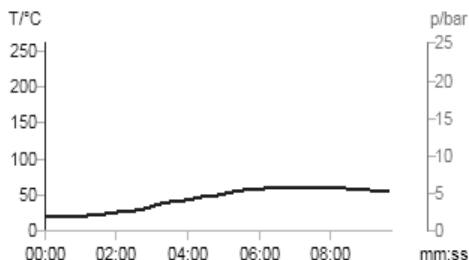


Рис. 1. Образование солей.

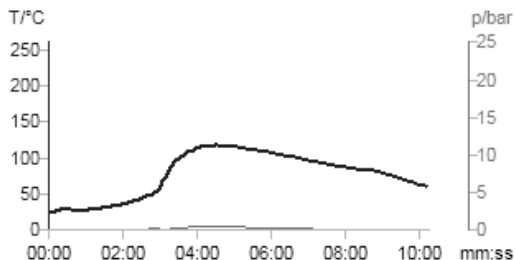


Рис. 2. Образование амидов.

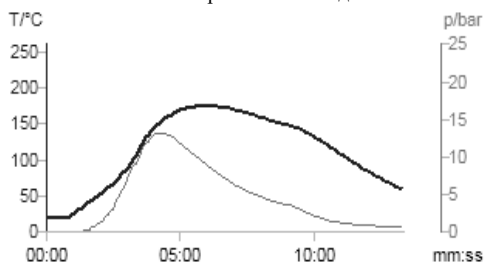


Рис. 3. Образование гетероциклов.

Состав и строение соединений 14-17(a,b) доказано современными физико-химическими методами исследования (элементный анализ, ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопия).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-33-90157.

Литература

1. Katritzky A. R., Qiu G., He H.-Y., Yang B. Novel Syntheses of Hexahydro-1H-pyrrolo[1,2-a]imidazoles and Octahydroimidazo[1,2-a]pyridines // J. Org. Chem. 2000. Vol. 65, № 12. P. 3683–3689. DOI: 10.1021/jo991881z
2. Chimirri A., De Sarro A., De Sarro G., Gitto R., Zappala M. Synthesis and anticonvulsant properties of 2,3,3a,4-tetrahydro-1H-pyrrolo[1,2-a]benzimidazol-1-one derivatives // Il Farmaco. 2001. Vol. 56. P. 821–826. DOI:10.1016/s0014-827x(01)01147-8
3. Гринёв В. С., Линькова Е. И., Егорова А. Ю. Синтез и конформационные особенности пергидропирролодизациклоалканонов // Изв. Саратов. ун-та. Нов.сер. Сер. Химия. Биология. Экология.- 2020.- Т. 20, вып. 2.- С. 122-130.

РЕАКЦИЯ 5-Ph-3-АРИЛМЕТИЛЕН-3Н-ФУРАН-2-ОНОВ С 1,4-ДИТИАН-2,5-ДИОЛОМ

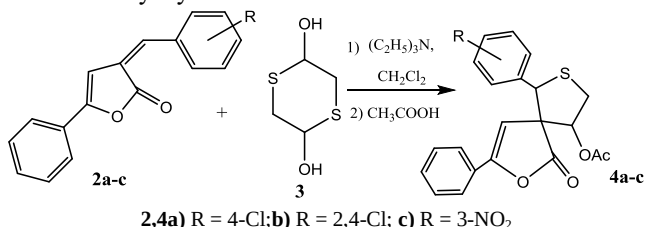
Сапатова М.О., Прокопчук А.А., Бондарцова А.С., Егорова А.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: marina.sapatova@mail.ru

Разработка высокоэффективных синтетических методов для доступа к серосодержащим гетероциклам, привилегированным структурным единицам, содержащимся во многих биологически активных природных и синтетических соединениях, особенно привлекательна.[1,2] То же самое касается и еще одного класса гетероциклических соединений как спирогетероциклы. [3]Объединяя оба этих класса гетероциклических соединений в одном соединении мы получаем уникальные, ранее неизвестные, обладающие набором совершенно новых свойств, соединения. 5-Ph-3-арилметилден-3Н-фуран-2-оны являются превосходными каркасами для синтеза подобного типа веществ.

Нами были разработаны условия и изучено взаимодействие 3Н-фуран-2-онов с 1,4-дитиан-2,5-диолами, с использованием триэтиламина в качестве катализатора.

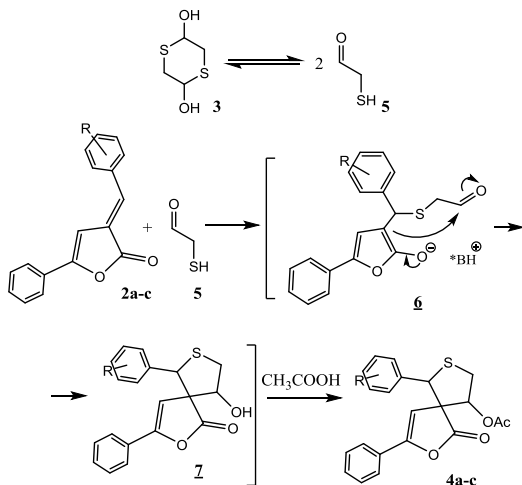
Взаимодействие 5-Ph-3-арилиден-3Н-фуран-2-онов (**2a-c**) с 1,4-дитиан-2,5-диолами (**3**) проводилось при соотношении реагентов 2:1 соответственно и с добавлением триэтиламина в роли катализатора. Реакция проводилась при комнатной температуре. Затем полученная смесь обрабатывалась уксусной кислотой.



Показано, что в изучаемых условиях основной каскадной реакции сопутствует ацилирование, что приводит к выделению 6-(4-Ar-R)-1-оксо-3-Ph-2-окса-7-тиаспиро[4.4]нон-3-ен-9-ил ацетатов (**4a-c**) с выходами до 60%.

Структура соединений **4a-c** была подтверждена данными ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C спектроскопии.

Изучаемая реакция является реакцией каскадного типа и проходит в два этапа. Первоначально идет присоединение тио-Михаэля 2-меркаптоацетальдегида (**5**) (генерированного *insitu* из 1,4-дитиан-2,5-диола (**3**)) к 5-Ph-3-арилиден-3Н-фуран-2-онам (**2a-c**), через образование аниона(**6**).



Затем проходит внутримолекулярная конденсация которая приводит к построению пятичленного тетрагидротиофенового каркаса и получению промежуточных соединений (**7**). Последующее ацилирование уксусной кислотой приводит к выделению устойчивых 6-(4-Ar-R)-1-оксо-3-Ph-2-окса-7-тиаспиرو[4.4]нон-3-ен-9-ил ацетатов (**4a-c**).

Таким образом, разработаны условия синтеза 6-(4-Ar-R)-1-оксо-3-Ph-2-окса-7-тиаспиро[4.4]нон-3-ен-9-ил ацетатов, позволяющие получить конечные продукты с выходами до 60%.

Литература

1. Synthetic routes to chiral nonracemic and racemic dihydro- and tetrahydrothiophenes / S. Benetti, C. De Risi, G. P. Pollini, V. Zanirato. // Chem. Rev. – 2012 –Vol. 112 – P. 2129–2163.
2. Organocatalytic carbon-sulfur bond-forming reactions / P. Chauhan, S. Mahajan, D. Enders // Chem. Rev. – 2014 –Vol. 114 – P. 8807–8864.
3. The Use of Spirocyclic Scaffolds in Drug Discovery / Y. Zheng, C. M. Tice, S. B. Singh // Bioorg. Med. Chem. Lett. - 2014 - Vol. 24 - P. 3673 – 3682.

СИНТЕЗ ИЗОМЕРНЫХ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНО-ТЕТРАГИДРОХРОМЕН-3-КАРБОНИТРИЛОВ НА ОСНОВЕ 2,6-ДИАРИЛМЕТИЛИДЕНЦИКЛОГЕКСАНОНА

Скляр А.Е., Кривенько А.П.

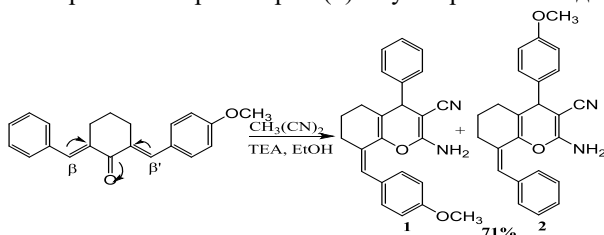
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: annasklyar2502@gmail.com

Внимание к химии тетрагидрохроменкарбонитрилов обусловлено высокой биологической активностью этих соединений за счёт наличия фармакофорных фрагментов в их составе, которые придают им противораковые, цитотоксичные, антиоксидантные свойства.[1]

Одним из наиболее широко используемых синтетических подходов к функциональноразмещённым хроменкарбонитрилам является реакция симметричных и несимметричных циклогексадиенонов (диенонов) с донорами Михаэля, имеющими высокую СН-кислотность.

В этом направлении изучены главным образом субстраты симметричного строения и несоизмеримо меньше их аналоги несимметричного строения, особенно с донорными терминальными заместителями, требующие решения вопросов региоселективности и установления соотношения возможных изомеров. [2,3]

В русле решения этих проблем нами впервые была проведена реакция 2-фенилметилен-6-(4-метоксифенилметилен)циклогексанона с малонодинитрилом. Реакция осуществлялась при кипячении эквимольных количеств в этиловом спирте в условиях основного катализа (триэтиламин). При этом были получены изомеры 2-амино-8-(4-метоксифенилметилен)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (1) и 2-амино-8-фенилметилен-4-(4-метоксифенил)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (2) с суммарным выходом 71%.



Состав и строение полученных соединений охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии.

Наличие изомеров подтверждает спектр ЯМР ^1H , представленный на рисунке, в котором присутствует удвоенное количество сигналов протонов H^4 (с., 3.94, 3.98 м.д.), винильных протонов (с., 6.04, 6.06 м. д.), NH_2 -группы (с., 7.01 м.д.), наряду с протонами ароматического кольца (м., 7.17-7.41 м.д.), метоксильных групп (с., 3.79, 3.81 м.д.), алицикла (м., 1.55-2.85 м.д.).

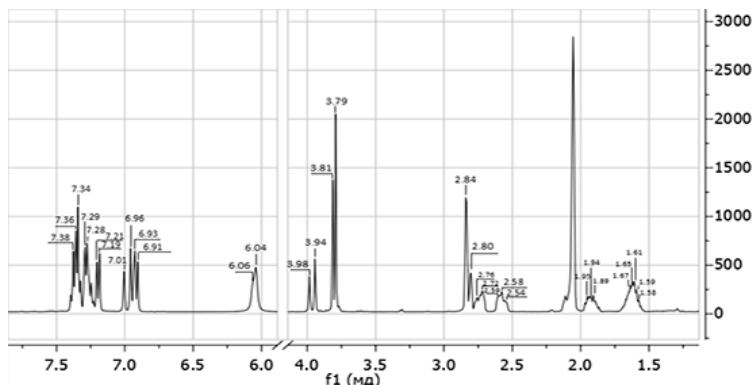


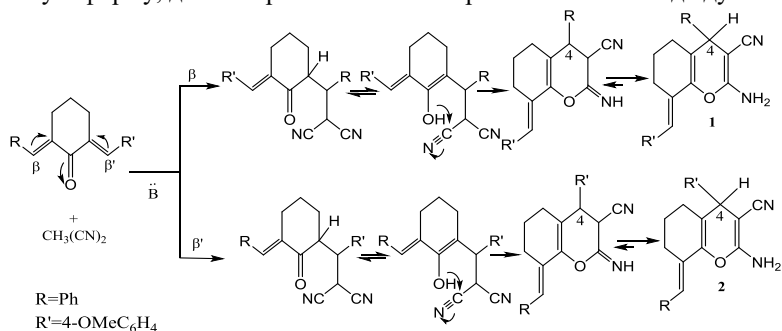
Рис. ЯМР ^1H -спектр изомеров 1 и 2.

По интегральной интенсивности протонов H^4 и винильных протонов установлено соотношение региоизомеров 1:2=1,5:1,1. Незначительное преимущество одного из изомеров можно объяснить близкими значениям положительных зарядов на «мишенях» (β и β') субстрата, поскольку оба терминальных заместителя являются донорными ($\text{R}=\text{фенил}$, $\text{R}'=4\text{-метоксифенил}$). Однако наличие метокси-группы в бензольном кольце за счет положительного мезомерного эффекта несколько уменьшает возможность атаки нуклеофила по β' центру.

В ИК-спектре присутствуют сигналы валентных колебаний первичных амино-групп (3369 , 3468 , 3435 , 3401 см^{-1}), циано-групп (2190 см^{-1}), алицикла (2946 - 2834 см^{-1}), связи -C=C- (1671 - 1635 см^{-1}) и сопряженной эфирной связи C-O-C (1252 см^{-1}).

Схему образования продуктов 1 и 2 можно представить как первоначальную конденсацию Михаэля с последующей кето-енольной таутомерией (за счет образования ВВС), внутримолекулярной О-

гетероциклизацией и имино-енаминной изомеризацией. Наличие синглета протона H^4 подтверждает енаминную, а не возможную таутомерную иминную форму, для которой этот сигнал проявлялся бы в виде дублета.



На основании виртуального скрининга с помощью пакета компьютерных программ PASS, была оценена вероятность проявления различных видов биологической активности полученных соединений. Хроменкарбонитрилы 1,2 проявляют свойства ингибиторов по отношению к аминопептидазам (77%), поглощению нейромедиаторов (60%), агонистов апоптоза (77%), антагонистов эстрогена (60%), повышают проводимость канала калия (60%).

Наличие функциональных групп в продуктах и их взаимное расположение, учитывая литературные аналогии [4], предопределяет постановку дальнейших исследований по аннелированию нового гетерокольца на их основе.

Литература

1. Saffari Z., Zarabi M.F., Aryapour H., Foroumadi A. // Indian Journal of Clinical Biochemistry. 2014. 30(2). P.140–149.
2. Василькова Н.О., Калугина А.С., Никулин А.В., Кривенько А.П. // Журнал Органической химии. 2019. Т.55. №7. С. 1098-1102.
3. Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П., Зык Н.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 8. С.707-727.
4. Литвинов Ю.М., Шестопалов А.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т.57. №10. С. 2223-2226.

Секция
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И
ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА СОРБЦИЮ ПИЩЕВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ E110 И E122 НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ

Аширова В.И., Казмирова К.О.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: ashirova.99@mail.ru

Синтетические органические красители широко применяют для корректировки цвета продуктов пищевой промышленности. Они содержатся в алкогольных и безалкогольных напитках, конфетах, кондитерских изделиях, спортивном питании, а также в оболочках некоторых лекарственных препаратов и витаминов. Азокрасители в ограниченных количествах разрешены к применению в России. Допустимое суточное поступление E110 2.5 мг/кг, а E122 4 мг/кг веса тела в день. Для решения актуальных задач выделения и концентрирования органических красителей, применяют современный метод магнитной твердофазной экстракции, в котором используют высокоэффективные суперпарамагнитные наносорбенты на основе оксидов железа, позволяющие быстро отделять мелкодисперсную твердую фазу с сорбатом от раствора анализируемого образца действием внешнего магнита. Среди оксидов железа наибольшее распространение получили магнитные наночастицы (МНЧ) магнетита модифицированные различными полиэлектролитами, имеющие структуру типа ядро-оболочка. Наиболее доступным и удобным методом синтеза таких МНЧ, является метод химического соосаждения из раствора Массарта [1]. Химическая модификация поверхности магнетита позволяет значительно увеличить селективность, чувствительность, сорбционную емкость и скорость массопереноса МНЧ, предотвращает агрегацию коллоида. Перспективным материалом для этой цели является биоразлагаемый, биосовместимый и нетоксичный катионный полиэлектролит полиэтиленимин (ПЭИ), который был выбран нами для модификации

МНЧ магнетита и последующего изучения влияния кислотности среды на сорбцию двух азокрасителей Желтого «Солнечного заката» (E110) и Азурубина (E122).

Экспериментальная часть

Для синтеза магнетита использовали дистиллированную воду, соли железа $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (99.8%, Aldrich, Germany), 1 М раствор NaOH (99.8%, Fluka, Germany). Магнетит получали по методике, описанной в работе [2]. Синтез проводили в реакторе оригинальной установки. Инертную среду создавали пропуском азота (ГОСТ 9293-74). Для модификации МНЧ готовили 50%-ный раствор ПЭИ (60 кDa, Aldrich), который перед модификацией разбавляли до концентрации 20 мг/мл. Для магнитной сепарации использовали постоянный Nd–Fe–В магнит с (ВН) макс = 40 МГсЭ. Размеры модифицированных МНЧ магнетита определяли на просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra 120 (Германия). Исходные водные растворы красителей с концентрацией 100 мкМ готовили растворением навески в мерной колбе объемом 50 мл, рабочие растворы получали разбавлением исходных в день эксперимента. Для создания среды использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы pH 3-11. Спектры поглощения и оптическую плотность красителей в УФ и видимом диапазонах получали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония). Микрофотография

МНЧ магнетита, модифицированных ПЭИ, представлена на рисунке.

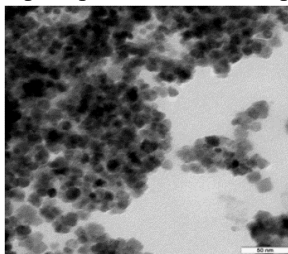


Рис. 1. ПЭМ микрофотографии МНЧ, модифицированных ПЭИ, $t = 40^\circ\text{C}$, $C_{\text{ПЭИ}} = 7,4 \text{ мас. \%}$.

Результаты и обсуждение

Видно, что полученные МНЧ - это отдельные наночастицы формы близкой к сферической, частично агрегированные в более крупные структуры. Средний размер синтезированных МНЧ составил $12 \pm 2 \text{ нм}$.

Влияние pH на степень извлечения азокрасителей МНЧ магнетита модифицированными ПЭИ показано в таблице, из которой видно, что модификация магнетита ПЭИ позволяет эффективно извлекать красители в широком интервале pH. В слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах это связано с протонированием его аминогрупп, которые электростатически связываются с двухзарядной анионной формой красителей. Высокая степень извлечения в щелочных средах обусловлена сорбцией за счет водородных связей аминогрупп ПЭИ с кислородом кислотных групп азокрасителей и гидрофобных взаимодействий. Максимальная степень извлечения для E110 наблюдается при pH 9, для E122 при pH 8 - 10, так как в этих средах возможна частичная диссоциация гидроксильной группы и одновременное существование всех указанных типов взаимодействий. Небольшое снижение степени извлечения при pH 3 связано с протонированием азогруппы и появлением электростатического отталкивания с протонированными аминогруппами ПЭИ. ($pK \approx 10$) и максимальной величиной дзета-потенциала 39,9 мВ [3].

Таблица. Влияние pH раствора на степень извлечения (R) красителей ($C = 10$ мкМ) на МНЧ магнетита, покрытых ПЭИ, время контакта фаз 5 мин, масса магнетита 4,3 мг

pH	3	4	5	6	7	8	9	10	11
R E110, %	82	91	91	91	92	98	99	77	36
R E122, %	80	89	94	95	96	100	100	100	81

Таким образом, новый композиционный наносорбент $Fe_3O_4@ПЭИ$ пригоден для концентрирования пищевых красителей E110 и E122 в широком интервале pH. Дальнейшая работа будет связана с изучением влияния на сорбционные свойства красителей таких факторов как концентрация аналита, время контакта фаз, массы сорбента и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01029a).

Литература

1. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // IEEE transactions on magnetics. 1981. Vol.17. № 2. P. 1247-1248.
2. Казимирова К.О., Хабибуллин В.Р., Решетникова И.С., Егунова О.Р., Штыков С.Н. Концентрирование пищевых азокрасителей E110 и E124 на наночастицах магнетита, модифицированных ЦТАБ // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т.17. № 2. С. 138-142.
3. Егунова О.Р., Герман С.В., Желобницкая Е.А., Штыков С.Н. Оптимизация сорбции энрофлоксацина на наночастицах магнетита, модифицированных полиэтиленгликолем // Современные проблемы теор. и эксперим. химии: Межвуз. сб. науч. тр. X Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во Саратовский источник. 2015. С. 32-34.

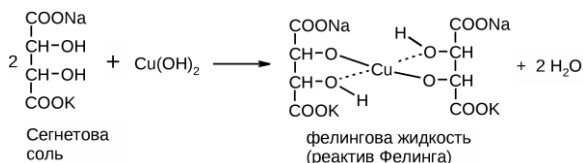
«ON-SITE» ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕФАЛЕКСИНА С ПОМОЩЬЮ ТЕСТ-СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННОГО РЕАКТИВА ФЕЛИНГА

Давиденко С.А., Маракаева А.В., Косырева И.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, г.Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: marakaeva_anastasiya@mail.ru

Для определения β -лактамных антибиотиков в различных объектах (лекарственных препаратах, пищевых продуктах и биологических средах), в основном, используются спектрофотометрические, хроматографические и электрохимические методы анализа, требующие применения дорогостоящего и малодоступного оборудования. Для быстрого и дешевого скринингового обследования лекарственных препаратов применяют тест-методы, позволяющие осуществлять такой анализ на месте («on-site» анализ). Тест-средства представляют собой простые, легкие и, как правило, дешевые устройства и соответствующие им методики для качественного и количественного определения аналитов в различных объектах. Количественную оценку содержания аналита проводят визуально и/или инструментально.

В настоящей работе нами предложены в качестве тест-средств для экспресс-определения антибиотика β -лактамного ряда цефалексина целлюлозные индикаторные бумаги с иммобилизованным реактивом Фелинга. Реактив Фелинга представляет собой смесь равных объемов раствора соли тартрата натрия-калия и раствора сульфата меди:



Подобраны оптимальные условия иммобилизации реагента на твердую подложку при варьировании типа пористости бумаги, способа и температуры высушивания.

Визуальное определение концентрации цефалексина проводили, сравнивая интенсивность окраски индикаторной бумаги со стандартной

тест-шкалой. Концентрации цефалексина для приготовления цветовой шкалы подбирали таким образом, чтобы ширина шага шкалы позволяла бы визуально распознавать изменение окраски двух ближайших концентраций, а также не приводила бы к большой погрешности определения.

При проведении визуально-колориметрического определения раствор цефалексина наносили на поверхность индикаторной бумаги, высушивали. Диапазон определяемых содержаний цефалексина составил от 0.5 до 8 мг/мл. Затем индикаторные бумаги помещали в бокс, фотографировали. Изображения обрабатывали в программе Adobe Photoshop® и авторской программе. Построены линейные зависимости интенсивностей цветовых параметров R, G и B от логарифма концентрации цефалексина (рис. 1) для цветометрического определения цефалексина. Наилучшие результаты получены для параметра R (коэффициент регрессии $r^2 = 0.947$, $\text{tg } \alpha = -5.953$).

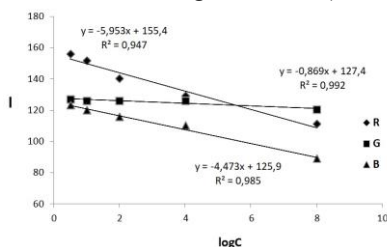


Рисунок 1 –Зависимость интенсивностей (I) цветовых параметров R, G, B от логарифма концентрации цефалексина

В программе Microsoft Office Excel® строили профили лепестковых диаграмм в координатах цветовых параметров R, G, B, C, M, Y, K, H, S, V для различных концентраций цефалексина (рис. 2). Как видно из рисунка 2 при уменьшении концентрации антибиотика площадь профиля диаграммы также уменьшается.

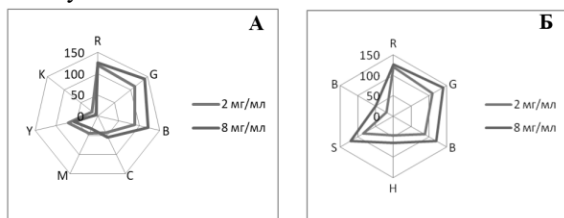


Рис.2. Профили лепестковых диаграмм А) в координатах RGBCMYK; Б) в координатах RGBHSB.

Рассчитывали параметры площадь (S) и периметр (P) полученных лепестковых диаграмм в MS Excel по следующим формулам:

$$P = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cdot \cos(ab)}, S = a + b \cdot \sin(ab)$$

где a,b – стороны треугольника;

cos(ab) – косинус угла между сторонами a,b.

sin(ab) – синус угла между сторонами a,b.

На рисунке 3 представлены зависимости площади и периметра от концентрации цефалексина.

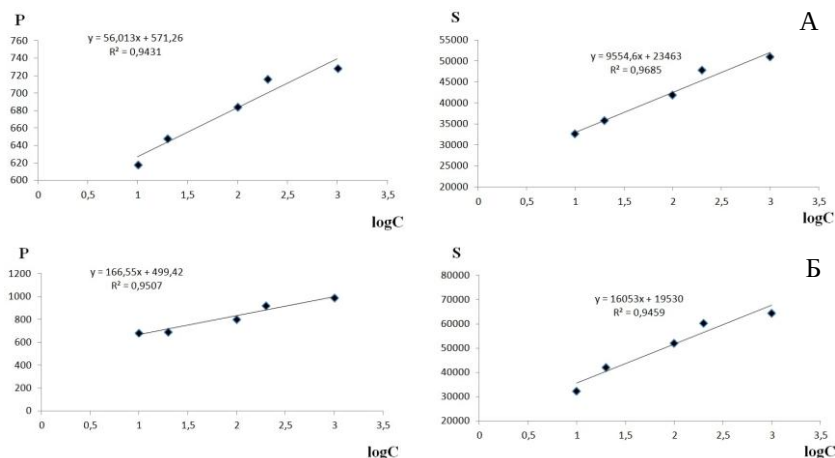


Рис. 3. Зависимость площади (S) и периметра (P) лепестковых диаграмм от концентрации цефалексина: А) в координатах RGBCMYK; Б) в координатах RGBHSB.

Так как полученные зависимости площади ($S = 32595-50943$; $S = 32459-64609$) и периметра ($P = 618-728$; $P = 685-990$) лепестковых диаграмм от logC имеют линейный характер, то их можно применять для количественной оценки содержания цефалексина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90020.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДОКСИЦИКЛИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (III) В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И МИЦЕЛЛ ПАВ

**Данилина Т.Г., Симбирева Н.А., Мальцева С.О.,
Чекунова Н.А., Смирнова Т.Д.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: danilina.tatyana.a@gmail.com

Антибиотики тетрациклинового ряда являются жизненно необходимыми, важнейшими лекарственными препаратами и широко используются в клинической терапии людей, животных, в промышленном рыбоводстве и птицеводстве. Однако частое применение антибактериальных средств способствует загрязнению объектов окружающей среды и вызывает необходимость контроля их содержания в природных объектах и пищевых продуктах. В таких условиях особую значимость приобретают экспрессные и недорогие методики определения тетрациклинов. Развитиенанотехнологий способствует использованию во флуориметрических способах определения антибиотиков наночастиц благородных металлов, например, наночастиц серебра, которые способствуют увеличению флуоресценции аналитической системы, что особенно важно для производных тетрациклина с незначительной собственной люминесценцией. Кроме этого, известно, что сигнал флуоресценции флуорофора возрастает в результате образования комплексов с ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), которые характеризуются переносом энергии возбуждения от триплета лиганда на резонансный уровень иона лантанида с последующей эмиссией. Проведение реакции в микрогетерогенной мицеллярной среде поверхностно-активного вещества (ПАВ) позволяет дополнительно увеличить интенсивность люминесценции и понизить предел обнаружения антибактериального вещества.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния наночастиц серебра на флуоресцентные свойства комплекса Eu^{3+} с доксициклином в мицеллярных средах ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Доксициклин, «Sigma», основного вещества не менее 98%.Цетилпиридиний хлорид,«Sigma», основного вещества не менее

96%. Тритон X-100, «Sigma», основного вещества не менее 99%. Бридж – 35, «Acros», основного вещества не менее 99%. Твин-80, «Sigma», основного вещества не менее 99%. Натрия додецилсульфат, «AppliChem», основного вещества не менее 99%.

Аппаратура. Спектры флуоресценции регистрировали на флуоресцентном многофункциональном спектрометре CaryEclipse (“AgilentTechnologies”, Австралия), источник возбуждения – импульсная ксеноновая лампа. Ширина дифракционной щели возбуждения 10 нм, флуоресценции 20 нм. Скорость регистрации 300 нм/мин. Измерения проводили в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Сигнал регистрировали под углом 90^0 к возбуждающему свету.

Оптическую плотность растворов и электронные спектры поглощения в видимой и УФ-области спектра измеряли на спектрофотометре UV-1800 фирмы «Shimadzu», Япония. Оптическую плотность измеряли относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме определяемого.

Методика получения наночастиц (НЧ) серебра. Наноразмерные частицы серебра получены по известной методике химическим восстановлением нитрата серебра в результате смешивания 1 мл раствора AgNO_3 (10 мМ), 1 мл цитрат-иона (500 мМ) и 47 мл бидистиллированной воды в течение 10 минут при комнатной температуре и добавления к смеси 600 мкл NaBH_4 (10 мМ). Реакция восстановления продолжалась 30 минут, раствор охлаждали в холодильнике в течение 8-9 часов для завершения роста наночастиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектре поглощения НЧ серебра, стабилизированных цитратом натрия наблюдается интенсивная полоса поверхностного плазмонного резонанса (ППР) с максимумом в области 400 – 410 нм. Из литературы известно, что усиление флуоресценции молекул, адсорбированных на поверхности НЧ серебра, наблюдается при совпадении длины волны возбуждающего света флуорофора и длины волны, соответствующей ППР, причем коэффициент увеличения флуоресценции зависит от размера наночастиц и максимален при совпадении длин волн.

Ионы Eu^{3+} образуют с доксициклином комплексы с переносом энергии возбуждения и характеризуются флуоресценцией ($\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 615$ нм, переход $5D_0 \rightarrow 7F_2$). В мицеллярных средах ПАВ интенсивность эмиссии хелата возрастает в связи с увеличением устойчивости хелата, сближением компонентов реакции в мицелле. Кроме этого,

солюбилизация комплекса в мицеллу способствует дегидратации флуорофора, мицелла экранирует флуоресцирующий центр от тушителей.

Введение в мицеллярный раствор добавок золя наночастиц серебра сопровождается изменением интенсивности флуоресценции хелата Eu^{3+} с доксициклином (рис. 1). В присутствии мицелл анионного и катионного ПАВ происходит тушение эмиссии хелата, что связано, по-видимому, с избирательной солюбилизацией компонентов аналитической реакции. Добавки мицелл неионогенного ПАВ твин-80 в раствор комплекса Eu^{3+} с доксициклином в присутствии НЧ серебра вызывают увеличение интенсивности флуоресценции аналитической системы в 1.25 раз (рис.1). Возрастание интенсивности эмиссии связано образованием супрамолекулярных структур, включающих мицеллы ПАВ, НЧ серебра и хелат РЗЭ. Образующиеся структуры обладают уникальными свойствами организованных сред металлических наночастиц, которые способствуют повышению эффективности переноса энергии возбуждения, увеличивая интенсивность флуоресценции аналитической системы.

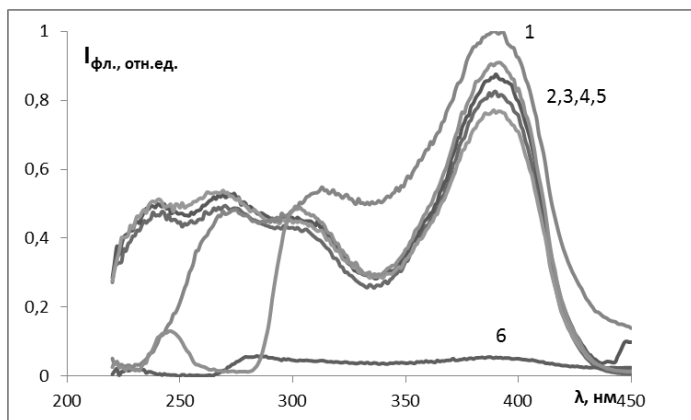


Рис. 1 Спектр возбуждения комплекса Eu^{3+} - ДЦ в присутствии наночастиц серебра и мицелл ПАВ. $C_{\text{НЧ}} = 5.0 \times 10^{-7}$ М, $C_{\text{Eu}^{3+}} = 1.2 \times 10^{-5}$ М, $C_{\text{ДЦ}} = 1.0 \times 10^{-6}$ М, $C_{\text{ПАВ}} = 1.0 \times 10^{-2}$ М, 1- Твин-80, 2- Тритон X-100, 3- Бридж-35, 4- без ПАВ, 5- ДДС, 6- ЦПХ, $\lambda_{\text{возб.}} = 615$ нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 18-03-01029 А).

ВЛИЯНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР МИЦЕЛЛ ПАВ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕВОФЛОКСАЦИНА

**Данилина Т.Г., Симбирева Н.А., Мальцева С.О.,
Чекунова Н.А., Смирнова Т.Д.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: danilina.tatyana.a@gmail.com

Фторхинолоны относятся к группе высокоэффективных антимикробных препаратов с широким показанием к применению, подавляют активность ферментов, необходимых для репликации бактериальной ДНК. Принципиально новые соединения получены в результате введения атома фтора в 6-е положение молекулы хинолина. Присутствие фтора и различных групп в разных позициях определяет особенности антибактериальной активности и фармакокинетических свойств препаратов. Свойства фторхинолонов позволяют занять ведущие позиции среди современных антибактериальных средств. Основой этого являются уникальный механизм действия, высокая степень бактерицидной активности, хорошее проникновение в ткани и клетки макроорганизмов, наличие постантибиотического эффекта, позволяющего редкое дозирование (один или два раза в сутки), хорошая переносимость и небольшая частота побочных эффектов.

В тоже время, широкое распространение фторхинолонов в объектах окружающей среды способствует актуализации разработки новых и совершенствованию уже известных химических методик определения этой группы антибиотиков. Люминесцентный анализ универсальный для биологически активных веществ, простой и доступный, является лучшим для решения подобных задач. Определение фторхинолонов люминесцентным методом не требует продолжительной пробоподготовки, что значительно сокращает время анализа.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния наночастиц серебра на флуоресцентные свойства представителя группы фторхинолонов, – левофлоксацина, и его комплекса с ионами иттрия в водных и мицеллярных средах ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Левофлоксацин, «Sigma», основного вещества не менее

98%. Цетилпиридиний хлорид, «Sigma», основного вещества не менее 96%. Тритон X-100, «Sigma», основного вещества не менее 99%. Бридж – 35, «Acros», основного вещества не менее 99%. Твин-80, «Sigma», основного вещества не менее 99%, натрия додецилсульфат, «AppliChem», основного вещества не менее 99%.

Аппаратура. Спектры флуоресценции регистрировали на флуоресцентном многофункциональном спектрометре Cary Eclipse (“Agilent Technologies”, Австралия), источник возбуждения – импульсная ксеноновая лампа. Ширина дифракционной щели возбуждения 5 нм, флуоресценции 10 нм. Скорость регистрации 300 нм/мин. Измерения проводили в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Сигнал регистрировали под углом 90^0 к возбуждающему свету.

Оптическую плотность растворов и электронные спектры поглощения в видимой и УФ- области спектра измеряли на спектрофотометре UV-1800 фирмы «Shimadzu», Япония. Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см.

Значение pH контролировали на pH-метре (pH-673 M) со стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.

Методика получения наночастиц (НЧ) серебра. Наноразмерные частицы серебра получены по известной методике химическим восстановлением нитрата серебра в результате смешивания 1 мл раствора AgNO_3 (10 мМ), 1 мл цитрат-иона (500 мМ) и 47 мл бидистиллированной воды в течение 10 минут при комнатной температуре и добавления к смеси 600 мкл NaBH_4 (10 мМ). Реакция восстановления продолжалась 30 минут, раствор охлаждали в холодильнике в течение 8-9 часов для завершения роста наночастиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Левовфлоксацин характеризуется флуоресценцией ($\lambda_{\text{фл}} = 490$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 290$ нм), интенсивность которой зависит от кислотности среды и максимальна в кислой среде при pH 3. В нейтральной и слабощелочной среде левовфлоксацин взаимодействует с ионами Y^{3+} , образуя комплекс, полоса флуоресценции которого смещается в коротковолновую область на 20 нм, интенсивность эмиссии при этом возрастает в 1.7 раз. Увеличение сигнала флуоресценции самого лиганда в результате комплексообразования связано с отсутствием в ионе металла электронов на 4f-оболочке и образовании комплекса без переноса энергии. За счет хелатообразования формируется протяженная плоская структура π - π^* сопряжения, молекула лиганда стабилизируется в пространстве, уменьшается доля диссипации энергии возбуждения.

Введение в раствор комплекса НЧ серебра может сопровождаться

увеличением эмиссии левофлоксацина в результате переноса энергии возбуждения, т.к. спектропоглощения НЧ характеризуется интенсивной полосой поверхностного плазмонного резонанса (ППР) с максимумом при 400-410 нм и перекрывается со спектром флуоресценции антибиотика. Однако, введение в коллоидный раствор НЧ серебра добавки раствора левофлоксацина не сопровождалось изменениями в спектре флуоресценции компонентов ввиду значительного расстояния между донором и акцептором. Увеличение интенсивности флуоресценции левофлоксацина в 2.5 раза установлено только после модификации поверхности НЧ серебра ионами Y^{3+} (рис.1).

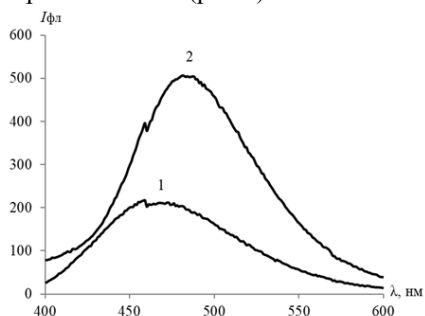


Рисунок 1 – Спектры флуоресценции левофлоксацина в присутствии НЧ серебра (1), ЛФ- Y^{3+} в присутствии НЧ (2). $C_{\text{ЛФ}} = 1.0 \times 10^{-6}$ М, $C_{\text{НЧ}} = 3.3 \times 10^{-7}$ М, $C_{Y^{3+}} = 1.0 \times 10^{-4}$ М, рН 6.0, $\lambda_{\text{возб}} = 290$ нм.

Нами показано, что интенсивность люминесценции в системе, содержащей комплекс Y^{3+} с левофлоксацином вблизи поверхности НЧ серебра зависит от концентрации иона редкоземельного элемента, наночастиц серебра, а также кислотности среды.

Изучено влияние природы мицелл ПАВ на интенсивность флуоресценции комплекса левофлоксацина с ионами Y^{3+} и установлено, что мицеллы анионных, катионных и неионогенных ПАВ увеличивают сигнал флуоресценции.

Нами выявлено, что при одновременном присутствии в растворе наночастиц серебра и мицелл анионного ПАВ, –додецилсульфата натрия, образуются супрамолекулярные структуры, формирование которых способствует максимальному увеличению интенсивности эмиссии левофлоксацина в 4 раза. Установлен диапазон концентраций антибиотика, в котором соблюдается линейная зависимость от интенсивности сигнала флуоресценции аналитической системы, который составляет $5.0 \times 10^{-10} - 1.0 \times 10^{-8}$ М.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 18-03-01029 А).

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ АНАЛИЗЕ ТАБЛЕТОК МЕТОПРОЛОЛА С ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ДЕЙСТВИЕМ

Изгалиева Г.Е.¹, Потапова Л.В.², Васильева М.В.²

¹ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский
университет имени академика С.П. Королева»,
г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34

²ООО «ПРАНАФАРМ», г. Самара, ул. Ново-Садовая, д. 106
E-mail: wilinwen@mail.ru

Заболевания сердечно-сосудистой системы в последнее время занимают ведущее место среди всех причин утраты трудоспособности и смерти больных. На сегодняшний день одним из хорошо изученных и имеющих доказательную базу препаратов из группы β -блокаторов, используемых при таких заболеваниях, является метопролол. В последние годы все чаще применяют лекарственные препараты с пролонгированным действием, которые обеспечивают более длительный период терапевтического действия, чем обычные препараты. Однако, при производственном контроле подобных лекарственных препаратов, определении их чистоты и качества, актуальным становится вопрос пробоподготовки, и, в частности, обеспечения полноты перехода действующего вещества в анализируемый раствор.

В связи с этим целью настоящей работы явилась оптимизация методики пробоподготовки для определения количественного содержания метопролола сукцината в таблетках с пролонгированным действием.

Объектами исследования явились опытные образцы таблеток пролонгированного действия «МЕТОПРОЛОЛ-РЕТАРД» 50 мг и 100 мг (ООО «ПРАНАФАРМ», г. Самара, Россия).

Для проведения экстракции использовали УЗ-баню и лабораторный шейкер. Для определения содержания метопролола, перешедшего в раствор использовали методы УФ-спектрофотометрии и ВЭЖХ. Содержание метопролола в пробах определяли методом внешнего стандарта.

На испытуемых таблетках была опробована методика пробоподготовки, описанная в монографии фармакопеи США для таблеток метопролола с пролонгированным действием. В ходе подготовки проб к анализу использование различных фильтров не позволило избавиться от опалесценции экстракта. Добиться полной седиментации

при центрифугировании также не удалось. Вероятно, это связано с тем, что состав вспомогательных веществ, в частности входящий в состав пролонгатор, и технология производства таблеток с пролонгированным действием у разных производителей различаются, что в свою очередь оказывает сильное влияние на экстракцию в частности.

Метопролол сукцинат легко растворим в воде и водных растворах соляной кислоты. А используемый в качестве пролонгатора полимер – медленно растворим в воде, но практически не растворим в кислых водных средах. Было проведено исследование экстракции метопролола сукцината из таблеток с использованием воды и 0,1 М раствора соляной кислоты в качестве экстрагента. Установлено, что использование в процессе пробоподготовки соляной кислоты предпочтительнее, так как процесс экстракции проходит более полно, при этом показано, что объем экстрагента должен составлять не менее 200 мл.

Было изучено влияние времени экстракции на полноту извлечения метопролола из таблеток с пролонгированным действием. Как видно из графика (рис. 1), количество перешедшего в раствор метопролола практически линейно растет при увеличении времени экстракции от 120 до 240 минут.

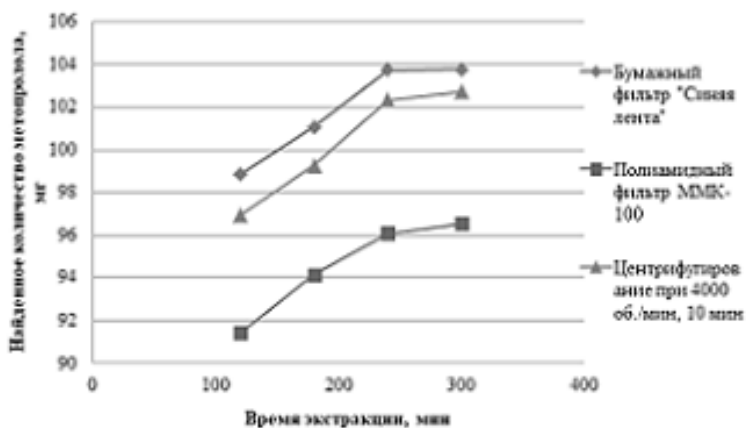


Рис. 1. Графики зависимости количества метопролола, перешедшего в раствор от времени экстракции 0,1 М хлористоводородной кислотой при использовании различных фильтров и центрифугирования для дальнейшей пробоподготовки.

Однако, при экстракции в течение 300 минут количество перешедшего в раствор метопролола практически не изменяется, а скорость экстракции

существенно снижается. Таким образом, можно предположить, что оптимальным временем для экстракции является 240 минут при перемешивании на шейкере. При этом экспериментально определили, что объем экстрагента должен составлять не менее 200 мл.

Также установлено, что при одинаковых остальных условиях найденное в пробе содержание метопролола при использовании полиамидного фильтра ММК-100 значительно ниже, а при использовании бумажного фильтра «Синяя лента» намного выше, чем при центрифугировании пробы (рис. 1).

Наиболее близкие к истинным результаты удалось получить при переходе от фильтрования к центрифугированию проб при 4000 об./мин в течение 10 минут.

Таким образом, в результате проделанной работы была разработана и оптимизирована методика подготовки испытуемых растворов для определения количественного содержания метопролола сукцината в таблетках с пролонгированным действием. Разработанная методика пробоподготовки включена в соответствующие спецификации для внутрипроизводственного контроля качества и проект нормативной документации лекарственного препарата «МЕТОПРОЛОЛ ПРОЛОНГ», ООО «ПРАНАФАРМ», г. Самара.

ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ СТАТИНОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Краюшкина Е.В., Сумина Е.Г., Юрасов Н.А., *Новожилова О.Н.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, E-mail: SuminaEG@yandex.ru
*ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В. И. Разумовского Минздрава
России, 410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, 112,
E-mail: Novozhilova-O-N@yandex.ru

В настоящее время сердечно-сосудистые заболевания занимают лидирующие позиции среди причин смертности и инвалидности взрослого населения, причем наибольшее количество жизней уносит ишемическая болезнь сердца (ИБС). В связи с этим проблема поиска эффективного лекарственного средства для терапии атеросклероза, являющегося причиной ИБС, актуальна. В настоящее время основной группой таких препаратов являются статины [1, 2].

Целью данной работы является установление особенностей хроматографического разделения и определения смесей статинов в водно-органических элюентах, поскольку такие смеси часто входят в состав комбинированных лекарственных препаратов для лечения ИБС.

В качестве объектов исследования выбраны следующие представители статинов: аторвастатин, розувастатин и симвастатин. Стандартные растворы исследуемых статинов с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точной навески препарата в 95%-м этаноле. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора в дистиллированной воде. Растворы хранили в холодильной камере.

Хроматографирование проводили методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на жидкостном хроматографе Стайер «Аквилон» со спектрофотометрическим детектором, на хроматографической колонке с неполярным сорбентом C₁₈ (00F-4252-EQ, Luna 5u C₁₈, диаметр 4,6 мм, длина 150 мм; Phenomenex, США). Объем вводимой пробы 50 мкл, скорость потока 1 мл/мин. В качестве водно-органических ПФ использовали смеси вода – ацетонитрил в соотношениях 40:60, 30:70, 20:80, выбранных на основании анализа литературных и собственных исследований [2-4].

Установлено, что оптимальной ПФ является система H₂O – CH₃CN = 20:80, позволяющая хроматографировать вещества с разными значениями

времени удерживания (t_R) (рис. 1). Так, время удерживания аторвастатина составляет 2,8 мин, розувастатина – 2,2 мин и симвастатина – 4,4 мин.

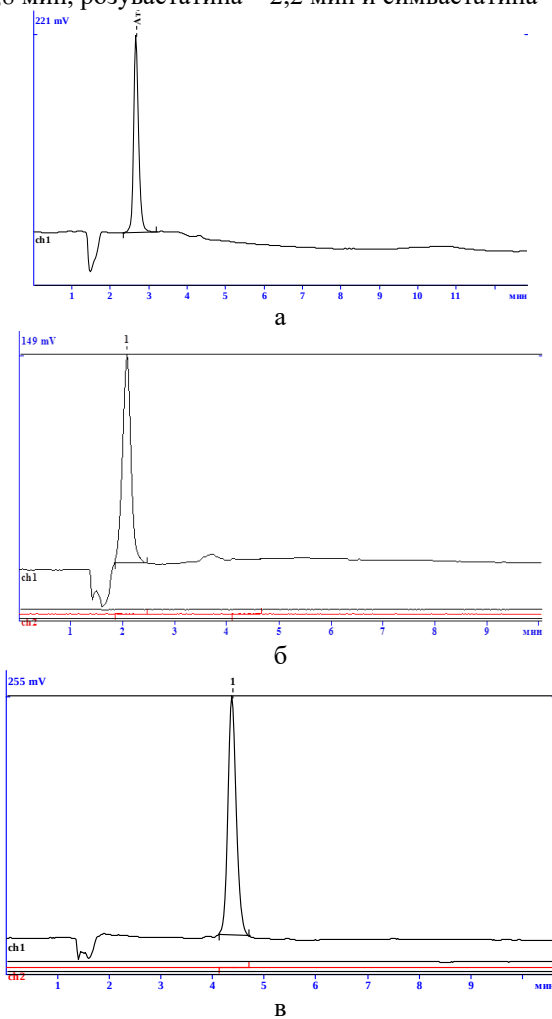


Рис. 1. Типичные хроматограммы аторвастатина (а), розувастатина (б) симвастатина (в). ПФ: ацетонитрил-вода (80:20). НФ: C_{18} . $C = 1 \cdot 10^{-6}$ мг/мл.

Анализ двухкомпонентных смесей статинов в водно-ацетонитрильных подвижных фазах показал, что Δt_R для смеси розувастатина и симвастатина в ПФ, содержащих ацетонитрил, составляет 2,3 мин, atorvastatina и симвастатина – 1, 7 мин, atorvastatin и розувастатин – 10 мин (рис. 2).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-03-01029.

Литература

1. Ускова Е.Н., Руденко А.И., Романова Э.В., Лабзина Л.Я. Использование хроматографических методов анализа в количественном определении статинов // Научное обозрение. – 2017. – №3. <https://srjournal.ru/wp-content/uploads/2017/07/ID64.pdf>
2. Попова Н.М. Методика количественного определения β -гидроксисимвастатина в плазме крови // Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова. 2011. № 4. С. 141-146.
3. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Сорокина О.Н., Угланова В.З. Жидкостная хроматография некоторых стероидных гормонов в водно-органических, мицеллярных и циклодекстриновых подвижных фазах // Журн. аналит. химии. 2014. Т.69. №10. С.1105-1113.
4. Сумина Е.Г., Штыков С. Н., Сорокина О.Н., Прозапас О.Н., Угланова В.З. Жидкостная хроматография некоторых флавоноидов на обращенной фазе в водно-органических и модифицированных мицеллярных подвижных фазах // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 12. С. 1295–1302.

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ СТАТИНОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Краюшкина Е.В., Сумина Е.Г., Юрасов Н.А., *Новожилова О.Н.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, E-mail: SuminaEG@yandex.ru
*ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В. И. Разумовского Минздрава
России, 410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, 112,
E-mail: Novozhilova-O-N@yandex.ru

Статины обладают ярковыраженными гиполипидемическими свойствами и используются в лекарственной терапии для снижения уровня холестерина в крови. Кроме плазмы крови определение статинов проводят в моче и слюне пациентов, решая три типа аналитических задач:

- определение примесей в лекарственных препаратах статинов;
- разделение смесей и идентификация статинов, входящих в состав комбинированных лекарственных средств;
- количественное определение статинов в биологических жидкостях.

Согласно данным литературы основными методами анализа статинсодержащих объектов являются высокоэффективные варианты жидкостной колоночной [1, 2] и плоскостной [3] хроматографии с преимущественным применением первой группы методов. В высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) традиционно используются обращенно-фазные неподвижные фазы (НФ). Основным органическим компонентом подвижной фазы (ПФ) в большинстве работ является ацетонитрил в фосфатном буфере с pH 4-4,5 [2]. Мицеллярные подвижные фазы, имеющие ряд преимуществ перед водно-органическими ПФ [4, 5], при определении статинов практически не используются.

Целью данной работы является установление особенностей разделения смесей статинов в мицеллярных подвижных фазах в сравнении с водно-органическими элюентами.

В качестве объектов исследования выбраны следующие представители статинов: аторвастатин, розувастатин и симвастатин. Стандартные растворы исследуемых статинов с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точной навески препарата в 95%-м этаноле. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора в дистиллированной воде. Растворы хранили в холодильной камере.

Хроматографирование проводили методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на жидкостном хроматографе Стайер «Аквилон» со спектрофотометрическим детектором, на хроматографической колонке с неполярным сорбентом C_{18} (00F-4252-EQ, Luna 5u C_{18} , диаметр 4,6 мм, длина 150 мм; Phenomenex, США). Объем вводимой пробы 50 мкл, скорость потока 1 мл/мин. В качестве ПФ применяли водные мицеллярные растворы, содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ): додецилсульфат натрия (ДДС, аПАВ), Тритон X-100 (ТХ-100, нПАВ) и цетилпиридиний хлорид (ЦПХ, кПАВ).

Предварительные исследования поведения статинов в мицеллярных ПФ методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) показали, что оптимальной подвижной фазой является ПФ, содержащая ДДС. Концентрация ПАВ варьировалась в интервале $1 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-2}$ М. Предварительные исследования показали, что исследуемые статины в МПФ ведут себя по-разному. Зависимости времени удерживания сорбатов от концентрации ДДС приведены на рис. 1.

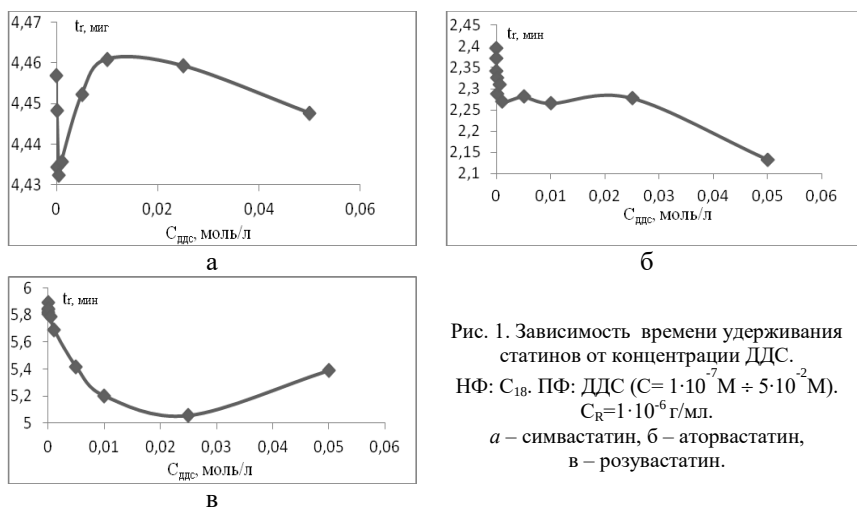


Рис. 1. Зависимость времени удерживания статинов от концентрации ДДС.
НФ: C_{18} . ПФ: ДДС ($C = 1 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-2}$ М).
 $C_R = 1 \cdot 10^{-6}$ г/мл.
а – симвастатин, б – аторвастатин,
в – розувастатин.

Из приведенных данных видно, что оптимальной концентрацией ДДС для симвастатина является $1 \cdot 10^{-2}$ М, оторвастатина – $2,5 \cdot 10^{-2}$ М. Установлено, что значения параметров удерживания для исследуемых статинов равные для симвастатина – 4,4 мин, аторвастатина – 2,3 мин,

розувастатина – 5,9 мин, свидетельствуют об увеличении удерживания по сравнению с водно-ацетонитрильной ПФ только для розувастатина. Разное значение времен удерживания сорбатов в растворах ДДС говорит о возможности их разделения в многокомпонентных смесях.

Для исследования выбраны двухкомпонентные смеси статинов, хроматографируемые в водно-ацетонитрильных и мицеллярных подвижных фазах ДДС. Показано, что для смеси розувастатина и симвастатина ПФ, содержащая ацетонитрил ($\Delta t_R = 2,3$ мин) более эффективна, чем ДДС ($\Delta t_R = 1,6$ мин); а для оторвастатина и симвастатина, наоборот, более эффективна мицеллярная подвижная фаза ДДС ($\Delta t_R = 2,1$ мин), чем ацетонитрильная ($\Delta t_R = 1,7$ мин).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-03-01029.

Литература

1. Ускова Е.Н., Руденко А.И., Романова Э.В., Лабзина Л.Я. Использование хроматографических методов анализа в количественном определении статинов // Научное обозрение. – 2017. – №3. <https://srjournal.ru/wp-content/uploads/2017/07/ID64.pdf>
2. Попова Н.М. Методика количественного определения β -гидроксисимвастатина в плазме крови // Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова. 2011. № 4. С. 141-146.
3. Abdul Aziz Ramadan, Hussen Al-Akraa, Mohammad MaktabI TLC simultaneous determination of amlodipine, atorvastatin, rosuvastatin and valsartan in pure form and in tablets using phenyl-modified aleppo bentonite // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 2014. Vol 6. № 3. P. 180-188.
4. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Сорокина О.Н., Угланова В.З. Жидкостная хроматография некоторых стероидных гормонов в водно-органических, мицеллярных и циклодекстриновых подвижных фазах // Журн. аналит. химии. 2014. Т.69. №10. С.1105-1113.
5. Сумина Е.Г., Штыков С. Н., Сорокина О.Н., Прохазка О.Н., Угланова В.З. Жидкостная хроматография некоторых флавоноидов на обращенной фазе в водно-органических и модифицированных мицеллярных подвижных фазах // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 12. С. 1295–1302.

ПЛАНАРНЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМОКСИЦИЛЛИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

Мурсалов Р.К., Воеводина А. И., Алексеева А.Д., Кулапина Е.Г.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: ruslan.mursalov2011@yandex.ru

Бета-лактамы антибиотики (β -лак) занимают ведущее положение в лечении большинства инфекционных болезней [1,2]. По количеству применяемых в клиниках препаратов – это наиболее многочисленная группа среди всех антибактериальных средств.

Амоксициллин (Амох) – представитель антибиотиков пенициллинового ряда, используемый при лечении бактериальных инфекций.

В настоящей работе разработаны миниатюрные планарные потенциометрические сенсоры, чувствительные к амоксициллину, представляющие собой подложку с графитовыми чернилами, содержащими электроактивное вещество (ЭАВ) и токоотвод, которые обладают существенными достоинствами: простота изготовления, низкая стоимость, миниатюризация, применимость в режиме online, в т.ч. для анализа микрообъемов проб различных объектов [3,4].

Установлены оптимальные соотношения компонентов углеродсодержащих чернил: 30-32% порошка углерода, 16-18% поливинилхлорида (ПВХ), 48-50% пластификатора - дибутилфталата, 2-5% ЭАВ. В качестве активных компонентов использованы ассоциаты диметилдистеариламмония (ДМДСА) с комплексными соединениями серебра (I) – амоксициллин $[\text{Ag}(\text{Амох})_2]$.

Определены основные электроаналитические и операционные характеристики планарных сенсоров в водных растворах амоксициллина и лекарственных препаратов на его основе (табл.1).

Определение времени отклика для сенсоров проводили при скачкообразном изменении концентрации растворов амоксициллина от меньшей концентрации к большей.

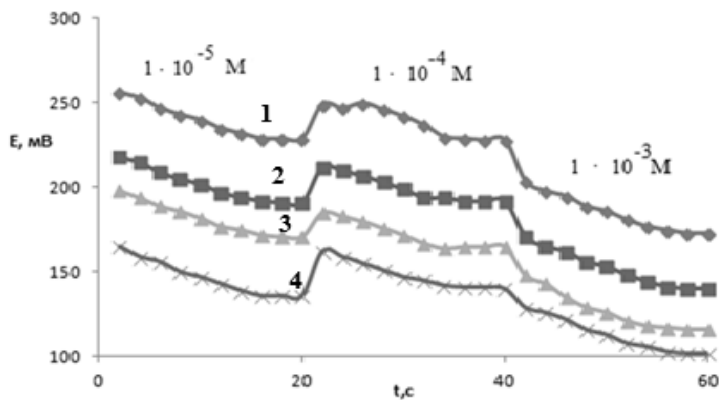


Рис.1. Зависимость ЭДС от времени при скачкообразном изменении концентрации растворов амоксициллина для немодифицированных планарных сенсоров в широком временном интервале: 1- 1 нед, 2- 2 нед, 3- 3 нед, 4- 9 нед.

Исследуемые сенсоры на основе $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{ДМДСА}$ характеризуются достаточно небольшим временем отклика для немодифицированных – 20-30 с.

Для оценки срока службы сенсоров фиксировали электродные функции на протяжении длительного времени и по изменению угла наклона делали вывод о чувствительности данных электродов к антибиотику. По углу наклона порядка 50 мВ электродных функций несложно видеть, что сенсоры проявляют чувствительность к амоксицилину, следовательно, их можно использовать для определения антибиотиков в водных растворах. Уменьшение углового коэффициента можно также связать с вымыванием электроноактивного вещества из рабочей области сенсора.

Таблица 1 – Электроаналитические характеристики немодифицированных планарных потенциометрических сенсоров в растворах амоксициллина и лекарственных препаратов на его основе.

Исследуемые вещества	Линейный диапазон электродных функций, М	$C_{\min}$, М	τ , с	ΔE , мВ/сут	Срок службы, мес.
Амох (2019г. вып.)	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	20-25	2-4	1,5-2
Амох (2008г. вып.)		$1 \cdot 10^{-4}$	30-35	4-6	
Амоксиклав (2008г. вып.)		$1 \cdot 10^{-4}$	30-35	4-6	

Планарные сенсоры применены для определения амоксициллина в лекарственных препаратах: амоксициллина и амоксиклава (смеси амоксициллина и клавулановой кислоты) 2008 г. вып. соответственно. Определение проводили способом добавок.

Литература

1. Инструкция по применению препарата Амосин [https://www.vidal.ru /drug/amosin_2697](https://www.vidal.ru/drug/amosin_2697)
2. Дронов И.А. Применение амоксициллина / клавуланата в педиатрической практике: актуальные вопросы // РМЖ. 2015. №18. С. 1091-1095.
3. Honeychurch K.C., Hart J.P. Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants // Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22 . №7. P. 456-459.
4. Кулапина Е.Г., Тютликова М.С. Твердоконтактные и планарные сенсоры для определения цефотаксима в водных и биологических средах // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 14-18.

РАЗРАБОТКА И СРАВНЕНИЕ СХЕМ АПТАМЕРНОГО АНАЛИЗА ОХРАТОКСИНА А С ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ДЕТЕКЦИЕЙ

**Самохвалов А.В., Сафенкова И.В., *Еремин С.А., Жердев А.В.,
Дзантиев Б.Б.**

Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский
центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН

*Химический факультет, Московский государственный университет им.
М.В. Ломоносова

E-mail: 03alexeyamohvalov09gmail.com

Введение. Аптамеры, олигонуклеотидные рецепторные молекулы, интенсивно используются для определения широкого круга соединений. Не уступая антителам по аффинности и селективности, аптамеры имеют ряд преимуществ: простая и легко модифицируемая функциональными группами структура, получение химическим синтезом, высокая стабильность в различных средах и возможность многократной ренатурации [1]. Особый интерес представляют аналитические системы, в которых сочетается применение аптамеров, гомогенные взаимодействия и прямая оптическая детекция комплексообразования. Быстрые специфические реакции и отсутствие необходимости в разделении реагентов обуславливают экспрессность, нетрудоемкость и снижение стоимости анализа. Регистрация флуоресцентных сигналов обеспечивает дополнительные преимущества – снижение предела обнаружения и селективное детектирование различных аналитов в различных многокомпонентных средах.

Проведенное исследование направлено на оценку возможностей аптамерных флуоресцентных аналитических систем на примере решения задач выявления и контроля содержания охратоксина А (ОТА) – одного из наиболее распространенных микотоксинов, метаболитов плесневых грибов. Востребованность данных аналитических систем связана с необходимостью доступных средств для широкого мониторинга безопасности сельскохозяйственной продукции, кормов и продовольствия [2].

Методическая часть. В работе использован селективный по отношению к ОТАГ-квадруплексный аптамер 5'-GAT-CGG-GTG-TGG-GTG-GCG-TAA-AGG-GAG-CAT-CGG-ACA-3' [3]. Установленная нами ранее [4] равновесная константа диссоциации комплекса ОТА-

аптамерсоставляет 63 ± 18 нМ. Для реализации конкурентного анализа было синтезировано производное ОТА, меченное 4'-аминометилфлуоресцеином (ОТА-ФЛУ). Реакционная среда для характеристики взаимодействий аптамера с ОТА и ОТА-ФЛУ – 20 мМТрис, 100 мМNaCl, 5 мМКCL, 20 мМMgCl₂, pH 8,4. Флуоресценцию ОТА-ФЛУ регистрировали при $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 485/535$ нм, флуоресценцию ОТА – при $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 380/430$ нм и $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 265/425$ нм.

Аптамерный анализ с регистрацией поляризации флуоресценции.

Нами был разработан метод поляризационного флуоресцентного аптамерного анализа ОТА. В основе метода лежит изменение способности флуорофорадеполяризовать поглощаемый им плоскополяризованный свет в зависимости от размера содержащего флуорофор комплекса. Чем меньше этот комплекс, тем меньше поляризацияизлучаемого света. Поэтому процесс связывания рецепторной молекулой меченного флуорофороманалита, а также конкуренция за связывание с рецептором нативногоаналита эффективно регистрируются по величине поляризации флуоресценции (ПФ)[5]. Данная схема анализа обладает рассматривавшимися выше достоинствами – экспрессность, методическая простота, чувствительность, что показано в ряде работ с использованием антител в качестве рецепторов [6]. Однако аптамеры, состоящие из нескольких десятков нуклеотидов, имеют существенно меньшие размеры по сравнению с антителами и поэтому не могут эффективно влиять на степень деполяризации света, излучаемого флуорофором.

В связи с этим мы предложили концепцию «молекулярных якорей» – включениеаптамеров в комплексы с высокомолекулярными носителями, обеспечивающими большие изменения ПФ для связанного флуорофора по сравнению со свободным, чем для «незаякоренных» аптамеров. Увеличение диапазона варьирования ПФ позволяет повысить чувствительность анализа. Эффективность данного подхода была экспериментально подтверждена на примере процессов конкуренции между ОТА и ОТА-ФЛУ за связывание со свободным аптамером и его конъюгатами с белками (стрептавидин, комплекс стрептавидин–иммуноглобулин) и наночастицами (золотые наночастицы разного диаметра с иммобилизованным стрептавидином, латексные наночастицы).

Наиболее чувствительный анализ обеспечило применение в качестве «якоря» комплекса стрептавидин–иммуноглобулин; предел обнаружения ОТА равнялся 2,8 нМ (1,1 мкг/кг). Хотя наночастицы характеризуются значительно большими размерами и потенциальной способностью влиять на ПФ, их аналитическое

применение не потребовало учета ряда дополнительных факторов. Во-первых, влияние размера «якоря» зависит от времени жизни возбужденного состояния флуорофора. В случае флуоресценции рост размера носителя при переходе от мелких к крупным наночастицам перестает влиять на ПФ. Во-вторых, поглощение наночастицами возбуждающего света снижает интенсивность флуоресценции флуорофора, что негативно сказывается на точности измерений. Поэтому предпочтительно использование в качестве «якорей» наночастиц малого диаметра, обеспечивающих иммобилизацию необходимого для анализа количества рецептора при сравнительно небольшой оптической плотности суспензии. Проведенный скрининг комплексов аптамерасзолотыми наночастицами разных размеров показал оптимальность препарата со средним диаметром частиц 8,7 нм.

Предложенный подход «молекулярных якорей» позволил снизить предел обнаружения ОТА в 54 раза. Время проведения анализа составляет 15 минут. Показана его эффективность для контроля контаминации пробы вина.

Аптамерный анализ с регистрацией флуоресценции.

Дополнительные возможности простого экспрессного детектирования обеспечивает наличие у ОТА собственной флуоресценции. Как было показано при изучении матриц экстинкции–эмиссии, получаемых в широком диапазоне волн возбуждения и испускания, данная флуоресценция модулируется взаимодействием с аптамером. ОТА обладает выраженной собственной флуоресценцией при $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=380/430\text{ нм}$. Связывание с аптамером на 15–20% снижает флуоресценцию при 430 нм. Однако у ОТА в водной среде наблюдается также незначительная флуоресценция при $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=265/425\text{ нм}$. Образование комплекса с аптамером приводит к 5-кратному росту этого пика флуоресценции. Этот эффект позволяет детектировать комплексообразование напрямую, без использования дополнительного меченого препарата, тем самым позволяя выявлять наличие в пробах ОТА. Предварительные эксперименты показали, что данная схема анализа характеризуется пределом обнаружения ОТА, равным 1,2 нМ (0,5 мкг/кг), что представляет практический интерес. Продолжительность анализа – 5 минут.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-01397_а; методы с регистрацией поляризации флуоресценции) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-74-00112; методы с регистрацией интенсивности флуоресценции).

Литература

1. Bauer, M., et al. Anything You Can Do, I Can Do Better: Can Aptamers Replace Antibodies in Clinical Diagnostic Applications? *Molecules*, 2019, V. 24, N.23, p. 4377.
2. Eskola M., Kos G., Elliott C. T., Hajslova J., Mayar S., Krska R. Worldwide contamination of food-crops with mycotoxins: Validity of the widely cited 'FAO estimate' of 25%. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, v. 60, N 16, p. 2773-2789.
3. Cruz-Aguado J. A., Penner G. Determination of ochratoxinA with a DNA aptamer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, v. 56, N 22, p. 10456-10461.
4. Samokhvalov A.V., Safenkova I.V., Eremin S.A., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. Measurement of (aptamer – small target) KD using the competition between fluorescently labeled and unlabeled target and the detection of fluorescence anisotropy. *Analytical Chemistry*, 2018, v. 90, N 15, p. 9189-9198.
5. Lakowicz J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York: Springer US, 2006, 954p.
6. Zhang, H.Y., et al. Fluorescence polarization assays for chemical contaminants in food and environmental analyses. *Trac-Trend Anal Chem*, 2019. V.114, p. 293-313.

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ИММУНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ТЕСТ-СИСТЕМ

Таранова Н.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский
центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, 33
E-mail: taranovana@gmail.com

Основное требование, предъявляемое к современным аналитическим тестам, – возможность методически простого, высокопроизводительного и экспрессного применения. Иммунохроматография является эффективным решением для внелабораторной медицинской диагностики. Однако, несмотря на экспрессность иммунохроматографических тестов, их чувствительность, уступающая другим иммуноаналитическим методам, не позволяет проводить детекцию следовых количеств аналитов [1]. В работе рассматриваются новые методы снижения предела детекции соединений различной природы.

Предложено три метода повышения чувствительности тест-систем [2]. Первый основан на прединкубации пробы с нативными специфическими антителами и мечением антивидовых антител наночастицами золота. В анализе используются свободные специфические антитела, а детектируемая метка вводится с помощью антивидовых антител. Использование такого подхода исключает синтез конъюгатов специфических антител с золотыми наночастицами, значительно снижает их концентрацию, повышает чувствительность анализа и сохраняет высокую интенсивность окрашивания. Показана эффективность применения в этом анализе прединкубации пробы и специфических антител, позволяющей в 10 раз снизить визуальный предел детекции по сравнению со стандартной иммунохроматографической тест-системой.

Второй метод повышения чувствительности тест-систем основан на замене наночастиц золота на маркер большего диаметра - латексные частицы. Кроме того, с целью повышения чувствительности иммунохроматографического анализа были использованы квантовые точки (полупроводниковые наноструктуры CdSe/ZnS). КТ в качестве маркеров обеспечивают низкий предел детекции – от 0,008 до 0,2 нг/мл в зависимости от аналита.

Третий способ повышения чувствительности иммунохроматографии основан на увеличении количества связанного маркера за счет самособирающихся агрегатов. В анализе используются бифункциональные наночастицы золота, имеющие на поверхности одновременно специфические антитела и молекулы биотина. Добавление к ним двух дополнительных конъюгатов наночастиц с группами биотина и стрептавидина приводит к образованию агрегатов, тем самым усиливая интенсивность окрашивания в аналитической зоне тест-полоски. При детекции прокальцитонина данный подход обеспечивает 10-кратное снижение чувствительности. Разработана конструкция тест-системы с усилением, все компоненты которой иммобилизованы и высушены на тест-полоске, а для проведения анализа достаточно контакта с пробой.

Как следует из представленных результатов, предлагаемые тесты совмещают высокую чувствительность с экспрессностью и методической простотой традиционной диагностики.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда
(Соглашение № 20-73-00325).*

Литература

1. Bishop, J. D., Hsieh, H. V., Gasperino, D. J., & Weigl, B. H. (2019). Sensitivity enhancement in lateral flow assays: A systems perspective. *Lab on a Chip*, 19(15), 2486-2499.
2. Nguyen, V. T., Song, S., Park, S., & Joo, C. (2020). Recent advances in high-sensitivity detection methods for paper-based lateral-flow assay. *Biosensors and Bioelectronics*, 152, 112015.

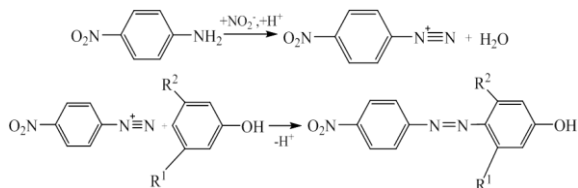
ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НАФТОЛОВ

Цыгулёва Э.И., Юрасов Н.А., Доронин С.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: doroninsu@mail.ru

Фенолы известны как биологически активные вещества, которые входят в состав большого числа растений, твердых и жидких продуктов; применяются в промышленности, сельском хозяйстве и, как правило, являются токсикантами и загрязнителями объектов окружающей среды. Определение как суммарного их содержания на уровне долей ПДК, так и раздельное определение, например, изомерных фенолов или фенолов с близкими свойствами, является актуальной аналитической задачей. Для решения указанных задач применяют хроматографические, люминесцентные, электрохимические, спектрофотометрические методы и капиллярный электрофорез [1].

Для суммарного и раздельного определения α - и β - нафтолов предложен мицеллярно-экстракционный вариант их предварительного концентрирования, основанный на методологии экстракции в "точке помутнения" (СР-экстракция). Она применима для концентрирования аналитов различной природы с высокими значениями коэффициентов извлечения. СР-экстракции нафтолов предшествовала реакция с диазотированным 4-нитроанилином (4-НА):



На второй стадии (для получения мицеллярно-насыщенных фаз ПАВ) проводили реакцию азосочетания. Для этого к соли диазония (4-НА + $NaNO_2$ + HCl) через 5 минут добавляли спиртовой раствор исследуемого нафтола, Тритон X-100 и высаливатель ($NaOH$). Спустя 5-10 минут наблюдали формирование интенсивно окрашенных соответствующими азосоединениями мицеллярных фаз Тритона-X-100. Изучено влияние концентраций Тритона X-100, $NaOH$, этанола и 4-НА в

исследуемой системе. Установлены оптимальные концентрации указанных реактантов: 4-НА ($3 \cdot 10^{-4}$ М) – NO_2^- ($3 \cdot 10^{-4}$ М) – Тритон X-100 (5 масс. %) – NaOH (2,8 М) – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10 объем. %). Интенсивность окраски мицеллярных фаз регистрировали цифровым фотоаппаратом высокого разрешения. Для суммарного и раздельного определения нафтолов применяли цветометрические (R, G, B- каналы) и геометрические (площадь и периметр) параметры профилей лепестковых диаграмм (ЛД). Для этого необходимую часть цветного изображения усредняли до одного пикселя (AdobePhotoShop CS5). Затем определяли яркость цветовых параметров R, G, B, M, J, K. Для оценки хромогенного эффекта реакции диазотирования 4-НА и последующего азосочетания с α - и β - нафтолом полученные цветометрические данные представляли в виде ЛД с 5 осями (рис.1).

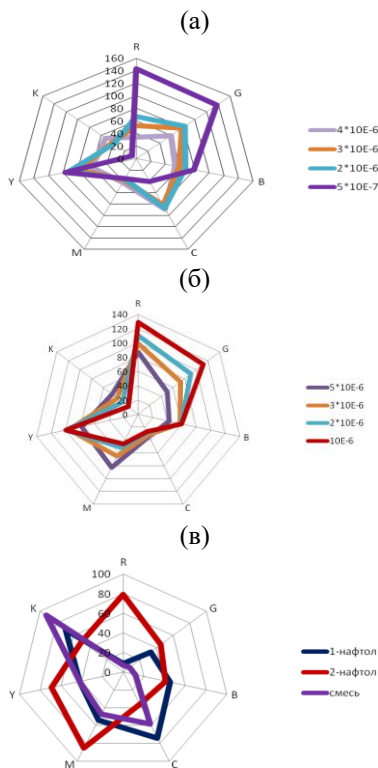
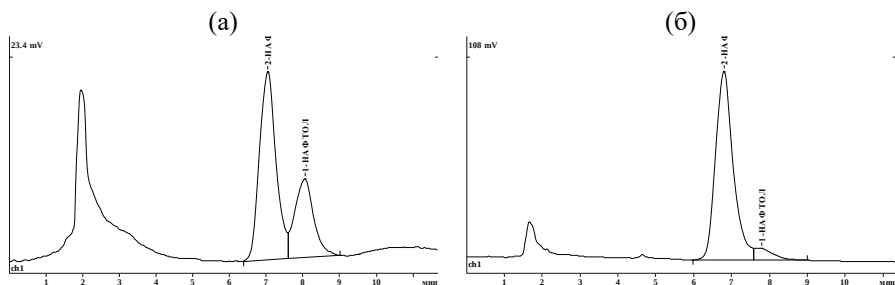


Рис. 1. Профили лепестковых диаграмм для определения нафтолов:
а - α -нафтол; б - β -нафтол; в - смесь α - и β - нафтолов.

Как видно из рис. 1, каждый фенол имеет свой индивидуальный профиль ЛД. Для количественной оценки содержания фенолов применяли как цветометрические (R, G, B), так и геометрические (площадь, S и периметр, P) параметры ЛД. Уравнения регрессии и величины достоверности аппроксимации имеют следующий вид: периметр - $y = 278x - 1013$, $R^2 = 0,97$; площадь - $y = 20182x - 87649$, $R^2 = 0,99$ (для α -нафтола); периметр - $y = 135x - 193$, $R^2 = 0,96$; площадь - $y = 9445,3x - 26709$, $R^2 = 0,99$ (для β -нафтола).

В качестве контрольного и альтернативного способа для суммарного и раздельного определения α - и β -нафтолов использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Применяли ВЭЖХ-систему "Стайер" ("Аквион", Россия) со спектрофотометрическим детектированием (модель детектора "UVV-104", длина волны 265 нм). Марка хроматографической колонки: "Phenomenex" Luna 5u C18(2), длина 150 мм, диаметр 4,6 мм, размер частиц сорбента 5 мкм. Температура хроматографирования составила - 25°C. В качестве подвижной фазы (ПФ) применяли смесь ацетонитрил (марка HPLC-grade, 99,99% чистоты) - деионизированная вода [2]. Среднее время выхода из хроматографической колонки для α - и β -нафтолов (объем вводимой в инжектор пробы 20 мкл) составило 7,9 и 6,9 мин соответственно. Диапазон определяемых концентраций для исследуемых аналитов составил $3,9 \cdot 10^{-5}$ - $3,9 \cdot 10^{-4}$ М. Установлено, что наилучшие характеристики как для суммарного, так и раздельного определения α - и β -нафтолов достигаются при объемном соотношении указанных растворителей 1 : 1 при скорости потока ПФ - 0,8 мл/мин. При этих параметрах достигается практически полное разделение хроматографических пиков данных изомеров. Примеры полученных хроматограмм представлены на рис. 2.



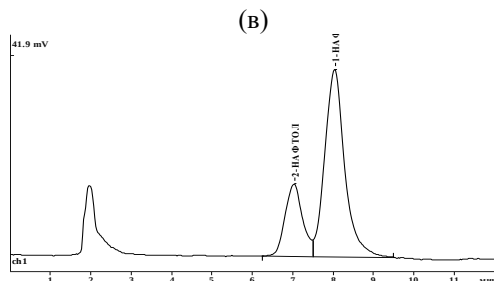


Рис. 2. Хроматограммы стандартного спиртового раствора, содержащего 1- и 2-нафтолы в мольном соотношении: а) 1 : 1; б) 1 : 9; в) 9 : 1. До времени 3 мин. на хроматограммах фиксируется пик растворителя— этанол.

Показано, что СР-концентрирование дериватизатов α - и β -нафтолов простыми и комбинированными системами на основе неионных ПАВ, позволяет раздельное их определение в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ М. Предложенный способ является экспрессным, экономически и экологически выгодным, по сравнению с методом ВЭЖХ, т.к. не требует применения летучих и токсичных растворителей.

Литература

1. Жестовская Е.С., Доронин С.Ю. Мицеллярная экстракция в «точке помутнения» - как способ концентрирования фенолов // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45. № 2. С. 66.
2. Карасева О.А., Иванова Н.В. Определение фенолов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // X Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Россия молодая». – 2018. 53206- 1-4.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА ПИРОКАТЕХИНОВОГО ФИОЛЕТОВОГО

Юрова Е.В., Русанова Т.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г.Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: yurova_97@mail.ru

В настоящее время одной из важнейших экологических проблем является загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ). Их содержание в объектах окружающей среды регламентировано нормативными документами России и других стран. Поэтому определение ионов ТМ в природных и сточных водах является одной из актуальных задач аналитической химии. Наиболее доступными для определения микроколичеств ионов ТМ являются спектрофотометрические методы. Приборы для этих методов довольно просты в обращении, оснащены необходимым программным обеспечением. Для повышения селективности и точности анализа используют сочетание спектрофотометрического анализа с современными математическими методами обработки полученных данных, в том числе хемометрическими алгоритмами. Кроме того, актуальна разработка быстрых и простых методов, дающих возможность проведения внелабораторного анализа на месте отбора пробы. Поэтому целью данной работы стало спектрофотометрическое изучение комплексообразования фотометрического реагента с ионами ТМ, оптимизация условий получения максимального аналитического отклика и создание тест-систем для определения ТМ. В качестве фотометрического реагента был выбран пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ), так как он образует интенсивно окрашенные комплексы с широким кругом ионов ТМ [1-3].

Предварительно изучено комплексообразование ионов никеля, алюминия, меди, свинца, цинка, кобальта, магния, кадмия и хрома с ПКФ в диапазоне pH 4,0 – 9,0. Для усиления аналитического сигнала использовали мицеллярную среду хлорида цетилпиридиния (ЦП, 10^{-2} М). Изменение окраски растворов при разных pH на примере образования комплексов с ионами свинца представлено на рис. 1. Полученные результаты суммированы в табл. 1.

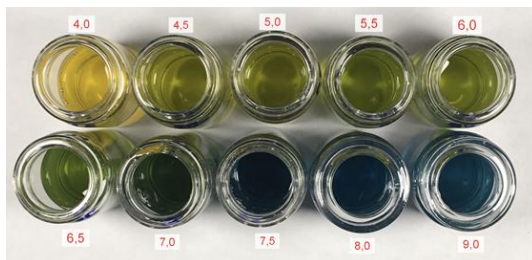


Рис. 1. Фотоизображение растворов ПКФ (10^{-3} моль/л) в присутствии ионов Pb(II) (10^{-4} моль/л) и ЦП при различных значениях pH.

Таблица 1 – Условия образования комплексов металлов с ПКФ в присутствии ЦП

Металл	λ_{max} , нм	pH _{max}	pH _{опт}	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
Cu(II)	650	6,5	6,0-7,5	2,4
Mg(II)	612	7,5	7,5-8,0	2,5
Pb(II)	660	7,5	7,5-8,0	1,8
Zn(II)	650	7,5	7,5-8,0	2,2
Ni(II)	615	7,5	7,5-8,0	1,6
Cd(II)	612	7,5	7,5	2,3
Co(II)	670	9,0	-	1,7
Al(III)	680	7,5	6,0-8,0	2,6
Cr(III)	620	8,0	-	1,5

Из таблицы видно, что наиболее схожими по характеристикам оказались ионы магния и кадмия, свинца и цинка, что затруднит их раздельное определение в реальных объектах. Комплексы меди и алюминия обладают наибольшими значениями сдвига в длинноволновую область относительно раствора реагента, более широкими диапазоном pH для определения ионов этих металлов.

Полученные данные также обрабатывали методом главных компонент (МГК). Результаты представлены на рис. 2. На графике можно выделить 3 группы откликов: 1) точки, относящиеся к системе с Al(III), что может говорить о селективности метода по отношению к данному иону; 2) Cr(III), Co(II), Mg(II), Cd(II), Ni(II) – это металлы, которые очень мало отличаются от системы ПКФ-ЦП; 3) Cu(II), Zn(II), Pb(II), где основная масса откликов мало отличаются друг от друга, но есть единичные выбросы, относящиеся к комплексам, образованным при оптимальном pH, которые, возможно, могут позволить определять данные металлы по отдельности.

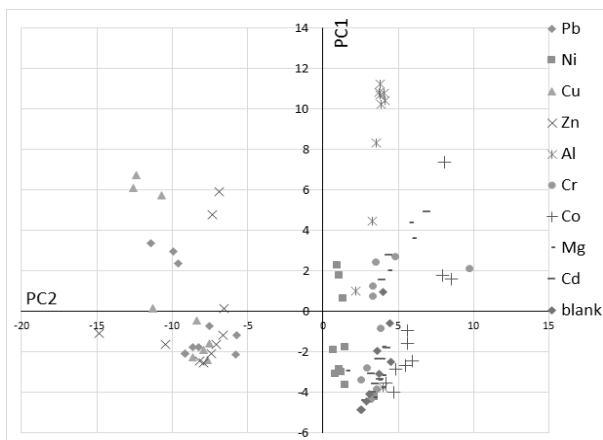


Рис. 2. График счетов, полученный методом главных компонент.

Далее разработан чувствительный слой оптического сенсора для определения ионов меди на основе пленки триацетата целлюлозы (ТАЦ). Имобилизацию реагента проводили кипячением готовой пленки, в растворе ПКФ в присутствии ЦП.

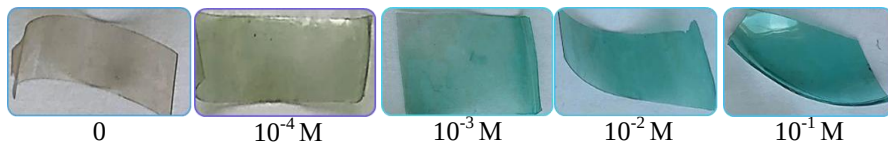


Рис. 3. Фотоизображение пленок на основе ТАЦ с иммобилизованным реагентом, под воздействием ионов меди (II) различных концентраций.

Также регистрировали спектры поглощения пленок с иммобилизованным ПКФ с ионом меди и без него и определяли параметры RGB. Показано, что оптическая плотность и параметр цветности В линейно зависит от концентрации иона меди (II) в диапазоне концентраций 10^{-4} М – 10^{-1} М, что показывает перспективность дальнейшего применения пленок на основе ТАЦ с ПКФ для создания чувствительного элемента оптического сенсора.

Литература

1. Steinberg I.M., Lobnik A., Wolfbeis O.S. // Sensors and Actuators B. 2003. V. 90. P. 230.
2. Pourbasheer E. [et al.] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. V. 26. P. 370.
3. Иванов В.М., Кочелаяева Г.А. // Успехи химии. 2006. №75(3). С. 283.

**Секция
ФИЗИКОХИМИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛАСТИН НА ОСНОВЕ АСКОРБАТА ХИТОЗАНА И АЛОЭ ВЕРА

Давыдов Л.В., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: dawydowleonid@gmail.com

Гидрогелевые покрытия являются перспективными атравматичными материалами регенеративной медицины благодаря высоким влагоудерживающим и адгезивным свойствам. Использование в качестве полимерной матрицы биологически активного полисахарида хитозана (ХТЗ) позволяет получать биосовместимые гидрогели лечебно-профилактического действия. Аскорбат хитозана – биологически активная соль ХТЗ и аскорбиновой кислоты (АсК), в которой аминокислотные группы макромолекул находятся в протонированном состоянии при физиологическом значении pH ($-\text{NH}_3^+$, $\text{pK}_a = 6.3$) [1], что обуславливает антимикробную и противовоспалительную активности, а также высокие биоадгезивные свойства данного вещества.

Известны гидрогелевые пластины на основе аскорбата ХТЗ, полученные золь-гель синтезом с использованием тетраглицеролат кремния $\text{Si}(\text{OGly})_4$ и небioresорбируемого поливинилового спирта в качестве структурообразующего агента [2, 3]. В настоящей работе в качестве структурообразующего компонента предложено введение биологически активного сока *Алоэ вера*, совместимого с хитозаном и кремнийорганическими соединениями для повышения биорезорбируемости в физиологических условиях, влагоудерживающей способности и терапевтического потенциала гидрогелей на основе аскорбата ХТЗ.

Сок *Алоэ вера* (AV) состоит на 99% из воды, а сухой остаток содержит 55% полисахаридов (преимущественно глюкоманнан), 17% сахаров, 16% минеральных веществ, 7% аминокислот, 4% липидов и 1% фенольных соединений. В результате наличия данных биологически активных соединений AV обладает ранозаживляющим, антисептическим и антиоксидантным эффектами [4]. Показано, что AV повышает клеточный транспорт питательных веществ, участвующих в регенерации тканей, стимулирует активность и пролиферацию фибробластов, улучшает выработку и секрецию коллагена

[5]. Кроме того, основной компонент AV – гетерополисахарид глюкоманнан обладает гелеобразующей способностью [6].

Целью данной работы является получение золь-гель пластин на основе аскорбата хитозана, тетраглицеролата кремния и сока *Алоэ вера*.

Использовали ХТЗ-38 и ХТЗ-200 со средневязкостной молекулярной массой 38 и 200 кДа с близкой степенью деацетилирования 80 ± 2 мольн.% (ЗАО «Биопрогресс»); АсК (ОАО «База химреактивов №1»); $\text{Si}(\text{OGly})_4 \cdot 3 \text{ GlyOH}$ (ИОС УрО РАН); дистиллированную воду и сок AV. Сок *Алоэ вера* получали в лабораторных условиях из листьев 3-х летнего растения методом механического отжима с последующим фильтрованием. Выход AV составил 58 ± 2 мл сока/100 г сырья, остаток сухих веществ ~ 1 мас.%.

Гелеобразующую композицию получали смешением исходных компонентов: 5 мас.% водного раствора ХТЗ-38 или ХТЗ-200 или их смеси в 5% АсК, глицеринового раствора $\text{Si}(\text{OGly})_4$ и AV в массовом соотношении 4 : 1 : 2. Золь-гель пластины формировали поливом смесевой композиции в форму размером 35мм×50мм×5мм из расчета $0.3\text{--}0.8 \text{ мл/см}^2$. Гелеобразование проводили при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ до получения гелеобразной монолитной структуры толщиной $2\text{--}7 \text{ мм}$ (рис. 1).

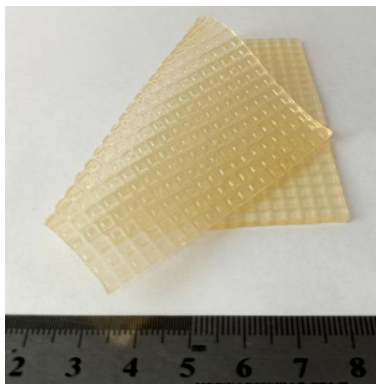


Рис. 1. Внешний вид золь-гель пластины на основе аскорбата ХТЗ и AV.

Качественную оценку полученных золь-гель пластин проводили по визуально-механическим характеристикам: способность открепления от подложки монолитом Q1, эластичность Q2, прочность Q3 и адгезия к

дермальной ткани Q4. Использовали метод парного сравнения по каждому критерию на соответствие (+) /несоответствие (–) и неполное соответствие (±). Качественная оценка показала значительное влияние исходного состава смесевой композиции на прочностно-эластические свойства полученных пластин (табл. 1).

Таблица 1

Состав гелеобразующей системы для получения золь-гель пластин
на основе аскорбата ХТЗ и *Алоэ вера*

№	ХТЗ-38; ХТЗ-200	Содержание компонентов, мас. %				Время гелеобра- зования, ч	Критерии визуально- механической оценки			
		ХТЗ-38	ХТЗ-200	Si(OGly) ₄	AV		Q1	Q2	Q3	Q4
1	4 : 0	3.4	–	14.3	28.6	22	±	+	–	+
2	3 : 1	2.6	0.9			26	+	+	±	+
3	2 : 2	1.7	1.7			25	+	±	+	±
4	1 : 3	0.9	2.6			27	+	–	+	±
5	0 : 4	–	3.4			30	+	–	+	±

Экспериментально установлено, что в результате взаимодействия аскорбата ХТЗ-38, сока AV и Si(OGly)₄ в водно-глицериновой среде образуется монолитная пластина с удовлетворительными эластичностью и адгезией к дермальной ткани, но невысокой прочностью. Образцы на основе аскорбата ХТЗ-200 более прочные, но имеют низкую эластичность и адгезию. Пластины на основе смеси ХТЗ-38 и ХТЗ-200 обладают промежуточными свойствами. В результате интегрального ранжирования образцов выделены системы с наилучшими показателями по всем критериям (составы 2 и 3).

Таким образом, нами показана возможность получения золь-гель пластин на основе аскорбата ХТЗ и AV технологически простым одностадийным золь-гель синтезом, не требующим введения синтетических структурообразующих добавок. Полученные системы могут рассматриваться в качестве адгезивных саморассасывающихся гидрогелевых покрытий для лечения ожогов и ран, а также питания и увлажнения эпидермиса.

Литература

1. Malinkina O.N., Gegel N.O., Shipovskaya A.B. // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 284. P.75-81.
2. Gegel N.O., Zhuravleva Yu.Yu., Shipovskaya A.B., et al. // Polymers. 2018. Vol. 10. No. 3. P.259.
3. Журавлева Ю.Ю., Малинкина О.Н., Гегель Н.О. и др. // Изв. Саратов. ун-та. Нов.сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. Вып 2. С. 154-162.
4. Rahman S., Carter P., Bhattarai N. // J. Funct. Biomater. 2017. Vol. 8. No. 1. P.6.
5. Radha M.H., Laxmipriya N.P. // J. Tradit. Complement. Med. 2015. Vol. 5. No. 1. P.21-26.
6. Alonso-Sande M., Teijeiro-Osorio D., Remuñán-López C., Alonso M.J. // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2009. Vol. 72. No. 2. P.453-462.

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ ГИДРОХЛОРИД ХИТОЗАНА+АМИНОКАПРОНОВАЯ КИСЛОТА+ТЕТРАГЛИЦЕРОЛАТ КРЕМНИЯ

Калиничева М.А., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: MKalinicheva25@mail.ru

Хитозансодержащие гидрогели являются перспективными материалами для использования в практической медицине, фармакологии и косметологии [1]. В отличие от большинства синтетических полимеров хитозан является биосовместимым, биodeградируемым и нетоксичным [2]. Кроме того, данный полимер получают из крупнотоннажного, ежегодно возобновляемого природного сырья. Однако использование для растворения хитозана таких органических кислот, как уксусная, муравьиная и т.п., снижает практическое использование материалов на его основе. В роли эффективного растворителя можно рассматривать полифункциональную фармацевтическую аминокaproновую кислоту, используемую в медицине в качестве кровеостанавливающего средства [3]. В связи с этим создание новых гидрогелевых материалов на основе хитозана и аминокaproновой кислоты, а также исследование их свойств является актуальным.

В настоящей работе изучали гелеобразование в системе гидрохлорид хитозана, аминокaproновая кислота и тетраглицеролат кремния в водно-глицериновой среде. В таких условиях формируются органо-неорганические гидрогели с системой взаимопроникающих сеток [4]. Введение предшественника неорганической фазы в водно-кислотный раствор хитозана способствует золь-гель синтезу неорганической сетки на матрице органического темплата.

Использовали хитозан (ХТЗ) со средневязкостной молекулярной массой 80 кДа и степенью деацилирования 82 мольн.% (ЗАО «Биопрогресс»), тетраглицеролат кремния ($\text{Si}(\text{OGly})_4$) в *n*-мольном избытке глицерина (УрО РАН ИОС им. И.Я. Постновского), 1Н соляную кислоту (фиксанал, ЗАО «УралХимИнвест»), ϵ -аминокaproновую кислоту (АмК, ЗАО «Вектон»), дистиллированную воду.

Для получения водных растворов гидрохлорида хитозана ($\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl}$) с концентрацией 4.0 мас.% навеску порошка полимера растворяли в водном растворе 1N HCl при перемешивании магнитной мешалкой в течение 1 ч и затем выдерживали 1 сут при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. В готовый водный раствор $\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl}$ добавляли расчетное количество АмК до достижения концентрации 4.0%. В экспериментах использовали свежеприготовленные водные растворы гидрохлорида хитозана в аминокaproновой кислоте в мольном соотношении компонентов $\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl} : \text{АмК} - 1 : 1$.

Для приготовления гидрогелей водные растворы $\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl}$ в АмК смешивали с глицериновым раствором $\text{Si}(\text{OGly})_4$ в массовом соотношении от 1:1 до 1:13. Массу навески контролировали гравиметрически на аналитических весах Ohaus Adventurer AR 1530 (точность взвешивания ± 0.002 г) и выражали в мас.%. Для характеристики компонентного состава смеси использовали массовое соотношение темплат/предшественник ($C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}}$). Смесь гомогенизировали в течение 1-2 мин стеклянной палочкой и оставляли при температуре 20 ± 2 и $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (термошкаф Ulab UT-4610) для протекания золь-гель реакции. Время гелеобразования фиксировали по полной потере текучести системы методом «переворачивания колбы» (рис. 1).

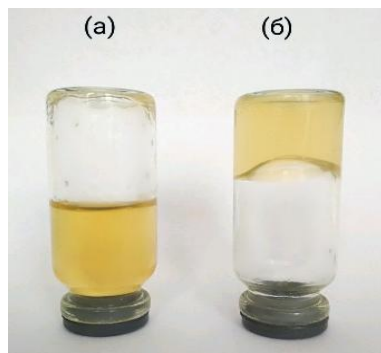


Рис. 1. Определение золь-гель перехода при формировании кремнийхитозансодержащих гидрогелей: система до (а) и после гелеобразования (б).

Было приготовлено и исследовано 13 составов системы $\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl} + \text{АмК} + \text{Si}(\text{OGly})_4$ в диапазоне $C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}}$ от 0.9 до 12.8. Полученные данные приведены в таблице. Синтезированные гидрогели не

подвергались синерезису, оставаясь прозрачными монолитами при хранении в течение более 6 месяцев.

Таблица. Влияние массового соотношения $C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}}$ на время гелеобразования системы $\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl} + \text{AmK} + \text{Si}(\text{OGly})_4$ при 20 и 37°C, pH=4.78

$C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}}$	Время гелеобразования, мин	
	20°C	37°C
0.9	7.0	3.0
1.4	9.0	5.0
2.9	15.0	8.0
3.9	35.0	15.0
4.9	42.0	20.0
5.9	45.0	43.0
6.9	55.0	60.0
7.7	65.0	70.0
8.8	70.0	80.0
9.8	75.0	85.0
10.8	80.0	90.0
11.5	85.0	95.0
12.8	90.0	105.0

Из таблицы видно, что с увеличением $C_{\text{ХТЗ}}$ в гелеобразующей композиции время золь-гель синтеза возрастает. Такая тенденция характерна для обеих температур. При одинаковом концентрационном составе $C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}}$ повышение температуры с 20 до 37°C ускоряет процесс гелеобразования систем в ~0.5-2.5 раза. При этом, чем выше $C_{\text{ХТЗ}}$, тем более интенсивно протекает золь-гель процесс. Например, при $C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}} = 0.9$ и температуре 37°C время гелеобразования составляет всего 3 мин.

Синтезированные гидрогели на основе гидрохлорида хитозана и аминокaproновой кислоты являются перспективными для применения в медицине и косметологии.

Литература

1. Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Композиционные полимерные гидрогели // Высокомолек. соед. 2009. Т. 51. № 7. С. 1075-1095.
2. Croisier F., Jérôme C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering // Eur. Polym. J. 2013. Vol. 49. No. 4. P. 780-792.
3. Kyzas G.Z., Bikiaris D.N. Recent modifications of chitosan for adsorption applications: A critical and systematic review // Mar. drugs. 2015. Vol. 13. No. 1. P. 312-337.
4. Shchipunov Y.A., Karpenko T.Y.Y., Krekoten A.V. Hybrid organic-inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing // Comp. Interfaces. 2005. Vol. 11. No. 8-9. P. 587-607.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ХИТОЗАН-ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ НА ИХ СОРБЦИОННО-ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Кондукторова А.А., Шапкина И.В., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: konduktorova.anastasiya@gmail.com

Повышенный научный интерес вызывают биоразлагаемые полимерные материалы (БПМ) как потенциальная альтернатива замены пластика нефтехимического происхождения. Большинство исследовательских работ по получению БПМ для упаковки пищевых продуктов ориентированы на применение пленкообразующих биополимеров, таких как целлюлоза, крахмал, хитозан и их производных [1]. Однако термические, механические и барьерные свойства БПМ на основе биополимеров или их смесей весьма далеки от свойств материалов из синтетических полимеров.

Одним из путей улучшения конечных свойств считается разработка композитных БПМ на основе смесей различных по свойствам и структуре синтетических полимеров, среди которых наиболее подходящим для интеграции с биополимерами является биологически инертный поливиниловый спирт (ПВС) [2, 3]. В ряде работ было показано, что композитные пленки биополимер-ПВС обладают большей термостабильностью и долговечностью по сравнению с однокомпонентными [3, 4]. Использование смесей полимеров позволяет получать материалы с регулируемыми свойствами, в т.ч. сорбционными.

В настоящей работе проведена оценка влияния состава композитных пленок ХТЗ-ПВС на их сорбционно-диффузионные свойства.

Использовали ХТЗ со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа и степенью деацетилирования 82 мольн.% (ЗАО «Биопрогресс»), 80% молочную кислоту (Sigma Aldrich), ПВС со степенью гидролиза 92 мольн.% (ООО «Титан»).

Формовочные растворы готовили смешением 2 мас.% ХТЗ в 2% молочной кислоте и 2 мас.% водного раствора ПВС в массовом соотношении 20:0 ÷ 0:20. Пленки получали поливом раствора на полипропиленовую подложку из расчета 0.3 г/см² при 20±2°С с

последующим высушиванием в условиях комнатной атмосферы в течение 5 сут. Получение готовой пленки фиксировали визуально по откреплению пленочного образца от подложки. Толщину плёнок (l , мм) определяли микрометром Electronic Digital Outside Micrometer СТ 200-521 (цена деления 10 мкм), влажность (W , мас.%) – весовым влагомером МХ-50 (A&D company). Все полученные пленочные образцы были однородными и прозрачными с толщиной 0.15 ± 0.05 мм и значением влажности 5.0 ± 2.1 мас. %.

Кинетику сорбции пленок паров воды проводили весовым методом на аналитических весах «ОНАУС» SC 2020 (точность взвешивания ± 0.00001 г) в изобарно-изотермических условиях согласно методике [5]. Образцы кондиционировали в парах воды в герметично закрытых эксикаторах при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 2.5 ч. Процесс сорбции характеризовали величиной сорбции (C_C , мас. %), которую определяли как массу сорбированной воды в момент времени (t , с):

$$C_C = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_0 и m_t – масса исходного и набухшего образца, соответственно (г). Значения равновесной сорбции (C_∞ , мас. %) и скорости сорбции (V , мас. %/с) определяли графически согласно [6]:

$$\frac{t}{C_C} = \frac{dt}{dC_C} + \frac{1}{C_\infty} \cdot t, \quad (2)$$

Для определения параметра (n), характеризующего механизм переноса вещества в процессе сорбции, использовали эмпирическую зависимость степени заполнения сорбента C_C/C_∞ [7]:

$$\ln \left(\frac{C_C}{C_\infty} \right) = \ln K + n \ln t, \quad (3)$$

где K – константа, связанная с параметрами взаимодействия полимер – сорбат.

Коэффициент диффузии (D , см²/с) рассчитывали для начальной стадии сорбции:

$$D = \frac{\pi}{16} \cdot l^2 \cdot \text{tg} \alpha^2, \quad (4)$$

где l – толщина пленки, см; $\text{tg} \alpha$ – угол наклона зависимости $C_C/C_\infty = f(t^{1/2})$.
 $= f(t^{1/2})$.

Полученные кинетические кривые сорбции для всех исследуемых образцов имеют аналогичный характер (рис. 1). Подобные зависимости $C_c = f(t)$ наблюдались для гидрофильных биополимеров [2, 4-6].

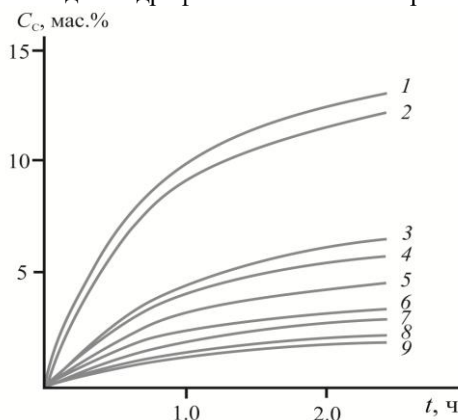


Рис. 1. Кинетика сорбции паров воды плёнками ХТЗ : ПВС состава 20:0 (1), 18:2 (2), 15:5 (3), 12:8 (4), 10:10 (5), 8:12 (6), 5:15 (7), 2:18 (8) и 0:20 (9).

Из кинетических зависимостей сорбции видно, что самое низкое значение C_∞ имеет состав 9 на основе индивидуального ПВС, в то время как самое высокое – состав 1 на основе индивидуального ХТЗ. Введение ПВС в состав композитных пленок снижает количество адсорбированного вещества.

Из анализа литературных данных известно, что сорбция воды в хитозансодержащих материалах осуществляется в аморфной фазе полимера на первичных центрах сорбции, например, ОН-группах [6]. Наличие участков с аморфной структурой позволяет молекулам воды диффундировать в полимерную матрицу, вызывая тем самым релаксационные явления в набухающем полимере [7, 8]. Таким образом, повышение содержания кристаллизующегося полимера (ПВС) в композитных пленках закономерно приводит к уменьшению доли аморфных областей, что сказывается на снижении влагопоглощающей способности.

Определенные значения сорбционно-диффузионных параметров для каждого состава композитных пленок приведены в табл.1.

Таблица 1

Сорбционно-диффузионные параметры пленок ХТЗ-ПВС

№	ХТЗ:ПВС	l, мм	W, мас. %	Сорбционно-диффузионные параметры			
				C _∞ , мас. %	V·10 ³ , мас. %/с	n	D·10 ¹⁰ , см ² /с
1	20:0	0.09	5.9	17.4	6.0	0.51	11.1
2	18:2	0.10	5.5	16.4	5.9	0.52	7.7
3	15:5	0.13	4.1	12.3	1.6	0.58	4.9
4	12:8	0.15	3.4	11.9	1.5	0.58	4.7
5	10:10	0.16	4.3	8.0	1.2	0.66	4.3
6	8:12	0.16	6.0	5.3	1.2	0.68	2.0
7	5:15	0.17	7.1	5.0	0.7	0.71	1.8
8	2:18	0.20	3.9	4.0	0.6	0.77	1.2
9	0:20	0.23	4.7	3.7	0.6	0.79	1.1

Из табл. 1 видно, что увеличение содержания ПВС в пленочном образце приводит к снижению скорости сорбции и коэффициента диффузии H₂O, а также повышению параметра n . Так, при низком содержании ПВС (составы 1 и 2) $n \approx 0.5$, что указывает на перенос вещества по диффузионному механизму Фика. В случае более высокого содержания ПВС (составы 3-9) – $n \geq 0.6$, что соответствует соизмеримым скоростям диффузии и релаксации, т.н. аномальной диффузии. В целом, увеличение параметра n , характеризующего механизм переноса вещества, с повышением содержания ПВС свидетельствует об общей тенденции к росту трансляционной подвижности и пластификации аморфной фазы композитных пленок.

Экспериментальные значения сорбционной емкости пленок ХТЗ-ПВС показывают, что число активных центров сорбции по сравнению хитозановыми пленками снижается, что повышает стойкость композитных к парам воды. Повышенная влагостойкость позволяет рассматривать полученные материалы в качестве основы для получения биоразлагаемой пищевой упаковки.

Литература

1. Al-Tayyar N.A., Youssef A.M., Al-Hindi R. Antimicrobial food packaging based on sustainable bio-based materials for reducing foodborne pathogens: A review // Food Chem. 2020. Vol. 310. P. 125915.
2. Cazón P., Vázquez M., Velázquez G. Composite films of regenerate cellulose with chitosan and polyvinyl alcohol: Evaluation of water adsorption, mechanical and optical properties // Int. J. Biol. Macromol. 2018. Vol. 117. P. 235-246.
3. Папкина В.Ю., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. и др. Свойства, деградация в почвогрунте и фитотоксичность композитов крахмала с поливиниловым спиртом // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. Вып. 1. С. 25-35.
4. Casey L.S. Investigation of chitosan-PVA composite films and their adsorption properties // GEP. 2015. Vol. 3. № 2. P. 78.
5. Бузинова Д.А., Абрамов А.Ю., Шиповская А.Б. Свойства пленок из хитозана разных химических форм // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11. Вып. 2. С.31-39.
6. Schott H. Swelling kinetics of polymers // J. Macromol. Sci. Phys. 1992. Vol. 31. №1. P. 1-9.
7. Кулиш Е.И., Шуршина А.С., Колесов С.В. Особенности сорбции паров воды хитозановыми лекарственными пленками // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 10. С. 1583-1590.
8. Кулагина Г.С., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Чалых К.А., Пурыева Т.П. Сорбция воды поливиниловым спиртом // ВМС. Сер.А. 2007. Т. 49. № 4. С. 654-662.

СОВМЕСТНАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИСТИРОЛА

Макунин А.А., Жердецкий Н.А., Ромаденкина С.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: makyninaa@info.sgu.ru

В настоящее время производители товаров народного потребления всё чаще используют биоразлагаемые упаковки, произведённые из биополимеров, но данная стратегия не позволяет разрешить проблему переработки уже накопленных неразлагаемых полимерных отходов. С 1950-х годов на Земле произведено свыше 8,3 млрд. т пластика, из которых 6,3 млрд. т к настоящему времени представлены мусором [1]. Существующие методы переработки полимерных материалов являются малоэффективными и не позволяют в полной мере использовать смесь полимеров в качестве сырья для получения полезных продуктов.

Повышенный спрос на мировом рынке на углеводородные тепло- и энергоносители, диктует поиск новых технологий переработки вторичного полимерного сырья для получения синтетической нефти, моторных топлив или нефтехимического сырья.

Способы отдельной переработки полимерных материалов хорошо изучены, описаны основные физико-химические особенности их деструкции и оптимальные условия протекания процесса [2]. Но ввиду высоких затрат на сортировку и разделение пластических масс на компоненты, данные способы являются экономически невыгодными и их невозможно реализовать в промышленном масштабе. Данный недостаток можно устранить, разработав технологию переработки многокомпонентных смесей вторичных полимеров различных классов, что позволит миновать стадию сортировки исходного сырья. Тем не менее, данный вопрос в современной литературе остаётся неизученным.

Объектами исследования выбраны вторичные полимеры: полипропилен, – линейный термопластический полимерный материал, относящийся к семейству полиолефинов, и полистирол, – термопласт линейной структуры, относящийся к классу непредельных ароматических углеводородов.

Сырьё в соотношении 1:1 загружается в реактор, система проверяется на герметичность избыточным давлением и вакуумом. Герметичный

реактор продувается гелием для удаления из системы воздуха, что необходимо для предотвращения реакций термоокислительной деструкции. Далее сырьё подвергается термодеструкции при температуре 300 °С [3].

Полученные в ходе эксперимента газообразный и жидкий продукты проанализированы хроматографическим методом исследования с использованием газожидкостных хроматографов Кристалл-2000 и Кристалл-5000.

В результате термолiza смеси полимерного сырья получен углеводородный газ с выходом 5,7% масс. Состав полученного газа представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав газообразного продукта термолiza полимеров

Вещество	Содержание, % масс.
CH ₄	3,2
C ₂ H ₄	10,1
C ₃ H ₆	64,6
C ₃ H ₈	2,9
i-C ₄ H ₁₀	4,8
C ₄ H ₈	7,9
C ₅ H ₁₀	6,5
Итого:	100,0

Из таблицы 1, видно, что полученный газообразный продукт, главным образом, обогащен пропиленом, этиленом, бутеном и пентеном. Высокое содержание пропена в газе позволяет сделать вывод о том, что в ходе процесса в расплаве сырья протекали реакции деполимеризации полипропилена. Также одним из путей образования этилена может быть деполимеризация стирола с последующим отщеплением этильной группы от бензольного кольца.

Наличие непредельных углеводородных компонентов является следствием протекания радикально-цепных реакций крекинга. Таким образом, совместная термодеструкция полимерного сырья представляется как сложный процесс, сочетающий в себе деполимеризацию и крекинг.

Ввиду своего состава полученный газ, после предварительного фракционирования, целесообразно применять в качестве сырья для органического синтеза.

Жидкость, полученная в результате термолiza смеси полипропилена и полистирола, имеет выход 66,1% масс. Состав продукта представлен в таблице 2.

Таблица 2. Состав жидкого продукта термоллиза полимеров

Группа	Содержание, % масс.
Парафины	5,4
i-парафины	84,1
Ароматика	4,9
Нафтенy	1,5
Олефины	4,1
Всего	100

Жидкий продукт, главным образом, обогащен изопарафиновыми углеводородами, данная группа на 95% масс. представлена изонаном. Низкое содержание ароматических компонентов в продукте подтверждает тот факт, что в ходе процесса протекали не только реакции деполимеризации сырья, но и радикально-цепные реакции крекинга, в результате которых выделялся водород, и происходило гидрирование ароматического кольца через стадию образования нафтенy и последующим разрывом цикла. Об этом также свидетельствует наличие остаточного содержания водорода в газовом продукте и присутствие нафтенyных углеводородов в жидкости.

Ввиду своего качественного состава, жидкий продукт имеет высокие октановые характеристики. Октановое число по исследовательскому методу составило 103,9 пунктов, по моторному методу – 51,0 пунктов.

Таким образом, полученный жидкий продукт может применяться в качестве моторного топлива без дополнительной подготовки, так как удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к моторным топливам: имеет высокие октановые характеристики, не содержит гетероциклических соединений, имеет низкое содержание ароматических углеводородов и содержание бензола 0,3%.

Данный метод позволяет проводить переработку смесей полимерных отходов в одну стадию и без предварительной сортировки сырья, что является экономически выгодным для реализации разработанной технологии в промышленных масштабах.

Литература

1. R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law. Production, use, and fate of all plastics ever made. Science advances. - 2017. - Vol 3:e1700782. 19 July 2017.
2. Жердецкий, Н.А., Шляхтин, Н.Ю., Ромаденкина, С.Б., Аниськова, Т.В. Влияние параметров процесса крекинга термопластичных полимеров на выход продуктов / Н.А. Жердецкий, Н.Ю. Шляхтин и др. // Бутлеровские сообщения. - 2018. Т. 56. № 10. - С. 123-126.
3. Шляхтин Н.Ю., Жердецкий Н.А., Ромаденкина С.Б., Кузьмина Р.И. Получение нефтехимического сырья из полиэтиленовых отходов / Н.Ю. Шляхтин, Н.А. Жердецкий и др. // Бутлеровские сообщения. - 2017. Т. 49. № 1. С. 134-137.

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА СУКЦИНАМИД ХИТОЗАНА – ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН

Мустакимов Р.А., Базунова М.В.

Башкирский государственный университет
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32
E-mail: robmust@mail.ru

Сегодня интерес к изучению формирования полимерных комплексов (ПК) связан с простотой их получения, уникальностью свойств таких систем и широким спектром их применений в различных областях науки и техники. ПК являются перспективными для создания биомедицинских пленочных материалов, используемых в системах направленной доставки лекарств, ферментов или генов, мукоадгезивных покрытий, а также для инкапсулирования биологических веществ в биомедицине [1].

Выбор в работе поли(N-винилпирролидона) (ПВП) и сукцинамида хитозана (СХТЗ) обусловлен их хорошей растворимостью в воде, высокой адсорбирующей способностью, склонностью к комплексообразованию, биосовместимостью и отсутствием токсичности. Также ПВП и СХТЗ образуют ПК за счет кооперативного взаимодействия [2].

Наличие пространственной сетки зацеплений в полимерных системах определяет проявляемые структурно-механические свойства материала. В виду того, что эти свойства дают возможность использования полученных систем для формирования из них материалов, необходимо знание структурно-механического и реологического поведения полимерных систем.

Работа посвящена изучению реологического поведения полимерных композиций ПВП-СХТЗ.

Реологические исследования растворов ПВП, СХТЗ и ПВП-СХТЗ проводили на модульном динамическом реометре HaakeMars III с рабочим узлам конус-плоскость при 289 К в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 10 с⁻¹ в осцилляционном и сдвиговом режимах.

Перед проведением тестов в режиме осцилляции был определен LVE-диапазон (область линейной вязкоупругости). Полученный интервал значений деформации LVE-диапазона, в котором структура исследуемого образца не разрушается под действием деформации, для всех полимерных

систем (композиций и индивидуальных полимеров) составил 0,1 – 1 Па при $f=1$ Гц для всех концентраций.

В осцилляционном режиме с контролируемым напряжением сдвига значение частоты осцилляции f определялось как значение частоты, при которой значение модуля накоплений G' , характеризующего упругую составляющую общего сопротивления системы течению, начинает превышать значение модуля потерь G'' , отражающего вклад вязкой компоненты. Значения амплитуды были выбраны в области линейной вязкоупругости.

На рисунке 1 видно, что точка пересечений модулей находится при $1 < f$, такой характер поведения полимерных систем и индивидуальных полимеров наблюдается для всех выбранных концентраций 1-3% масс.

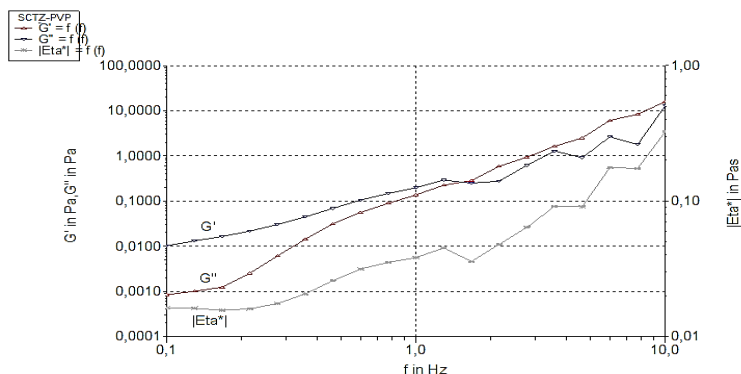


Рис. 1. Зависимость модулей G' и G'' и комплексного модуля от частоты осцилляции для ПК СХТЗ-ПВП (1% масс.)

Значения модулей дают информацию о структуре образца: при $G' > G''$ – образец ведет себя как вязкоупругое тело, а при $G'' > G'$ – как вязкоупругая жидкость. Данный переход обусловлен возникновением необратимых деформаций образца из-за приложенного сдвигового напряжения. Точка пересечения модулей – соответствует точке течения при определённой деформации.

В таблице 1 приведены значения частот осцилляции, при которых $G'' = G'$, значения модулей и соответствующий комплексный модуль. Из данных видно, что в сравнении с индивидуальными полимерами значения f для СХТЗ-ПВП значительно выше, что обусловлено наличием межмолекулярного кооперативного взаимодействия помимо

топологической сетки зацеплений. В случае полимерной композиции течение наблюдается при более высокой частоте осцилляции, в сравнении с растворами индивидуальных полимеров.

Таблица 1. Значения f , G' , G'' и комплексного модуля для различных систем.

Концентрация полимера(-ов), г/л	Частота осцилляции, Гц	$G' = G''$, Па	$ \text{Eta}^* $, Па
СХТЗ			
1,0	1.668	0.282	0,036
2,0	3.156	1.531	0,215
3,0	5.995	3.101	0,345
ПВП			
1,0	0,221	0,066	0,003
2,0	0,905	0,104	0,016
3,0	1,120	0,281	0,092
СХТЗ-ПВП			
1,0	4.619	2.682	0,096
2,0	6.006	3.118	0,428
3,0	7.394	4.832	0,701

Таким образом, установлена возможность регулирования структурно-механических свойств ПК ПВП-СХТЗ, что позволит создавать на их основе биомедицинские материалы различного назначения.

Литература.

1. Patra J.K., Das G., Fraceto L.F., Campos E.V.R., et al. Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects // J. nanobiotechn. 2018. Vol.16. No.1. P.71.
2. Бабунова М.В., Мустакимов Р.А., Кулиш Е.И. Изучение особенностей формирования полиэлектролитных комплексов поливинилпирролидон-сукцинамид хитозана // Вестник Технологического университета. 2019. Т.22. №7. С.5-14.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ И ВОДОНАБУХАЮЩИХ (СО)ПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ХИТОЗАНА

Общицер А.С.¹, Байбурдов Т.А.^{1,2}, Ступенькова Л.Л.²

¹ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: artur.obschiczer@yandex.ru

²ООО «АКРИПОЛ»

410059, г. Саратов, пл. Советско-Чехословацкой дружбы

E-mail: bta@acrypol.ru

В качестве перспективных материалов с точки зрения экологии и добычи полезных ископаемых широко используются целлюлоза, крахмал и хитин (перерабатываемый в хитозан) – распространенные, биоразлагаемые природные полимеры. Однако расширение области их применения как материалов ограничивается недостатком тех ценных свойств, которые присущи синтетическим полимерам. Химическая модификация природных полисахаридов методом прививки на функциональные группы элементарных звеньев цепочки синтетических полимеров позволяет придать им новые химические и физические свойства: повысить их термическую устойчивость, механическую прочность, водо- или маслоотталкивающие свойства, антибактериальную активность [1].

В данной работе рассмотрено получение привитых сополимеров хитозана (ХТЗ) с акриловой кислотой (АК), и изучение свойств полученных сополимеров в зависимости от концентрации компонентов реакционной массы.

В работе был использован экспериментальный образец хитозана (производство ООО «АКРИПОЛ» г. Саратов) с молекулярной массой 303 кДа и степенью диацетилирования (СД) 61,5 %, с массовой долей влаги составляет 7,3%. В качестве мономера применяли АК марки «Л» с массовой долей 99,6%. В качестве инициаторов полимеризации были использованы персульфат аммония (ПСА) ГОСТ 20478-75 «хч» и метабисульфита натрия (МБНА) ГОСТ 11683-76 «хч», $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ четырехводный (ТУ 6-09-1646-77).

ХТЗ в процессе сополимеризации с АК использовали в виде солей акриловой или соляной кислоты. Для обескислороживания реакционной массы применялся азот чистотой 99,99%.

Для изучения влияния СД ХТЗ на кинетические параметры сополимеризации АК с акрилатом хитозана (ХТЗ-АК) были выбраны 2 образца: ХТЗ с ММ- 286 и СД-86,1 % и ХТЗ с ММ-303 кДа и СД- 61,5 %.

Предварительно готовили раствор хитозана в растворах акриловой и соляной кислот с получением акрилата хитозана (ХТЗ-АК) и солянокислого хитозана (ХТЗ-НCl). В водный раствор соли ХТЗ вводили расчетные количества АК и дистиллированной воды, после обескислороживания полученной реакционной смеси вводили расчетные количества компонентов иницирующей системы ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) в виде разбавленных растворов. Начальная температура процесса составляла 40°С. После прекращения роста температуры реакционной смеси полученный сополимер помещали для выдержки в термостат при 80°С в течение 8 часов для обеспечения высокой степени конверсии мономера. Полученный полимерный продукт извлекали из реактора и анализировали.

Предварительными исследованиями было установлено получение пространственно сшитых сополимеров в присутствии ХТЗ-АК с массовой концентрацией более 0,03 %. В присутствии солянокислого хитозана (ХТЗ-НCl) с увеличением массовой концентрации до 0,34% были получены полностью водорастворимые сополимеры (СПЛ), а при более высоких концентрациях – условно частично сшитые сополимеры (рис.1).

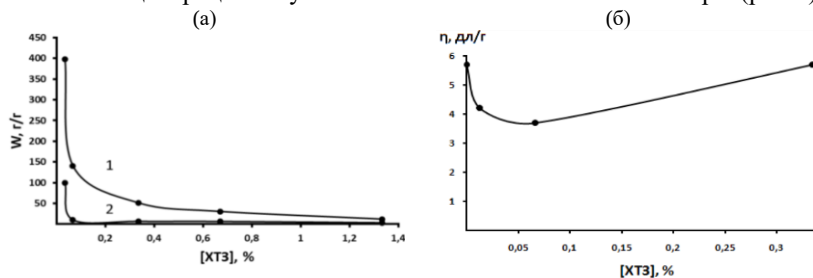


Рис.1. Влияние концентрации ХТЗ в реакционной массе на степень равновесного водопоглощения (W) (а) или на характеристическую вязкость ($[\eta]$) (б) синтезированных сополимеров. Условия синтеза: (а) – [ХТЗ-АК], (б) – [ХТЗ-НCl]; pH-7,5 (а), кривая 1; 3,5 – (а), кривая 2; 4,0 – (б). моль/л: [АК]=4.16; $[\text{Ce}^{4+}] = 0,04 \cdot 10^{-4}$; $[\text{PISA}] = 0,052 \cdot 10^{-2}$; $[\text{МБNa}] = 0,064 \cdot 10^{-2}$. $T_0 = 40^\circ\text{C}$.

На рис. 1(а) приведены кривые зависимости степени водопоглощения синтезированных СПЛ от концентрации ХТЗ в виде акрилата хитозана. С увеличением концентрации ХТЗ-АК равновесная степень водопоглощения уменьшается, как и при получении полимеров акриловой кислоты в присутствии мономеров с кратными двойными связями. Равновесная степень водопоглощения СПЛ практически не изменяется при увеличении концентрации ХТЗ более 1,3%. Как и следовало ожидать, величины равновесной степени водопоглощения (W) сополимеров АК полученных при pH 7.5 выше, чем при pH 3.5, объясняемые полиэлектролитным эффектом. Полученные значения степени набухания связаны с образованием в водном растворе щелочи – соли (полиакрилата натрия), которая является сильным электролитом. Взаимное отталкивание карбоксилатных звеньев приводит к растяжению полимерной сетки, способствующей высокой способности к набуханию.

На рис. 1,б представлена кривая зависимости характеристической вязкости ($[\eta]$) синтезированных СПЛ АК от концентрации ХТЗ в HCl·ХТЗ. На рисунке видно, что в исследуемом диапазоне концентраций ХТЗ $[\eta]$ синтезированных СПЛ АК изменяется незначительно. При увеличении концентрации HCl·ХТЗ более 0,34% образуются частично сшитые сополимеры с высоким содержанием водорастворимых полимеров. Это можно объяснить с тем, что прививка АК идет в основном по гидроксильным группам C₃ и C₆ ХТЗ с образованием разветвленного водорастворимого продукта.

Следовательно, механизм процесса привитой сополимеризации АК с ХТЗ зависит от солевой формы полисахарида. В присутствии акрилата хитозана прививка происходит как по аминным, так и по гидроксильным группам с образованием сшитого сополимера.

Выводы: Получены высокомолекулярные водорастворимые и водонабухающие привитые сополимеры акриловой кислоты и хитозана. Присутствие ХТЗ-АК при сополимеризации акриловой кислоты способствует получению водонабухающих полимеров, а присутствие HCl·ХТЗ – водорастворимых продуктов.

Литература

1. Байбурдов Т.А., Шамаков С.Л. Синтез и физико-химические свойства привитых сополимеров хитозана и акриловых мономеров // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20. № 1. С. 38-48.

ИЗМЕНЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЁНОК ХИТОЗАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ *L*- И *D*- АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Пелипенко Д.Ф., Руденко Д.А., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, Астраханская 83
E-mail: diana21062010@mail.ru

Хитозан (ХТЗ) – производное природного полисахарида хитина – находит широкое применение в медицине и фармацевтической промышленности [1]. Например, полимерные материалы на основе ХТЗ могут выполнять функцию «молекулярной пробки» или «молекулярного штопора» системы хранения-высвобождения лекарств. Это выражается расширением (сжатием) плёночных образцов в зависимости от состава и pH водной среды [2, 3]. В работе [2] исследовали изменение линейных размеров плёнок ХТЗ в среде водных растворов уксусной кислоты, аминокислот (*L*-гистидин, аргинин, лизин) и их смесей. Использовали плёнки ХТЗ основной (О) формы, полученной выдерживанием термообработанной плёнки солевой (С) формы в NaOH. Установлено наибольшее увеличение геометрических размеров исследуемых объектов в смеси органической кислоты с *L*-гистидином. Авторы статьи [3] использовали термообработанные плёнки ХТЗ основной (О^T) и солевой (С^T) формы. В качестве эффекторной среды применяли водные растворы салициловой кислоты, аспарагина, лизина и смеси этих кислот. Значительное увеличение геометрических размеров исследуемые объекты проявляют в смеси кислот, что практически в два раза превышает относительное увеличение их объёма в среде на основе индивидуальных компонентов.

Наличие хиральных центров в макромолекулах хитозана предопределяет возможность проявления материалами на его основе энантиоселективных движений. В этой связи в настоящей работе исследовали изменение линейных размеров плёнок ХТЗ в водном растворе *L*- и *D*-диастромеров аскорбиновой кислоты (АК). Известно, что аскорбиновая кислота участвует в синтезе нейромедиаторов, гормонов, образовании галогена, восстановлении ионов железа и др. В

промышленности синтезируется два изомера АК (*L*- и *D*-изо-), из которых биологически активен только *L*-изомер (витамин С).

Цель работы – оценка изменения линейных размеров модифицированных пленок хитозана при их выдерживании в водных растворах *L*- и *D*-диастромеров АК различной концентрации.

Использовали образец ХТЗ со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 мольн.% (ЗАО «Биопрогресс», РФ), уксусную кислоту х.ч. (УК, ЗАО «База химреактивов», РФ), *L*- и *D*-изо-аскорбиновую кислоту х.ч. (*L*- и *D*-АК, ООО «Гленвитол» и ЗАО «Химреактив», соответственно, РФ), NaOH фиксанал (ООО «База химреактивов», РФ), дистиллированную воду.

Плѐнки ХТЗ С-формы получали поливом 2% раствора полимера в 2% УК на поверхность стекла с последующим высушиванием в условиях комнатной атмосферы. Объектами исследования выбраны плѐнки ХТЗ О, С^Т и С^Т-О-формы. Для перевода хитозана в плѐнку в О-форму использовали 1 Н NaOH с последующей промывкой дистиллированной водой до pH = 7 и сушкой при комнатной температуре. Термообработку проводили при 120°C в течение 2-х часов.

Наблюдение относительного изменения линейных размеров модифицированных пленок ХТЗ проводили погружением образцов в жидкую среду эффектора. Эксперимент проводили при комнатной температуре ($T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$) в течение 2 месяцев. Использовали водные растворы *L*- и *D*-АК концентрации 0.02, 0.2 и 2% (pH = 2.5-3.0). Выбор концентрации обусловлен количественным диапазоном данного вещества в живом организме. Размеры (длина, ширина, толщина) пленочных материалов измеряли электронным микрометром «Micron» (ООО «Микрон», Россия) с ценой деления 0.01 мм, либо линейкой с ценой деления 0.1 см. Водородный показатель определяли на pH-метре Mettler Toledo Five Easy FE20 pH-meter (MTD, Сингапур).

Выявлено, что во всех случаях выдерживание модифицированных плѐнок ХТЗ (С^Т, С^Т-О, О) в водных растворах *L*- и *D*-АК разной концентрации, но с близким значением pH, сопровождается существенным увеличением относительного объѐма образца. При этом наибольшее изменение геометрических размеров реализуется в течение первых 5 минут нахождения плѐнок в среде эффектора (рис.). В дальнейшем приобретѐнные размеры плѐнок ХТЗ изменяются не значительно. Через 5-30 и 30-60 мин выдерживания образцы С^Т и С^Т-О-формы, соответственно, начинают разрушаться. Полимерные плѐнки О^Т-формы не теряли целостности в течении 2 месяцев наблюдения.

С повышением концентрации АК в модельной среде изменение относительного объёма плёнок увеличивается. При выдерживании в среде 2% АК плёночный образец ХТЗ О-формы переходит в гелеобразное состояние. Наибольшее изменение линейных размеров в данном эксперименте проявляют пленки ХТЗ С^Т-формы.

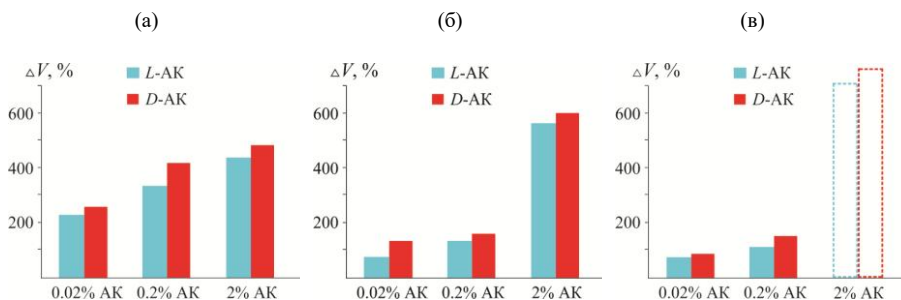


Рис. Изменение относительного объема пленок ХТЗ С^Т (а), С^Т-О (б) и О-формы (в) в течение первых 5 мин выдерживания в водно-кислотной среде L- и D-AK концентрации 0.02, 0.2 и 2% при $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Установлено также влияние диастереомерной формы АК на изменение ΔV исследуемых плёночных образцов. В среде D-AK реализуется наибольшее изменение размера плёнок в сравнении с L-AK.

Таким образом, проведённый эксперимент показал, что полимерные материалы на основе ХТЗ не только претерпевают существенное расширение в среде L- и D-AK, но и проявляют энантиоселективные движения.

Литература

1. Скрыбин К.Г., Тихонович И.А., Варламов В.П. Хитозан – полимер с уникальными свойствами // Наука в России. 2014. № 6. С. 4–12.
2. Kato K., Schneider H.-J. Supramolecular Interactions in Chitosan Gels // Eur. J. Org. Chem. 2009. P. 1042–1047. doi:10.1002/ejoc.200801103
3. Колчина О.С., Шиповская А.Б. О проявлении хемомеханических свойств термомодифицированными пленками хитозана // Химия биологически активных веществ: межвуз. сб. науч. трудов II Всероссийск. конф. с междунаро. уч. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2019. С. 352–354. ISBN 978-5-91879-983-3.

ПРИВИТАЯ РАДИКАЛЬНАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ХИТОЗАН

Романевич А.С.¹, Байбурдов Т.А.^{1,2}, Иванова Н.В.¹, Шапкина И.В.²

¹ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров
«АКРИПОЛ»

410059, г. Саратов, пл. Советско-Чехословацкой дружбы
E-mail: bta@acrypol.ru

²ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: romanevichhhh@mail.ru

Получение экологически безопасных продуктов на сегодняшний момент является одним из главных приоритетов как химической промышленности, так и других отраслей. В связи с этим разработка полимеров на основе природных полисахаридов, как никогда актуальна. Особый интерес представляют: хитозан, крахмал и целлюлоза.

Стремительно развивающееся производство хитозана, его уникальные физиологические (высокая реакционной и сорбционная способность, отсутствие токсичности, биосовместимость), и экологические (биодеструкция) свойства определяет широкий круг исследований по созданию новых материалов на его основе [1]. Одним из актуальных на данный момент направлений использования хитозана является его модификация посредством прививки на его макромолекулы различных виниловых и акриловых мономеров [2]. Среди круга виниловых мономеров для прививки особого внимания заслуживают акриламид (АА) и акриловая кислота (АК), т.к. они имеют широкое применение в промышленности. Согласно данным литературы для прививки хитозана с АА в основном используется радикальная сополимеризация, в присутствии радикальных инициаторов. Свойства привитых сополимеров зависят от влияния температуры, pH среды, концентрации инициатора, хитозана и акриламида на скорость и эффективность прививки, влияние состава и структуры образующихся сополимеров на их свойства.

В данной работе были приведены исследования синтеза привитых сополимеров акриламида, акриловой кислоты на хитозан при различных мольных соотношениях мономеров, изучено влияние концентрации хитозана в виде акрилата хитозана и солянокислого хитозана на свойства

получаемых продуктов. Цель настоящей работы - получение высокомолекулярных привитых водорастворимых полимеров.

Был использован хитозан (производство ООО «АКРИПОЛ», г. Саратов, партия №5, ММ = 303 кДа, степень деацетилирования - 61,5 %, массовая доля влаги - 7,3%, зольность - 0,065%), водный раствор акриламида (АА) (производство ООО «АКРИПОЛ», г. Саратов), акриловая кислота (АК) марки «Л» ГОСТ 2435-046-52470175-2012, концентрированная соляная кислота ГОСТ 3118-77 (партия 122/1), NaOH ГОСТ 4328-77 квалификации «ХЧ». В качестве иницирующей системы использованы персульфат аммония (ПСА) ГОСТ 20478-75 «ХЧ», метабисульфит натрия (МБН) ГОСТ 11683-76 «ХЧ», церий сернокислый (IV) четырехводный (ТУ 6-09-1646-77), для обескислороживания реакционной массы применяли азот чистотой не менее 99,9%.

Исследования проводились для следующих молярных соотношений мономеров [АК]:[АА] = 5:95; 10:90; 20:80; 30:70 при суммарной концентрации мономеров 4,16 моль/л в присутствии иницирующей системы. Для каждого состава АА и АК изучали влияние концентрации ХТЗ в виде АКХТЗ на характеристическую вязкость полученных сополимеров. Диапазон изменений концентрации ХТЗ в реакционной смеси составлял: 0,007-0,07 масс.%. Предварительными исследованиями было установлено, что концентрация АКХТЗ влияет на сополимеризацию двояко. При концентрациях [ХТЗ] менее 0,07% в реакционной массе получались водорастворимые сополимеры, а при более высоких концентрациях - образовывался пространственно сшитый сополимер, причем область синтеза водорастворимых сополимеров зависит от мономерного состава реакционной массы и от ионизированной формы ХТЗ.

Влияние концентрации ХТЗ на характеристическую вязкость $[\eta]$ (в 10% растворе NaCl) сополимеров на основе АА, АК, АКХТЗ представлены на рис.1а. Влияние концентрации ХТЗ в виде ХТЗ·HCl на $[\eta]$ полимера АА представлены на рис.1б. Из полученных данных следует, что привитая сополимеризация АА, АК, ХТЗ в интервале концентраций ХТЗ 0,007-0,07% способствует получению более высокомолекулярных продуктов для всех исследуемых составов мономерной смеси. При полимеризации АА в присутствии солянокислого хитозана (ХТЗ·HCl) диапазон получения водорастворимых продуктов значительно расширяется. Это можно объяснить тем, что при отсутствии АК в реакционной массе аминная группа полисахарида прививка АА идет в основном по гидроксильным группам C₃ и C₆. Тем самым, исключается образование

пространственно сшитых структур. Снижение молекулярной массы при полимеризации АА в присутствии ХТЗ·НСl более 0,3% можно объяснить, что при высоких концентрациях ХТЗ гидроксильные группы участвуют в качестве активаторов окислительно-восстановительной иницирующей системы с одной стороны, и с другой стороны участвуют в реакциях передачи цепи от радикалов инициатора к макромолекуле ХТЗ с образованием макрорадикала ХТЗ.

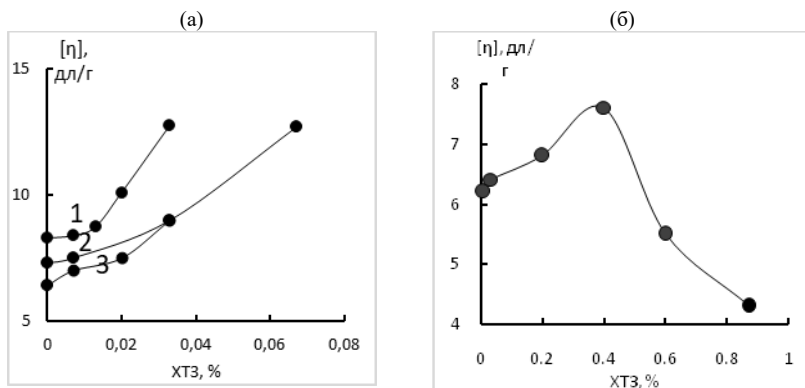


Рис.1. Влияние концентрации ХТЗ в реакционной массе на характеристическую вязкость $[\eta]$ полученных сополимеров. Условия полимеризации: $T_0 = 30^\circ\text{C}$, $[\text{Ce}^{4+}] = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[\text{PICA}] = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{MBNa}] = 2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. (а) – АКХТЗ. $\Sigma[M] = 4,16$ моль/л, 1-[АА]:[АК] = 5:95, 2-[АА]:[АК] = 10:90, 3-[АА]:[АК] = 20:80; (б) ХТЗ·НСl.[АА] = 4,16 моль/л.

Выводы: Получены высокомолекулярные водорастворимые привитые сополимеры акриламида, акриловой кислоты и хитозана. Условия синтеза водорастворимых сополимеров зависят от состава мономерной смеси и солевой формы хитозана.

Литература

1. Камская, В. Е. Хитозан: структура, свойства и использование / В. Е. Камская // Научное обозрение. Биологические науки. - 2016. - № 6. - С. 36–42.
2. Байбурдов, Т. А., Шмаков, С. Л. Синтез и физико-химические свойства привитых сополимеров хитозана и акриловых мономеров // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. - 2020. - Т. 20, Вып. 1. - С. 38–48.

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩЕЙ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ В ПРОЦЕССЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Харламов В.Н., Гегель Н.О., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: harlamovvitalik4@gmail.com

Ранее нами была показана возможность получения биологически активного термочувствительного гидрогеля на основе гидрохлорида хитозана ($\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl}$) и Pluronic F-127 (Pl F-127) [1]. Установлено, что для таких систем в температурном диапазоне 25-37°C реализуются реограммы вязкости структурированных композиций с пределом текучести, что свидетельствует о фазовом переходе жидкость – гидрогель. Знание фактической температуры и времени такого фазового перехода имеет существенное значение для практического применения термочувствительной полимерной системы. Оценить переход композиции из вязкоупругой жидкости в вязкоупругое тело можно в режиме осцилляционных испытаний.

В настоящей работе использовали смесевую композицию на основе водных растворов $\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl}$ концентрации 8 мас.% и Pl F-127 концентрации 20 мас.% с массовым соотношением полимеров 0.8 : 18.0 и 2.3 : 14.0 (мас.%). Время гелеобразования таких композиций при физиологической температуре различно и составляет 5 и 15 мин, соответственно [2].

Цель работы – изучение осцилляционных характеристик смесей водных растворов гидрохлорида хитозана и Pluronic-F-127 в процессе фазового перехода жидкость – гидрогель в диапазоне температур 4-40°C.

Для исследования выбран промышленный образец $\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl}$ с молекулярной массой 38 кДа, степенью деацетилирования 88.5 молн.% (ЗАО «Биопрогресс», РФ); гелеобразующий агент Pl F-127 (Sigma-Aldrich, США). Исходные водные растворы полимеров и их смеси готовили аналогично работе [1].

Осцилляционные испытания свежеприготовленных растворов выполняли на ротационном вискозиметре Rheotest RN-4.1 (Германия) при 4-40°C. Измерения модуля упругости (G') и потерь (G'') проводили при постоянной амплитуде 0.01 мНм в диапазоне частот 0.01-10 Гц с использованием рабочего узла «конус-цилиндр» (внутренний цилиндр S2). Из соотношения G''/G' рассчитывали коэффициент потерь ($\text{tg } \delta$), определяющий степень вязкоупругости системы. Кинетику вязкоупругих

свойств в процессе гелеобразования исследовали при 35°C через равные интервалы времени (t) в течение 25 мин.

На рис. 1 приведена температурная зависимость модулей упругости (G'), потерь (G'') и коэффициента потерь ($\tan \delta$) исследуемой хитозансодержащей композиции. Видно, что состав ХТЗ·HCl : Pl F-127 = 0.8 : 18.0 (мас.%) до 25°C характеризуется близкими, практически независимыми от температуры значениями G' , G'' и высокими, возрастающими с повышением T значениями $\tan \delta$ (рис. 1 а), что типично для жидкоподобных полимерных систем. Дальнейшее увеличение температуры приводит к росту значений модулей G' и G'' , а начиная с 30°C – резкому понижению $\tan \delta$, что свидетельствует о доминировании упругой составляющей в композиции. При 35°C система достигает точки гелеобразования и претерпевает фазовый переход жидкость – гидрогель, при этом $G' = G''$ ($\tan \delta = 1$). Для состава ХТЗ·HCl : Pl F-127 = 2.3 : 14.0 (мас.%) температурная зависимость модулей несколько отличается (рис. 2 б). До температуры 20°C композиция ведет себя как жидкость, однако G' много больше G'' ($\tan \delta > 1$). В диапазоне $T = 20\text{--}35^\circ\text{C}$ значение модуля G'' практически не изменяется, а G' начинает возрастать. Достижение точки гелеобразования, как и для состава рис. 1а, наблюдается при 35°C.

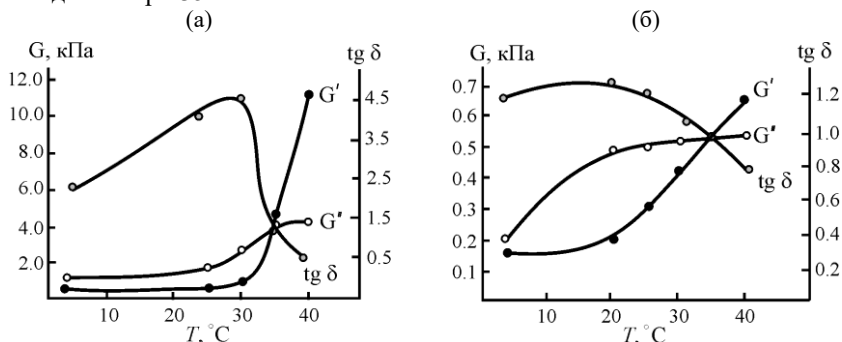


Рис. 1. Температурная зависимость модуля упругости (G'), потерь (G'') и коэффициента потерь ($\tan \delta$) системы ХТЗ·HCl : Pl F-127 состава 0.8 : 18.0 (а) и 2.3 : 14.0 (мас.%) (б).

Для оценки характера структурообразования системы в процессе достижения гель-точки изучена кинетика осцилляционных параметров при температуре фазового перехода (рис. 2). Для обоих составов наблюдается общая тенденция повышения G' и G'' в процессе гелеобразования и различный характер вязкоупругого поведения системы до и после фазового перехода жидкость – гидрогель ($G' = G''$).

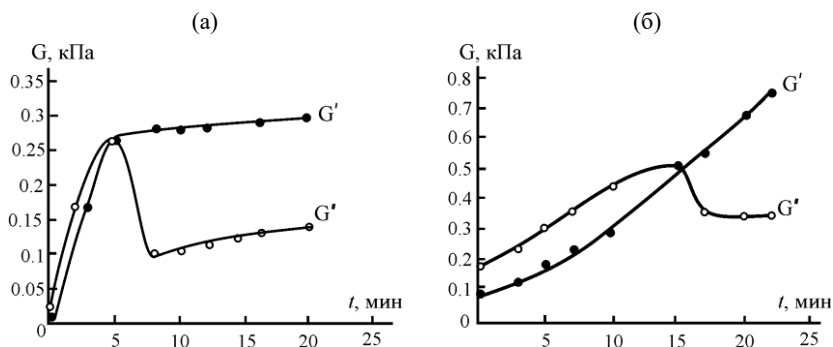


Рис. 2. Кинетика вязкоупругих свойств системы ХТЗ·НCl : Pl F-127 состава 0.8 : 18.0 (а) и 2.3 : 14.0 (мас.%) (б) в процессе гелеобразования при 35°C.

На первом участке (до геле-точки при $G' = G''$) кинетической зависимости $G = f(t)$ наблюдается резкое увеличение значений модулей G' и G'' (рис. 2). Для композиции ХТЗ·НCl : Pl F-127 состава 0.8 : 18.0 (мас.%) значения данных модулей близки (рис. 2 а). Такое поведение можно объяснить соизмеримым вкладом вязкостной и упругой составляющих в процесс структурообразования композиции данного состава. Для композиции с бóльшим содержанием ХТЗ·НCl и меньшим содержанием Pl F-127 (состав 2.3 : 14.0 (мас.%) значение модуля G'' выше G' , что свидетельствует о доминировании вязкого течения в системе (рис. 2 б). На втором участке $G = f(t)$ (после достижения геле-точки) при дальнейшем термостатировании для обоих составов наблюдается резкое падение значений G'' и увеличение G' . При этом, значение модуля G' в случае композиции ХТЗ·НCl : Pl F-127 состава 0.8 : 18.0 (мас.%) изменяется незначительно, а состава 2.3 : 14.0 (мас.%) – продолжает возрастать. Такое поведение может быть обусловлено дополнительным структурированием гидрогеля.

Проведенные исследования показали, что варьируя составом хитозансодержащей термочувствительной композиции можно регулировать кинетику фазового перехода жидкость – гидрогель.

Литература

1. Гегель Н.О., Беляева А.А., Голядкина А.А., Шиповская А.Б. // Химия биологически активных веществ: межвуз. сб. науч. трудов II Всероссийск. конф. с междунар. уч. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2019. С.325-327.
2. Харламов В.Н., Гегель Н.О., Шиповская А.Б. // «Достижения молодых ученых: химические науки»: Сб. тез. докл. V Всероссийской (заочной) молодежной конференции. Уфа: РИЦ БашГУ. 2020. С.346-348.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКРИЛАТА ХИТОЗАНА НА РАДИКАЛЬНУЮ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Шапкина И.В.¹, Байбурдов Т.А.^{1,2}, Обищев А.С.¹

¹ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: peacemaker1998@mail.ru

²ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ», г. Саратов,

410059, г. Саратов, пл. Советско-Чехословацкой дружбы

E-mail: bta@acrypol.ru

На сегодняшний день как никогда актуальным является создание полимеров на основе природных материалов, особенно перспективным направлением является модификация природных полисахаридов, таких как крахмал, целлюлоза и хитозан (ХТЗ). Данные модификации нацелены на улучшение свойств получаемых продуктов, а также на создание более экологически безопасных материалов.

Хитозан в кислых средах представляет собой линейный катионный полиэлектролит, имеющий большую молекулярную массу, и способностью к химической модификации благодаря наличию аминных и гидроксильных групп в своей структуре[1]. В ряде работ проводились исследования привитых сополимеров хитозана иметилметакрилата, акриламида, акриловой кислоты и др., данным способом получали как трехмерные структуры, способные поглощать воду, так и водорастворимые продукты[2].

В рамках настоящей работы в качестве мономеров для привитой сополимеризации были выбраны акриловая кислота (АК) и акриламид (АА). Известно, что сополимеры АК и АА обладают уникальным комплексом полезных свойств, имеют multifunctional назначение и широко используются в различных областях техники и технологии в качестве флокулянтов, загустителей, диспергаторов, стабилизаторов, также широко применяются в медицине и быту. Синтез данных привитых сополимеров позволит существенно расширить область применения хитозана и улучшить свойства уже производимых сополимеров приданием биodegradability почти не разрушающимся акриловым сополимерам. Способность к биodegradation подобных сополимеров была изучена

авторами работы по синтезу блок- и привитых сополимеров хитозана и метилакрилата [3].

В настоящей работе были проведены синтезы привитых сополимеров акриламида, акриловой кислоты и хитозана в виде акрилата хитозана при различных мольных соотношениях мономеров. Изучено влияние концентрации хитозана на свойства получаемых продуктов: характеристическая вязкость растворимых в воде и равновесное водопоглощение нерастворимых (набухающих) сополимеров. Также была проведена сравнительная оценка влияния концентрации ХТЗ в виде акрилата (АКХТЗ) и солянокислого хитозана ($\text{HCl} \cdot \text{ХТЗ}$) на физико-химические свойства сополимеров акриламида и акриловой кислоты.

Использовали хитозан (производство ООО «АКРИПОЛ», г. Саратов, партия №5, $\text{MM} = 303$ кДа, степень деацетилирования - 61,5 %, массовая доля влаги - 7,3%, зольность - 0,065%), водный раствор акриламида (производство ООО «АКРИПОЛ», г. Саратов), акриловую кислоту марки «Л» ГОСТ 2435-046-52470175-2012, концентрированную соляную кислоту ГОСТ 3118-77, NaOH ГОСТ 4328-77 квалификации «ХЧ». В качестве иницирующей системы использовали персульфат аммония (ПСА) ГОСТ 20478-75 «ХЧ», метабисульфит натрия (МБNa) ГОСТ 11683-76 «ХЧ», церий сернокислый (IV) четырехводный (ТУ 6-09-1646-77). Для обескислороживания реакционной массы применяли азот чистотой не менее 99,99%.

Синтезы проводили в идентичных условиях, изучаемый диапазон концентраций ХТЗ составил 0-1,3% в реакционной массе. Эксперименты проводились при выбранных мольных соотношениях мономеров $[\text{АК}]:[\text{АА}] = 5:95; 10:90; 20:80$ (общая концентрация мономеров в реакционной массе составляла 4,16 моль/л), а также при $[\text{АА}] = 4,16$ моль/л. Для каждого мольного соотношения $[\text{АК}]:[\text{АА}]$ определили влияние процентной концентрации ХТЗ (акрилата) на свойства полученных сополимеров. Также были синтезированы сополимеры на основе $\text{HCl} \cdot \text{ХТЗ}$ с концентрацией АА в реакционной массе 4,16 моль/л.

Предварительно было установлено, что концентрация ХТЗ (акрилата) существенно влияет на свойства сополимеров. При небольших концентрациях мы наблюдали увеличение молекулярной массы растворимых в воде продуктов, а при больших концентрациях – образовывался пространственно сшитый сополимер.

Растворимые сополимеры удалось получить при концентрации ХТЗ не превышающей 0,07% в составе реакционной массы, сшитые продукты были получены при концентрации более 0,13%.

На рис. 1(а) видим влияние концентрации ХТЗ в реакционной массе на водопоглощение сополимеров с различными соотношениями мономеров. При малых концентрациях ХТЗ в сополимере значительно увеличивается степень равновесного водопоглощения, при максимальной же концентрации этот эффект нивелируется. Заметим, что с увеличением звеньев АК в составе сополимеров возрастает степень водопоглощения; также видим, что при отсутствии АК водопоглощение сополимеров минимально. Данные характеристической вязкости водорастворимых сополимеров разных соотношений представлены на рис. 1(б).

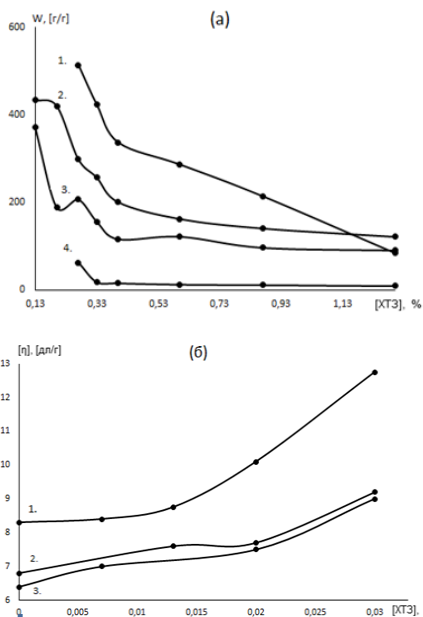


Рис. 1. Влияние концентрации ХТЗ (акрилата) на свойства сополимеров АК и АА. $\Sigma[M] = 4,16$ моль/л; $T_0 = 30^\circ\text{C}$; $[Ce^{4+}] = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[PСА] = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[МВNa] = 2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. (а): влияние концентрации ХТЗ на равновесную степень водопоглощения; 1 – $[AA]:[AK] = 20:80$, 2 – $[AA]:[AK] = 10:90$, 3 – $[AA]:[AK] = 5:95$, 4 – $[AA] = 4,16$ моль/л; (б): влияние концентрации ХТЗ на характеристическую вязкость; 1 – $[AA]:[AK] = 5:95$, 2 – $[AA]:[AK] = 10:90$, 3 – $[AA]:[AK] = 20:80$.

Для сравнения и установления механизма протекания сополимеризации нами также были проведены синтезы полимеров в присутствии $\text{HCl} \cdot \text{XTЗ}$ с АА. На рис. 2 мы видим, что область получения растворимых полимеров захватывает весь диапазон выбранных нами концентраций.

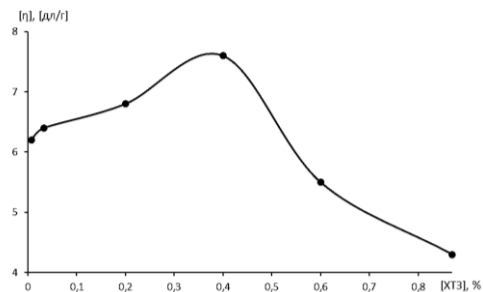
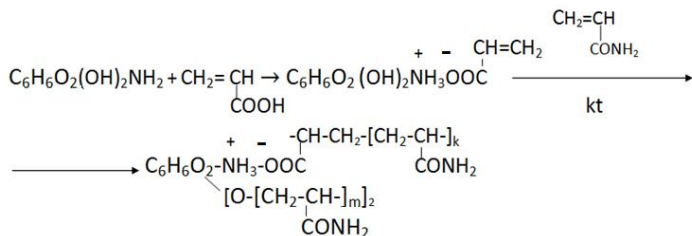


Рис. 2. Влияние концентрации XTЗ (солянокислого) на характеристическую вязкость полимера. $[\text{AA}] = 4,16$ моль/л; $T_0 = 30^\circ\text{C}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{ПСА}] = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{МБНА}] = 2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Это подтверждает сделанное ранее предположение, что в сополимеризации АК и АА на основе АКХТЗ участвуют не только гидроксильные группы полисахарида, но и аминная. Для понимания протекания процесса схематично представим реакцию образования акрилата хитозана и дальнейшей сополимеризации его с акриламидом:



Итоговая структурная формула получаемого сополимера представлена ниже на рисунке 3.

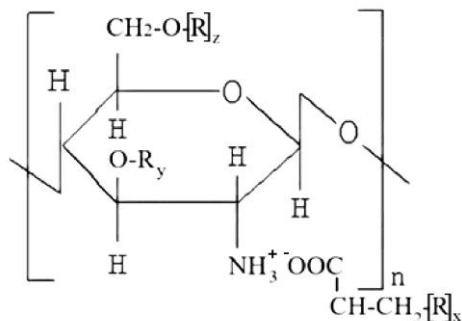


Рис. 3. Структурная формула получаемого сополимера, где R – звено АА; x, y, z – степень полимеризации.

Видим, что двойная связь акриловой кислоты в АКХТЗ может участвовать в (со)полимеризации с другими мономерами. В случае же солянокислого хитозана аминная группа полисахарида оказывается заблокированной ионом Cl^- , поэтому прививка АА и АК идет в основном по гидроксильным группам C_3 и C_6 . Тем самым, уменьшается число сшивок в структуре сополимера, и, следовательно, увеличивается область синтеза водорастворимого продукта. Это подтверждается так же полученными ранее данными по полимеризации акриламида с уксуснокислым хитозаном, в этом случае в широком диапазоне концентрации ХТЗ так же получали водорастворимый продукт.

Подытожив, можем отметить, что область синтеза полностью водорастворимых полимеров для АКХТЗ: 0-0,03%ХТЗ; область синтеза набухающих в воде полимеров: 0,13-1,30%ХТЗ. При концентрациях ХТЗ более 1,3% в реакционной массе равновесная степень водопоглощения полученных сополимеров практически не изменяется. Полимеризация АА в присутствии $\text{HCl} \cdot \text{ХТЗ}$ способствует получению водорастворимых привитых сополимеров в исследуемом диапазоне концентрации ХТЗ.

Литература

1. Гальбрайт Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение / Л.С. Гальбрайт // Соровский образовательный журнал. 2001. Т.7, №1. 51–56 с.
2. Байбурдов, Т.А., Шамаков, С.Л. Синтез и физико-химические свойства привитых сополимеров хитозана и акриловых мономеров // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. - 2020. - Т. 20, Вып. 1. - С. 38–48.
3. Смирнов В.Ф. Получение биodeградируемых материалов на основе блок- и привитых сополимеров хитозана и метилакрилата / В.Ф. Смирнов, А.Е. Мочалова, И.В. Бельшева, А.В. Маркин, М.А. Батенькин, Л.А. Смирнова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2009. - №5. – 95-102 с.

ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С ЯДРАМИ ИНУЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Шапкина И.С., Байбурдов Т.А., Шамаков С.Л.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: peacemaker@mail.ru

Полимеры со звездообразной структурой макромолекул являются интересными объектами для синтеза и изучения, а также в плане практического применения. Смена архитектуры с линейной на звездообразную приводит к существенным изменениям тех или иных свойств. Рассмотрим несколько примеров построения звездообразных макромолекул с лучами из *N*-изопропилакриламида (*N*-иПАА), которые исходят из центральной области (ядра), имеющей иную химическую природу и задающей число лучей. При их синтезе находят применение реакции клик-химии.

В работе [1] синтезировали звездообразные полимеры поли-*N*-иПАА с 7 и 21 лучами, содержащих ядра β -циклодекстрина (β -ЦД), путём сочетания радикальной полимеризации с переносом атома (РППА) и клик-реакций. Использовали прекурсоры гептакис (6-дезоксигепта-6-азидо)- β -циклодекстрин (β -ЦД-(N₃)₇) и гептакис [2,3,6-три-О-(2-азидопропионил)]- β -циклодекстрин (β -ЦД-(N₃)₂₁), инициатор пропаргил-2-хлорпропионат. Сначала проводили РППА (CuBr) для *N*-иПАА с получением линейных прекурсоров алкин-поли-*N*-иПАА с алкинильно-функционализированными концами линейных прекурсоров, а последующие клик-реакции алкин-поли-*N*-иПАА с β -ЦД-(N₃)₇ и β -ЦД-(N₃)₂₁ приводили к получению звездообразных полимеров с 7 и 21 лучами: β -ЦД-(поли-*N*-иПАА)₇ (M_n 33,3 кДа, M_w/M_n 1,04) и β -ЦД-(поли-*N*-иПАА)₂₁ (M_n 56,4 кДа, M_w/M_n 1,03).

Звездообразные полимеры имели значительно более низкие НКТР по сравнению с их линейными аналогами. НКТР для β -ЦД-(поли-*N*-иПАА)₂₁ и β -ЦД-(поли-*N*-иПАА)₇ значительно росла с увеличением длины лучей, что указывает на образование *n*-кластеров из сегментов поли-*N*-иПАА непосредственно на поверхности ядра β -ЦД.

Авторы [2] провели РППА *N*-иПАА с получением звездообразного поли-*N*-иПАА с ядром из фталодицианида цинка и лучами поли-*N*-иПАА (ТАФИЦ-иПАА), используя CuBr/трис-2-диметиламиноэтиламин как каталитическую

систему. Предварительно синтезировали инициатор цинк(II) тетра-(2-хлорпропиониламидо)фталоцианин (ТАФЦСІ).

НКТР водных растворов ТАФЦ-иПАА увеличивались ввиду включения фталоцианинового ядра и снижались по мере роста молекулярной массы. Полимер обладал фотокаталитической активностью, разлагая родамин В в присутствии перекиси водорода на свету.

В статье [3] ядром звездообразного поли-*N*-иПАА служил цинк-порфирин– ZnТГФП-иПАА, где ТГФП – 5,10,15,20-тетра(4-гидроксифенил)-21Н,23Н-порфин. Инициатором РППА выступал мезо-тетра-(*n*-бромпропионилфенил) порфирин цинка (II) (ZnТГФП-Br), каталитической системой – CuBr/трис-2-димеоэтиламин (Me₆TREN).

НКТР водных растворов ZnТГФП-иПАА оказались более низкими по сравнению с гомополимером полм-*N*-иПАА, что обусловлено включением гидрофобного порфиринового ядра. Фотокаталитическая активность ZnТГФП-иПАА проявлялась в разложении метиленового синего в присутствии пероксида водорода на свету. Полимер может служить функциональным катализатором фотодegradации красителей.

В более поздней статье те же авторы [4] синтезировали звездообразный и диблок-сополимер поли-6-[4-(4-метоксифенилазо)фенокси]гексилметакрилат)-β-поли-*N*-иПАА с цинк-порфириновым ядром (поли-азо-β-поли-*N*-иПАА) рядом последовательных реакций РППА. Синтез включал получение промежуточного продукта поли-6-[4-(4-метоксифенилазо)фенокси]гексилметакрилата с цинк-порфириновым ядром, который затем использовали в качестве макроинициатора для полимеризации *N*-иПАА по РППА. Полученный звездообразный диблок-сополимер может найти применение в целевой фотодинамической терапии и для фотоэлектрического хранения информации.

Во всех случаях авторы отмечали, что ММР полученных полимеров было узким, полимеризация хорошо контролировалась. Нет сомнений, что исследователи и дальше будут тестировать другие органические молекулы как ядра полимерных «звёзд».

Литература

1. Xu J., Liu S. J. // Polym. Sci., PartA: Polym. Chem. – 2009. – V. 47. – P. 404–419.
2. Gao Z., Liang J., Tao X., Cui Y., Satoh T., Kakuchi T., Duan Q. // Macromol. Res. 2012. V. 20. P. 508–514.
3. Qiu N., Li Y., Han S., Cui G., Satoh T., Kakuchi T., Duan Q. // J. Photochem. Photobiol. A. 2014. V. 283. P. 38–44.
4. Qiu N., Li Y., Li Y., Wang H., Duan Q., Kakuchi T. // RSC Adv. 2016. V.6. P. 47912–47918.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ГЛИЦЕРОГИДРОГЕЛЕЙ АСКОРБАТА ХИТОЗАНА

Шелякина Е.Н., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: shelyakina.alena@yandex.ru

При создании гидрогелевых материалов для косметологии и биомедицины предпочтительным является использование биосовместимого полимерного матрикса, например, хитозана (ХТЗ) [1]. Среди водорастворимых производных данного аминополисахарида высокая биологическая активность отмечается для аскорбатов ХТЗ при обработке ран, лечения термических ожогов и заболеваний десен [2]. В работах [3, 4] для формирования гидрогелевых материалов на основе данного вещества был предложен золь-гель метод с использованием в качестве гелеобразователя биосовместимого тетраглицеролата кремния $\text{Si}(\text{OGly})_4$. Стоит отметить, что pH водного раствора аскорбата ХТЗ находится в диапазоне $3.0 \div 3.5$ [4]. Однако среди основных требований, предъявляемых к косметологическим гелям, существенным является поддержание естественного дермального баланса.

В связи с этим целью данной работы является получение гидрогелей аскорбата ХТЗ с близким к физиологическим значениям показателем кислотности посредством введения функциональных добавок, повышающих значение pH. В качестве таковых были выбраны следующие субстанции: аминокaproновая кислота (АмК), поливиниловый спирт (ПВС), хлорид натрия и сок *Алоэ вера* (АВ). АмК обладает кровоостанавливающим, противоаллергическим и бактерицидным действиями, укрепляет стенки кровеносных сосудов. ПВС относится к биоинертным полимерам, разрешенным к применению в фармацевтике и медицине в качестве структурообразующего вещества. NaCl принимает участие в транспорте питательных веществ и поддерживает оптимальный водно-электролитный баланс, также оказывает ускоряющее действие на процесс гелеобразования $\text{Si}(\text{OGly})_4$ [5]. Биологически активные соединения сока АВ придают антиоксидантные, транскутанные, ранозаживляющие и противовоспалительные свойства [6].

Использовали коммерческий образец хитозана в форме гидрохлорида (GoldenShell) со средневязкостной молекулярной массой 32 кДа и степенью деацетилирования 80 ± 2 мольн.%, АсК (ЗАО «База №1 Химреактивов»), АмК (ЗАО «НПО ЭКРОС»), ПВС с молекулярной массой 80 кДа и степенью гидролиза 85-99 мольн.% (ООО «Титан»), $\text{Si(OGly)}_4 \cdot 3\text{GlyOH}$ (ИОС УрО РАН), NaCl (ЗАО «НПО ЭКРОС»), дистиллированную воду и АВ. Сок АВ получали в лабораторных условиях из листьев 3-х летнего растения методом механического отжима с последующим фильтрованием. Показатель кислотности среды определяли на рН-метре Mettler Toledo FiveEasy FE20.

Гелеобразующую композицию получали смешением водного раствора аскорбата ХТЗ и глицеринового раствора Si(OGly)_4 в массовом соотношении 3 : 0.5 ÷ 4 : 1 без/с добавками ПВС, АмК, NaCl и сока АВ. Гомогенизированные системы оставляли в плотно закрытом сосуде для протекания золь-гель процесса при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ до полной потери текучести.

На первом этапе проводили оценку влияния функциональных добавок на значение рН исходного водного раствора аскорбата ХТЗ ($\text{pH} = 2.2$). Наблюдения проводили в течение 5 сут хранения растворов. Установлено, что добавка АмК повышает рН раствора (рис. 1). Существенное повышение до $\text{pH} = 4.6$ происходит при $C_{\text{АмК}} = 7.0\%$. Добавка водного раствора ПВС приводит к незначительному повышению рН (до 3.8) раствора аскорбата ХТЗ. Более существенное влияние на рН оказывает добавка 0.02% NaCl (до 4.5). Однако, при $C_{\text{NaCl}} \geq 0.04\%$ наблюдали появление опалесценции, а свыше 0.05% – помутнение с последующим высаливанием полимера.

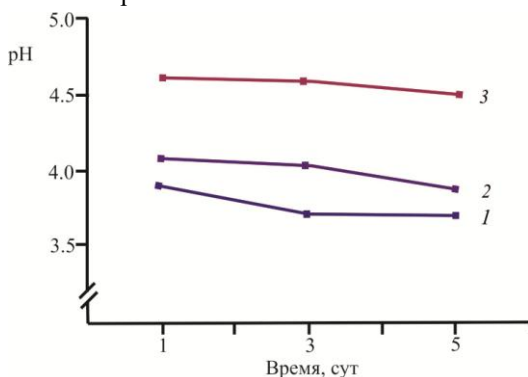


Рис. 1. Кинетическая зависимость pH водного раствора аскорбата хитозана ($C_{\text{ХТЗ}} = 15.0\text{мас.}\%$, $C_{\text{АК}} = 3.0\%$, $\text{pH} = 2.2$) с добавкой 3.0 (1), 5.0(2) и 7.0% АмК(3).

На следующем этапе оценивали время потери текучести гелеобразующих систем на основе аскорбата ХТЗ и $\text{Si}(\text{OGly})_4$ с функциональными добавками (табл. 1). Показатель кислотности смесевых композиций находился в диапазоне 3.9÷4.5.

Таблица 1

Время гелеобразования смесевых композиций на основе аскорбата хитозана с функциональными добавками

№	Массовое соотношение компонентов в гелеобразующей системе		Функциональная добавка				Время гелеобразования, сут	
	15%ХТЗ в 3%АсК	Si(OGly) ₄ : 3GlyOH	АМК*	ПВС**	AV**	NaCl*		
1	4.0	1.0	3.0	1.0	—	—	1	
2			5.0			0.02		
3			7.0			—		
4		0.5	5.0		1.0	0.02		23
5			7.0		2.0			
6	3.0	0.5	7.0	—	2.0	—	130±10	
7	3.5				1.5			
8	4.0				1.0			0.02
9	4.5				0.5			—

* – добавку АмК и NaCl (%) вводили в раствор аскорбата ХТЗ

** – добавку 7% ПВС и сока AV(мас. соотн.) вводили в гелеобразующую систему

Показано, что добавка АмК и ее концентрация в растворе аскорбата ХТЗ, а также добавка NaCl в гелеобразующие системы с ПВС не влияют на время их гелеобразования (табл. 1, составы 1–3). Снижение содержания гелеобразователя и введение добавки AV сопровождается резким замедлением золь-гель перехода (составы 4 и 5), причем наблюдается доза-зависимый эффект. В смесевых системах без ПВС (составы 6–9) независимо от массового соотношения компонентов формирование объемных гидрогелей наступает по истечении 4 мес.

Проведенная оценка времени гелеобразования глицерогидрогелей на основе аскорбата ХТЗ показала, что введение выбранных функциональных добавок способствуют повышению pH системы, а варьирование состава композиции позволяет регулировать время золь-гель перехода.

Литература

1. Faisal R., Hajra Z., Ying Z. et al. // *Pharmaceutics*. 2018. Vol. 10. No.16. P. 2–14.
2. Аль З., Малинкина О.Н., Зудина И.В. и др. // *Совр. пробл. науки и образов.* 2016. Т. 6. С. 236–236.
3. Журавлева Ю.Ю., Малинкина О.Н., Гегель Н.О. и др. // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018. Т. 18. Вып. 2. С. 154–159.
4. Gegel N.O., Zhuravleva Yu.Yu., Shipovskaya A.B. et al. // *Polymers*. 2018. Vol. 10. No. 3. doi: 10.3390/polym10030259.
5. Khonina T.G., Chupakhin O.N. et al. // *Pharm. Chem. J.* 2009. Vol. 43. No. 2. P. 95–100.
6. Rahman S., Carter P., Bhattarai N. // *J. Funct. Biomater.* 2017. Vol. 8. No. 1. P. 6.

ВЛИЯНИЕ АСПАРАГИНАТА ХИТОЗАНА НА ВСХОЖЕСТЬ ТЕСТ-СЕМЯН

Шипенко К.М.¹, Луговицкая Т.Н.², Шиповская А.Б.¹

¹ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

²ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. Б.Н.Ельцина»
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
E-mail: kshipenok@gmail.com

В настоящее время важным направлением в совершенствовании технологии выращивания овощных и зеленых культур является разработка эффективной системы применения современных регуляторов роста и развития растений. Для этих целей используют удобрения, электрохимически активированные воды, фитогормоны, химические симуляторы и др. [1-4].

Современным решением является применение биологически активных веществ пролонгированного действия. Стимуляторы роста растений, основанные на биологически активных веществах, комплексно влияют на физиологические и биохимические процессы, протекающие в органах растения. Они нетоксичны и безопасны для человека и окружающей среды ввиду своего происхождения [5]. Создание новых стимуляторов пролонгированного действия, например, на основе высокомолекулярных биологически активных веществ требует сравнительного их изучения для рационального применения, так как данное направление является экономически выгодным и экологичным агроприемом. Оценить влияние такого стимулятора на рост и развитие растений можно на тест-культурах, например, редисе и кресс-салате.

Целью данной работы является изучение влияния аспарагината хитозана на всхожесть тест-семян.

Выбор данного высокомолекулярного вещества обусловлен тем, что аспарагинат хитозана проявляет антибактериальную активность и может быть использован для получения новых высокоэффективных биологически активных препаратов [6-8]. Это обусловлено особыми физико-химическими и биологическими свойствами хитозана и L-аспарагиновой кислоты в отдельности, а также их синергетическим действием при сочетании в одном препарате.

Хитозан (ХТЗ) – деацетилированное производное природного полисахарида хитина. Проявляет широкий спектр биологически полезных свойств: биосовместимость, иммуностимулирующее действие,

антибактериальная активность, отсутствие токсичности и др. *L*-аспарагиновая кислота (AspA) – одна из 20 протеиногенных аминокислот организма, встречается в свободном виде и в составе белков, выполняет роль нейромедиатора центральной нервной системы.

При проведении исследований использовали промышленный образец ХТЗ с молекулярной массой 200 кДа и степенью деацетилирования 82 мол% (ЗАО «Биопрогресс», Россия) и *L*-AspA аналитической степени чистоты (ЗАО «Биоамид», Россия). Исходный раствор полимера с концентрацией ХТЗ ($C_{\text{ХТЗ}}$) 0.3 г/дл и концентрацией AspA (C_{AspA}) 0.4 г/дл готовили смешением навесок ХТЗ и AspA в дистиллированной воде при 50°C и перемешивании на магнитной мешалке. Рабочие растворы $C_{\text{ХТЗ}} = 0.075$ и 0.038 г/дл, $C_{\text{AspA}} = 0.050$ и 0.025 г/дл получали разведением исходного раствора дистиллированной водой. Приготовленные растворы фильтровали через фильтр Шотта №160.

В качестве объектов исследования использовали тест-семена редиса *Raphanus sativus* розово-красного с белым кончиком и семена кресс-салата *Lepidium sativum*. Опыт по оценке всхожести тест-семян проводили в стеклянных чашках Петри с закрытыми крышками в течение 35 час. На дно чашки Петри помещали марлевую ткань, увлажненную 10 мл раствора ХТЗ в AspA, либо 10 мл дистиллированной воды (контроль). Проводили три параллельных опыта с использованием по 50 шт. тест-семян в каждом. Всхожесть оценивали отношением числа проросших тест-семян к общему числу взятых в эксперимент семян и выражали в процентах. Выбор данного показателя обусловлен тем, что выживаемость и продуктивность растительного организма во многом определяется характеристиками прорастания семян. При подсчете проросших семян учитывали только нормально проросшие. Невсхожими семенами считали набухшие, но ненормально проросшие. Результаты наблюдений приведены в табл. 1, на рис. 1 и 2.

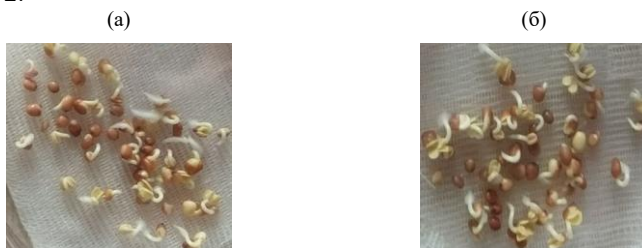


Рис. 1. Фотографии тест-семян редиса *Raphanus sativus*, проросших в дистиллированной воде (а) и 0.038 г/дл растворе ХТЗ в 0.025 г/дл AspA (б).

Таблица 1

Проращение тест-семян редиса *Raphanus sativus* и кресс-салата *Lepidium sativum* в дистиллированной воде и в среде аспарагината хитозана

Образец тест- семян	С _{ХТЗ} , г/дл	С _{АспА} , г/дл	Количество проросших семян, шт.							Всхожесть, %
			Время, час							
			12	13	15	22	24	30	35	
Редис <i>Raphanus sativus</i>	—	—	0	3	5	31	36	37	39	78±2
	0.075	0.050	0	2	3	29	31	37	40	80±1
	0.038	0.025	0	2	3	33	33	35	39	78±3
Кресс- салат <i>Lepidium sativum</i>	—	—	9	9	11	25	25	25	26	52±3
	0.075	0.050	16	18	21	38	43	42	43	86±1
	0.038	0.025	13	18	23	25	28	28	28	56±2

Установлено, что проращение тест-семян редиса *Raphanus sativus* в среде раствора ХТЗ в AspA различной концентрации и в дистиллированной воде практически идентично. Интенсивное проращение семян (29-33 шт.) начинается через ~22 час экспозиции. Спустя ~35 час количество проросших семян во всех опытах (хитозансодержащий и контрольный субстраты) составляет 39-40 шт., а всхожесть – 78-80%.

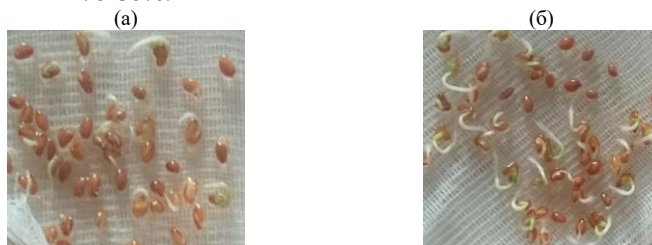


Рис. 2. Фотографии тест-семян кресс-салата *Lepidium sativum*, проросших в дистиллированной воде (а) и 0.075 г/дл растворе ХТЗ в 0.050 г/дл AspA (б).

Для тест-семян кресс-салата *Lepidium sativum* интенсивное проращение (9-18 шт.) в среде ХТЗ в AspA и H₂O наблюдается через ~12-13 час экспозиции. При этом, наибольшее количество проросших семян реализуется в среде аспарагината хитозана и зависит от концентрации его раствора. Так, через ~30-35 час экспозиции количество проросших семян в хитозансодержащем субстрате с С_{ХТЗ} = 0.075 г/дл и С_{АспА} = 0.05 г/дл достигло 42-43 шт., с С_{ХТЗ} = 0.038 г/дл и С_{АспА} = 0.025 г/дл – 28 шт., в дистиллированной воде – 26 шт. Всхожесть семян в среде С_{ХТЗ} = 0.075 г/дл и С_{АспА} = 0.05 г/дл составляет 86%, С_{ХТЗ} = 0.038 г/дл и С_{АспА} = 0.025 г/дл – 56%, в дистиллированной воде – 52%.

Таким образом, при использовании аспарагината хитозана как биологически активного вещества пролонгированного действия было замечено его положительное влияние на всхожесть тест-семян кресс-салата.

В заключение можно констатировать, что водные растворы ХТЗ в AspA весьма перспективны для дальнейшего изучения в качестве биологически активных стимуляторов пролонгированного действия для зеленых культур.

Литература

1. Горбылева Е.Л., Боровский Г.Б. Биостимуляторы роста и устойчивости растений терпеноидной природы и другие биологически активные соединения, полученные из хвойных пород // Изв. вузов. Приклад. хим. и биотехнол. 2018. Т.8. №4. С.32-41.
2. Яхин О.И., Лубянов А.А., Яхин И.А. Биостимуляторы в агротехнологиях: проблемы, решения, перспективы // Агрохимический вестник. 2016. №1. С.15-21.
3. Яхин О.И., Лубянов А.А., Яхин И.А. Современные представления о биостимуляторах // Агрохимия. 2014. №7. С.85-90.
4. Нефедьева Е.Э., Фридланд С.В., Меликян А.А. и др. Влияние препаратов “Гептифос-Ф” и “Анифос-Ф” на прорастание семян редиса (*Rephanus sativus L.*) // Вестник технологич. ун-та. 2015. Т.18. №13. С.237-238.
5. Данилов А.В. Влияние стимуляторов роста на урожайность и качество продукции зерновых культур // Вестник Марийск. ун-та Сер. “Сельскохозяйственные науки. Экономические науки”. 2017. Т.3. №1 С.28-30.
6. Луговицкая Т.Н., Зудина И.В., Шиповская А.Б. Получение и свойства аспарагиновокислых растворов хитозана // Журн. приклад. хим. 2020. Т.93. Вып.1. С.90-99.
7. Сбитнева С.В., Луговицкая Т.Н., Шиповская А.Б. L-аспарагиновая кислота – перспективная биоактивная среда для растворения хитозана // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: сб. науч. тр. Саратов: Изд-во “Саратовский источник”. 2017. С.144-146.
8. Сбитнева, С.В., Захаревич А.М., Луговицкая Т.Н., Шиповская А.Б. РЭМ - микроскопия морфологии полимерной соли, выделенной из раствора хитозана и L-аспарагиновой кислоты // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине: сб. науч. тр. Саратов: Изд-во “Саратовский источник”. 2017. С.59-61.

**Секция
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРИКЛАДНАЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

ИЗУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ГИБРИДНОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА В ВОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Григорьева В.А., Гриценко С.Д., Бурашникова М.М.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: grigorieva_va@mail.ru

Суперконденсаторы стали одной из самых перспективных систем накопления энергии, поскольку они характеризуются высокой плотностью мощности, быстрым зарядом-разрядом, длительной циклической стабильностью. Однако изначально низкая плотность энергии, присущая традиционным суперконденсаторам, ограничивает их широкое применение, побуждая исследователей разрабатывать новые типы суперконденсаторов с улучшенными характеристиками. Асимметричные суперконденсаторы, собранные с использованием двух разнородных электродных материалов имеют явное преимущество за счёт более широкого окна напряжения, что значительно позволяет повысить плотность энергии.

Целью данной работы являлось исследование влияния подготовки поверхности подложки и связующего материала на электрохимические свойства электродов на основе наноструктурированного углерода для гибридного суперконденсатора C/PbO₂.

Для приготовления отрицательной активной массы использовался углерод наноструктурированный НСУ «С» (ТУ БУ 690654933.001.-2011) (производитель ООО «Перспективные исследования и технологии»). В качестве связующего использовались полимеры ПВС (растворитель вода) и поливинилиденфторид марки Ф2М (растворитель диметилформамид).

Приготовление активной массы осуществлялось двумя способами: замешиванием компонентов смеси в сухом виде с последующим добавлением растворителя и введением связующего в виде раствора.

При сухом способе приготовления активной массы навески углерода и связующего в количестве 2, 5 или 10 мас.% смешивали и добавляли соответствующий растворитель объемом 2-3 мл.

При замешивании активной массы с введением связующего в виде раствора, из полимера предварительного готовили раствор. Водный

раствор ПВС готовили нагреванием навески полимера в дистиллированной воде при температуре 90°C при непрерывном перемешивании до полного растворения гранул ПВС. Для приготовления раствора Ф2М навеску полимера смешивали с растворителем диметилформамидом, перемешивали и оставляли при комнатной температуре до полного растворения. Полученный раствор в количестве 2-3 мл добавляли в предварительно взвешенный углерод.

Для получения однородной консистенции смеси ее выдерживали в ультразвуковой ванне при 22 кГц в течение 5 минут до полной гомогенизации.

В качестве токоотвода для нанесения отрицательной активной массы использовали титан (BT-1) в виде фольги ($d = 20$ мкм) и титановую сетку (Anping County Bolin Metal Wire Mesh Co.,Ltd. Чистота Grade 1, сетка 100 меш).

На рисунке 1 представлены циклические потенциодинамические кривые на втором цикле для электродов на титановых подложках в виде фольги и сетки, подвергнутых различным обработкам, с содержанием связующего 10 мас.%. В качестве электролита использовался 4.8 М раствор серной кислоты. Вид вольтамперограмм приближен к классической прямоугольной форме емкостных электродов. Наблюдаются незначительные пики, свидетельствующие об электрохимических процессах, протекающих на электродах, которые возможно связаны с наличием примесей в углеродном материале.

Для характеристики процессов заряда-разряда исследуемых электродов применялся гальваностатический метод. Были сняты кривые в диапазоне напряжений от 0 до 1 В с токами 1, 2, 4 и 8 мА.

Емкости углеродных электродов, рассчитанные из гальваностатических кривых, представлены в таблице 1.

Результаты показывают, что с уменьшением тока заряда-разряда для электродов на титановой подложке в диапазоне рабочих токов 1-8 мА емкость не меняется как для фольги, так и для сетки.

Наиболее высокой емкостью характеризуются углеродные электроды при использовании в качестве токоотвода титановой сетки, которая предварительно была подвергнута травлению и гидрированию.

Углерод марки НСУ «С» можно рекомендовать для приготовления отрицательного электрода гибридного суперконденсатора в водном электролите.

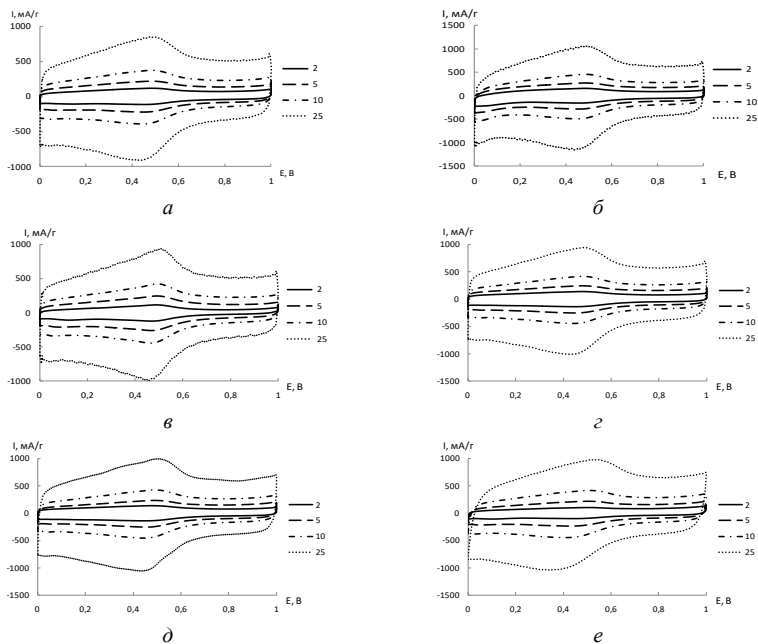


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на втором цикле для электродов из углерода марки НСУ «С» в 4,8 М H_2SO_4 при скоростях развертки 2-25 мВ/с с различной обработкой поверхности токоотвода: *а* – титан (фольга, обезжиривание), *б* – титан (сетка, обезжиривание), *в* – титан (фольга, травление), *г* – титан (сетка, травление), *д* – титан (фольга, травление, гидрирование), *е* – титан (сетка, травление, гидрирование).

Таблица 1 - Значения удельной емкости углеродных электродов в зависимости от тока заряда-разряда

I, мА	Материал подложки											
	Титан (фольга, обезжиривание)		Титан (фольга, травление)		Титан (фольга, травление, гидрирование)		Титан (сетка, обезжиривание)		Титан (сетка, травление)		Титан (сетка, травление, гидрирование)	
	Удельная емкость C, Фг ⁻¹											
	C ⁺	C ⁻	C ⁺	C ⁻	C ⁺	C ⁻	C ⁺	C ⁻	C ⁺	C ⁻	C ⁺	C ⁻
1	23,8	22,9	22,8	22,6	28,4	27,4	32,6	30,5	27,9	27,9	30,3	51,2
2	23,6	22,0	21,9	22,7	27,2	26,8	30,5	29,2	26,8	26,8	29,1	34,1
4	22,5	22,4	21,7	22,5	26,6	25,9	28,9	27,9	27,6	26,0	31,5	32,7
8	22,4	21,3	21,7	22,9	26,2	25,7	26,3	27,5	25,6	25,3	31,2	31,8

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ C/PbO_2 В КИСЛОТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Гриценко С.Д., Григорьева В.А., Бурашникова М.М.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: stas-gricenکو@mail.ru

Гибридные суперконденсаторы на водной основе, использующие положительный электрод батарейного типа на основе системы $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$ и отрицательный углеродный электрод, сочетают высокую плотность энергии с долговременной циклируемостью по сравнению со стандартными электрохимическими конденсаторами, что делает их пригодными для применений в гибридных электромобилях. Одной из важных задач при разработке гибридного суперконденсатора является выбор материалов для изготовления эффективного двойнослойного электрода, т.к. его емкость ограничивает емкость всей гибридной ячейки.

Целью работы явилось исследование электрохимических свойств углеродных наноструктурированных материалов в качестве отрицательной активной массы и осаждаемого на титановую подложку PbO_2 в качестве положительного электродного материала для гибридных суперконденсаторов.

Объектами исследования служили отрицательные электроды площадью 2 см^2 , которые изготавливались на основе углерода наноструктурированного технического активированного «Арт-нано» марки НСУ «С» (ТУ БУ 690654933.001.-2011). В качестве токоотвода для нанесения отрицательной активной массы служили танталовая фольга ($d = 100 \text{ мкм}$) и титан (BT-1) в виде фольги ($d = 20 \text{ мкм}$) и сетки (Anping County Bolin Metal Wire Mesh Co.,Ltd. Чистота Grade 1, сетка 100 меш), которые предварительно химически полировались в растворах различного состава.

Для исследуемых углеродных электродов были сняты циклические потенциодинамические кривые при различных скоростях развертки потенциала (2-25 мВ/с), а также зарядно-разрядные кривые, снятые в диапазоне напряжений 0-1 В. Из полученных кривых были рассчитаны значения удельной емкости, представленные в таблице 1 и 2. Наиболее высокой емкостью характеризуются углеродные электроды при использовании в качестве токоотвода титановой сетки, которая предварительно была подвергнута травлению и гидрированию.

Таблица 1. Значения удельной емкости углеродных электродов от скорости линейной развертки потенциала.

v, мВ·с ⁻¹	Материал подложки							
	Тантал (фольга)		Титан (фольга, обезжиривание)		Титан (фольга, травление)		Титан (сетка, травление, гидрирование)	
	Удельная емкость C, Ф·г ⁻¹							
	C ⁺	C ⁻	C ⁺	C ⁻	C ⁺	C ⁻	C ⁺	C ⁻
2	28.3	33.7	40.2	40.1	33.7	35.7	46.1	54.7
5	25.6	28.0	31.8	30.9	31.2	31.6	34.5	38.7
10	23.1	24.5	27.0	26.5	27.5	27.6	28.7	31.6
25	21.6	22.3	24.3	23.9	24.3	24.8	26.3	27.4

Таблица 2. Значения удельной емкости углеродных электродов в зависимости от тока заряда-разряда.

I, мА	Материал подложки							
	Тантал (фольга, обезжиривание)		Титан (фольга, обезжиривание)		Титан (фольга, травление)		Титан (сетка, травление, гидрирование)	
	Удельная емкость C, Ф·г ⁻¹							
	C ⁺	C ⁻	C ⁺	C ⁻	C ⁺	C ⁻	C ⁺	C ⁻
	1	25.7	26.0	23.8	22.9	22.8	22.6	30.3
2	24.7	24.2	23.6	22.0	21.9	22.7	29.1	34.1
4	19.9	19.8	22.5	22.4	21.7	22.5	31.5	32.7
8	13.2	13.2	22.4	21.3	21.7	22.9	31.2	31.8

Положительные электроды, площадью 2 см², изготавливались путем осаждения диоксида свинца на титановые пластины различной толщины (20, 110 и 1090 мкм). Обработка проводилась путем механического шлифования, а затем – химической обработкой в травильных растворах, влияние состава которых было объектом исследования.

Непосредственно после обработки на титановые электроды осаждался диоксид свинца относительно гладкого свинцового противозэлектрода гальваностатическим способом: электролит Pb(NO₃)₂ – 130 г/л (защитный слой), 60 °С, 6 мин, 50 мА/см²; электролит Pb(NO₃)₂ – 150 г/л; CH₃COOH – 60 г/л; HNO₃ – 30 г/л (активный слой), 20 °С, 30 мин, 25 мА/см². Наилучшей адгезией и выходом по току обладали покрытия PbO₂, осажденные на титановые пластины толщиной 1090 мкм, обработанные в течении 2 мин в растворе HCl (25 г/л) : HF (15 г/л) с последующей выдержкой 30 мин в растворе H₂SO₄ (1830 г/л).

Литература

1. Koczyński K., Kolanowski Ł., Baraniak M., Lota K., Sierczyńska A., Lota G. Highly amorphous PbO₂ as an electrode in hybrid electrochemical capacitors // Current Applied Physics. 2017. Vol. 17, iss. 1. P. 66–71.
2. Khomenko V., Raymundo-Pinero E., Béguin F. A new type of high energy asymmetric capacitor with nanoporous carbon electrodes in aqueous electrolyte // Journal of Power Sources. 2010. Vol. 195. P 4234–4241.

ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕДОКС-СИСТЕМ ДЛЯ КРУПНОМАСШТАБНОГО ХРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

Годяева М.В., Воронков Д. Е., Казаринов И.А.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: mari.godyaeva@mail.ru

Замена энергии ископаемого топлива возобновляемыми источниками энергии в настоящее время увеличивается, поскольку стоимость энергии солнца и ветра резко снижается[1]. Широкому распространению возобновляемых источников энергии мешает их внутренняя прерывистость. Безопасное, недорогое, эффективное и масштабируемое хранилище энергии может решить эту проблему.

Редокс-проточные батареи появились в качестве основных кандидатов для крупномасштабного хранения электрической энергии. Во-первых, они легко масштабируются, во-вторых, энергия, запасаемая в таких батареях, дешевая.

Проточные редокс-батареи представляют собой стационарные установки, которые служат для накопления избыточно произведенной электрической энергии за счет протекания обратимых химических реакций с последующей отдачей энергии потребителю. Зарядка батареи может осуществляться в течение длительного времени за счет любого источника тока.

Общая схема редокс-батареи показана на рисунке 1 [2]. В батарее есть две ёмкости с электролитом (католит и анолит), насосы и центральная камера (электродный блок), в которой две жидкости разделены протонообменной мембраной. Когда аккумулятор заряжается/разряжается, электролиты закачиваются в камеру, где идут химические реакции, сдвигающие заряд ионов в ту или иную сторону.

За рубежом среди коммерческих проточных батарей получили распространение следующие три электрохимические системы: Fe|Cr (DeeyaEnergy), Zn|Br (PremiumPower, ZBB), V|V (GoldenEnergyFuelCell, PrudentEnergy, CellstromPower). Самый успешный из них – ванадиевый редокс-аккумулятор. Основным препятствием на пути широкого

внедрения батарей на рынок является использование дорогих металлов в качестве активных компонентов в электролитах батарей [3].

В связи с расширением сферы практического использования проточных батарей, исследователи продолжают поиск более эффективных редокс-систем. Одним из таких направлений является использование более дешевых окислительно-восстановительных систем органической природы.

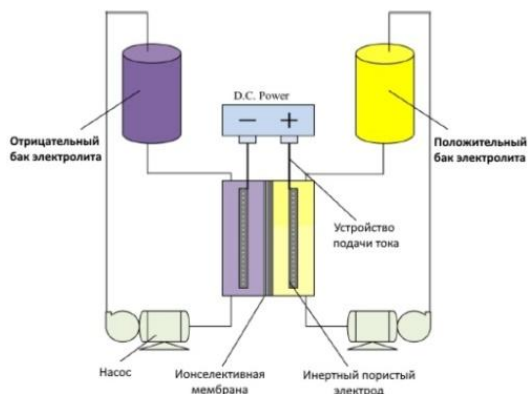


Рис. 1. Общая схема проточной окислительно-восстановительной батареи [2].

В таблице 1 приведен сравнительный анализ различных технологий аккумулирования электроэнергии, основанных на использовании электрохимических систем, т. ч. и проточных батарей.

Таблица 1
Сравнительный анализ различных технологий аккумулирования электроэнергии

Электрохимическая система	Срок службы, лет	Кол-во заряд-разрядных циклов	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, кВт/кг	Стоимость, USD/kB T·ч
Pb/PbO ₂	3-5	500-800	20-30		100-500
Ni-Cd	10	2000	35-50		400-1000
Li-ion		6000	110-180	0.3-3	700-5000
Суперконденсатор	20	1 млн	2-5	5-10	16000-25000
Проточные батареи (V/V)	20	20000	20-40	высокая	400-700
Проточные батареи (орган.)	>10	20000	35-50	неогран.	100-200

Дальнейшее совершенствование проточных батарей связано с переходом на органические редокс-системы, в частности, на хинон/гидрохиноновую окислительно-восстановительную систему (рис. 2)[4,5]. От ванадиевых батарей новую хиноновую проточную батарею отличает дешевизна компонентов: хинон распространён как в живой природе, так и в сырой нефти, отчего дешевле ванадия. На сам хинон приходится лишь \$27 на кВт·час ёмкости батареи, что ровно втрое меньше, чем для основного компонента ванадиевого редокс-аккумулятора. Следовательно, у такой или подобной батареи есть все шансы уложиться в прокрустовы \$100 за кВт·час, установленные в качестве ориентира энергетиками.

Очень важным также является то, что хинон-гидрохиноновая реакция протекает примерно в тысячу раз быстрее, чем процессы восстановления и окисления ванадия. А это позволяет значительно увеличить мощность проточных батарей: заряжать и разряжать такую батарею куда оперативнее ванадиевого варианта и, в конечном счёте, добиться существенно более стабильных параметров работы сети при той же номинальной ёмкости накопителей.

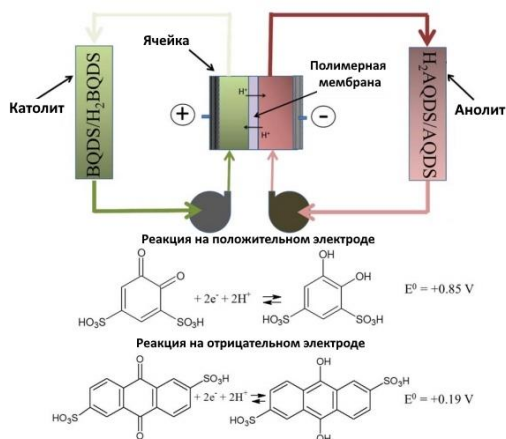


Рис. 2. Схема работы органической окислительно-восстановительной батареи (ORBAT) с использованием водных растворов 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфоновой кислоты (BQDS) на положительном электроде и антрахинон-2,6-дисульфоновой кислоты (AQDS) на отрицательном электроде [4].

В результате были достигнуты плотности тока 200 мА/см² и кулоновская эффективность 100%.

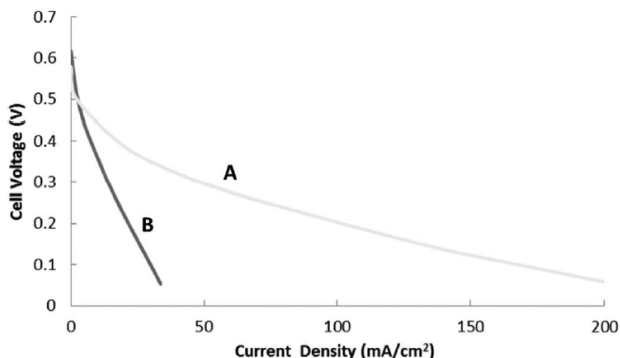


Рис. 3. Вольтамперные кривые для проточной кюветы: 1 М BQDS / AQDS в кислотной форме (обозначено А) и 0,2 М BQDS / AQDS в форме натриевой соли (обозначено В) [4].

Конструкция редокс-проточных батарей обеспечивает значительное преимущество перед твердотельными аккумуляторными батареями за счет разделения энергии и выходной мощности. Пока органические проточные редокс-батареи все же уступают ванадиевым и другим неорганическим батареям, по своим эксплуатационным параметрам. Это не дает им развиваться в промышленном масштабе, но результаты, которые продемонстрированные в работе, допускают их дальнейшее усовершенствования и возможно в будущем их коммертизацию.

Литература

1. Obama, B. The irreversible momentum of clean energy // Science. – 2017. – V. 355. – P. 126-129.
2. M. Skyllas-Kazacos. CRITICAL REVIEWS in Electrochemical and Solid-State Science and Technology / M. Skyllas-Kazacos, a. M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 2011. – V.158. – P.55-79.
3. Huskinson, B. A high power density, high efficiency hydrogen–chlorine regenerative fuel cell with a low precious metal content catalyst / Huskinson, B., Rugolo, J., Mondal, S. K. & Aziz, M. J // Energy Environ. – 2012. – V.5. – P. 8690–8698.
4. B. Yang, High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes / B. Yang, L., Hooper-Burkhardt, S. Krishnamoorthy et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – V.163. – P.1442-1449.
5. B. Yang. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples / B. Yang, L. E. Hooper-Burkhardt, F. Wang et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – V.161. – P. 1371-1380.

ОЦЕНКА АКТИВИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА, ВВЕДЕННОГО В СОСТАВ ЭЛЕКТРОЛИТА, НА РАБОТУ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

Иванова Е.А., Самсонова К.А., Бурашникова М.М.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: kell_may164@mail.ru

Свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) являются самыми распространенными химическими источниками тока. Несмотря на более чем полтора вековую свою историю, на рынке химических источников тока (ХИТ) они, по-прежнему, занимают первое место. На их долю приходится более 80 % вырабатываемой химическими источниками тока энергии и 100 % рынка аккумуляторов емкостью выше 500А·ч.

Основной проблемой при эксплуатации герметизированных свинцово-кислотных батарей в современных транспортных средствах, в частности в гибридных электромобилях, является потеря емкости и снижение срока службы, связанные с сульфатацией активной массы отрицательного электрода. Одним из способов снижения сульфатации является введение добавок углерода в активную массу отрицательного электрода.

Целью данного исследования явилось изучение влияния добавок углеродных суспензий в электролит на электрохимические и структурные характеристики отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора.

Объектами исследования являлись отрицательные электроды свинцово-кислотных аккумуляторов с электролитом в состав, которого вводились добавки водных золь наноструктурированного углерода. Были использованы углеродные золи двух видов, отличающиеся размером частиц и концентрацией углерода: МДУНТ («золь 5.0 г·л⁻¹») и УДУНТ («золь 2.5 г·л⁻¹») (производитель ООО «Передовые исследования и технологии», Минск, Беларусь). Углеродный материал представлял собой нанотрубки. В качестве стабилизатора золь использовался нафталинсульфонат натрия.

Были изготовлены макеты СКА, состоящие из одного отрицательного и двух положительных электродов, разделенных стеклянно-матричным

сепаратором. Изготовление отрицательной пасты производилось следующим образом: смешивались свинцовый порошок (степень окисленности 71.88%), расширитель «Электонт», серная кислота ($d=1.4 \text{ г/см}^3$) и вода дистиллированная. Паста наносилась равномерным слоем на решетки из Pb-Sn сплава. Электроды термостатировались в течение двух часов при температуре 60°C. Положительные электроды вырезались из производственных отформированных электродов аккумуляторных батарей. Электролитом служил раствор серной кислоты плотностью 1.28 г/см³. Циклирование макетов СКА исследуемых вариантов проводилось гальваностатическим способом. Первый заряд проводился трехступенчатым гальваностатическим режимом (1 ступень током 200 мА (0.65 $Q_{\text{теор}}$), 2 ступень током 100 мА (0.15 $Q_{\text{теор}}$), 3 ступень током 20 мА (0.2 $Q_{\text{теор}}$). Затем циклирование исследуемых ячеек проводилось в следующем режиме: разряд током 100 мА до напряжения 1.75 В, заряд током 100 мА на 120% от емкости разряда.

После циклирования макетов СКА для оценки эффективности был рассчитан коэффициент использования ($K_{\text{исп}}$) активной массы отрицательных электродов. Из рисунка 1 следует, что на первых трех циклах наиболее высокие значения коэффициента использования активной массы отрицательного электрода имеют электроды контрольного варианта *Ас* плотной сборкой электродов. Наиболее низкими значениями $K_{\text{исп}}$ характеризуется контрольный вариант *В* с баковой формировкой электродов. После пересборки электродов в плотный блок и замены электролита, в процессе дальнейшего циклирования $K_{\text{исп}}$ контрольного варианта *А* снижается, тогда как для остальных вариантов наблюдается повышение $K_{\text{исп}}$ и, соответственно, емкости электродов. Необходимо отметить, что введение углеродной суспензии («5г/л) в электролит (концентрация углерода в электролите 0.625 г·л⁻¹) привело к наиболее высоким результатам по емкости отрицательных электродов. Спад емкости после 8-го цикла связан с перерывом в циклировании.

Так же исследовались структурные характеристики отрицательных электродов методом контактной эталонной порометрии. Из полученных данных следует, что при введении добавок углеродных золь происходит перераспределение пор по радиусам: увеличивается доля пор с радиусом от 0.05 мкм до 0.1 мкм и уменьшается доля пор в диапазоне 0.1-1.0 мкм. Также наблюдается увеличение общей пористости и удельной поверхности электродов.

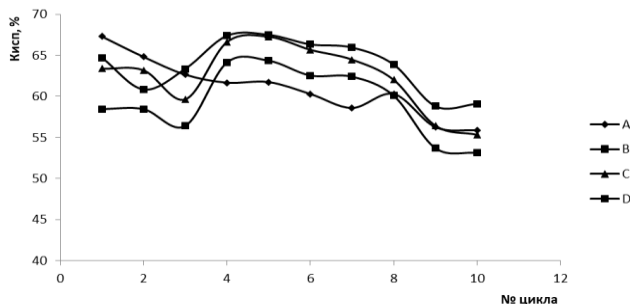


Рис. 1. Зависимость коэффициента использования активной массы отрицательных электродов от номера цикла: *A* – электролит без добавок (плотная сборка электродов), *B* – электролит без добавок (баковая формировка электродов с последующей пересборкой в плотный блок), *C* – электролит с добавкой углеродного золя «5 г·л⁻¹» (концентрация углерода в электролите 1.25г·л⁻¹) (баковая формировка электродов с последующей пересборкой в плотный блок), *D* – электролит с добавкой углеродного золя «5 г·л⁻¹» (концентрация углерода в электролите 0.625г·л⁻¹) (баковая формировка электродов с последующей пересборкой в плотный блок).

Выводы

1. Проведена оценка активирующей способности водных суспензий наноструктурированного углерода «золь 2.5 г/л» и «золь 5 г/л», введенных в состав электролита, на работу отрицательных электродов свинцово-кислотного аккумулятора, изготовленных по заводской технологии АО «Электроисточник».

2. Наиболее высокие значения $K_{исп}$ наблюдаются у электродов варианта *D* («золь 5г/л» концентрация углерода в электролите 0.625г·л⁻¹). Этот вариант электродов показал наиболее высокие характеристики и при дальнейшем циклировании (на 10-ом цикле значение коэффициента использования активного материала $K_{исп}$ составило 59 %).

3. Наиболее высокие электрохимические характеристики свинцовых электродов варианта *D* (концентрация наноструктурированного углерода «золь 5 г/л» в электролите - 0.625 г/л) обусловлены мелкопористой структурой ОАМ с высокой долей пор с размером менее 0.1 мкм, что подтверждено результатами СЭМ, импедансных и морфологических исследований.

МАКРОКИНЕТИКА ГАЗОВЫХ ЦИКЛОВ В МАКЕТЕ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕПАРАТОРА ИЗ АБСОРБТИВНО- СТЕКЛЯННОЙ МАТРИЦЫ И НЕТКАНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПОЛИСТИРОЛА

Избасарова А.А., Тарабан К.О., Бурашникова М.М.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: Anya.sapisheva@yandex.ru

При разработке и конструировании герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов очень важным является подбор сепарационных материалов. Сепаратор герметичного аккумулятора выполняют очень важную роль в формировании структуры межэлектродного пространства и, как следствие, в управлении газожидкостным потоком.

В настоящее время в качестве сепараторов в этих системах используются абсорбтивно-стеклянные матрицы (АСМ). Однако их свойства не отвечают в полной мере требованиям, предъявляемым к сепараторам герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов [1]. Одним из путей модифицирования АСМ является использование многослойного сепаратора на основе стекловолоконной матрицы и полимерной мембраны.

Целью данной работы являлось разработка методики получения полимерных волокнистых материалов на основе поливинилиденфторида марки Ф-2М и полистирола с определенной пористой структурой методом бескапиллярного электроформования и исследование макрокинетики газовых циклов в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием абсорбтивно-стеклянной матрицы и полученного волокнистого материала.

Одной из важнейших характеристик сепарационных материалов, используемых в герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторах, является их пористая структура. Для эффективного поглощения кислорода в аккумуляторе необходимо, чтобы пористая структура сепаратора была согласована с пористой структурой рабочих электродов. Морфология поверхности полученных материалов изучалась методом СЭМ. На рис 1 в качестве примера представлены микрофотографии

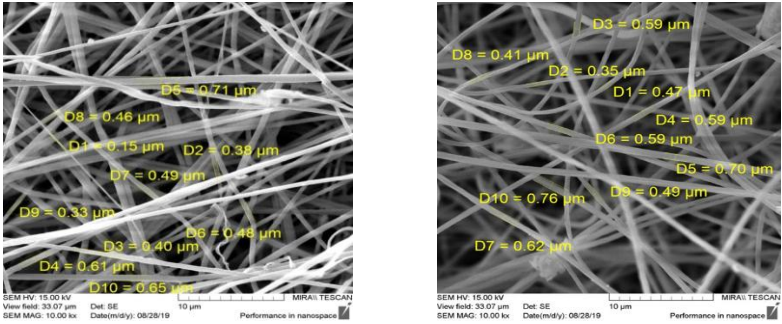
образцов полученных волокнистых материалов из растворов с концентраций полимера 15 мас.%.


Рис.1. Микрофотографии СЭМ образцов волокнистых материалов: *а* - Ф-2М ($\eta=0.660$ Па·с), *б* – ПС ($\eta=0.119$ Па·с). ($C=15$ мас.%, растворитель ДМФА:БА(1:1)).

Сочетание волокон различной толщины позволяет формировать пористую структуру с определенными размерами пор и соответствующую этим порам величину удельной поверхности.

Влияние природы полимера и концентрации формовочного раствора на диаметр пор полученных волокнистых материала показано на рис.2.

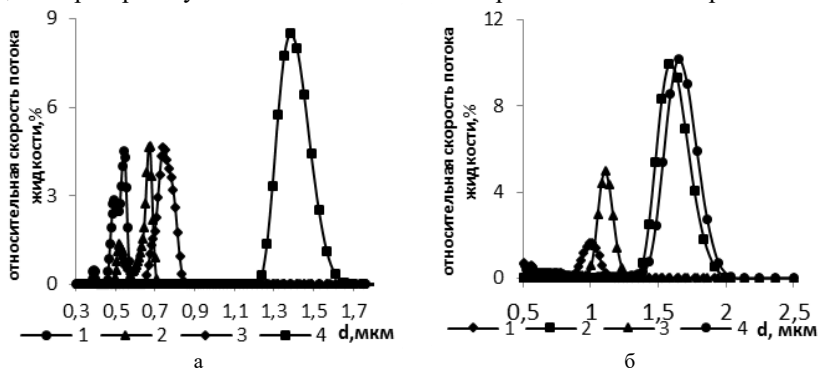


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения диаметра пор по размерам волокнистого материала полученных из формовочных растворов с различной концентрацией полимера, масс.%

а - на основе полимера Ф-2М, 1 – 8, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15. Электрод струна

б - на основе полимера ПС, 1 – 12, 2 – 15, 3 – 15, 4 – 18.

Электрод струна (1,3,4), цилиндр (2).

Из представленных данных видно, что полученные материалы с использованием цилиндрического электрода обладают невысокой пористостью. Для материала на основе Ф-2М она находится в пределах 14 – 23%, а для ПС – 9-10%. Наиболее крупные поры формируются при получении материала из раствора полистирола с концентрацией 18мас.%, их диаметр составляет 1.9-2.5 мкм.

Эффективность ионизации кислорода оценивалась как отношение тока восстановления кислорода ($I_{\text{полг}}$) на свинцовом электроде в потенциостатических условиях к току выделения кислорода ($I_{\text{выд}}$), который подается в систему сепаратор-электрод.

На рис.3 представлены данные по эффективности ионизации кислорода в макете СКА и рассмотрено влияние местоположения пленки.

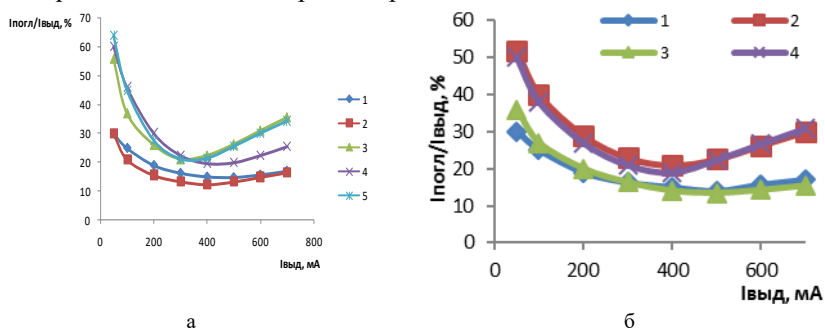


Рис.3. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ/Ф-2М (а) и АСМ/ПС (б) с различным расположением пленки волокнистого материала.

Формовочный электрод – цилиндр.

а - контрольный вариант (1), пленка между АСМ и газогенерирующим электродом (2,3), пленка между АСМ и газопоглощающим электродом (4), пленка с двух сторон от АСМ (5). Концентрация раствора полимера для получения пленки, масс. %: 12 – 2, 15 – 3,4,5.

б - контрольный вариант (1), пленка между АСМ и газогенерирующим электродом (2), пленка между АСМ и газопоглощающим электродом (3), пленка с двух сторон от АСМ (4). Концентрация раствора полимера для получения пленки 18 масс. %.

Из представленных результатов видно, что эффективность ионизации повышается в большей степени при расположении полимерной пленки между АСМ и газогенерирующим электродом, либо с двух сторон от АСМ сепаратора.

Литература

1. Valve-regulated Lead-Acid Batteries / eds. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker. Elsevier, 2004.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА (ТЕМПЕРАТУРА) НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ LiVPO_4F /C

**Коржаков А.А., Поздышева М.Ю., Гамаюнова И.М.,
Иванищев А.В.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: korjakov.lesha@yandex.ru

В настоящее время происходит бурный рост автономной энергетики из-за интенсивного развития систем распределенной энергетики. Среди электроаккумулирующих систем наиболее востребована литий-ионная система, включающая интеркаляционные электроды на основе разнообразных твердых соединений лития.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) - энергоемкие, перезаряжаемые электрохимические системы, широко применяющиеся в качестве источников энергии в портативной электронике, системах резервного энергообеспечения и на электротранспорте.

Технология производства литий-ионных аккумуляторов постоянно совершенствуется, повышаются требования к безопасности, сроку эксплуатации, экологичности и низкой стоимости сырья. Одним из перспективных катодных материалов можно считать композит на основе фторфосфата ванадия лития (LiVPO_4F), для которого характерна плоская зарядно-разрядная кривая с одиночным горизонтальным плато при высоком положительном потенциале.

Триклинная структура фторфосфата лития-ванадия с химической формулой LiVPO_4F известна уже давно, но данный материал является до сих пор актуальным благодаря влиянию структурного фтора на индуктивный эффект PO_4^{3-} -полианиона, ведьокислительно-восстановительная пара $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ в LiVPO_4F находится при высоком потенциале, около 4,2В, что примерно на 0,3В выше среднего потенциала для того же перехода ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$) в фосфате лития-ванадия $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Кроме того, LiVPO_4F обладает более высокой электронной проводимостью, чем традиционные фосфаты, такие как LiFePO_4 , LiMnPO_4 и LiVOPO_4 .

Обзор даже небольшого количества источников показал, что фтор фосфат ванадия лития имеет, как недостатки, так и преимущества, а

усовершенствование методик синтеза материала для устранения недостатков до сих пор является актуальной темой для многих научных исследований. Именно поэтому в рамках настоящей работы был осуществлен подход к оптимизации условий синтеза композита на основе катодного материала LiVPO_4F , а также изучены его электрохимические характеристики.

Отмечено, что уровень функциональных свойств $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ во многом определяется условиями синтеза материала.

В данной работе был выполнен твердофазный синтез LiVPO_4FC с варьированием температуры отжига конечного продукта (650°C , 680°C , 710°C , 730°C , 750°C).

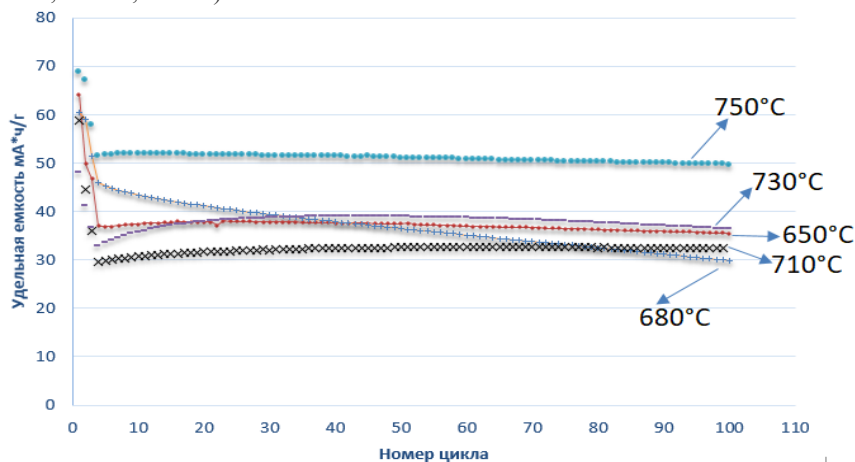


Рис.1. Зависимость циклируемой емкости от номера цикла для образцов с разной температурой отжига конечного продукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00381).

МАКЕТ МИКРОБНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ КОНВЕРСИИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ

Мещерякова М.О., Юрова А.А., Казаринов И.А.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: mmo24@mail.ru

Промышленные сточные воды являются идеальным сырьем для биообработки, из которых можно получать биохимикаты и биоэнергию. Они содержат высокие уровни легко деградируемого органического материала, а также воду. Восстановление энергии и ценных материалов могло бы частично компенсировать затраты на обработку сточных вод и одновременно достигнуть контроля загрязнения окружающей среды.

Целью данной работы является моделирование процесса очистки сточных вод с помощью медиаторных и безмедиаторных микробных топливных элементов, а также проектирование макета микробного топливного элемента.

При разработке макета электролизера для конверсии сточных вод, использовались следующие модельные системы: в качестве субстрата был выбран раствор глюкозы, как модель сточных вод от пищевой промышленности; в качестве микроорганизмов *Escherichia coli* (для медиаторного МТЭ) и *Shewanella xiamenensis* (для безмедиаторного МТЭ); в качестве медиатора – редокс-индикатор метиленовый синий. В таблицах 1 и 2 представлены значения кулоновской емкости, полученные при биоэлектрохимическом окислении глюкозы с помощью клеток *Shewanella xiamenensis* и *Escherichia coli* на вращающемся дисковом электроде в потенциостатических условиях при различной исходной концентрации глюкозы.

Таблица 1

Количества электричества, полученные при биоэлектрохимическом окислении глюкозы при различной её исходной концентрации с помощью клеток *Shewanella xiamenensis* на вращающемся дисковом электроде в потенциостатических условиях
($E = +0.400$ В, $\omega = 1000$ об/с)

Концентрация глюкозы, моль/л	Q , мКл/см ²
$1 \cdot 10^{-4}$	2,85±0,11
$1 \cdot 10^{-3}$	3,18±0,13
$1 \cdot 10^{-2}$	3,43±0,14
$1 \cdot 10^{-1}$	3,75±0,15

Таблица 2

Количества электричества, полученные при биоэлектрохимическом окислении глюкозы при различной её исходной концентрации с помощью клеток *Escherichia coli* на вращающемся дисковом электроде в потенциостатических условиях ($E = +0.400$ В, $\omega = 1000$ об./с).

Концентрация глюкозы, моль/л	Q, мКл/см ²
$3 \cdot 10^{-3}$	$4,05 \pm 0,16$
$6 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \pm 0,23$
$9 \cdot 10^{-3}$	$7,88 \pm 0,32$
$1,2 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \pm 0,40$

Из представленных в таблицах данных видно, что процесс биоэлектрохимического окисления глюкозы с помощью клеток *Escherichia coli* на медиаторном аноде протекает значительно эффективнее, чем на безмедиаторном электроде в присутствии клеток *Shewanella xiamenensis*.

Для лабораторных исследований был разработан макет микробного топливного элемента, конструкция которого приведена на рис. 1.

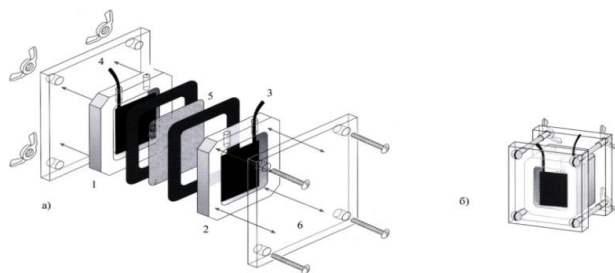


Рис. 1. Схема макета микробного топливного элемента: а) микробный топливный элемент в разобранном виде: 1 – катодное отделение; 2 – анодное отделение; 3 – пористый графитовый электрод (анод); 4 – диоксидносвинцовый электрод (катод); 5 – протонообменная мембрана; 6 – корпус макета биотопливного элемента. б) микробный топливный элемент в собранном виде.

В качестве анода использовалась углеграфитовая ткань (УВИС или Карбопон), а в качестве катода: диоксидносвинцовый электрод (промышленный), емкостью $0.5 \text{ А} \cdot \text{ч}$. Электролитом служил 0.5 моль/л раствор серной кислоты (х.ч.). В качестве субстрата использовали глюкозу, в качестве медиатора – метиленовый синий. Анодный и катодный отсеки отделялись друг от друга с помощью протонообменной мембраны «Nafion».

Рабочее напряжение такого макета микробного топливного элемента составляло от 1.2 до 1.4 В, что определялось степенью заряженности диоксидносвинцового электрода. Такое высокое значение напряжения позволило провести изучение разрядных характеристик созданного макета микробного топливного элемента в широком диапазоне нагрузок. Сопротивление нагрузки менялось от нескольких Ом до нескольких тысяч Ом.

Проведенные исследования на макете микробного топливного элемента показали, что предложенный микробный медиаторный анод на основе глюкозы и микроорганизма *Escherichia coli* работает удовлетворительно и может быть в дальнейшем использован для практических целей при создании медиаторного микробного топливного элемента. Необходима работа по созданию соответствующего этой системе катода, лучшевоздушного.

На основе лабораторного макета был разработан пилотный образец микробного топливного элемента, схема которого представлена на рис.2. В данном макете объем анодного отсека составлял 15 л. Рабочее напряжение такого макета микробного топливного элемента составляло от 1.3 до 1.7 В.

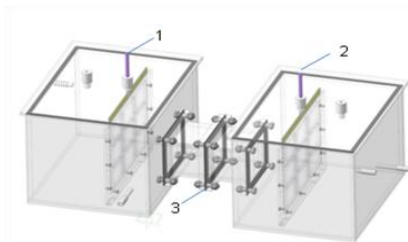


Рис. 2. Схема макета микробного топливного элемента: 1 – биоанод; 2 – катод; 3 – протоннообменная мембрана.

Пилотный образец микробного топливного элемента был представлен на двух международных выставках «Импортозамещение-2019» и «Химия-2019» в г. Москва.

МТЭ – уникальная инновационная микробиологическая система, позволяющая при очистки сточных вод от органических веществ получать одновременно электрическую энергию. Несмотря на то, что коммерческое развитие МТЭ по некоторым направлениям находится в стадии реализации, необходимы дальнейшие исследования для разработки стратегии повышения характеристик микробных топливных элементов, их сроков службы и надежности.

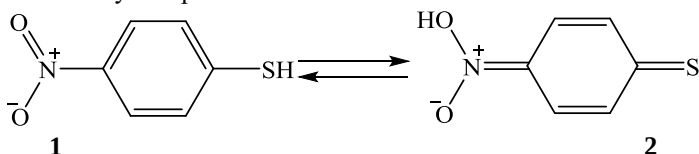
Секция
КОМПЬЮТЕРНАЯ ХИМИЯ. СТРУКТУРА
И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

НИТРОТИОЛЬНО-АЦИ-НИТРОТИОННАЯ ТАУТОМЕРИЯ 4-НИТРОТИОФЕНОЛА

Боброва Л.А., Панкратов А.Н., Русанова Т.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: bobrovalola@gmail.com

Для 4-нитротииофенола принципиально возможна нитротииольно-ацци-нитротиионная таутомерия:



При депротонировании каждого из таутомеров **1** и **2** возникает общий для них амбидентный анион **3** с выравненным распределением электронной плотности:

Цель настоящей работы – квантовохимическое рассмотрение электронной структуры, полярности, кислотных свойств, обоснование сравнительной термодинамической устойчивости таутомеров 4-нитротииофенола в газовой фазе и в водной среде для последующего обсуждения в свете адсорбции 4-нитротииофенола на поверхности наночастиц серебра и золота, а также формирования сигнала ГКР с участием названного соединения.

На уровнях теории B3LYP/6-311++G(3df,3pd), MPW1B95/6-311++G(3df,3pd) и MPWB1K/6-311++G(3df,3pd) с анализом натуральных связевых орбиталей (NBO-анализ) нами рассчитана пространственная и электронная структура молекул таутомеров (**1**, **2**) 4-нитротииофенола и их амбидентного аниона **3** в газовой фазе и в водной среде.

Все названные молекулярные системы планарны.

Длина связей и валентные углы согласуются с данными литературы для соединений-аналогов и подтверждают корректность проведённых расчётов.

Длина и натуральный порядок (натуральный индекс К.Б. Уайберга) связей показывают:

1. В кольце молекулы нитроформы **1** имеет место типичная ароматическая делокализация связей $C \cdots C$. В нитрогруппе NO_2 обе

связи $\text{N}^{\bullet\bullet\bullet}\text{O}$ семиполярные («полуторные»). То же самое справедливо для аниона **3**, однако две равноценные связи $\text{N}^{\bullet\bullet\bullet}\text{O}$ несколько ближе к одинарным.

2. В молекуле *аци*-таутомера **2** и аниона **3** электронная структура цикла имеет черты хиноидной, причём в большей степени в **2**, нежели в **3**. Степень двоевязанности связи углерод-сера также выше в **2**, чем в **3**. Связь углерод-азот в молекуле **2** заметно участвует в хиноидной делокализации, в то время как в анионе **3** связь C–N одинарная.

3. В молекуле *аци*-таутомера **2** наличествуют связи $\text{N}^{\bullet\bullet\bullet}\text{O}$ и N–O.

Делокализация электронной плотности благоприятствует переносу заряда с орбиталей различных донорных атомов и электроноизбыточных фрагментов молекулярных систем **1-3** на ГКР-платформы (Ag, Au и др.), то есть служит предпосылкой формирования ГКР-сигнала.

Как в газовой фазе, так и в водном растворе из двух таутомеров термодинамически более устойчиво нитросоединение **1**. Водная среда в большей степени стабилизирует *аци*-форму **2**.

Электронная делокализация и дифференциальная стабилизация таутомеров континуумом растворителя способствуют вариативности адсорбции 4-нитротиофенола из водных растворов на ГКР-платформах.

Как в газовой фазе, так и в водном растворе сродство амбидентного аниона **3** к протону выше при протонировании по атому серы (сопряжённая кислота – соединение **1**), нежели по атому азота (сопряжённая кислота – вещество **2**).

Атом серы является более основным центром по сравнению с атомом кислорода нитрогруппы NO_2 , несмотря на то, что протон H^+ – жёсткая кислота Дж.Н. Льюиса, атом азота – электронодонорный центр жёсткого основания Дж.Н. Льюиса, а атом серы – донорный центр мягкого основания.

Предпочтительность некомплементарного (несимбиотического) жёстко-мягкого взаимодействия $\text{H}^{\bullet\bullet\bullet}\text{S}$ по сравнению с благоприятным жёстко-жёстким $\text{H}^{\bullet\bullet\bullet}\text{O}$ связано с поляризацией связи O–H в молекуле **2** под действием сильно положительно заряженного (электроотрицательного) атома азота.

Более высокая OH-кислотность таутомера **2** в сопоставлении с SH-кислотностью формы **1** способствует смещению таутомерного равновесия в сторону образования нитросоединения **1** и предопределяется тем, что, несмотря на меньшую длину связи O–H по сравнению с S–H, натуральный порядок (натуральный индекс К.Б. Уайберга) связи S–H выше.

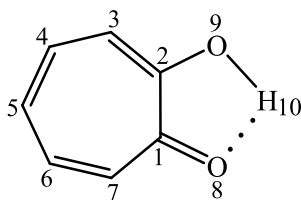
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ ТРОПОЛОНА И ПРОТОННЫЙ ПЕРЕНОС

Головлёва С.Е., Панкратов А.Н.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: svetlana.golovlyova96@gmail.com

Среди систем с трополоновым или сходным фрагментом много природных веществ (терпеноидные трополоны, гидрокситрополонкарбоновые кислоты, бензотрополон, алкалоиды трополонового ряда и др.). Трополон (2-гидрокситропон, 2-гидрокси-2,4,6-циклогептатриен-1-он, 2-гидрокси-2,4,6-циклогептатриенон, 2-гидроксициклогепта-2,4,6-триен-1-он, 2-гидроксициклогепта-2,4,6-триенон, пурпурокатехин) и его производные образуют хелаты с ионами металлов, что открывает перспективы применения трополонов как хелатирующих аналитических реагентов ([1-3] и др., библиогр. работы [4]).

Посредством методов теории DFT (B3LYP) и метатеории HMDFT (MPW1B95, MPWB1K) функционала плотности с базисным набором 6-311++G(3df,3pd), NBO-анализа нами проведено квантовохимическое рассмотрение пространственной и электронной структуры, полярности молекулы трополона, внутримолекулярной водородной связи (BBC), кинетики процессов вращения связи O–H вокруг связи C–O и вырожденного протонного переноса в газовой фазе и в водной среде.



Выше изображён плоский конформер **1**. Планарный ротамер **2** получается из **1** поворотом связи O9–H10 вокруг связи C2–O9 на 180°.

Переходные состояния изучены нами на уровне теории MPWB1K/6-311++G(3df,3pd) с помощью «алгоритма Берни», метода STQN в разновидности QST3, метода IRC. Влияние водной среды оценивали методом SCRF в рамках модели C-PCM.

Зарядовое распределение в молекуле трополона служит дореакционной предпосылкой направлений (региоселективности) электрофильной атаки в реакциях ароматического замещения (амино- и гидроксиметилирование, азосочетание, нитрозирование, нитрование, сульфирование (действием сульфаминовой кислоты (аминосульфоновая кислота, моноамид серной кислоты, амидосерная кислота) $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+\text{SO}_3^-$), галогенирование). Наибольший отрицательный натуральный заряд имеет место на атомах углерода в положениях 3, 5 и 7 кольца.

В молекулах ротамеров **1** и **2** трополона, а также в переходных состояниях наблюдается эффективная делокализация связей $\text{C}^{\bullet\bullet}\text{C}$ и $\text{C}^{\bullet\bullet}\text{O}$. В системах **1**, **2** и в переходном состоянии внутреннего вращения степень двоевязанности наиболее высока в случае формально двойных углерод-углеродных связей и формально двойной связи углерод-кислород. Для формально одинарных связей углерод-углерод и углерод-кислород делокализация менее выражена.

В переходном состоянии переноса протона делокализация приводит к более равномерному распределению электронной плотности по связям кольца и экзоциклическим углерод-кислородным связям. Связь 1-2 во всех четырёх молекулярных системах – практически одинарная.

Связь кислород-водород во всех молекулярных системах ослаблена, что служит предпосылкой проявления кислотных свойств. В особенности названная связь разрыхлена (по сути является «половинной», а не одинарной) в переходном состоянии внутримолекулярного протонного переноса.

Полярность и абсолютная величина энергии взаимодействия поляризованного растворённого вещества с континуумом растворителя (E_s) конформера **2** без водородной связи выше по сравнению с водородносвязанным ротамером **1**.

Полярный растворитель – вода поляризует и стабилизирует оба конформера **1**, **2** и оба переходные состояния.

Переходное состояние процесса внутримолекулярного вращения связи 9-10 (кислород-водород) вокруг связи 2-9 (углерод-кислород) по значениям μ и E_s занимает промежуточное положение между ротамерами **1** и **2**, ближе к последнему.

Дипольный момент μ переходного состояния вырожденного протонного переноса немного выше такового для молекулы **1**.

Средствами NBO-анализа нами исследовано гибридное состояние орбиталей несвязывающих (неподелённых) электронных пар (*lone pairs*,

LP) атома кислорода карбонильной группы. В частности, в молекуле **1** одна из LP, обозначим её LP(1), носит заметный и *s*-, и *p*-характер, с преобладанием первого (по сути *sp*-гибридизована), а другая, LP(2), имеет почти чистый *p*-характер.

Газофазные энтальпия и свободная энергия Дж.У. Гиббса образования ВВС (по данным методов B3LYP, MPW1B95 и MPWB1K составляют от –11.7 до –11.9 ккал/моль и заметно снижаются (принимают значения от –3.4 до –5.5 ккал/моль) при переходе к водной среде.

По данным наших MPWB1K/6-311++G(3df,3pd)-расчётов, активационный барьер конформационного перехода **1** → **2** составляет в газовой фазе (водной среде) $\Delta H = 16.5$ (10.5) ккал/моль, $\Delta G = 16.0$ (12.1) ккал/моль, для обратного перехода **2** → **1** $\Delta H = 3.92$ (6.79) ккал/моль, $\Delta G = 4.07$ (7.75) ккал/моль. Наблюдаемые тенденции изменения энергии образования ВВС и энергии активации обусловлены в основном более высокой полярностью и намного большей стабилизацией формы **2** ($E_s = -22.2$ ккал/моль) и переходного состояния ($E_s = -19.9$ ккал/моль) по сравнению с **1** ($E_s = -10.1$ ккал/моль) водной средой.

Для переходного состояния превращений **1** ↔ **2** двугранный (торсионный) угол 1-2-9-10 (ССОН) равен $\pm 107.78^\circ$ в изолированной молекулярной системе и $\pm 99.79^\circ$ в водном растворе.

Геометрия, натуральный заряд на атомах, значения натурального индекса К.Б. Уайберга связей, дипольный момент, энергия (*H* и *G*), величина E_s переходного состояния ротационного процесса ближе к конформеру **2** трополона, чем к ротамеру **1**. Соответственно барьер вращения **1** → **2** выше такового для процесса **2** → **1**. Отмеченное согласуется с постулатом (принципом) Дж.С. Хэммонда.

Газофазный барьер вырожденного переноса протона в молекуле **1** ($\Delta H = 3.49$ ккал/моль, $\Delta G = 4.00$ ккал/моль), оценённый нами на уровне теории MPWB1K/6-311++G(3df,3pd), сравнительно низок и несколько возрастает при переходе к полярному растворителю – воде ($\Delta H = 6.10$ ккал/моль, $\Delta G = 5.53$ ккал/моль).

Литература

1. Nozoe T. Chemistry of the Tropoids. New York: Elsevier Publishing Company, 1962. 600 p.
2. PubChem. [Электронный ресурс]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.
3. NIST Chemistry WebBook // National Institute of Standards and Technology. [Электронный ресурс]. URL: webbook.nist.gov/chemistry.
4. Панкратов А.Н. Квантовохимическая оценка дипольных моментов молекул тропонов и трополонов // Химия природ. соединений. 2003. № 6. С. 457-464 [Pankratov A.N. Quantum-Chemical Estimate of Dipole Moments of Tropones and Tropolones // Chemistry of Natural Compounds. 2003. Vol. 39, No. 6. P. 553-562. DOI: 10.1023/B:CONC.0000018109.29629.6aj].

QSAR-СВОЙСТВА И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ СТАТИНОВ

Краюшкина Е.В., Панкратов А.Н., Сумина Е.Г.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: kattya.krayushkina2000@mail.ru

Статины – лекарственные препараты, помогающие уменьшить заболеваемость и смертность от сердечно-сосудистых заболеваний у людей с повышенным риском их развития. Эти препараты – одни из самых распространённых, которые врачи используют для снижения уровня холестерина липопротеинов низкой плотности [1, 2].

Актуальной научной проблемой является хроматографическое разделение, идентификация и количественное определение статинов в образцах лекарственных субстанций и в других объектах.

Для объяснения и предсказания параметров хроматографического удерживания статинов полезными могут оказаться теоретические оценки QSAR-свойств и электронной структуры их молекул.

Статины – объекты исследования систематизированы и пронумерованы в последовательности от карбоциклических соединений (рядов бензола и октагидронафталина) к гетероциклическим, в порядке приконденсирования карбокольца к пятичленному гетероциклу, перехода от пятизвенных гетероциклов к шестизвенным, увеличения числа гетероатомов в цикле. Нами изучены церивастатин (1), ловастатин (2), симвастатин (3), правастатин (4), аторвастатин (5), флувастатин (6), питаваастатин (7) и розувастатин (8).

Вещества 1, 4 и 6 хранятся в виде натриевых, 5 и 8 – в виде кальциевых солей; рассчитаны все молекулы 1-8 в Н-форме.

Для молекул 1-8 по атомно-связево-аддитивным схемам нами вычислены ван-дер-ваальсова поверхность (S) (с помощью приближённого подхода и Grid-метода) и объём (V) молекул, а также рефракция (R), поляризуемость (α) и индекс липофильности (гидрофобности) ($\lg P$, где P – коэффициент распределения в системе 1-октанол (n -октанол) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ ($n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$) – вода). На уровне теории B3LYP/6-311++G(2df,2p) с привлечением NBO-анализа рассчитаны пространственная и электронная структура молекул 1-8, дипольный момент (μ), молярный объём (V_m) и радиус (a_0) сферической

полости, занимаемой молекулой растворённого вещества в континууме растворителя.

По величине a_0 молекулы **1-8** сопоставимы. Более существенные различия в значениях S , V и V_m связаны с тем, что молекулы неодинаковы по форме.

Все соединения **1-8** достаточно липофильны (гидрофобны).

Несмотря на значительное число ($n = 4-6$) гидрофилизующих гетероатомов (N, O, F), наибольшую липофильность ($\lg P > 4.4$) демонстрируют вещества **7** и особенно **1, 3**, в молекулах которых имеются гидрофобные углеводородные фрагменты. Высокая ($\lg P$ от 2.8 до 3.8) липофильность характерна также для соединений **2, 5, 6** и **8**. Следует при этом отметить, что наш расчёт, не учитывающий вклада атома серы сульфоновой группы SO_2 , завышает гидрофобность розувастатина **8**. Наименее липофильно ($\lg P = 1.78$) вещество **4**, содержащее в молекуле 7 гидрофилизующих гетероатомов кислорода.

Все молекулы **1-8** полярны. Наименьший дипольный момент (3.657 D) имеет флувастатин **6**, наибольший (6.281 D) – правастатин **4**. Сказанное в большой степени обусловлено тем, что в системе **6** полярный фрагмент, включающий группы COOH и OH , и остальная часть молекулы пространственно разделены, в то время как в молекуле **4** диполи кислородсодержащих группировок (COOH , COOR , OH) в определённой мере взаимно компенсируют друг друга.

Отметим особенности пространственного и электронного строения трёхчленного цикла, входящего в состав молекулы питавастатина **7**. Двугранный (торсионный) угол $\text{N}^{\bullet\bullet\bullet}\text{C}-\text{C}-\text{N}$ с участием атома углерода циклопропильного кольца равен -165.78° . Связь C(циклопропильный)–C(хинолиновый) имеет натуральный индекс К.Б. Уайберга (натуральный порядок) 1.033, типичный для одинарных связей. Такова же ситуация (натуральный порядок 1.007) для связи C–C самого трёхзвенного цикла, не включающей углеродного атома, соединённого с хинолиновой системой, а также для других C–C-связей за пределами циклопропильного кольца. В то же время натуральный индекс К.Б. Уайберга связей C–C циклопропильного цикла, инкорпорирующих названный C-атом, немного снижен и составляет 0.957 и 0.941, что свидетельствует о небольшом разрыхлении связей. Первой приведена величина для связи C–C, содержащей атом углерода, ближайший к хинолиновому N-атому.

Орбиталь несвязывающей (неподелённой) электронной пары (НЭП) сульфаниламидного атома азота молекулы **8** обладает почти чистым (98.14 %) *p*-характером.

Это подтверждается геометрическими соображениями. Валентные углы: C(метильный)NS 118.58°, C(метильный)NC(пиримидиновый) 118.52°, C(пиримидиновый)NS 120.60°. Сумма валентных углов сульфаниламидного N-атома равна 357.70°, то есть конфигурация связей указанного атома азота весьма близка к тригональной.

Дополнительными указаниями на конъюгацию служат результаты сопоставления с эталонными молекулами диметиламина $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и диметилсульфона $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$.

В молекуле диметиламина заселённость орбитали НЭП (1.916) несколько выше, чем в системе **8** (1.771), и, при высокой *p*-составляющей (83.68 %), значителен вклад (16.14 %) *s*-состояния указанной орбитали.

Валентный угол CNC в молекуле диметиламина – 113.51°, два угла CNH – по 110.14°; сумма углов – 333.79°. Конфигурация атома азота сильно приближена к тетраэдрической.

В молекуле розувастатина **8** натуральный порядок связей сера-кислород принимает значения 1.293 и 1.265. Первая величина соответствует связи, располагающейся ближе к пиримидиновому циклу. В диметилсульфоне натуральный индекс К.Б. Уайберга каждой из связей $\text{S}^{\bullet\bullet\bullet}\text{O}$ несколько снижен и составляет 1.252.

Связи $\text{S}^{\bullet\bullet\bullet}\text{O}$ в молекулах **8** и $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ носят «полуторный», семиполярный характер. Об этом же говорит существенное разделение заряда в сульфоновой группе SO_2 . В молекуле **8** натуральный заряд на атоме серы имеет величину 2.318, на атомах кислорода –0.938 (O-атом, ближайший к пиримидиновому циклу) и –0.956. Для диметилсульфона – на атоме серы 2.143, на атоме кислорода –0.962.

Вариант интерпретации небольшого повышения натурального порядка связи $\text{S}^{\bullet\bullet\bullet}\text{O}$ сульфоновой группы SO_2 при переходе от диметилсульфона к розувастатину **8** состоит в утверждении об участии названной связи в сопряжении с орбиталью НЭП N-атома.

В целом сказанное о заселённости, гибридизации и пространственном строении служит доводом в пользу эффективной вовлечённости НЭП сульфаниламидного атома азота в сопряжении.

В дальнейшем предполагается нахождение прогностических корреляций характеристик хроматографического удерживания статинов **1-8** с числом гетероатомов (N, O, F), относительной молекулярной массой, величинами *S*, *V*, *R*, *α*, *lgP*, *μ*, *V_m*, *a₀*.

Литература

1. Статины // Википедия, Свободная энциклопедия. [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Статины>.
2. Statins. Overview // Cookies on the NHS website. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nhs.uk/conditions/statins/>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В СТРУКТУРЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ- ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Рыбаков К.С., Ушаков А.В., Иванищев А.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: rybakov-ks@ya.ru

Поиск новых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов с целью повышения их энергетических характеристик на сегодняшний день является весьма актуальной задачей. Среди таких материалов особый интерес вызывает силикат(IV) марганца(II)-лития $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ из-за своего структурного разнообразия, низкой стоимости и экологически чистых компонентов, а также высокой теоретической удельной емкости $333 \text{ MA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

Известно, что ортосиликаты переходных металлов лития ($\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$, где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) обладают широким спектром структурных форм, и $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ не является исключением. Во всех четырех известных полиморфных модификациях катионы Li , Mn и Si имеют тетраэдрическую координацию в искаженной шестиугольной плотноупакованной кислородной решетке и отличаются между собой только расположением и связанностью тетраэдров. Ромбические полиморфные модификации ($Pmn2_1$ и $Pmnb$) имеют двумерные пути диффузии ионов лития, а моноклинные формы ($P2_1/m$ и Pm) являются каркасными структурами с трехмерными путями диффузии [1]. Отсюда становится ясно, что различные структурные формы $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ потенциально должны обладать различными электрохимическими характеристиками из-за специфических особенностей кристаллических структур каждой полиморфной модификации по-разному осуществлять транспорт ионов лития.

Данная работа посвящена изучению диффузии ионов лития в ромбической полиморфной модификации $Pmn2_1$ методами квантовой химии. Энергии активации диффузии ионов лития оценивали с помощью теории функционала плотности и метода Nudged Elastic Band (NEB) [2] в приближении обобщенного градиента (generalized gradient approximation, GGA) [3] с Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) обменно-корреляционным

функционалом в базисе плоских волн. Во всех расчетах использовали автоматически сгенерированный массив $3 \times 3 \times 3$ k-точек, пороговая энергия была установлена на 600 эВ. Геометрическую форму и объем ячейки при нахождении путей диффузии фиксировали. Структура $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ $Pmn2_1$ была найдена в работе [4] по данным монокристаллической рентгенографии и была взята нами в качестве основной структуры при расчетах. Все расчеты выполнялись на научном кластере ПРЦ НИТ СГУ. Визуализацию диффузионных путей осуществляли в программном комплексе VESTA [5].

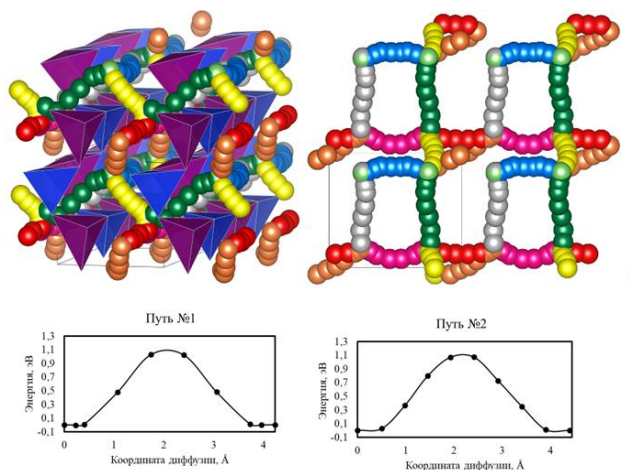


Рис.1. Трехмерная карта движения ионов лития в структуре $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ и энергетический профиль №1 и 2.

На рисунке 1 визуализирована диффузионная система $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. В таблице 1 представлены параметры для каждого перехода. Энергия активации диффузии колеблется от 0.72 эВ до 1.58 эВ. Путь, отмеченный оранжевым цветом на рисунке 1, имеет самую большую энергию активации 1.58 эВ, это связано с большим расстоянием между позициями и маленьким размером канала. При трансляции элементарной ячейки силиката(IV) марганца(II)-лития во всех направлениях, путь, отмеченный оранжевым цветом, обеспечивает связанность ионов лития между элементарными ячейками вдоль направления параметра c . Пути, отмеченные серым и зеленым цветами, также имеют высокие энергии

активации диффузии. Данные пути связывают ионы лития внутри каждой элементарной ячейки вдоль направления параметра **b**.

Из приведенного анализа диффузионной системы $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, можно сделать вывод, что кристаллическая структура полиморфной модификации $Pmn2_1$ со своими двумерными каналами плохо организована для обеспечения быстрой и полной диффузии ионов лития. Поэтому необходимо провести диффузионный анализ всех полиморфных модификаций для нахождения более подходящей структуры на роль катодного материала литий-ионного аккумулятора.

Таблица 1 – Длина путей и величины энергетических барьеров в структуре $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$.

№ пути	Идентификатор пути	Длина пути, Å	Энергия миграции, эВ
	1	4,23	1,03
	2	4,41	1,07
	3	4,35	0,72
	4	6,32	1,58
	5	6,94	1,49
	6	6,88	1,51
	7	5,10	0,97

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-45004).

Литература

1. Gummow R. J., He Y. Recent progress in the development of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials // J. Journal of Power Sources. – 2014. – Т. 253. – С. 315-331.
2. Henkelman G., Uberuaga B. P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // The Journal of chemical physics. – 2000. – Т. 113. – №. 22. – С. 9901-9904.
3. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical review letters. – 1996. – Т. 77. – №. 18. – С. 3865.
4. Sato M. et al. Redetermination of the low-temperature polymorph of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ from single-crystal X-ray data // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2012. – Т. 68. – №. 9. – С. i68-i69.
5. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // Journal of applied crystallography. – 2011. – Т. 44. – №. 6. – С. 1272-1276.

ПРОСТАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ АРОМАТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В БЕНЗИМИДАЗОЛАХ

Соколов А.А., Вотина А.С., Бегунов Р.С.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
150003, г. Ярославль, у. Советская, 14
E-mail: morose@mail.ru

Электрофильное ароматическое замещение (S_EAr) - одна из наиболее важных синтетических органических реакций с препаративной и промышленной точки зрения, использующаяся для получения миллионов тонн ароматических продуктов ежегодно [1].

Успешные способы прогнозирования результата данного класса реакций представляют как прикладной, так и фундаментальный интерес [2]. Методы с высокой предсказательной способностью могут дать более глубокое теоретическое понимание факторов, определяющих реактивность, а также могут сэкономить время и ресурсы.

В отличие от ряда бензола, для которого относительная реакционная способность субстратов является тривиальным знанием, априори не очевидно, в какие позиции будут протекать S_EAr в гетероароматических системах, особенно в соединениях, которые содержат несколько (гетеро)ароматических колец. В связи с этим, многие химики-органики склонны вводить нитрогруппы, атомы галогенов и другие электрофильные частицы на первых этапах многостадийных синтезов. Таким образом, существует потребность в надежном предсказании региоселективности реакций S_EAr в полициклических гетаренах.

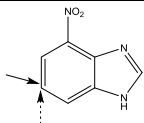
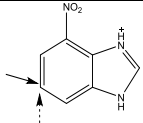
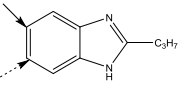
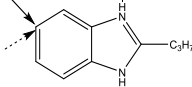
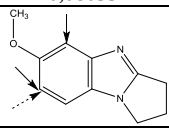
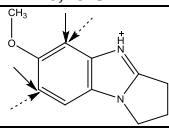
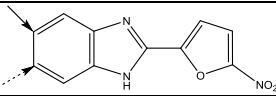
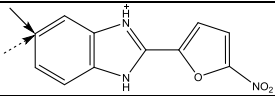
После бурного развития компьютерных технологий и методов вычислительной химии, квантово-химические расчеты превратились в надежную и экономичную альтернативу традиционным эмпирическим методам оценки реактивности [3]. Для прогнозирования ориентации реакций S_EAr важно определить наиболее нуклеофильный центр субстрата. В начале 1950-х годов Фукуи представил концепцию теории граничных молекулярных орбиталей как инструмент для прогнозирования реакционной способности.

Наш подход в настоящем исследовании состоял в том, чтобы разработать и проверить простой метод, который может быть легко использован для уверенного планирования синтеза с использованием доступного программного обеспечения.

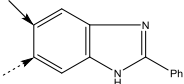
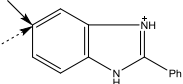
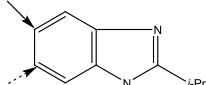
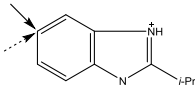
В качестве тестовой выборки использовали различные бензимидазолы и его производные, данные по нитрованию которых были найдены в

литературе. В соответствии с концепцией Фукуи были проведены квантово-химические расчёты вкладов всех атомов углерода гетероцикла в ВЗМО. Так как реакции нитрования часто проводят в кислой среде, то были проведены расчеты и для протонированных форм молекул. Часть результатов представлена в таблице 1. Знак « $\longrightarrow$ » обозначает положение введения нитрогруппы согласно экспериментальным данным. Знак « $\dashrightarrow$ » показывает положение согласно предложенной квантово-химической модели.

Таблица 1 - Вклады атомов углерода в ВЗМО производных бензимидазолов и их протонированных форм

№	Атом С	Нейтральная молекула	Протонированная форма
1			
	5-C	0,040516	0,017855
	6-C	0,281949	0,302777
	7-C	0,055115	0,212257
2			
	4-C	0,157746	0,210928
	5-C	0,012145	0,292573
	6-C	0,269401	0,011270
	7-C	0,080552	0,164947
3			
	5-C	0,094225	0,176478
	7-C	0,125756	0,134413
	8-C	0,046801	0,009814
4			
	4-C	0,062955	0,000447
	5-C	0,046079	0,150666
	6-C	0,197003	0,141935
	7-C	0,01331	0,000703

Продолжение таблицы 1

5			
	4-C	0,073021	0,000653
	5-C	0,046745	0,144779
	6-C	0,208391	0,144771
	7-C	0,011858	0,000649
6			
	4-C	0,143276	0,157324
	5-C	0,019708	0,313665
	6-C	0,274428	0,036553
	7-C	0,069920	0,112945

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что центры S_EAr в нейтральных и протонированных молекулах гетероцикла согласно данным квантово-химических расчетов были разные. Хорошая корреляция с экспериментальными данными наблюдалась при оценке вкладов атомов С в ВЗМО бенз-1,3-диазолов, имеющих полный формальный положительный заряд.

Таким образом, процесс нитрования гетаренов является орбитально контролируемым и ориентация замещения определяется распределением граничной электронной плотности в молекуле.

Химики-синтики могут применять предложенную модель в планировании маршрутов синтеза и создании новых подходов к целевым молекулам, при этом атомы галогена, нитрогруппы и другие электрофильные частицы могут быть введены на любой стадии синтеза, при гарантии желаемой региоселективности.

Литература

1. Kromann J.C., Jensen J.H., Kruszyk M., Jessing M., Jørgensen M. Fast and accurate prediction of the regioselectivity of electrophilic aromatic substitution reactions // Chem. Sci. 2018. V. 9. P. 660-665.
2. Liljenberg M., Stenlid J.H., Brinck T. Mechanism and regioselectivity of electrophilic aromatic nitration in solution: the validity of the transition state approach // Journal of Molecular Modeling. 2018. V. 24. P. 15-28.
3. Kruszyk M., Jessing M., Kristensen J.L., Jørgensen M. Computational Methods to Predict the Regioselectivity of Electrophilic Aromatic Substitution Reactions of Heteroaromatic Systems // J. Org. Chem. 2016. V. 81. P. 5128-5134.

МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ В СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Юрова Е.В., Панкратов А.Н., Русанова Т.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: yurova_97@mail.ru

Гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) света возникает при адсорбции химических соединений (платформ) на наноструктурированных поверхностях металлов (чаще всего серебра, золота) и позволяет значительно повысить чувствительность аналитического определения веществ. Предел обнаружения может достигать уровня единичных молекул [1]. Интенсивность сигнала ГКР сопоставима с интенсивностью сигнала флуоресценции, но позволяет не только количественно определять содержание химических соединений, но и идентифицировать их с помощью анализа спектров комбинационного рассеяния (КР). Благодаря своим особым свойствам эффект ГКР света интенсивно используется для решения задач аналитической химии, прежде всего для определения биологически активных веществ [2].

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал по ГКР света молекул, расположенных вблизи поверхности металла ([3-6] и др.).

Обсуждаются два механизма, наиболее полно описывающих явление ГКР. С их помощью объясняется огромное (в ряде случаев до 10^{10}) увеличение сигнала КР адсорбированных молекул. Эти механизмы – электромагнитный, обусловленный увеличением локального электромагнитного поля вблизи поверхности, и химический, связанный с образованием новых возбуждённых состояний комплекса молекула – металл и процессов, связанных с переносом заряда. Отметим, что указанные «гигантские» усиления (10^9 и более, например 10^{10} в [7]) на данный момент реализованы только для систем, обеспечивающих оба механизма усиления, поэтому, на наш взгляд, неуместны заявления о сверхусиливающих платформах для ГКР – скорее речь идёт о сверхинтенсивных ГКР-комплексах (специальная платформа + специальная молекула).

Направленное конструирование ГКР-платформ, разработка способов и методик ГКР-анализа требуют квантовохимического моделирования.

Приведём примеры применения методов квантовой химии в спектроскопии ГКР по следующей схеме: Соединения / ГКР-платформы. Квантовохимический метод (уровень теории). Результаты [8-12].

Аденин и его три дейтерозамещённых / Коллоиды, шероховатые электроды и осаждённые в вакууме островковые плёнки серебра. B3LYP/6-31++G(d,p). Проведено отнесение полос к нормальным модам, установлены ориентация молекулы и группы, ответственные за адсорбцию [8].

Пиридин / Медь, серебро, платина, золото. B3LYP с различными базисными наборами для разных фрагментов комплексов. Представлен анализ влияния эффектов химического усиления на сигналы ГКР. Показано, что относительные интенсивности полос КР-спектров зависят от силы взаимодействия между пиридином и ГКР-платформой, электронных свойств металлов и длины волны падающего света [9].

Поливинилпирролидон (на модельных примерах мономеров – 2-пирролидона и N-метил-2-пирролидона) / Коллоиды серебра и золота. B3LYP/LANL2DZ. Выяснено, что адсорбция 2-пирролидона и N-метил-2-пирролидона на поверхности коллоидов серебра и золота происходит через хемосорбцию атома азота или карбонильной группы пирролидильного кольца [10].

3-Тиофенкарбоновая кислота / Коллоидное серебро. B3LYP/aug-cc-PVTZ. Оптимизированы структурные параметры и расчётные колебательные волновые числа электронейтральной и анионной форм молекулы. На основе распределения потенциальной энергии сделано отнесение сигналов в ГКР-спектрах [11].

Производные пиридина / Кластеры серебра Ag₂₀. TDDFT в варианте LC-PBE с базисными наборами LANL2DZ ECP для атомов серебра и 6-311G(d) для остальных атомов. Найдено, что механизм усиления в ГКР, обусловленный связыванием молекулы с поверхностью, в значительной степени регулируется различием в энергии между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) металла и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) молекулы. Обоснована важность корректного описания возбуждений с переносом заряда при расчёте химического связывания в ГКР с использованием время-зависимой теории функционала плотности (TDDFT). Известно, что TDDFT с традиционными функционалами недооценивает положение возбуждений с переносом заряда. Авторы продемонстрировали, что это ведёт к значительной переоценке роли механизма химического связывания в ГКР. По сравнению с традиционным приближением обобщённого градиента (GGA) и гибридными функционалами, намного меньшие усиления обнаружены с использованием функционалов с исправленным

дальнодействием (LC). Факторы усиления оказались меньше 530 и обычно ниже 50. Для предсказания химического усиления в ГКР естественным является корректное описание возбуждений с переносом заряда [12].

Литература

1. *Fan Meikun, Brolo A.G.* Silver nanoparticles self assembly as SERS substrates with near single molecule detection limit // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11, Iss. 34. P. 7381-7389. DOI: 10.1039/B904744A
2. *Inscore F., Shende Ch., Sengupta A., Huang H., Farquharson S.* Detection of Drugs of Abuse in Saliva by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) // *Appl. Spectrosc.* 2011. Vol. 65, Iss. 9. P. 1004-1008. DOI: 10.1366/11-06310
3. *Aroca R.* Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy. Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. 233 p.
4. *Baia M., Astilean S., Iliescu T.* Raman and SERS Investigations of Pharmaceuticals. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. 214 p. DOI: 10.1002/jrs.2291
5. *Le Ru E., Etchegoin P.* Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects. Amsterdam; Oxford: Elsevier B.V., 2009. 663 p.
6. Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications / P.G. Etchegoin, E.C. Le Ru, Yuling Wang, Erkang Wang, S.E.J. Bell, A. Stewart, N.P.W. Pieczonka, G. Mould, A.R. Skarbek, R.F. Aroca, L. Guerrini, P. Leyton, M. Campos-Vallette, C. Domingo, J.V. Garcia-Ramos, S. Sanchez-Cortes, S. Cîntă Pinzaru, I.E. Pavel, A.J. Hobro, B. Lendl, Th. Henkel, A. Marz, J. Popp, Bin Ren, Yan Cui, De-Yin Wu, Zhong-Qun Tian, P. Hildebrandt, Jiu-Ju Feng, A. Kranich, Khoa H. Ly, D.F. Martin, M. Marti, D.H. Murgida, D.A. Paggi, N. Wisitruangsakul, M. Sezer, I.M. Weidinger, I. Zebger, R. Stevenson, K. Faulds, D. Graham, S. Schlücker, J. Kneipp, T. Ichimura, S. Kawata; Edited by S. Schlücker; Foreword by W. Kiefer. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 354 p. DOI: 10.1002/9783527632756
7. *Rodríguez-Lorenzo L., Álvarez-Puebla R.A., Pastoriza-Santos I., Mazzucco S., Stéphan O., Kociak M., Liz-Marzán L.M., Javier Garcia de Abajo F.* Zeptomol Detection Through Controlled Ultrasensitive Surface-Enhanced Raman Scattering // *J. Amer. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, Iss. 13. P. 4616-4618. DOI: 10.1021/ja809418t
8. *Giese B., McNaughton D.* Surface-Enhanced Raman Spectroscopic and Density Functional Theory Study of Adenine Adsorption to Silver Surfaces // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106, Iss. 1. P. 101-112. DOI: 10.1021/jp010789f
9. *Wu De-Yin, Liu Xiu-Min, Duan Sai, Xu Xin, Ren Bin, Lin Sheng-Hisen, Tian Zhong-Qun.* Chemical Enhancement Effects in SERS Spectra: A Quantum Chemical Study of Pyridine Interacting with Copper, Silver, Gold and Platinum Metals // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, Iss. 11. P. 4195-4204. DOI: 10.1021/jp0760962
10. *Mdluli Ph.S., Sosibo N.M., Revaprasadu N., Karamanis P., Leszczynski J.* Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) and density functional theory (DFT) study for understanding the regioselective adsorption of pyrrolidinone on the surface of silver and gold colloids // *J. Mol. Struct.* 2009. Vol. 935, Iss. 1-3. P. 32-38. DOI: 10.1016/j.molstruc.2009.06.039
11. *Chandra S., Chowdhury J., Ghosh M., Talapatra G.B.* Adsorption of 3-Thiophene Carboxylic Acid on Silver Nanocolloids: FTIR, Raman, and SERS Study Aided by Density Functional Theory // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, Iss. 29. P. 14309-14324. DOI: 10.1021/jp204297y
12. *Moore J.E., Morton S.M., Jensen L.* Importance of Correctly Describing Charge-Transfer Excitations for Understanding the Chemical Effect in SERS // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. Vol. 3, Iss. 17. P. 2470-2475. DOI: 10.1021/jz300492p

4-НИТРОТИОФЕНОЛ И ГКР-ПЛАТФОРМЫ

Юрова Е.В., Панкратов А.Н., Русанова Т.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: yurova_97@mail.ru

Для оценки эффективности ГКР-платформ одним из часто используемых модельных соединений является 4-нитротиофенол (*para*-нитротиофенол, 4-нитробензолтиол, *para*-нитробензолтиол, 4-нитробензол-1-тиол, 4-нитрофенилтиол, *para*-нитрофенилтиол, 4-нитрофенилмеркаптан, *para*-нитрофенилмеркаптан, 4-нитрофенилгидросульфид, *para*-нитрофенилгидросульфид, 4-нитрофенилсульфан, *para*-нитрофенилсульфан, 4-меркаптонитробензол, *para*-меркаптонитробензол, 4-сульфгидрилнитробензол, *para*-сульфгидрилнитробензол, 4-сульфанилнитробензол, *para*-сульфанилнитробензол) $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SH}$, применяемый как биохимический препарат для протеомики [1].

Поиск в научной базе данных *Scopus* работ по ГКР НТФ (ключевые слова «SERS» и «4-nitrothiophenol») даёт 77 источников, из них 24 за 2019-2020 годы. Представим ссылки на некоторые из них [2-12].

Обсуждается явление плазмонного катализа [7, 10]. Показано, в частности, что поверхностные плазмоны на изолированных димерах золота способны инициировать реакции одиночных адсорбированных молекул НТФ [7].

Осуществлены исследования [2, 6] электрохимического профиля.

Имеются работы, в которых эффект ГКР с участием НТФ изучается методами квантовой химии.

Сообщается [3] об интерпретации ГКР-спектров твёрдого НТФ. С помощью красных линий лазера зарегистрированы идентичные и воспроизводимые ГКР-спектры НТФ на серебряных островковых плёнках (полученных в результате вакуумного испарения) и на коллоидном серебре. Для прямого сравнения с ГКР НТФ, хемосорбированного на серебре, получены колебательные спектры серебряной соли НТФ. Хемосорбция НТФ посредством S–Ag-связывания косвенно подтверждена исчезновением моды валентного колебания связи S–H. Спектр КР серебряной соли хорошо согласуется с ГКР-спектром поверхностного комплекса серебра. Спектральная интерпретация подкреплена DFT-

расчётами молекулярных спектров НТФ (BLYP/6-31G) и комплекса Ag-НТФ (SVWN/LANL2DZ). Сделано заключение, что Ag-НТФ представляет собой поверхностный комплекс. Уникальный паттерн относительных интенсивностей, полученный при 514.5-нанометровом возбуждении как для соли, так и для ГКР-спектра, служит характерным признаком пререзонанса КР, поскольку в спектре соли присутствует абсорбционная линия переноса заряда. Однако линия валентного колебания S–Ag не наблюдается.

Спектроскопия ГКР и теория функционала плотности (DFT) на уровнях теории B3LYP/6-311(*d,p*) и B3LYP/6-311+G(*d,p*) были использованы для изучения природы процесса переноса заряда между изомерными нитротииофенолами и оксидом титана(IV) TiO_2 – полупроводником *n*-типа – в нанокристаллической форме. Сигналы КР *мета*- и *пара*-изомеров значительно усиливаются в сопоставлении с соответствующими индивидуальными соединениями. В частности, фактор усиления 10^2 – 10^3 наблюдается для *мета*- и *пара*-нитротииофенолов, причём в наибольшей степени – в случае *мета*-изомера. Сигнал КР *орто*-нитротииофенола на TiO_2 не детектируется вследствие влияния флуоресцентных эмиссий. Механизм переноса заряда с молекулы на TiO_2 ответствен за усиление сигналов КР *мета*- и *пара*-нитротииофенолов. Этот перенос имеет место благодаря сильному связыванию между адсорбатом и оксидом металла, что приводит к оптически управляемому переносу заряда с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) нитротииофенола на зону проводимости TiO_2 . Ввиду мезомерного эффекта нитрогруппа NO_2 , расположенная в *пара*-положении к тиольной группе SH, обладает более сильной электроноакцепторной способностью по сравнению с нитрогруппой в *мета*-позиции, и поэтому *мета*-нитротииофенол – более выраженный электронодонор. Менее эффективный перенос заряда с *пара*-нитротииофенола на TiO_2 в поверхностном комплексе, приводит к более слабому усилению сигнала КР *пара*-изомера относительно *мета*-нитротииофенола. DFT-Расчёты показали, что ВЗМО и низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) нитротииофенолов, связанных с TiO_2 , полностью локализованы на адсорбате и полупроводнике соответственно; тем самым подтверждаются экспериментальные данные, в соответствии с которыми механизм переноса заряда с молекулы на TiO_2 является движущей силой наблюдаемого эффекта ГКР [4].

Обсуждается [3, 4] квантовохимически моделируемое взаимодействие с ГКР-платформами лишь формы $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SH}$ с участием её атома серы.

Между тем потенциально НТФ способен к таутомерии, что обуславливает структурную вариативность реакционных центров, фрагментов и функциональных групп как предпосылку проявления разнообразной биологической активности и реализации различных вариантов хемосорбции и формирования сигналов ГКР.

Литература

1. Li Linhu, Liao Mengling, Chen Yingfan, Shan Beibei, Li Ming. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) nanoprobe for ratiometric detection of cancer cells // J. Mater. Chem. B. 2019. Vol. 7, Iss. 5. P. 815-822. DOI: 10.1039/C8TB02828A
2. Wang Buhua, Yu Songyan, Shannon C. Reduction of 4-Nitrothiophenol on Ag/Au Bimetallic Alloy Surfaces Studied Using Bipolar Raman Spectroelectrochemistry // ChemElectroChem. 2020. Vol. 7, Iss. 10. P. 2236-2241. DOI: 10.1002/celec.202000169
3. Skadtchenko B.O., Aroca R. Surface-enhanced Raman scattering of *p*-nitrothiophenol: Molecular vibrations of its silver salt and the surface complex formed on silver islands and colloids // Spectrochim. Acta Part A: Mol. and Biomol. Spectrosc. 2001. Vol. 57, Iss. 5. P. 1009-1016. DOI: 10.1016/S1386-1425(00)00415-7
4. Teguh J.S., Liu Fang, Xing Bengang, Yeow E.K.L. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) of Nitrothiophenol Isomers Chemisorbed on TiO₂ // Chemistry – An Asian Journal. 2012. Vol. 7, Iss. 5. P. 975-981. DOI: 10.1002/asia.201100934
5. Funke S., Wackerbarth H. The role of the dielectric environment in surface-enhanced Raman scattering on the detection of a 4-nitrothiophenol monolayer // J. Raman Spectrosc. 2013. Vol. 44, Iss. 7. P. 1010-1013. DOI: 10.1002/jrs.4323
6. Zhao Liu-Bin, Chen Jia-Li, Zhang Meng, Wu De-Yin, Tian Zhong-Qun. Theoretical Study on Electroreduction of *p*-Nitrothiophenol on Silver and Gold Electrode Surfaces // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119, Iss. 9. P. 4949-4958. DOI: 10.1021/jp512957c
7. Zhang Zhenglong, Deckert-Gaudig T., Singh P., Deckert V. Single molecule level plasmonic catalysis – a dilution study of *p*-nitrothiophenol on gold dimers // Chem. Commun. 2015. Vol. 51, Iss. 15. P. 3069-3072. DOI: 10.1039/C4CC09008J
8. van Schroyen Lantman E.M., de Peinder P., Mank A.J.G., Weckhuysen B.M. Separation of Time-Resolved Phenomena in Surface-Enhanced Raman Scattering of the Photocatalytic Reduction of *p*-Nitrothiophenol // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16, Iss. 3. P. 547-554. DOI: 10.1002/cphc.201402709
9. Huang Wei, Jing Qiang, Du Yunchen, Zhang Bin, Meng Xiangli, Sun Mengtao, Schanze K.S., Gao Kong, Xu Ping. An *in situ* SERS study of substrate-dependent surface plasmon induced aromatic nitration // J. Mater. Chem. C. 2015. Vol. 3, Iss. 20. P. 5285-5291. DOI: 10.1039/C5TC00835B
10. Liebig F., Sarhan R.M., Bargheer M., Schmitt C.N.Z., Poghosyan A.H., Shahinyan A.A., Koetz J. Spiked gold nanotriangles: Formation, characterization and applications in surface-enhanced Raman spectroscopy and plasmon-enhanced catalysis // RSC Advances. 2020. Vol. 10, Iss. 14. P. 8152-8160. DOI: 10.1039/D0RA00729C
11. Zhang Ming-Yue, Qian Wei-Ping. A Highly Sensitive and Rapid SERS Detection of GSH Based on Hollow Urchin-Like Gold Nanoparticles // 2017 Intern. Confer. on Medicine Sciences and Bioengineering (ICMSB 2017). November 17-19, 2017. Chengdu, Sichuan, China: DEStech Transactions on Biology and Health – DPI Proceedings. 2017. P. 260-266. DOI: 10.12783/dtbb/icmsb2017/17974
12. Tang Shiwei, Liu Hongmei, Wang Mengqi, Wang Songfan, Wang Chuanyan, Gu Chenjie, Zhao Ziqi, Jiang Tao, Zhou Jun. Further enhancement of SERS signals from Au@Ag@PSPAA core-shell nanoparticles surrounded by Ag nanoplates // Materials Chemistry and Physics. 2019. Vol. 225. P. 60-63. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.12.040

Секция
КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ($\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

Асадов Р.Т., Стец А.Г., Мукангалиев Р.К.; Кузьмина Р.И.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83
E-mail: Ragim-1999@mail.ru

Среди вторичных процессов переработки нефтяного сырья гидрогенизационные процессы занимают ведущее положение. Обусловлено это несколькими причинами:

- непрерывным увеличением в общем балансе сернистых и высокосернистых нефтей;
- ужесточением требований к качеству товарных нефтепродуктов;
- развитием каталитических процессов с применением активных и селективных катализаторов, которые требуют предварительного гидрооблагораживания сырья (каталитический крекинг, каталитический риформинг) [1].

Гидроочистка в отличие от гидрогенолиза и гидрокрекинга, которые характеризуются разрывом углерод-углеродных связей и сопровождаются насыщением фрагментов деструкции водородом с образованием низкокипящих продуктов, относится к неdestructивным процессам и используется в целях улучшения качества продуктов или сырья без заметного изменения фракционного состава [2].

Удаление сернистых соединений из очищаемых фракций способствует значительному увеличению ресурса двигателей, снижению или полному устранению коррозии аппаратуры при переработке и транспортировании нефтепродуктов, а также увеличению их стабильности к смолообразованию при хранении [3].

Так как роль гидрокаталитических процессов в нефтепереработке растёт, приоритетной и актуальной задачей является разработка новых катализаторов и поиск их оптимального состава [4].

Экспериментальная часть

Для исследования методом пропитки приготовлены медь-никель-молибденовые катализаторы с различным содержанием меди (в 1, 2 и 4 %

масс.), при неизменном количестве никеля и молибдена: Ni-3%, Mo-10% масс.

На $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в разной последовательности нанесены оксиды указанных металлов из водных растворов солей. Для того чтобы нивелировать эффект наложения слоёв, растворы активных компонентов наносились в трех разных последовательностях.

Исследования каталитической активности полученных образцов проводились на лабораторной установке проточного типа в температурном интервале 340-380°C при давлении 1 атм с объемной скоростью подачи сырья 10 мл/ч. Катализатор загружался в реактор объемом 9 мл и после каждого опыта регенерировался в токе водорода при температуре 400°C в течение 2 часов.

Концентрация серы в топливе до и после опыта определялась методом ускоренного определения серы [5]. Результаты определений представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты гидроочистки дизельной фракции на катализаторе CuNiMo/ Al_2O_3

Температура, °C	Содержание серы, % масс		Степень очистки, %
	До опыта	После опыта	
Cu(1%)NiMo/Al ₂ O ₃			
320	0,499	0,240	52
340		0,210	58
360		0,148	70
Cu(2%)NiMo/Al ₂ O ₃			
320	0,722	0,208	71
340		0,108	75
360		0,129	82
Cu(4%)NiMo/Al ₂ O ₃			
320	0,722	0,166	77
340		0,144	80
360		0,101	86

Как видно из таблицы 1, с увеличением содержания меди в катализаторе возрастает его активность. Наилучшую гидродесульфидирующую способность показал катализатор Cu(4%)NiMo/ Al_2O_3 при температуре 360°C. Степень очистки составила 86%.

Сравнительный анализ исследуемых катализаторов с промышленным катализатором марки HR-526 в аналогичных условиях гидродесульфидирования дизельной фракции представлен в таблице 2.

Таблица 2

Результаты гидроочистки дизельной фракции на катализаторе HR-526

Температура, °С	Содержание серы, % мас.		Степень очистки α , %
	до опыта	после опыта	
320	0,75	0,31	59
340	0,75	0,15	81
360	0,75	0,11	86

Показано, что катализатор HR-526 проявляет наибольшую активность при 360°С, максимальная степень очистки, достигаемая при этой температуре, составляет 86%.

На основе полученных экспериментальных данных следует, что приготовленный нами медьникельмолибденовый катализатор с 4-мя % меди при 360°С не уступает по гидродесульфидирующей способности промышленному катализатору HR-526.

Литература

1. Гидроочистка топлив: учебное пособие /Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008.–63 с.
2. Солодова Н.Л., Нурмухаметова А.Р. Катализаторы гидроочистки // Вестник технологического университета. 2017. Т.20, №10. С. 53-60.
3. Магарил Е. Р. Моторные топлива // учебное пособие – М.: КДУ, 2008. – 160 с.
4. Кузьмина Р.И., Мукангалиев Р.К. Каталитическая гидрогенизация дизельной фракции нефти // Химия биологически активных веществ: Межвузовский сборник научных трудов. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2019. С.196-199.
5. ГОСТ 1437-75 Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДОВ ПРОПИТКИ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

**Давыдов В.О., Заикин М.А., Петров А.А.,
Родионова В.А., Кузьмина Р.И.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: vladislav.davydov-23@yandex.ru

В технологии катализаторов получили широкое применение методы, основанные на нанесении активного компонента из раствора на носитель. Преимуществами этой группы методов являются эффективное использование активного компонента вследствие его высокой дисперсности, относительная простота, меньшее количество вредных отходов и др. Использование нанесенных катализаторов позволяет увеличить поверхность работающего катализатора, сократить расход дорогостоящих веществ и повысить их эффективность, предотвратить рекристаллизацию и спекание активного компонента при высоких температурах, продлить срок работы катализатора [1].

Характерным свойством нанесенных катализаторов является, как правило, неравномерность распределения активного компонента по сечению гранул [2]. Однако, на формирование высокодисперсной фазы активного агента значительное влияние оказывают как её поверхностная концентрация, так и характер распределения на носителе. Так, при высоких поверхностных концентрациях и равномерном распределении фазы Cr_2O_3 образуется значительно меньшее количество малоактивного кристаллического $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [3]. Пропитка в режиме циркуляции позволяет получать достаточно однородные по составу катализаторы [2]. При обработке тонкопористых носителей, полное насыщение которых не наступает длительное время, импрегнирование в режиме циркуляции раствора приводит к увеличению содержания активных компонентов в катализаторе [1,2].

Целью данной работы является исследование влияния использования метода циркуляционной пропитки на эксплуатационные характеристики алюмохромового катализатора конверсии н-гексана.

Экспериментальная часть

Для изучения влияния способа формирования активных металлических центров приготовлены две каталитические системы

методом пропитки носителя водными растворами солей активных металлов и циркуляционным распределением. Количество активного нанесенного компонента составляет 1% Cr_2O_3 от массы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Исследование каталитической активности осуществлялось на установке проточного типа при атмосферном давлении при температурах реактора 400-500°C с интервалом 50°C. Объемная скорость подачи н-гексана равна 1 ч⁻¹. Реакции на установке протекают в слое неподвижного катализатора расположенного в активной зоне реактора. Технология проведения лабораторного исследования предусматривает охлаждение и сепарацию газового и жидкого продукта в нижней части реактора и сбором в газометр и приемник соответственно [4]. Метод циркуляционного распределения проводился с использованием лабораторной установки, схема которой представлена на рис. 1.

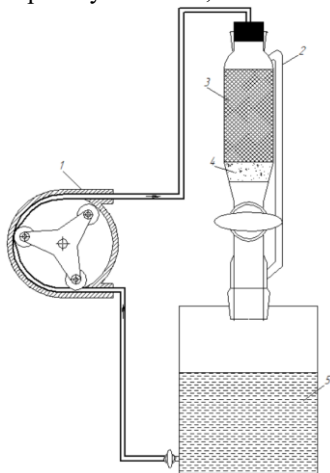


Рис. 1 - Лабораторная схема циркуляционной пропитки носителя
1 - перистальтический (циркуляционный) насос; 2 - делительная воронка; 3 - слой носителя; 4 - инертный материал (фильтр); 5 - пропиточный раствор.

Капиллярная пропитка, предварительно прокаленного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, осуществлялась в избытке раствора нитрата хрома (III) в течение 2-х часов.

Концентрация нанесенного компонента определялась с помощью метода калибровочного графика зависимости $A=f(c)$. Оптическая плотность исследуемого раствора измеряется в фотокolorиметре, принцип действия которого основан на измерении светового потока, проходящего через растворитель и контрольный раствор сравнения.

Компонентный анализ жидких и газовых продуктов каталитической конверсии н-гексана на промотированном хромом оксиде алюминия

произведен по методам газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии на лабораторных стационарных хроматографах “Кристалл-5000” и “Кристалл-2000” с использованием программного обеспечения Хроматэк Аналитик 2.6.

Результаты и обсуждение

Использование метода циркуляционного распределения позволяет адсорбировать большее количество активных металлических центров, что способствует созданию не только приповерхностных слоев оксида хрома, но и формированию высокодисперсных частиц внутри порового пространства оксида алюминия. При 450°C на катализаторе, приготовленном циркуляционным распределением, при одинаковой величине конверсии возрастает селективность реакций крекинга, ароматизации, что свидетельствует о повышении металлической силы системы по сравнению с катализатором, приготовленным методом пропитки носителя. В табл. 1 представлены результаты превращения н-гексана на катализаторе 1%Cr₂O₃/γ-Al₂O₃, приготовленном методом пропитки и циркуляционного распределения.

Табл. 1 – Результаты превращения н-гексана на катализаторе 1%Cr₂O₃/γ-Al₂O₃

Результаты превращения н-гексана на катализаторе 1%Cr ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ (метод пропитки)					
Температура, °C	Конверсия, %	Селективность реакции, %			
		Крекинг	Ароматизация	Изомеризация	Дегидрирование
400	15,6	16,4	4,3	51,4	27,9
450	20,3	31,1	5,6	35,3	28,0
500	22,4	53,1	6,4	6,3	34,2
Результаты превращения н-гексана на катализаторе 1%Cr ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ (метод циркуляционного распределения)					
400	14,3	21,4	4,8	42,1	31,7
450	20,4	37,8	6,2	24,0	32,0
500	25,5	54,1	6,8	5,3	33,8

Проведенные исследования позволили изучить характер влияния метода распределения активных центров на поверхности носителя при превращении н-гексана. Показано, что катализатор проявляет активность

в реакциях крекинга, дегидрирования и ароматизации интенсивнее в случае приготовления с применением циркуляционной пропитки носителя, где повышается удельная активность монофункционального катализатора $1\%Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$. При равных условиях проведения процесса селективность реакций крекинга возрастает с 31,1 масс. % до 37,8 мас. %. В условиях каталитического крекинга повышение конверсии составило 3,1%. Необходимо отметить, что низкий уровень конверсии 25,5% связан с низкой концентрации пропиточного раствора и глубиной проникновения активного компонента к центру зерна носителя.

Литература

1. Технология катализаторов: учебное пособие / В.А. Таранушич, А.П. Савостьянов, С.И. Сулима, Н.Д. Земляков, В.Г. Бакун, Г.Б. Нарочный, В.Б. Ильин, В.В. Пономарев; Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ). – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ). – 2012. – 96 с.
2. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Н.А. Пахомов; отв. ред. В.А. Садыков. Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2011. – 262 с.
3. Нестеров О.Н. Изучение влияния вакуумной и атмосферной пропитки на распределение активного компонента и промотора макросферического алюмохромового катализатора / О.Н. Нестеров, С.Р. Егорова, Г.Э. Бекмухамедов, А.Н. Катаев, А.А. Ламберов, Х. Х. Гильманов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – С. 39-44.
4. Манин С.Д., Давыдов В.О., Евдокимов А.А., Кузьмина Р.И. Каталитическое превращение н-гексана на полиметаллических цирконий-содержащих катализаторах / С.Д. Манин, В.О. Давыдов, А.А. Евдокимов, Р.И. Кузьмина // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XIII Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2018. С.225-227.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЯ ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Ержанова Н.С., Кузьмина Р.И., Кунашева З.Х.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г.Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: nurgul.yerzhanova@mail.ru

На протяжении последних десятилетий популярна экологически и экономически оправданная концепция вторичного использования отходов. С 1996 года в целях реализации Закона № 89-ФЗ «Об охране окружающей природной среды» в России существует Государственная программа «Отходы», основная цель которой – сокращение загрязнения окружающей среды отходами и экономия природных ресурсов за счет максимально возможного вторичного вовлечения отходов в хозяйственное использование.

Переработка нефтяных отходов – одна из актуальных задач которую могут решить химическая технология и теплоэнергетика. Одним из видов нефтяных отходов являются буровые шламы буровых растворов на нефтяной основе. Объемы образования и накопления таких шламов в мире достигают огромных размеров [1].

Контакт бурового шлама с дождевыми осадками и с грунтовыми водами сопровождается вымыванием ряда токсичных соединений, которые попадают в почву. Основными компонентами, входящими в состав буровых шламов являются оксид кремния и оксид алюминия (породообразующие компоненты). Содержание тяжелых металлов в буровых шламах находится в пределах установленных ПДК тяжелых металлов в почве [2]. Содержание нефтепродуктов в буровых шламах может достигать 0,8 % [3], однако данное загрязняющее вещество не является лимитирующим признаком токсичности буровых шламов для окружающей природной среды.

Вместе с тем, буровой шлам является ценным источником вторичного сырья – технического углерода, минеральных материалов и т.д. Одним из наиболее экологичных способов утилизации бурового шлама на нефтяной основе является пиролиз. Вопросам пиролиза и исследованию продуктов пиролиза в последнее время посвящено ряд работ [4-9]. Наибольший

интерес из продуктов пиролиза, пригодных к дальнейшему использованию, вызывает технический углерод. Однако большинство из существующих методов пиролиза не дает высококачественного технического углерода. Необходимость учитывать степень опасности загрязнения остатка тяжелыми металлами является важным аспектом при выборе способа ее полезного использования. Получаемый при пиролизе шлама твердый остаток – низкокачественный углерод, практически не может найти своего применения напрямую и складывается на промышленной площадке предприятия. Пиролизная сажа характеризуется высокой зольностью и низким усиливающим действием.

Так, в ряде работ [10-13] указан, что технический углерод чаще всего имеет не приемлемую для прямого использования в теплоэнергетике зольность ($V^{\text{daf}} = 12-15 \text{ \% мас.}$), он может быть весьма токсичен, напрямую он не годится ни как сорбент, ни как топливо, ни в электродную промышленность. [14-16]. У предприятия может возникнуть сложность с его реализацией.

Целью данного исследования являлась оценка и установление возможности полезного применения твердого углеродсодержащего остатка пиролиза бурового шлама на нефтяной основе.

В данной работе в качестве исходного сырья использован твердый остаток пиролиза бурового шлама на нефтяной основе (карбонизат). Проведен анализ карбонизата, полученного после механической сепарации шлама и высокотемпературного пиролиза.

Эксперименты по термообработке карбонизата проводили на лабораторной установке, состоящей из печи, реактора, кварцевой трубой диаметром 8 мм и системой подачи инертного газа (гелия). Температуру в реакторе регулировали в интервале 20-800°C с погрешностью $\pm 10^\circ\text{C}$.

На рисунке 1 приведен внешний вид твердого остатка пиролиза. Видно, что это черный порошок со значительным содержанием углерода и агломерацией. Легко было заметить, что содержание золы в остатке высокое, около 50 %, что указывало на то, что зола почти полностью восстановлена в углероде. Полученный результат дает значительное преимущество твердого остатка для дальнейшего использования в качестве биотоплива (например, синтез-газа от газификации биотоплива). В свою очередь синтез-газ из биотоплива характеризуется наибольшей степенью чистоты и отличается легкостью очищения, чем непосредственно от газификации биомассы.

Самыми важными характеристиками минеральных смесей для определения направлений их использования являются пористость, удельная поверхность и гранулометрический состав.

На первом этапе исследований определен гранулометрический состав образцов который показал, что образец извлеченный из тиглей после пиролиза, преимущественно состоит из фракции 3-5 мм, меры частиц образца соответствуют данным, приведенным в техническом паспорте образца (100 мкм). Частицы других размеров представлены в незначительном количестве (рис. 2).



Рис. 1. Внешний вид твердого остатка пиролиза бурового шлама на нефтяной основе.

Следующий этап определения физико-химических свойств углеродосодержащих твердых остатков пиролиза шлама – исследование текстурных характеристик образцов. Величину удельной поверхности образца получали из анализа изотерм адсорбции (десорбции) N_2 при $-196^\circ C$ (77K). Измерения изотерм адсорбции-десорбции азота проводили в области равновесных относительных давлений паров от 10^{-3} до $0,995 P/P_0$.

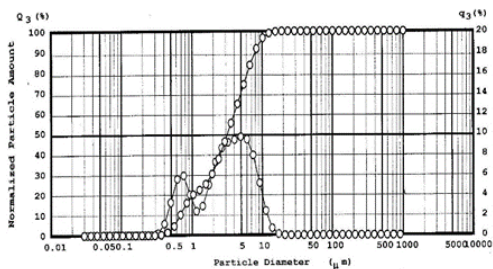


Рис. 2. Количественное распределение частиц образца.

В результате проведенных исследований адсорбционно-десорбционных свойств азота на поверхности остатка пиролиза бурового шлама в лабораторных условиях при температуре до 500 °С (по методу ВЕТ) установлено, что удельная площадь поверхности составляет 1,9 м²/г (рис. 3).

Ниже приведен увеличенный участок графика в интервале радиуса пор от 0 до 55 Å (рис. 3).

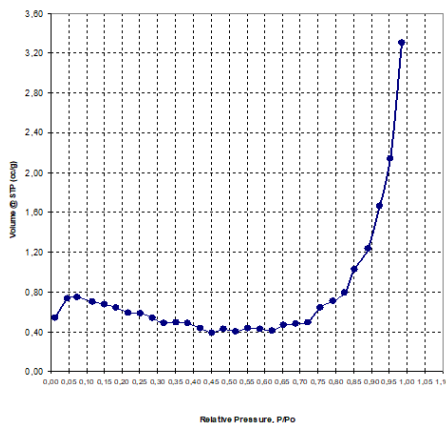


Рис. 3. Зависимость объема пор поверхности твердого остатка бурового шлама от относительного давления:

P/P_0 - относительное давление; Volume @ STP - объем пор при стандартных условиях (Т, Р).

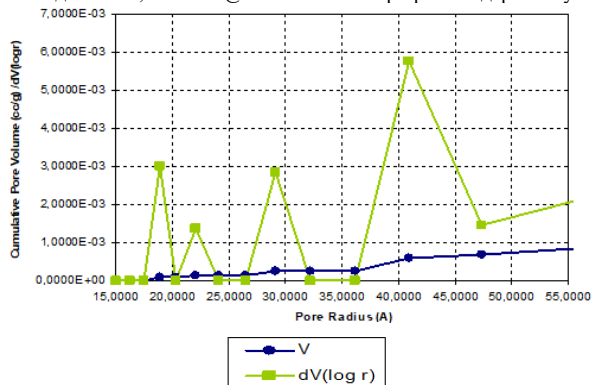


Рис. 4. Увеличенный участок зависимости относительного объема пор от радиуса пор в пределах 0 - 55 Å.

По результатам экспериментальных данных суммарные данные ВЖН таковы:

- удельная площадь поверхности - $1,047 \text{ м}^2/\text{г}$;
- объем пор - $0,005 \text{ см}^3/\text{г}$;
- средний радиус пор - $18,8 \text{ \AA}$.

Анализируя полученные экспериментальные данные, установлено, что исследуемый образец обладает сравнительно низкой удельной поверхностью ($\sim 1,047 \text{ м}^2/\text{г}$), формирование пористой структуры при среднетемпературном пиролизе происходит за счет образования микропор, что подтверждается внешним видом изотермы адсорбции-десорбции азота, которая по классификации IUPAC относится к III типу. Активированные угли, полученные в данной работе, могут решить проблемы утилизации БШ, очистки сточных вод от органических загрязнителей, а также найти широкое применение в технологиях сорбционного концентрирования и очистки.

Таким образом, свойства образца отличаются от свойств технического углерода марок П701, П705, П803, производимого из традиционного сырья (газ, уголь, нефть) по известным технологиям (печным и др. способами).

Литература

1. Янкова Д.С., Ладыгин К.В., Стомпель С.И., Уткина Н.Н. Новая технология утилизации нефтешламов. Экология производства. 2014. № 9. С. 47-51.
2. Козлова Г.А. Свойства буровых шламов и возможные направления их утилизации. Башкирский экологический вестник. 2013. № 2(35). С.10-14.
3. Shi De-qing, Zhang Jian, Gui Zhao-long, Dong Jian, Wang Tian-li, Valentina Murygina, Sergey Kalyuzhnyi. Bioremediation of Oil Sludge in Shengli Oilfield. Water Air and Soil Pollution. 2007. P. 177-184.
4. Je-Lueng Shie, Ching-Yuan Chang, Jyh-Ping Lin, Chao-Hsiung Wu, Duu-Jong Lee. Resources recovery of oil sludge by pyrolysis: kinetics study. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2000. P. 443-450.
5. Барышева О.Б., Садыков Р.А., Хабибуллин Ю.Х., Таймаров М.А. Высокотемпературная переработка твердых бытовых отходов. Известия КГАСУ. 2019. № 2 (48). С. 307-313.
6. Шрам В.Г., Петров О.Н., Сокольников А.Н., Иванов П.Э., Агровиченко Д.В. Технология переработки нефтешлама. Известия вузов. прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. № 3. С. 121-125. DOI: <http://dx.doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-3-121-125>
7. Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Тейтерева Г.А., Яхин А.Р., Мухаматдинова Л.Р., Ялалова Р.А., Якунова Н.А., Алехина И.Е. Возможности рентгенофлуоресцентного спектрального метода при определении элементного состава ядерного материала. Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. № 4. С. 1189–1192.
8. Chen Z., Wei L. Research of Oily Sludge Treatment Technology and Technological Application. The Science Publishing Company: Beijing, China. 2012. V. 3. P. 78-85.
9. Chen C., Li S., Yue C., Kruttschnitt T., Pruckner E., Yao Q. Rotary Continuous Pyrolysis of Oily Sludge-Mass-Energy Balance and Product Analysis. Chemical engineering journal. 2006. V. 3. P. 650-657.

10. Pandey D.S., Katsaros G., Lindfors C., Leahy J.J., Tassou S.A. Fast Pyrolysis of Poultry Litter in a Bubbling Fluidised Bed Reactor: Energy and Nutrient Recovery. *Sustainability*. 2019. V. 11. P. 25-33.
11. Sarfraz R., S. Li., Yang B., Zhou S. Assessment of Physicochemical and Nutritional Characteristics of Waste Mushroom Substrate Biochar under Various Pyrolysis Temperatures and Times. *Sustainability*. 2019. V. 11. P. 277-281.
12. Пичугин Е.А., Шенфельд Б.Е. К вопросу различия буровых и нефтяных шламов. *Экология и промышленность России*. 2017. Т. 21. № 7. С. 14-19. DOI: <http://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-7-14-19>
13. Мишустин О.А., Хантимирова С.Б., Грачева Н.В., Желтобрюхов В.Ф. Техно-экономическое обоснование технологии утилизации органических и неорганических углеродсодержащих отходов методом пиролиза. *Инженерный вестник Дона*. 2019. № 1. С. 27-37. ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2019/5602
14. Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Симонов А.Д., Яковлев В.А. Сжигание модельных и реальных нефтешламов в кипящем слое катализатора. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2019. Т. 330. № 7. С. 44-52. DOI: 10.18799/24131830/2019/7/2175
15. Петровский Э.А., Соловьёв Е.А., Коленчуков О.А. Современные технологии переработки нефтешламов. *Вестник БГТУ*. 2018. № 4. С. 124-132. DOI: 10.12737/article_5ac24a32b29f22.54931659
16. Блинов С.М., Меньшикова Е.А. Использование отходов предприятий Пермского края. *Вестник пермского университета*. 2019. № 2. Т. 18. С. 179-191. DOI: <http://dx.doi.org/10.17072/psu.geol.18.2.179>

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ОСТАТКОВ ПРОИЗВОДСТВЕННО-БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Кубашева Р.Н., Кузьмина Р.И., Кунашева З.Х.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г.Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: r_kubasheva@mail.ru

В результате хозяйственно - бытовой и производственной деятельности человека образуются жидкие отходы в виде сточных вод, которые, преимущественно, сбрасываются в канализацию. В процессе прохождения сточными водами стадий очистки на очистных сооружениях образуется иловый осадок, в большинстве своем, не поддающийся какой-либо переработке, кроме как обезвоживанию на иловых полях в естественных условиях. Этот процесс долгосрочен и занимает огромные площади под иловые карты. Кроме того, складирование иловых осадков приводит к распространению неблагоприятного газовоздушного фона, загрязнения почв и подземных вод токсичными компонентами, входящими в состав осадков [1].

Утилизация иловых осадков сточных вод является одним из актуальных проблем современных промышленных предприятий, так как производимое в настоящее время их захоронение требует больших финансовых затрат и сопряжено с экологическими проблемами [2].

Иловый осадок коммунально-бытовых отходов содержит в себе патогенную микрофлору, паразитные агенты, болезнетворные вирусы, кишечные палочки и палочки Коха, а также дурнопахнущие вещества. Всё это создает угрозу проникновения в почву, грунтовые и поверхностные воды токсичных органических соединений и соединений тяжелых металлов, патогенной микрофлоры и яиц гельминтов [3].

В настоящее время существует несколько технологий термической переработки, альтернативных традиционному сжиганию иловых осадков сточных вод. Это такие технологии, как жидкофазное окисление, пиролиз и газификация. Процесс пиролиза имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами [4]. Известно, что пиролиз углеводородного сырья протекает в бескислородной среде при высоком температурном интервале 20 °С-800 °С, до прекращения образования продуктов реакции. К достоинствам данного метода можно отнести универсальность сырьевой базы, минимальность затрат энергии на подготовку сырья и отсутствие

необходимости в тонком его измельчении. При этом продукция пиролиза может стать альтернативой продуктам нефтепереработки, в чем заключается ее весомый положительный вклад в охрану окружающей среды [5].

При пиролизе происходит термическая стерилизация и образуются производные продукты (газ, жидкость, твёрдый углистый остаток), которые могут быть использованы как топливо или как сырьё для нефтехимического производства. Кроме того, в процессе пиролиза тяжёлые металлы (например, ртуть и кадмий) могут быть отделены вместе с углистым остатком [6].

Целью экспериментальной части настоящей исследовательской работы является установление возможности проведения пиролиза илового осадка производственно-бытовых отходов при скорости нагрева 10, 20, 30 град/мин. Объект исследования предварительно высушен при 100-140 °С до постоянной массы.

Схема установки пиролиза илового осадка представлена на рисунке 1.

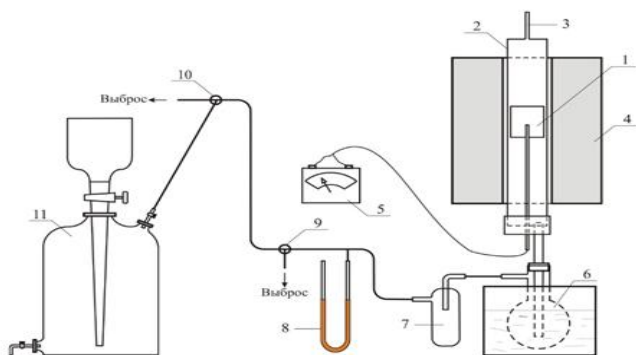


Рис. 1. Схема установки пиролиза: 1-контейнер для сырья; 2- реактор; 3- трубка продуквки; 4- терморегулируемая печь; 5- датчик температуры; 6- охлаждаемый приемник жидких продуктов; 7- ловушка; 8-манометр; 9,10- краны, 11- газометр.

Перед началом работы установка проверена на герметичность и для удаления воздуха из системы осуществлена продувка инертным газом (гелием) в течение 30 минут. Подготовленная навеска в количестве 100 граммов помещена в реактор периодического действия 2. Процесс проводился при атмосферном давлении. Нагрев реактора с сырьем осуществлен с помощью терморегулируемой печи 4 в заданном интервале температур. Контроль за температурой в реакционной зоне осуществлен

датчиком 5. Жидкие продукты конденсированы в охлаждаемом приемнике 6, несконденсированные газы, проходя ловушку 7 и манометр 8, собраны в газометр 11 [5].

Пиролиз илового осадка выполнен при разной скорости нагрева сырья в реакторе: 10, 20 и 30 град/мин. Продуктами процесса являются жидкость, газ и твердый остаток, выход которых по агрегатному состоянию зависит от скорости нагрева сырья.

Химический состав продуктового газа пиролиза установлен с помощью хроматографического метода анализа. Полученный газ представляет собой смесь водорода, угарного и углекислого газов и легких углеводородов C_1 - C_5 .

Жидкость, полученная в процессе пиролиза илового осадка, представляет собой смолистую вязкую жидкость темно-коричневого цвета с резким и неприятным запахом. Твердый остаток сохраняет форму исходного сырья и его состав представлен низкокачественным углеродом.

В результате исследования сделан вывод о том, что пиролиз иловых осадков является перспективным и безопасным решением экологической проблемы складирования и утилизации. Многокомпонентный состав газа, полученного в результате пиролиза илового осадка, за счет преобладания в его составе легких углеводородов C_1 - C_5 и наличия водорода, интересен с точки зрения потенциального сырья химической промышленности.

Литература

1. Воронов Ю. В., Яковлев С. В. Водоотведение и очистка вод. Учебное пособие, М.:Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. С 704.
2. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. М: Стройиздат, 1984. С 334.
3. Kim Y, Parker W. A Technical and economic evaluation of pyrolysis of sewage sludge for the production of biooil. *Biores Technol* 2008; 99:1409–16.
4. Забелкин, С.А. Переработка древесины в жидкое топливо и его энергетическое использование / Забелкин С. А., Грачёв А. Н., Башкиров В. Н. // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 24. С. 39-42.
5. Кузьмина, Р. И. Пиролиз резинотехнических отходов и каталитическое превращение газового продукта пиролиза / Р. И. Кузьмина, В. Э. Бабаян, А. С. Терентьев // Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения: Сборник научных статей. Вып. 20. Саратов, 2018. 103 с.
6. Karayildirim, T. Characterization of products from pyrolysis of waste sludges / T. Karayildirim, J. Yanik, M. Yuksel, H. Bockhorn // *Fuel*, 2006. Vol. 85. P. 1498-1508.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АЛЮМОМОЛИБДЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОДЕСУЛЬФИДИРОВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Мукангалиев Р.К., Кузьмина Р.И.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: mukanr@mail.ru

Снижение содержания соединений серы в дизельном топливе является в настоящее время одной из острых проблем, поскольку в связи с истощением запасов углеводородного сырья в нефтепереработке растёт доля высокосернистого сырья, наблюдается интенсивная дизелизация транспорта, ужесточаются экологические нормы выбросов в атмосферу оксидов серы и, соответственно, содержание серы в товарном дизельном топливе.

Ужесточение требований к содержанию токсичных соединений в выхлопных газах автомобильных двигателей приводит к введению новых спецификаций на моторные топлива [1]. В 2011 году в РФ вступила в силу часть Технического регламента "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту". В соответствии с новыми требованиями в России запрещено дизельное топливо, не отвечающее требованиям Евро 4, Евро 5. Так как дизельное топливо является более токсичным, и число автомобилей на этом топливе возрастает, сертификат Евро 4 для дизельного топлива будет введен в конце 2015 года [2].

В настоящее время лучшим способом обессеривания нефтепродуктов и нефтяных фракций является гидроочистка -каталитический процесс переработки нефтяного сырья под давлением водорода, предназначенный для гидрирования гетероатомных и металлоорганических соединений, а также ненасыщенных и частично конденсированных ароматических углеводородов [3]. Она позволяет проводить дальнейшие процессы нефтепереработки с помощью катализаторов, для которых соединения серы являются каталитическими ядами (изомеризация пентан-гексановой фракции, риформинг, каталитический крекинг), повысить выход и качество целевого продукта, снизить выброс оксидов серы в атмосферу.

Целью данного исследования является изучение каталитической активности нанесённых полиметаллических систем, композицию – Mo(W)S , на носителе, в качестве которого использован $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и сравнение гидродесульфидирующей активности данной системы с промышленными аналогами.

Гидроочистке (или гидрооблагораживанию) подвергаться углеводородное сырьё, получаемое как при первичной перегонке нефти, так и при термокаталитических процессах, от газа до масел и парафина. Наибольшее применение гидроочистка имеет для обессеривания сырья каталитического риформинга и изомеризации, а также для получения реактивного и малосернистого дизельного топлива из сернистых и высокосернистых нефтяных фракций. При гидроочистке происходит частичная или полная деструкция серо, кислород и азотсодержащих соединений (гидродесульфидизация, гидродеазотирование и гидродеокислирование).

В неуглеводородных соединениях связи C-S и S-S менее прочны, чем связи C-C и C-H , усредненные энергии связи которых равны 201, 218, 247 и 365 кДж/моль соответственно. Но поскольку процесс гидроочистки каталитический, то прочность связи следует оценивать с учетом энергии образования промежуточных комплексов катализатора с осколками, образовавшимися после разрыва связей. Эта энергия значительно компенсирует затрату энергии разрыва связи. Например, на никеле энергия разрыва связи C-S составляет 20 кДж/моль, C-N – 104 кДж/моль, а C-C – 201 кДж/моль. Этим объясняется селективность процессов гидроочистки: почти количественная деструкция связей C-S без существенного затрагивания связей C-C , т.е. без заметной деструкции сырья.

В промышленности гидроочистку нефтяных фракций водородом осуществляют при температуре 320–420°C и давлении 2,5–5,0 МПа в присутствии алюмокобальтмолибденовых или алюмоникельмолибденовых катализаторов, основными из которых являются: HR-526 (производитель Ахенс, Франция), ИК-ГО-1, ГО-70(Ni)(производитель Россия) и т.д.

В данной работе исследована каталитическая активность нанесённых полиметаллических алюмокобальтмолибденовых систем в процессе гидроочистки дизельного топлива.

Определяющими характеристиками катализаторов гидроочистки являются их состав и физико-химические свойства, включая удельную

поверхность и размер пор (табл.1), рассмотренные ниже на примере катализатора ИК-ГО-1.

Установлено, что исходный катализатор обладает слаборазвитой удельной поверхностью ($S_{уд}$ - 96 м²/г), малым объемом микропор (0,3 см³/г) с преобладанием пор размером более 127 Å.

Высокотемпературная активация катализатора(360°C) приводит к увеличению площади его поверхности до 189 м²/г с увеличением площади микропор и средним размером пор 104 Å.

Табл. 1. Характеристика поверхности катализатора ИК-ГО-1

Показатель	Катализатор ИК-ГО-1			
	Исходный	Активированный	Осернённый	Отработанный
$S_{уд}$ м ² /г	96,0	189,9	156,4	163,4
$S_{\text{микропор}}$ м ² /г	1,4	11,9	15,3	15,4

Проведена серия опытов по гидроочистке дизельной фракции нефти на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, в интервале температур 320-360°C с шагом в 20 °C, при скорости подачи водорода 6 л/ч. Длительность опыта 1 ч., с предварительной активацией в токе водорода в течение 2 ч., скорость подачи сырья 15-20 мл/ч. Основным показателем оценки активности катализаторов являлась гидродесульфидирующая способность, т.е. степень обессеривания углеводородной смеси.

Изучено влияние не только состава катализатора, но и влияние условий формирования активных центров металлов на поверхности носителя: первичное сульфидирование с промежуточной активацией в токе водорода при 380°C. Процесс гидроочистки исследован при различных состояниях катализатора (сульфидированный, нессульфидированный, активированный, неактивированный), что позволило выявить наиболее оптимальные условия эксплуатации для получения максимальной степени гидрообессеривания углеводородных нефтяных фракций.

Исследована каталитическая активность гидродесульфидирования дизельной фракции, содержащей 0,65 % масс серы, на промышленном катализаторе ИК-ГО-1 (табл. 2).

В качестве альтернативной системы предлагается Al-Mo-W-катализатор, содержащий MoO₃ 15% масс и WO₃ 3% масс, при их соотношении 0,2. Из полученных результатов следует, что катализатор

3% WO₃,15% MoO₃/γ-Al₂O₃ проявил наибольшую гидродесульфидирующую способность при гидроочистке высокосернистой дизельной фракции. Ниже приведены данные по гидроочистке дизельной фракции с массовым содержанием серы 0,83 % масс и 0,87 % масс. (рис. 2).

Табл.2. Каталитическая гидродесульфидирующая активность промышленного катализатора ИК-ГО-1 при очистке дизельной фракции

№ Оп ыт а	Температура процесса, °С	Скорость подачи H ₂ , л/ч	Состояние катализатор а*	Содержание серы, % масс.		Степень гидрообесесе ривания α, %
				До опыта	После опыта	
1.	325	2	НС, НА	0,65	0,44	32,3
2.	360	6	НС, А	0,65	0,35	46,2
3.	360	6	С, А	0,65	0,28	56,9
4.	340	6	С, А	0,65	0,30	53,8
5.	320	6	С, А	0,65	0,31	52,3
6.	360	2	С, А	0,65	0,29	55,4

*Примечание: состояние катализатора: НС-несульфидированный; НА-неактивированный; А – активированный водородом; С – сульфидированный.

Показано, что на катализаторе 3% WO₃,15% MoO₃/γ-Al₂O₃ максимальная степень очистки дизельной фракции составила 86,8 и 88,5%, а остаточное количество серосодержащих соединений - 0,11 и 0,10 % масс соответственно.

Из полученных результатов следует, что катализатор 3% WO₃,15% MoO₃/γ-Al₂O₃ проявил наибольшую гидродесульфидирующую способность при гидроочистке высокосернистой дизельной фракции. Ниже приведены данные по гидроочистке дизельной фракции с массовым содержанием серы 0,83 % масс и 0,87 % масс (рис. 1). Показано, что на катализаторе 3% WO₃,15% MoO₃/γ-Al₂O₃ максимальная степень очистки дизельной фракции составила 86,8 и 88,5%, а остаточное количество серосодержащих соединений - 0,11 и 0,10 % масс соответственно. Сравнительный анализ разработанного катализатора 3% WO₃, 15% MoO₃/γ-Al₂O₃ с промышленным катализатором ИК-ГО-1

показал что в интервале температур 320-360°C алюмомолибденовольфрамовый катализатор проявляет более высокую гидродесульфидирующую активность в процессе очистки дизельной фракции, нежели промышленный катализатор ИК ГО-1 [5].

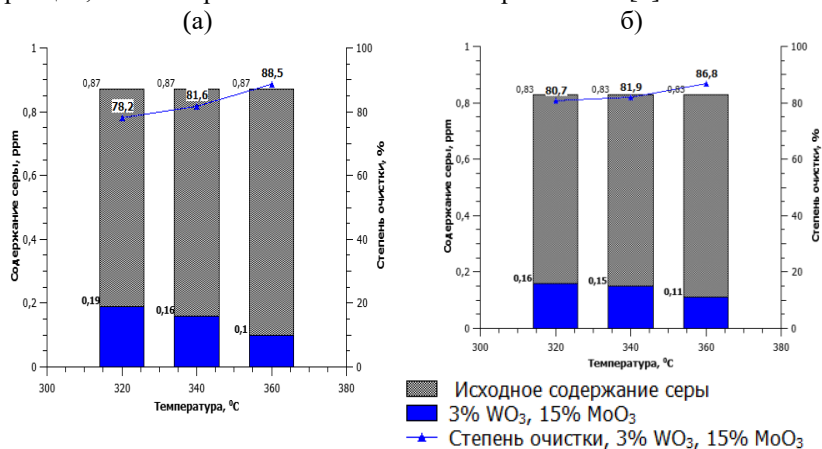


Рис. 1. Влияния температуры на степень очистки дизельной фракции, катализатор 3% WO₃, 15% MoO₃/γ-Al₂O₃. Содержание серы, % масс: а - 0,87; б - 0,83.

Установлено влияние состава и состояния поверхности катализатора на его гидродесульфидирующую активность. Приведён сравнительный анализ активности промышленного катализатора ИК-ГО-1 и лабораторной системы 3% WO₃, 15% MoO₃/γ-Al₂O₃, в результате чего показана высокая степень гидродесульфидирования дизельных фракций нефти.

Показано, что Al-Mo-W-катализатор обладают высокой гидродесульфидирующей активностью в процессе гидроочистки дизельной нефтяных фракции, система 3% WO₃, 15% MoO₃/γ-Al₂O₃ может быть использована в производстве высококачественных, дизельных моторных топлив.

Литература

1. Плешакова Н.А., Шабалина Т.Н., Тыщенко В.А., Шейкина Н.А., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Логинова А.Н., Китова М.В. Наука и технологии в промышленности. 2005. № 4. с. 46–50.
2. Пимерзин А.А., Логинова А.Н., Китова М.В. Наука и технологии промышленности. 2005. № 4. с. 46–50.
3. Кузьмина Р.И., Гибя И.С. Буглеровские сообщения. 2014. Т.39. №7. 82-87 с.

РЕЗИНО-ПОЛИМЕРНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ РЕМОНТНО-ИЗОЛЯЦИОННЫХ РАБОТ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ СКВАЖИН

**Сайпиев Р.А.¹, Хисметов Т.В.¹, Никифоров В.Н.¹,
Шаймарданов А.Ф.¹, Виноградов Е.В.¹, Кузьмина Р.И.², Абаков Д.Р.³**

¹ООО «НТЦ Геотехнокин» (г. Бузулук)

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского (г. Саратов)

³ЗАО «Специальная нефтепромысловая химия» (г. Санкт-Петербург)
E-mail: rafaelsaipiev@mail.ru

Негерметичность эксплуатационных колонн является одной из основных проблем при добыче нефти. Скважина представляет собой единую гидродинамическую систему «скважина-пласт». Проницаемый пласт может быть водоносным, нефтеносным и газоносным. Проницаемые горизонты могут быть представлены трещиноватыми, кавернозными, пористыми и трещиновато-пористыми разностями горных пород.

В данной работе создан состав, предназначенный для изоляции интервалов негерметичности эксплуатационных колонн, ликвидации заколонных перетоков через интервал спецотверстий, изоляции обводнившихся пластов и интервалов пластов с приемистостью интервала изоляции от 10 до 100 м³/сут в процессах ремонта нефтяных и газовых скважин. Состав состоит из четырех компонентов в жидкой товарной форме: форполимер, отвердитель, модификатор свойств, катализатор. Смешение компонентов осуществляется непосредственно перед проведением работ на устье скважины. Через определенное время после закачки состава в скважину он формирует непроницаемый тампонажный камень в интервале изоляции.

Тестирование тампонажного состава проведено для условий месторождений АО «Оренбургнефть».

Исследовались следующие характеристики состава:

- начальная вязкость готовой к закачке композиции;
- время загустевания при повышенных температурах и давлениях;
- время набора прочности при повышенных температурах;
- прочность на сжатие отвержденного материала;
- прочность сцепления отвержденного материала с металлической поверхностью.

Измерение начальной вязкости готовой к закачке композиции производили с помощью ротационного вискозиметра Ofite M900 (США) при температуре 23 °С. Исследование показало, что величина 82-86 МПа*с сравнима с вязкостью синтетических смол, успешно используемых в качестве тампонажного материала при низких преимуществах объекта изоляции.

Время загустевания определяли на консистометре высокого давления и высокой температуры СТЕ 15-400. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Время загустевания тампонажного состава

№	Содержание компонентов, мл				T, °C	P, МПа	Время загустевания (до 70 Вс), ч-мин
	Фор-полимер	Отвердитель	Модификатор свойств	Катализатор			
1	500	177	79	10	30	25	5-40
2	500	175	75	7,5	40	30	4-50
3	500	171	75	6,5	50	35	3-17

Время загустевания, определенное при температурах и давлениях, ожидаемых в зонах изоляции, является технологически приемлемым, позволяющим безаварийно закачивать запланированный объем тампонажного состава.

Время набора прочности оценивалось визуально по формированию из состава твердого упругого материала. При температурах испытания (30-50 °С) указанное время не превысило 24 часов.

Прочность на сжатие отвержденного тампонажного состава оценивалось на гидравлическом прессе Matest (Италия). Среднее значение прочности на сжатие, полученное по результатам серии параллельных испытаний составило 53,5 МПа. Данное значение выше аналогичного для цементного камня и традиционных смол. В отличие от указанных материалов данный тампонажный состав проявляет упругие свойства и допускает деформацию без разрушения и потери герметичности изоляции, что должно положительно сказаться на устойчивости его к знакопеременным нагрузкам, действующим на крепь скважины.

Прочность сцепления с металлической поверхностью оценивалось по пределу прочности при сдвиге тампонажного камня относительно металлической обоймы на гидравлическом прессе Matest (Италия). В результате проведения серии испытаний определить точное значение прочности сцепления отвержденного состава с металлической поверхностью не удалось, т.к. во всех случаях происходило разрушение

контакта по телу отвержденного материала без отрыва от металла (когезионный характер разрушения контакта). Это означает, что прочность сцепления состава с металлом выше его прочности на разрыв (рис. 1.).

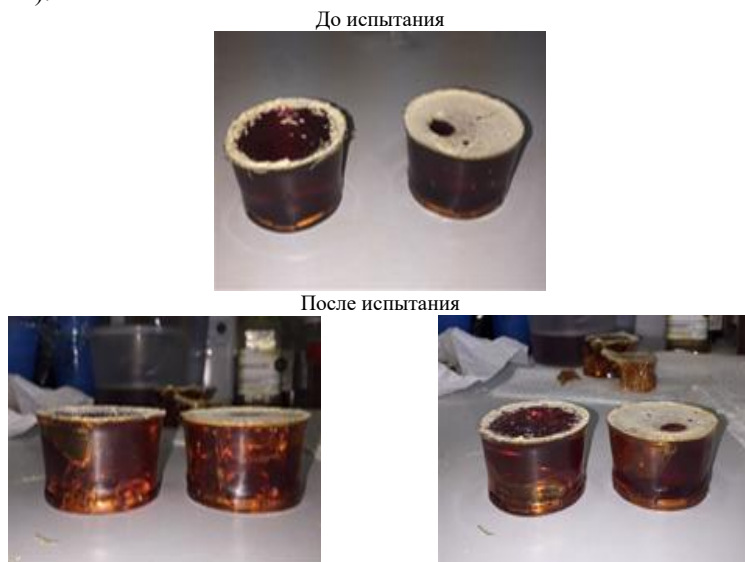


Рис.1. Прочность тампонажного состава под воздействием гидравлического пресса.

Таким образом, проведено исследование состава на резино-полимерной основе в качестве тампонажного состава в технологиях ремонтно-изоляционных работ.

Готовая к закачке в скважину композиция обладает начальной вязкостью, сравнимую с вязкостью традиционных тампонажных смол, используемых для ремонтно-изоляционных работ в условиях низкой приемистости.

Состав обладает технологически приемлемым временем загустевания, обеспечивающим возможность безаварийной закачки его в зону изоляции.

Формирование твердого упругого материала из жидкой композиции происходит в течении 24 часов.

Тампонажный камень характеризуется высокой прочностью на сжатие (53,5 МПа) и наличием упругих свойств, обеспечивающих возможность деформации без разрушения и потери герметичности изоляции, что

должно положительным образом сказаться на устойчивости к знакопеременным нагрузкам, действующим на крепь скважины.

Тампонажный камень имеет прочность сцепления с металлом выше прочности его на разрыв.

Литература

1. Патент России. 2573651. Тампонажный состав для проведения ремонтно-изоляционных работ нефтяных и газовых скважин. Зарегистрирован 22.12.2015.
2. Никифоров В.Н., Сайпиев Р.А., Виноградов Е.В. Тампонажный состав «Sprut» для проведения ремонтно-изоляционных работ нефтяных и газовых скважин. // I Международная научно-практическая конференция «Буровые растворы и химические реагенты для строительства скважин». Пермь, 14-17 октября 2016. С. 53-56.
3. Сайпиев Р.А., Никифоров В.Н., Виноградов Е.В., Кузьмина Р.И. Физико-химические свойства изолирующих фосфогипсовых составов. // Химия биологически активных веществ: межвузовский сборник научных трудов II Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 110-летию Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 90-летию Института Химии (химический факультет), 150-летию Периодического закона и Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 21-25 октября 2019.424с. С.216-218.
4. Зайцев Ю.В., Балакиров Ю.А. Технология и техника эксплуатации нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 1986. – 302 с.

УЛУЧШЕНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ НА ПРИМЕРЕ СКВАЖИН ВЕРХНЕЧОНСКОГО НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

Султакова Д.З., Свешникова Е. С.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: sultakova.dina@yandex.ru

Современный уровень развития нефтегазодобывающей отрасли, увеличение объемов бурения сложных скважин предъявляет повышенные требования к технологическим свойствам применяемых промывочных жидкостей, в числе которых смазывающая способность занимает далеко не последнее место. Низкие смазывающие свойства бурового раствора влекут за собой избыточный крутящий момент, сопротивление расхаживанию бурильной колонны труб, прихваты бурильного инструмента, осложнения при спуске и подъеме геофизических приборов и другие проблемы, увеличивающие время и стоимость бурения [1].

Зарубежный и отечественный опыт бурения скважин показывает, что применение промывочных жидкостей с улучшенными смазочными свойствами оказывает положительное влияние на работу и износ узлов трения оборудования и бурового долота и снижает риск осложнений стволов скважин [2]. Эти положительные эффекты достигаются без значительных материальных затрат, путем введения в буровые растворы специальных смазывающих добавок.

Эффективность снижения трения при различных концентрациях смазочных добавок в тесте «порода-металл» на приборе КТК-2 показана в таблице 1.

Указанные смазочные добавки не только не оказывают негативного влияния на качество буровых промывочных жидкостей, но, напротив, улучшают их свойства:

- снижается пластическая вязкость;
- умеренно снижается водоотдача буровых промывочных жидкостей;
- возрастает статическое напряжение сдвига.

Таблица 1 - Эффективность снижения трения при различных концентрациях смазочных добавок в тесте «порода-металл» на приборе КТК-2

Наименование смазочной добавки	Концентрация смазочной добавки в буровом растворе, %	Коэффициент трения*	Эффективность снижения трения, %
1	2	3	4
Исходный буровой раствор без добавления смазочной добавки		0,2035	-
«ФК-2000 Плюс»	0,5	0,1763	13
	1,0	0,1228	39
	2,0	0,0875	57
«Лубри-М»	0,5	0,1405	31
	1,0	0,1228	39
	2,0	0,0831	59
«Биолуб-LVL»	0,5	0,1051	48
	1,0	0,0787	61
	2,0	0,0524	74
«ATREN-FK»	0,5	0,0919	54
	1,0	0,0831	59
	2,0	0,0612	70
«Смад-АСН»	0,5	0,0875	57
	1,0	0,0480	76
	2,0	0,0306	85

* - усреднённо по трём замерам.

Из таблицы 2 видна эффективность снижения трения при различных концентрациях смазочных добавок в тесте «металл-металл» на тестере предельного давления и смазывающей способности.

Таблица 2 – Эффективность снижения трения при различных концентрациях смазочных добавок в тесте «металл-металл» на тестере предельного давления и смазывающей способности

Наименование смазочной добавки	Концентрация смазочной добавки в буровом растворе, %	Коэффициент трения*	Эффективность снижения трения, %
1	2	3	4
Исходный буровой раствор без добавления смазочной добавки		34	-
«ФК-2000 Плюс»	0,5	30	11
	1,0	27	21
	2,0	25	26

Продолжение таблицы 2

«Лубри-М»	0,5	29	14
	1,0	25	26
	2,0	20	41
«Биолуб-LVL»	0,5	22	35
	1,0	18	47
	2,0	15	56
«ATREN-FK»	0,5	23	32
	1,0	19	44
	2,0	18	47
«Смад-АСН»	0,5	17	50
	1,0	10	71
	2,0	6	82

* - усреднённо по трём замерам.

Выводы

1. Показано, что наиболее эффективно из всех тестируемых смазочных добавок снижает коэффициент трения (как в тесте «порода-металл» на приборе КТК-2, так и в тесте «металл-металл» на тестере предельного давления и смазывающей способности и, как при минимальных, так и при максимальных концентрациях смазочной добавки в буровом растворе) смазочная добавка «Смад-АСН», при этом, имеется существенный отрыв по эффективности даже от смазочной добавки имеющей вторую результативность – «Биолуб-LVL».

2. Установлено, что оптимальной концентрацией (при условии качества применяемой смазочной добавки), необходимой для ввода в буровой раствор является 1,0%, дальнейшее увеличение концентрации смазочной добавки также снижает коэффициент трения, но уже не столь эффективно, как при увеличении концентрации с 0,5 до 1,0%.

Литература

1. Овчинников, В. П. Технология бурения нефтяных и газовых скважин : в 5 Т / В. П. Овчинников. - Тюмень: ТюмГНГУ, 2014.- 568 с
2. Тетельмин В. В., Язев В. А. Основы бурения на нефть и газ — Санкт-Петербург, Интеллект, 2014 г.- 296 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА ИЗ ОТХОДОВ ИЛОВЫХ ОСТАТКОВ

Султакова Д.З., Пирогова С.С., Свешникова Е.С.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: sultakova.dina@yandex.ru

История саратовских водоочистных сооружений берет начало в далеком 1875 году. С помощью микроорганизмов осуществлялась очистка сточных вод от примесей органической происхождения. Иловый остаток сточных вод водоочистных сооружений можно не только утилизировать, закапывая его в специально-отведенные места, но и использовать вторично. Осадок является потенциальной угрозой для окружающей среды, так как вспенивающийся осадок может быть утерян в процессе очистки, а осадок сточных вод может даже намеренно сбрасываться в водотоки. Целью данной работы является получение сорбента на основе иловых остатков для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды.

В качестве объекта исследования был выбран иловый остаток очистных сооружений, который высушивали от излишней влаги и подвергали пиролизу при температурах 600°C, 700°C и 800°C, в результате чего получали газообразный продукт, жидкость и твердый остаток.

Для улучшения сорбционных свойств в работе применялось измельчение материала для увеличения площади поверхности [1]. Насыпная плотность измельченных остатков увеличилась на 131,25 %, 129,03% и 118,75% (табл. 1):

Таблица 1 - Насыпная плотность измельченного и неизмельченного твердого остатка пиролиза.

Твердый остаток	Насыпная плотность, кг/м ³		
	600°C	700°C	800°C
Неизмельченный	320	310	320
Измельченный	420	400	380

Активность по метиленовому голубому и метиловому оранжевому с повышением температуры процесса пиролиза увеличивалась, но в диапазоне температур 700 – 800 °C значения становятся практически

равны, что говорит о прекращении формирования мезопористой структуры (табл. 2).

Таблица 2 - Адсорбционная емкость сорбентов

Температура пиролиза, °С	Адсорбционная активность по йоду, %	Адсорбционная емкость по метиленовому голубому, мг/г	Адсорбционная емкость по метиловому оранжевому, мг/г
600	21	108	112
700	25	129	121
800	32	132	120

Однако наряду с сорбцией визуально отмечено одновременное частичное высвобождение нефтепродукта из объема сорбента и образование тонких плёнок нефти на поверхности воды после завершения сорбции, т.е. наблюдается процесс десорбции. Это, в свою очередь, связано с различием в размерах молекул нефтепродукта и пор сорбента.

Об изменениях в структуре твердого остатка после температурной обработки свидетельствуют и данные по водопоглощению. Эксперимент проводили по неизмельченному и измельченному иловому остатку. Неизмельченные образцы имели большую способность к водопоглощению, чем образцы с меньшим размером частиц.

При применении материалов для сбора загрязнителей с поверхности воды значительна роль такого показателя как плавучесть. Исследования показали, что после сбора нефти и моторного масла, сорбент сохранял свою плавучесть более 10 суток, кроме образца, полученного при температуре пиролиза 800 °С, плавучесть которого проверялась по маслу.

После насыщения моторным маслом у данных образцов, наряду с сорбцией, отмечено значительное оседание частиц насыщенного сорбента на дно емкости. Потеря сорбентом плавучести, вероятно, связана с увеличенным показателем насыпной плотности после измельчения.

Основной характеристикой сорбента является его сорбционная способность. Было установлено, что наибольшей сорбционной способностью по нефти обладал измельченный иловый остаток, подвергшийся пиролизу при температуре 700 °С, а по моторному маслу – неизмельченный остаток, подвергшийся пиролизу при 800 °С (табл. 3).

Таблица 3 - Сорбционная способность неизмельченных (1) и измельченных (2) сорбентов по нефти и нефтепродукту

Температура процесса пиролиза, °С	Поглощение нефти сорбентом, %		Поглощение масла сорбентом, %	
	1	2	1	2
600	50,0	56,7	73,3	36,6
700	53,3	66,7	66,7	33,3
800	56,7	60,0	80,0	40,0

После сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды, отработанный сорбент отжимают от собранных продуктов. В дальнейшем нефть и нефтепродукты поступают на дальнейшую переработку, а сорбент высушивают и используют в качестве наполнителя в асфальтобитумные смеси [2].

В результате технико-экономического расчета была подтверждена целесообразность использования иловых остатков в качестве сорбентов. Капитальные вложения окупаются в течение 0,9 года.

Таким образом, разработанный сорбент возможно использовать на водной поверхности технических водоемов, а также на бензозаправках и автомастерских для сбора топлива и масел.

Литература

1. Тепляков, Д. В. Использование остатка сточных вод в качестве сорбентов / Д. В. Тепляков, В. А. Федорченко, Е. С. Свешникова // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. Сборник науч. трудов XIII Всероссийск. конф. молодых ученых с междунаро. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2018 С. 239-241
2. Собгайда, Н. А. Экологические проблемы утилизации отработанного активного ила предприятия ОАО «Саратовский НПЗ» и пути их решения / Н. А. Собгайда, Л. Н. Ольшанская, А. Б. Солодкова // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2011 - №3. – С. 32-35.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОКОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Хорошилов И.И., Бусыгин А.А., Чеботарев С.А., Кузьмина Р.И.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: horoshilovilya93@mail.ru

В последние десятилетия очевиден огромный интерес к производству и использованию жидкого биотоплива (биодизеля или биоэтанола) в качестве перспективных заменителей ископаемого топлива. Биотопливо, произведенное из растительной биомассы, представляет собой возобновляемые источники энергии. Использование этого сырья уменьшит потребление ископаемого топлива и, следовательно, негативное воздействие на окружающую среду.

Практически всеми странами мира планируется снижение потребления нефтяных моторных топлив, разработка новых методов переработки, включая их замещение альтернативными энергоносителями. Использование угля и природного газа как альтернативный источник сырья для получения синтетического моторного топлива, приводит к выбросам CO₂ и токсичных газов в атмосферу при их сжигании. В большинстве развитых стран правительства стимулируют использование возобновляемых источников энергии и ресурсов со следующими основными целями:

- обеспечить доступ к энергии;
- смягчить последствия изменения климата;
- развитие и поддержание сельскохозяйственной деятельности;
- обеспечить безопасность пищевых продуктов.

Существующую на данный момент ситуацию с глобальным загрязнением окружающей среды и все проблемы, связанные с ископаемыми, можно успешно изменить, заменив ископаемые ресурсы возобновляемыми, которые распределены более равномерно и вызывают меньше экологических и социальных проблем.[1]

Более перспективным возобновляемым источником, который соответствует современным экологическим требованиям к топливному и химическому сырью, является биоэтанол из биомассы. Однако, чтобы использовать его в качестве моторного топлива существует

необходимость видоизменения двигателя. Так же использование биоэтанола в качестве топлива ограничено в холодных регионах. В связи с этим в последние годы внимание исследователей сосредоточено на создании технологических основ каталитической конверсии биоэтанола с получением углеводородов бензинового ряда, а также олефинов, ароматических углеводородов – сырья для нефтехимии. Кроме этанола сырьем в данном процессе могут выступать низшие спирты $C_3 - C_5$. Данный процесс получения топлива заранее исключает появление веществ, содержащих серу, азот и тяжелые металлы.[2]

Экспериментальная часть.

В работе исследована каталитическая конверсия головной фракции производства этилового спирта (ГФПЭС) на цеолите ZSM-5. Исследования проводили на лабораторной установке проточного типа в температурном диапазоне 350-500°С при давлении в 1 и 5 атм. с объемной скоростью подачи сырья 1 ч⁻¹. Хроматографический анализ продуктов проводили методом газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии на аналитическом стационарном лабораторном хроматографе «Кристалл 5000», предназначенном для анализа органических соединений с температурой кипения до 250°С. Идентификация компонентов осуществлялась с использованием стандартов «Алкилаты», «Нафта», «Риформат».[3]

Опыты проводились на высококремнистом цеолите типа ZSM-5 с силикатным модулем 60. Каталитическая активность цеолитов типа ZSM в процессах превращения углеводородов различных классов обусловлена как молекулярно-ситовыми, так и кислотными свойствами, что, в свою очередь, определяется такими факторами, как варьирование соотношения алюминия и кремния в реакционной смеси на стадии гидротермального синтеза (силикатный модуль), методы предварительной обработки и модифицирование цеолита различными элементами.

С увеличением температуры протекания реакции глубина превращений ГФПЭС на цеолите ZSM-5 М-60 достигает 99.9%.

Состав углеводородного газа в основном представлен этан-пропановой группой. Цеолит ZSM-5 М-60 показывает высокую селективность по жидким углеводородам как при атмосферном давлении, так и при давлении в 5 атм., которая варьируется в диапазоне от 23 до 48%. Данный цеолит проявляет высокую реакционную способность в реакциях ароматизации и изомеризации (табл. 1).

Табл. 1 – Групповой углеводородный состав жидкого продукта превращения ГФПЭС при различных температурах на ZSM-5 M-60 при давлении 1 и 5 атм.

Компонент, % мас.	Давление							
	1 атм.				5 атм.			
	350	400	450	500	350	400	450	500
Парафины	5,7	0,8	0,7	0,5	6,4	3,9	2,9	1,8
Изопарафины	25,1	12,4	13,0	13,2	45,3	35,6	28,2	18,2
Ароматика, в том числе бензол	22,1	56,3	61,1	59,9	17,7	33,2	43,2	63,1
	0,1	3,0	3,2	8,8	0,9	3,4	6,5	14,2
Нафтенy	8,6	6,0	5,9	0,8	4,8	5,1	4,9	0,9
Олефины	10,2	6,2	2,9	1,5	8,9	7,6	5,6	2,4
Октановое число (ИМ)	86	106	88	91	92	96	97	92
Октановое число (ММ)	82	95	89	83	79	84	87	87

Состав жидкого углеводородного продукта превращения превращении головной фракции превращения этилового спирта при различных температурах значительно изменяется. При атмосферном давлении состав жидкости в большей части состоит из изопарафинов и ароматических соединений. Содержание ароматики с ростом температуры изменяется в диапазоне от 22,1 до 61,1% масс., а парафинов изостроения изменяется с 25,1 до 12,4% масс.. Также в продукте присутствует значительное количество нафтенoв (до 8,6% масс.) и oleфинов (до 10,2% масс.). При увеличении давления до 5 атм. содержание нафтенoв с ростом температуры снижается с 4,8 до 0,9% масс., а содержание oleфинов с 8,9 до 2,4% масс.. В тоже время количество ароматики при увеличении температуры возрастает с 17,7 до 63,1% масс., а содержание изопарафинов снижается с 45,3 до 18,2% масс.. Согласно стандарту качества топлива Евро-5, продукт, полученный при температуре 350°C и давлении 5 атм. на цеолите ZSM-5 M-60, возможно использовать в качестве автомобильного топлива.

Литература

1. Герзелиев, И.М. Новые пути получения изопарафинов - высокооктановых экологически безопасных компонентов автобензинов / И.М. Герзелиев, М.В. Цодиков, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. - 2009. Т. 49. - Вып.1. - С. 3-8
2. Кузьмина Р. И., Хорошилов И. И., Чеботарев С. А. Каталитическая конверсия этилового спирта на цеолитных катализаторах // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 2. С. 165-169.
3. Кузьмина Р.И., Хорошилов И.И. "Закономерности превращений этанола на цеолитсодержащих катализаторах" // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2019, Т.3, С.274.

**Секция
ТЕОРИЯ И МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ
ХИМИИ**

ПОЗНАВАТЕЛЬНЫЕ ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ЗАДАНИЯ КАК СРЕДСТВО ФОРМИРОВАНИЯ МОТИВАЦИИ У УЧАЩИХСЯ

Бриж Т.А., Крылатова Я.Г.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: tanya_brizh01@mail.ru

Для улучшения уровня качества знаний, умений и навыков обучающихся, формирования и развития мотивации учения следует использовать совокупность средств, направленных на развитие индивидуальных качеств и творческих потенциалов учащихся [1,2]. Одним из таких средств являются интегрированные познавательные задания.

Под интегрированным познавательным заданием мы понимаем - учебное задание, направленное на поиск новых знаний, интегрированных умений, определяющих универсальные учебные действия; включение активного использования в обучении интегрированных процессов, воспитание интегрированного стиля мышления [2,3].

Интегрированные познавательные задания основываются на фундаментальных дидактических принципах обучения [1,4].

Нами были разработаны интегрированные познавательные задания по теме «Кристаллические решетки» для учащихся 8 классов. Задание, которое получают учащиеся состоит из двух частей интегрированного текста и двух заданий к нему.

Вариант 1

Интегрированный текст

Известно, что при обычных условиях это газ, который при растворении в воде образует едкую бесцветную жидкость, обладающую растворяющимися свойствами; при попадании на кожу вызывает сильные ожоги; это вещество образует соли, применяемые в быту и содержащиеся в значительном количестве в морской воде; в пищевой промышленности используется как регулятор кислотности Е507; в организме человека это вещество вырабатывается в желудке и входит в состав желудочного сока, но содержание его очень мало 0,2-0,5%; поддерживает кислотно-щелочной баланс и улучшает процесс пищеварения.

Задания

1. Определите вещество и соль, которую оно образует. В тексте зеленым цветом подчеркните те слова и фразы, которые помогли вам определить вещество и соль.

2. Определите тип кристаллической решетки для определяемого вещества. В тексте красным цветом подчеркните те свойства вещества, которые помогли определить вам кристаллическую решетку.

Вариант 2

2 группа

Интегрированный текст

Это органическое вещество представляет собой бесцветные непрочные кристаллы без запаха, обладающие сладким вкусом, так как относится к простым сахарам; хорошо растворимо в воде. Содержится в ягодах и полученных из фруктов соках, в овощах, различных частях растений. В природе это соединение образуется растениями в процессе фотосинтеза. В организме животных и человека играет роль важнейшего источника энергии и обеспечивает нормальное течение метаболических процессов. В пищеварительном тракте быстро расщепляется; имеет низкие температуры плавления и кипения: $t_{пл.}=160^{\circ}\text{C}$, $t_{кип.}=185^{\circ}\text{C}$.

Задания

1. Определите вещество. В тексте зеленым цветом подчеркните те слова и фразы, которые помогли вам определить вещество.

2. Определите тип кристаллической решетки для определяемого вещества. В тексте красным цветом подчеркните те свойства вещества, которые помогли определить вам кристаллическую решетку.

Учитель делит класс на группы по 4-6 человек и каждой группе выдаются карточки с заданиями. Сначала учащиеся обсуждают задания по двое, далее объединяются в группу. На выполнение задания дается 4 минуты. Далее ведется обсуждение, где каждая группа доказывает правильность выполнения задания. Если группа ошиблась, возможность правильно ответить на их задания дается двум другим группам.

Если группа правильно определила вещество – 1 балл.

Если группа правильно определила тип кристаллической решетки – 1 балл.

Если группа смогла правильно связать физические свойства и тип кристаллической решетки -1 балл.

Итого: 3 балла.

При решении интегрированных познавательных заданий у учащихся формируются: навыки парной и групповой работы, практического применения информации; владение разными видами речевой деятельности (монолог, диалог, чтение, письмо), умение составлять план действий и применять его для решения учебных задач, умение отыскивать причины явлений; установление причинно-следственных связей, а также готовность открыто выражать и отстаивать собственную позицию.

В дальнейшем проводилась апробация интегрированных заданий по химии, выявлялось их влияние на формирование познавательных универсальных учебных действий (общеучебные: знаково-символическое моделирование; поиск и выделение необходимой информации; логические: сравнение, классификация объектов по выделенным признакам) у обучающихся, проводилась диагностика, анализ, сравнение и обобщение полученных результатов.

Апробация интегрированных познавательных заданий показала повышение показателей успеваемости и мотивации в экспериментальном классе.

Литература

1. Пак М. С., Лямин А.Н. Гуманитарное обновление обучения химии в современной школе// Концепт. 2012. Вып. 7. С. 3-7.
2. Лямин А. Н. Интегральные познавательные задания при обучении химии в современной школе// Концепт. 2013. Вып. 10. С. 1-7.
3. Лямин А. Н., Пак М.С. Интегративное обучение химии в современной школе: монография. М. : КИПК и ПРО, 2007. С. 14-35.
4. Васильева П. Д. Методика преподавания химии. Элиста. Изд-во: Калм. Ун-та. 2012. 102 с.

ИГРОВОЙ ПРИЕМ В РАЗВИТИИ МОТИВАЦИИ К ИЗУЧЕНИЮ ХИМИИ

Галдина Т.Е., Кожина Л.Ф.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: t-galdina@mail.ru

Мотивация является главным двигателем обучения, который заставляет школьников преодолевать трудности, не останавливаться на половине пути, а идти вперед [1]. Изучение предмета химии приходится на подростковый период, который в наибольшей степени характеризуется изменением мотивации учения. Негативное отношение к изучению дисциплины может быть вызвано рядом причин. Это могут быть субъективные причины, обусловленные особенностями личности школьников [2]. Например, отсутствие интереса к изучаемому предмету из-за неуспеха в деятельности, что чаще всего связано с недостатком знаний и низким уровнем волевых качеств учащихся. Возможно возникновение следующей причины - объективной, связанной с деятельностью учителя. Например, материал, излагающийся на уроке, не способствует пробуждению любознательности, заинтересованности учащихся, т.к. может не соответствовать уровню знаний школьников, уровню их умственного развития или, вероятно, учитель в своей деятельности использует приемы и методы, не пробуждающие активность и самостоятельность обучающихся. Однообразные упражнения, традиционное репродуктивное объяснение материала ведет к тому, что учитель начинает побуждать ученика угрозами получения «двойки», в то время как причиной негативного отношения к изучению является отсутствие у учащихся необходимого уровня знаний. Ученик стремится понять, усвоить материал лишь в том случае, если имеется положительная мотивация к предмету. Поэтому так важно начинать ее развитие с самых первых этапов изучения предмета. В 8 классе, когда теоретической части немного, мотивация к изучению предмета находится на высшем уровне, в следующих классах, когда теоретического материала становится больше, а экспериментального меньше, мотивация к изучаемому предмету резко снижается. Увеличение умственной нагрузки на уроках заставляет задуматься над тем, как поддержать интерес учащихся к изучаемому предмету.

Повысить мотивацию можно с помощью различных форм, методов и средств обучения, применяя их как на различных этапах урока, так и во внеурочное время. ФГОС второго поколения предлагает использование новых интерактивных приемов обучения, основанных на продуктивном взаимодействии учащихся. Среди методов активного обучения выделяют такие как, учебная дискуссия, проблемное обучение, самостоятельная работа, кейс-метод, решение ситуативных задач, игровые методы, индивидуальные задания и др. Среди различных приемов важную роль занимают игровые методы, основанные на успешном взаимодействии учащихся, которые повышают мотивацию, и как следствие, прочность и качество знаний. Дидактические игры проводятся по правилам, созданными для обучения и воспитания учащихся. Задачи обучения при этом осуществляются косвенным путем, через игровые задания, правила и собственно действия. Разработано множество дидактических игр, которые направлены на развитие различных умений, навыков, закрепление и проверку пройденного материала. Из разнообразных дидактических игр особое внимание заслуживает игра «Домино», которая является универсальным, интерактивным приемом, способным быстро осуществить повторение и закрепление материала, задействовав весь класс. Особенностью данной игры является возможность работы по любой теме или разделу, охватив при этом достаточно большой объем теоретического материала, к тому же она достаточно популярна и имеет простые правила [3]. Игра «Домино» использована нами при обучении химии в период прохождения учебной педагогической практики в средней школе «Романовская СОШ» Саратовской области среди учащихся 9 и 10 классов. Полученные результаты обучения приведены в таблице.

Таблица 1. Показатели успеваемости обучающихся.

9 класс				
Отметка	«5»	«4»	«3»	«2»
Доля учащихся от общего количества в начале эксперимента, %	8,3	25	37,5	29,2
Доля учащихся от общего количества в конце эксперимента, %	33,3	50,0	16,7	0
10 класс				
Доля учащихся от общего количества в начале эксперимента, %	0	16,7	58,3	25,0
Доля учащихся от общего количества в конце эксперимента, %	25,0	66,7	8,3	0

Успеваемость учащихся на начальном этапе педагогического эксперимента характеризуется низким уровнем, что подтверждается

наличием значительной доли учащихся с отметками «2». Отсутствие успеха в учебной деятельности, низкий уровень знаний свидетельствует о том, что применяемые учителем на уроке методы обучения недостаточно эффективны. Начало учебного года характеризуется наличием у старшеклассников низкого уровня мотивации, изучаемый материал является для них не интересным и непонятным. Значительно более высокие показатели успеваемости и качества знаний наблюдаются после применения игровых технологий, в частности игры «Домино». Данный прием применялся как на отдельных этапах урока, так и во внеурочное время, когда учащиеся не только закрепляли изученный материал, но и повторяли рассмотренный ранее. При этом за правильностью ответов контроль вел весь класс, и в случае ошибки, происходил совместный поиск правильного ответа в ходе активного диалога, при этом ученики возвращались к пройденным вопросам, к отдельным моментам, что способствовало более полному усвоению материала. Подобные задания многократно использовались на уроках химии при закреплении и обобщении знаний. Данный метод применялся и во внеурочное время между параллелями. Возникновение соревновательного эффекта еще в большей степени способствует развитию мотивации, которая движет учащимися в обучении. При использовании данного приема возникает заинтересованность в работе, следовательно, происходит развитие мотивации к изучению предмета, что способствует повышению показателей успеваемости и качества знаний. Результаты повторного контроля, проведенного на заключительном этапе педагогического эксперимента, показали, что успешность в обучении увеличилась в 3-4 раза. На заключительном этапе эксперимента – успеваемость в 9 и 10 классах составила уже 100%.

Таким образом, результаты педагогического эксперимента показали эффективность применения игровых методов в обучении на основе игры «Домино». Многократность использования данного приема оказала положительное влияние на развитие мотивации и познавательного интереса учащихся.

Литература

1. Макарычева И. А. Мотивационная сфера школьника. Общее понятие мотива и мотивации в учебной деятельности // Вестник науки и образования. 2018. № 4. С. 82-86.
2. Садыкова С. В. К вопросу о мотивации школьников к учебной деятельности // Педагогико-психологическое и медико-биологические проблемы физической культуры и спорта. 2009. №4. С. 122-124.
3. Захарова Л. Ю. Игровой прием «Домино» как одно из средств повышения мотивации обучающихся на уроках химии // Школа науки. 2019. № 10. С. 19-21.

ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ОПЫТ БУДУЩИХ УЧИТЕЛЕЙ ХИМИИ

Галдина Т.А., Косырева И.В., Кожина Л.Ф., Федотова О.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: t-galdina@mail.ru

Для студентов направления «Педагогическое образование» Института химии СГУ появилась новая возможность проявления своих умений, знаний, навыков, приобретенных при обучении, и готовности к работе со школьниками.

В рамках реализации «Стратегии развития отдалённых территорий Саратовской области» и соглашения о сотрудничестве между университетом и администрацией Романовского муниципального района разработана программа совместного взаимодействия по обеспечению педагогическими кадрами сельских школ. Форма осуществляемой студентом практики инициирована ректоратом и учебным управлением СГУ.

Организована работа студентов учителем химии в период педагогической практики с увеличением срока ее прохождения по индивидуальному плану. Такой подход помогает пополнить учительские кадры в районах области и снизить существующий дефицит педагогов по естественнонаучным предметам.

Материально-техническая база МОУ «Романовская СОШ» в значительной степени отличается от школ г. Саратова. Имеются плакаты, таблицы, рисунки, шаростержневые модели, коллекции руд, горных пород, которые использовались практически на каждом уроке, т.к. средства наглядности необходимы для создания у обучающихся динамических образов, помогающих изучению нового материала. В кабинете химии отсутствуют такие средства обучения как интерактивная доска, проектор, компьютер и др., которые необходимы для эффективной работы с учащимися. Положительным фактором является наличие у учащихся и студента-учителя смартфонов и ноутбука с выходом в интернет, позволяющими расширить получаемую информацию, но не заменяющими химический эксперимент.

В современном образовании значение химического эксперимента очень велико, т.к. именно эксперимент способен развивать мотивацию учащихся к предмету, формировать убеждения, объединять теорию с

практикой [1-3]. Школьники с удовольствием работают на уроках и на дополнительных внеурочных занятиях, особенно при выполнении химического эксперимента. Ограниченные возможности кабинета химии вызывают затруднения при организации уроков. Поэтому было предложено учащимся выполнение учебно-исследовательских работ, не требующих дорогостоящих химических реагентов и оборудования. Рассмотрена возможность проведения работы с использованием доступных материалов и веществ – средств бытовой химии, удобрений, лекарственных препаратов. Практикантом на уроках химии проводится как демонстрационный, так и ученический эксперимент. Кроме того, подготовлен комплект химических опытов по различным темам для внеурочных занятий, например, «Явление осмоса в окружающей жизни», «Определение крахмала в продуктах питания», «Определение глюкозы во фруктах». Предлагаемые исследования интересны и показательны, не требуют особой подготовки, безопасны для жизни человека.

Отсутствие учителя-наставника во время педагогической практики накладывает обязательства и ответственность как на научного руководителя и методиста Института химии, работающих с этим студентом, так и на студента – учителя. Совместная работа (консультации) осуществляется дистанционно. Такой вид деятельности способствует развитию более высокого уровня индивидуальных профессиональных умений и навыков студента - будущего учителя. Реализующаяся практика позволяет студенту проявить и раскрыть профессиональную заинтересованность, творческое вдохновение, решительность, умение планировать свою деятельность, равномерно распределять нагрузку и владеть навыками саморегуляции эмоциональных состояний.

Способность учащихся к выполнению химического эксперимента в настоящее время требует особого внимания от учителя химии, как с точки зрения организации, так и непосредственной подготовки учащихся. Это обусловлено тем, что одно из заданий ОГЭ по химии с 2020 года в г. Саратове и области будет выполняться как экспериментальная лабораторная работа, что позволит оценить навыки химического мышления, самостоятельности и умений проведения эксперимента учащимися.

Значительная поддержка при работе с региональными школами оказывается преподавателями вуза, сотрудниками управления социальной работы и регионального центра содействия трудоустройству СГУ.

Все вакансии, которые актуальны для трудоустройства выпускников или же для прохождения практики по индивидуальному плану, можно посмотреть на сайте регионального центра содействия трудоустройству <http://rabota.sgu.ru/>.

Литература

1. Заир-Бек С.И., Муштавинская И.В. Развитие критического мышления на уроке: пособие для учителей общеобразовательных учреждений. М.: Просвещение, 2011.
2. Пичугина. Г.А. Методология развития мотивационной сферы студентов к приобретению опыта профессиональной деятельности. // Качественное экологическое образование и инновационная деятельность – основа прогресса и устойчивого развития России: Сборник статей международной научно-практической конференции 2 марта 2018 г. Саратов. – Саратов: ООО «Амирит», 2018. – с.86-88.
3. Сиденко А.С. Педагогическая мастерская: от теории к практике проектно-ориентированного обучения// Инновационные проекты и программы в образовании. – 2008. - №1.

ПОЗНАВАТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРЕС УЧАЩИХСЯ ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ

Ищенко Н.А., Кожина Л.Ф., Косырева И.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: natalya-ishenko@inbox.ru

Важным фактором совершенствования процесса обучения, проводимого в рамках Федеральных государственных образовательных стандартов (ФГОС), и показателем его результативности является познавательный интерес, поскольку он стимулирует самостоятельность, активность, творческий подход к изучению материала, побуждает к самообразованию. Познавательный интерес - это активное эмоционально-познавательное отношение человека к окружающей действительности. Формирование познавательного интереса учащихся является гарантией достижения высокого качества образования.

Студенты, обучающиеся в Институте химии СГУ по направлению «Педагогическое образование», должны владеть технологиями формирования и диагностики познавательного интереса учащихся. Педагогическое исследование проводилось в одной из школ г. Калининска Саратовской области в период прохождения учебной педагогической практики. В эксперименте приняли участие учащиеся 8 классов. Обучение химии в данной школе проводится по учебникам О.С. Gabrielyana, начиная с 7 класса 2 часа в неделю. На начальном этапе эксперимента у данной группы школьников установлен исходный уровень сформированности познавательного интереса по методике, описанной в работе [1]. Проведение этого этапа работы обусловлено стремлением будущего учителя иметь представление о психолого-педагогическом состоянии учащихся и их готовности к последующему процессу обучения химии. Только в случае наличия интереса к изучаемому предмету процесс обучения может быть успешным.

Анализ ответов респондентов показал, что значительная часть учащихся проявляют низкий интерес или полное отсутствие интереса к новому предмету (40%), что ставит перед учителем задачу осмысления методов обучения, применяемых при проведении уроков химии. Полученные данные согласуются с результатами диагностирования мотивации к обучению: основная часть респондентов (60%) обладают внутренней мотивацией и меньшая часть учащихся (40%) - внешней

мотивацией к обучению. Результаты анкетирования позволили определить уровни развития внутренней мотивации учащихся. Большая часть учащихся (60%) характеризуется средним уровнем развития мотивации; 30% респондентов – высоким уровнем и лишь 10% учащихся обладает низким уровнем.

Изучение химии для 40% респондентов вызывает значительные трудности, которые обусловлены наличием большого объема нового материала. Учащиеся, проявляющие интерес к предмету (60%), обладают средним и высоким уровнем развития самостоятельности. Из общего числа респондентов ценными для себя знаниями, получаемыми на уроках химии, назвали только 50% школьников. Именно этот факт вызывает наибольшее чувство тревоги, является для учителя показателем отсутствия понимания места химии среди других наук и необходимости понимания наличия элементарных химических знаний для их дальнейшей практической деятельности.

Основная часть респондентов испытывает затруднения при определении своего отношения к занятиям по химии. Яркое выраженное негативное отношение к занятиям по химии, было отмечено 20% респондентов. И всего лишь менее 2% отметили, что занятия по химии не вызывают у них негативного отношения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что между учащимися и учителем на данном этапе изучения нового для школьников предмета, не сложились рабочие, доверительные отношения, и вероятно, это в значительной степени связано со стилем работы учителя.

Установлено, что менее 1/3 респондентов (незначительно больше 20%) полагаются на волю случая, т.е. проявляют пассивность при изучении предмета. Этот показатель соответствует числу респондентов, испытывающих отрицательное отношение к занятиям по химии, что является косвенным подтверждением того, что учитель тщательно и часто опрашивает учащихся и проверяет качество выполнения домашнего задания, однако это вызывает у учащихся отторжение получаемых на уроке знаний и требует от учителя дополнительных усилий по организации их деятельности.

Результаты проведенного анкетирования свидетельствуют о том, что учителю химии предстоит сложный и длительный процесс проведения большого объема учебно-методической работы по формированию и развитию познавательного интереса учащихся при реализации дальнейшего процесса обучения.

Для проведения диагностики успеваемости и качества обучения использованы результаты контрольных работ за 1, 2 и 3 четверть 2019-

2020 учебного года (табл. 1, табл. 2) у одних и тех же обучающихся двух классов.

Таблица 1. Результаты диагностики успеваемости и качества обучения

Отметка				Успеваемость, %	Качество, %	Средний балл	Четверть
«5»	«4»	«3»	«2»				
1	10	9	1	95,2	61,1	3,5	1
4	4	5	1	92,8	57,1	3,8	2
1	6	8	3	83,3	38,9	3,5	3
-	4	11	3	83,3	38,9	3,5	1
1	5	9	3	83,3	33,3	3,1	2
-	6	8	7	66,7	28,6	3,1	3

Таблица 2. Показатели успеваемости учащихся в 1-3 четвертях

Отметка	«5»			«4»			«3»			«2»		
Четверть	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Доля учащихся от общего количества (8 - 1 класс), %	5	29	6	48	29	33	42	35	44	5	7	17
Доля учащихся от общего количества (8 - 2 класс), %	0	6	0	22	28	29	61	50	38	17	16	33

Как видно из полученных данных успеваемость, качество знаний и величина среднего балла при изучении химии имеет ярко выраженную тенденцию к уменьшению в течение учебного года. Этот факт косвенным образом подтверждает снижение познавательного интереса учащихся по мере изучения химии. Однако нужно учитывать объективные факторы, которые повлияли на процесс обучения. Процесс формирования мотивации напрямую связан с приобретаемыми при обучении знаниями и умениями. По мере изучения химии происходит закономерный процесс усложнения изучаемого материала, что вызывает изменение в уровне взаимного влияния составляющих компонентов обучения. Именно в этот период учащиеся перешли на вынужденное дистанционное обучение. Резкое сокращение времени прямого контакта с преподавателем, наличие низкого уровня умений, знаний и навыков работы с информацией химического профиля, несформированность умений и навыков самостоятельной работы учащихся привели к снижению успеваемости и качества обучения в этот период.

Литература

1. Дубовицкая Т.Д. Методика диагностики направленности учебной мотивации / Т. Д. Дубовицкая // Психологическая наука и образование. – 2002. - №2. - с. 42-46.

ТВОРЧЕСКИЕ КОНТЕКСТНЫЕ ЗАДАНИЯ КАК СРЕДСТВО РАЗВИТИЯ ПОЗНАВАТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ УЧАЩИХСЯ

Калиничева Т.А., Крылатова Я.Г.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: tany.9999@mail.ru

В настоящее время современному обществу необходима личность с нестандартным, творческим мышлением, широким кругозором, умеющая ставить и решать уникальные задания. Это часто требует от человека использования творческого мышления, которое формируется через активную познавательную деятельность. Одним из средств, позволяющих повысить познавательную активность, а также служить для формирования творческого мышления, являются творческие контекстные задания.

Контекстное задание – это интегральное познавательное упражнение стимуляционно-мотивирующего характера, основанного на определенной актуальной ситуации, решением которого считается подбор метода действий в предложенных обстоятельствах и понимание личностно-ценностного значения навыка работы.

Пример контекстного задания.

Вещество X – это бесцветная ядовитая жидкость, с воздухом в объёмных концентрациях 6,98—35,5 % образует взрывоопасные смеси.

Интересные факты: Вещество X в составе алкогольного напитка по вкусу и запаху неотличим от C_2H_6O , однако он гораздо опаснее. Даже небольшое количество X может привести к слепоте, а доза от 30 мл — к смерти. В случае отравления противоядием является C_2H_6O . Это связано с тем, что процессы связывания обоих веществ в организме происходят с участием одного фермента алкогольдегидрогеназы, который реагирует с C_2H_6O быстрее. В результате фермент истощается, и X остаётся большей частью нерасщеплённым, а вследствие этого в крови получается меньше вредных продуктов его распада.

Задание:

1. Назовите вещество X и запишите формулу.
2. Напишите химические свойства вещества X.
3. Предположите почему вещество X ядовито, если известно, что метаналь и муравьиная кислота, образующиеся в организме из вещества X являются опасными и вызывают интенсивную интоксикацию внутренних органов.

Важными характерными свойствами контекстных задач считаются: опора на жизненный опыт, взгляды, навыки, убеждения, представления, предпочтения ученика и т. д.; нестандартность и противоречивость по содержанию; стимуляционно-мотивирующая нацеленность; проблема, заключённая в скрытом виде, в процессе постановки которой учащиеся определяют учебную задачу, которая становится лично важной; вариативная модель представления данных; указание (очевидное либо неявное) на область использования результата; избыточные, отсутствующие или же парадоксальные сведения в условии задачи; неопределённость и доступность задачи активизирует обнаружение большого количества альтернативных решений.

Из выделенных качеств контекстных задач очевидно следует их различие от традиционных предметных задач, устремленных на отработку определенных операций с учебными компонентами. Использование контекстных задач дает возможность целостно решать проблему фундаментализации, оптимизации и особенностей химического образования на уровне универсальных учебных действий ученика [1].

Подобного рода задачи не являются стандартными в традиционной школе, а выступают в качестве актуальных жизненных условий, в разрешении которой учащиеся наблюдают значение, получаемого образования. Таким образом, это позволяет повысить познавательную активность учащихся на уроках химии.

Литература

1. Лямин А.Н. Интегральные познавательные задания при обучении химии в современной школе // Научно-методический электронный журнал «Концепт». – 2013. – №10. – 96-100.

ФОРМИРОВАНИЕ УМЕНИЯ РАБОТЫ С ИНФОРМАЦИЕЙ У УЧАЩИХСЯ ОСНОВНОГО ОБЩЕГО ОБРАЗОВАНИЯ НА УРОКАХ ХИМИИ

Козинцева О.В., Крылатова Я.Г.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: ofeliatengell2999@gmail.com

По ФГОС ООО [1] рассматриваются три типа результатов обучения: личностные, метапредметные и предметные. Умение работать с информацией относится к метапредметным. ФГОС первого поколения включал умение работать с информацией в информационно-коммуникативную деятельность. Портрет ученика 00-х годов, опираясь на требования к результатам обучения [2], можно описать следующим образом: дисциплинированный ученик, который в состоянии найти информацию в текстовом материале строго по заданию учителя. Он может чётко и грамотно выразить свою мысль при разговоре с учителем, но является при этом лишь объектом деятельности. В системе занавесной парадигмы ему присуща пассивная роль, поэтому такой ученик не умеет самостоятельно подбирать источники информации, значит он в дальнейшем не сможет развиваться.

Эта причина стала основополагающей в переходе от занавесной парадигмы к системно-деятельностному подходу, но с развитием информационно-коммуникационных технологий появилась другая проблема – избыточность и недостоверность информации. Ученикам теперь приходится не только самостоятельно находить нужную информацию, а проверять её на достоверность и отсеивать ненужную для них информацию.

Также важным умением после нахождения информации стоит смысловое чтение, которое заявлено в метапредметных результатах обучения. Высокая доступность информации особенно в сети интернет привела к тому, что можно наблюдать противоречие – ученики читают много, но при этом снижается скорость чтения. В большинстве случаев современный ученик не в состоянии осмыслить фрагмент текста, который был прочитан парой минут ранее в сравнении с учащимися 00-х. Однако, если говорить об умениях классифицировать и сравнивать, у современных школьников они стоят на порядок выше. Современные школьники являются группой, наиболее подверженной влиянию компьютерных

устройств. Значительная часть информации, получаемая ими, приходится как раз на долю телефонов, планшетов, ноутбуков и т.д. отсюда получаем прирост умения сравнивать, классифицировать и анализировать. Всё это можно отнести к способу получения и работы с информацией.

При этом школьники сталкиваются с избыточностью и недостоверностью информации. Обучение школьников способам обработки информации (сжатие, конструирование, отсеивание, корректирование и т.д.), исходя из их умений сравнивать, классифицировать и анализировать должно стать одной из приоритетных задач. В современных реалиях умение работать с информацией – чрезвычайно важное умение, которое пригодится ученикам не только в школе, но и за её пределами. Существует достаточно много методов работы с информацией (чтение с остановками, маркировка текста, «инсерт», «плюс-минус-интересно», составление сводных таблиц, планов, конспектов, тезисов, синквейнов, графиков и диаграмм) [3-8]. Не все они применимы в одной и той же ситуации и не все одинаково действенны.

Формировать умение работать с информацией можно и нужно на уроках химии. Например, в девятом классе при изучении темы «Водород» можно сформировать у школьников умения составлять таблицы и составлять матрицу идей на примере следующих заданий:

1. Найдите информацию об истории открытия водорода и составьте таблицу, отвечающую на вопросы: «Кем? Когда? Как?»
2. Составьте матрицу идей для способов получения водорода.
3. Составьте синквейн, отражающий физические свойства водорода.

Умения работать с таблицами и информационным текстом можно сформировать при изучении темы «Галогены» на примере следующих заданий:

1. Заполните таблицу

	F	Cl	Br	I
Период				
Группа, подгруппа				
Порядковый номер				
Заряд ядра				
Количество валентных электронов в основном и возбуждённом состоянии				
Валентность				
Высшая и низшая степень окисления				
Электронная формула				

2. Прочтите текст и составьте таблицу. Отрадите в ней факты, которые отвечают на вопросы: а) Что в этом хорошего? б) Что в этом плохого? в) Что в этом интересного?

Информационный текст «Открытие галогенов»

О существовании этого элемента догадывались многие химики. Называя его разрушающим и гибельным газом, в переводе с греческого фторос. Открыл его французский химик А. Муассан электролизом безводного фтороводорода.

В Швеции действием концентрированной соляной кислоты на пиролюзит ($MnO_2 \cdot H_2O$) был открыт хлор («хлорос» – желто-зеленый, греч.). Виновником торжества был К. Шееле.

Германский учёный Ю. Либих получил бром, но не признал его существование, посчитав смесью хлора и йода. Поэтому открытие этого элемента принадлежит А. Балару.

Французский химик-селитровар Б. Куртуа работал на заводе, где производилась селитра и стал свидетелем странного явления. Убегая от преследования, кошка опрокинула сосуд с серной кислотой на остатки солей от выработки селитры, воздух поднялись клубы фиолетового дыма. Учёный стал изучать произошедшую реакцию и вскоре открыл йод.

Таким образом, для формирования умения работать с информацией у учащихся, от учителя требуется систематическое использование заданий, предусматривающих активную работу с различными видами информации с применением различных способов её обработки.

Литература

1. Приказ Минобрнауки РФ от 17 декабря 2010 г. № 1897 «Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта основного общего образования»
2. Приказ Минобрнауки РФ от 5 марта 2004 г. № 1089 «Об утверждении федерального компонента государственных образовательных стандартов начального общего, основного общего и среднего (полного) общего образования»
3. Грабешский, А.А. и др. Использование средств обучения на уроках химии. – М.: Просвещение, 1988. – 160с.: ил. – (Б-ка учителя химии)
4. Жулин, А.А. Химия: метапредметные результаты обучения. 8–11 классы. М.: ВАКО, 2014. – 208с.
5. Загашев, И.О., Заир-Бек С.И., Муштавинская И.В., «Учим детей мыслить критически», СПб: издательство «Альянс «Дельта», 2003 г. – 192с.
6. Залецкая, С.Е. Мониторинг уровня сформированности смыслового чтения // На путях к новой школе. 2013. № 1. – с. 94-96
7. Меженко, Ю. С., Быстрое и эффективное развитие памяти, внимания и умственных; – Донец: ООО ПКФ «БАО», 2005. – 224 с.
8. Плинер, Я.Г., Бухвалов В.А., Педагогическая экспертиза школы : Пособие для методистов, завучей и директоров шк.; Центр "Пед. поиск". - М.: Центр "Пед. поиск", 2000. – 160 с.

ИНТЕРАКТИВНЫЙ РАБОЧИЙ ЛИСТ КАК СРЕДСТВО САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ УЧАЩИХСЯ

Лапшина О.В., Крылатова Я.Г.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: oks.sharova2011@yandex.ru

С развитием информационных технологий появляются новые средства, с помощью которых учитель современной школы может разнообразить виды самостоятельной деятельности учащихся. Одним из таких средств является интерактивный рабочий лист.

Интерактивный рабочий лист (ИРЛ) – это цифровое средство организации учителем учебной деятельности обучающихся с помощью облачных сервисов и веб – инструментов.

Целью работы с листом является не запоминание или повторение конкретного учебного материала, а овладение новым способом действия и самостоятельной работы учеников как на уроке, так и дома.

Интерактивный рабочий лист может использоваться на любом из этапов урока и служит для повышения уровня познавательного интереса, эффективности урока, получения обратной связи учащимся и формирование информационной культуры. Работа с таким листом позволяет учащимся самостоятельно усваивать и закреплять новый материал, развивать умение работать с различными источниками информации, работать в своём темпе, осуществлять самоконтроль и самокоррекцию, а также получать обратную связь.

ИРЛ позволяет учителю:

- включить задания разного уровня и вида;
- интегрировать материал;
- комбинировать или заменять задания на листах, для использования материала на уроках повторения.

ИРЛ позволяет ученику:

- работать с открытыми источниками информации;
- выделять главное и второстепенное и фиксировать информацию в краткой форме;
- активно работать с преобразованной информацией;
- целенаправленно искать и отбирать информацию;

-корректно оформлять работу.

Для удобного и понятного создания интерактивного рабочего листа (ИРЛ) можно использовать электронный ресурс Wizer.me, который дает возможность создать ИРЛ с большим количеством разнообразных заданий или learningapps.org, содержащий большое количество шаблонов для построения заданий.

Нами для работы был выбран электронный ресурс Wizer.me, так как он является более удобным в использовании. Основными его преимуществами являются:

- отсутствие возможности взлома;
- отслеживание динамики выполненной работы;
- показывается сколько времени ребенок потратил на выполнение заданий;
- в конце работы делается самоанализ допущенных ошибок;
- результаты каждого класса распределены по отдельным папкам, что удобно при проверке.

Также этот ресурс использует большой набор шаблонов для построения заданий различного типа (установление соответствий, группировка объектов, таблица с автоматической проверкой ответов обучающихся, задание с открытым ответом, множественный выбор ответа) с возможностью записать аудио вопрос или добавить изображение вместе с текстом для описания этого изображения. Для ответа на задания обучающемуся необходимо соединить утверждение и ответ линиями, при этом можно соотносить и текст, и изображения, и аудиофайлы, для открытой формы задания возможно добавление изображения или аудиофайла.

В зависимости от вида и целей проведения урока использование ИРЛ может использоваться как для контроля, так и для изучения нового материала.

Если у учащегося возникли трудности при выполнении задания, то он может перейти на образовательный ресурс по ссылке, которая выверена учителем, самостоятельно изучить тему, а потом выполнить задания.

Таким образом, интерактивный рабочий лист является удобным ресурсом для самостоятельной работы учащихся как при оффлайн обучении, так и при его использовании для работы онлайн.

ФОРМИРОВАНИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ УМЕНИЙ ШКОЛЬНИКОВ

Феоктистова А.А., Акмаева Т.А., Кожина Л.Ф., Косырева И.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: egor.nas@mail.ru

Необходимым результатом качественного обучения химии, в соответствии с Федеральными государственными образовательными стандартами (ФГОС), является развитие у обучающихся исследовательских умений – готовности учащихся к осуществлению исследовательской деятельности на основе использования знаний и жизненного опыта, с осознанием цели, условий и средств деятельности, направленной на изучение процессов, фактов, явлений. Необходимость формирования исследовательских умений привело к обязательному введению в общеобразовательный государственный экзамен (ОГЭ) по химии для учащихся 9 классов задания на выполнение химического эксперимента. Это нововведение заставило учителей-предметников изменить свое отношение к проведению химического эксперимента при обучении химии. Таким образом, эксперимент, как и ранее в 60-е годы (период «Химизация народного хозяйства»), становится основой обучения химии в школе.

Главной целью исследовательской деятельности является обучение школьников приобретению ими умений, овладению методами осуществления исследовательской деятельности. Однако необходимо отметить, что состояние химического эксперимента в образовательных учреждениях в настоящее время сложное и противоречивое. С одной стороны, учителя-предметники понимают, что химический эксперимент способствует эффективному обучению школьников [1], а с другой стороны, многие учителя и школьная администрация стараются избавиться от химического эксперимента [2] в силу объективных причин. В педагогической литературе [3] выделяют 3 уровня сформированности исследовательских умений учащихся. Наиболее высоким уровнем является способность учащихся поставить перед собой проблему обучения и найти пути её самостоятельного решения.

«Школа Юного химика», «Технологическая школа» (зимняя и летняя) осуществляющие свою деятельность на базе Института химии СГУ имени Н.Г. Чернышевского, являются основой формирования

экспериментальных умений и навыков учащихся, необходимых для выполнения научно-исследовательской деятельности школьников. В работе 2-3 возрастных групп принимают участие приблизительно по 25-30 учащихся различных образовательных учреждений. Отличительная особенность этого вида работы вуза от других форм обучения заключается в реализации занятий вне учебного расписания с учетом желания обучающихся и по принципу добровольности, отсутствием жестких рамок по времени проведения отдельного занятия, содержание которого не ограничено учебным планом и обязательной образовательной программой. Занятия необязательные и, главное для школьников, неоцениваемые. Отсутствие оценок оказывает положительное воздействие на деятельность учащихся: исчезает замкнутость, боязнь сделать что-то неправильно.

Практически все проводимые занятия реализуются выполнением учащимися различных экспериментов. При этом каждый эксперимент сопровождается объяснением для усиления воздействия на школьника в форме беседы-дискуссии. Проведение занятий основано на материале, частично знакомом учащимся при обучении в школе. Так, для учащихся 8-9 классов наибольшей ценностью является визуальный эффект от проведенных химических экспериментов, возможность увидеть на практике химические превращения, поскольку, как показывает практика, многие школьные учителя пренебрегают проведением демонстрационного и лабораторного эксперимента в силу ряда причин [1] и пытаются заменить его видеозаписью и имитационным экспериментом. Установлена закономерность, что в начале у большинства учащихся ярко выражен интерес и мотивация к изучению химии. После нескольких проведенных занятий, когда темы от «ярких» и «зрелищных», таких как «Признаки химических реакций», переходили к более глубоким и фундаментальным, требующим от учащихся построения аргументированных и обоснованных ответов, число учащихся, посещающих «Школу Юного химика», незначительно сократилось. Это подтверждает тот факт, что многие школьники среднего звена ждут от занятий по химии в большей степени визуального эффекта, но не желают разбираться в причинах и особенностях протекания химических процессов. У других же учащихся, которые продолжили посещать занятия, было отмечено заметное развитие уровня мотивации, познавательного интереса, качества знаний и навыков. В группе старших классов число учащихся на протяжении длительного периода занятий оставалось практически неизменным. Стоит отметить, что численность учащихся старших классов значительно меньше численности учащихся

младших классов. Школьники 10 и 11 классов посещали «Школу Юного химика» и «Технологическую школу» более осознанно, с четкой целью приобретения новых химических знаний, понимания сущности химических процессов на более глубоком уровне, а также из-за возможности проведения эксперимента, который нельзя провести в школе, но можно использовать в экспериментальных турах олимпиад различного уровня. Многие учащиеся посещают «Школу Юного химика», считая ее разновидностью подготовительных курсов к поступлению в вузы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что применение разных видов исследовательской деятельности в процессе обучения химии в рамках «Школы Юного химика» и «Технологической школы» способствовало формированию у школьников исследовательских умений, таких как постановка опытов, умение наблюдать, анализировать, аргументировать и делать выводы; выполнение проектов, проведение лабораторных работ. Наблюдения показали, что проведение занятий с применением элементов исследовательской деятельности расширяет кругозор и знания учащихся по предмету, способствует приобретению навыков публичного выступления, зарождает дружеские отношения между обучающимися и атмосферу взаимопомощи. Качественным показателем эффективности работы слушателей школ является повышение успеваемости учащихся в основном образовательном учреждении.

Необходимо отметить еще одну положительную роль работы школ на обучение будущих учителей химии – студентов направления подготовки «Педагогическое образование». Выполняя функцию волонтеров и тьюторов при проведении занятий, они формируют необходимые им профессиональные навыки работы со школьниками.

Учитывая сложившуюся ситуацию, а именно вынужденность проведения обучения школьников в дистанционном режиме, перед преподавателями Института химии – руководителями школ появляется необходимость поиска новых форм и методов обучения.

Литература

1. Егорова А.А., Кожина Л.Ф. Проблемы организации учебно-исследовательской деятельности учащихся по химии. Сборник научных статей «Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения» Выпуск 22. Саратов. 2020. 94-96.
2. Жилин Д.М. Рос. Хим. ж. (Ж.Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2011, Т. LV, № 4, с. 48-56.
3. Савенков А.И. Развитие исследовательских умений школьников//Школьный психолог. 2008. № 8. С. 92-106.

ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ - ШАГ К ПОЗНАНИЮ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Феоктистова А.А., Косырева И.В., Кожина Л.Ф.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: egor.nas@mail.ru

В настоящее время проблема качества образования является актуальной. Качественное образование - это совокупность знаний и умений, определенный уровень умственного, физического и нравственного развития, которого достигли обучающиеся в соответствии с планируемыми целями воспитания и обучения [2]. Для повышения уровня образования необходимо проведение работ в соответствии с ФЗ «Об образовании в Российской Федерации», согласно которому, дополнительное образование детей – это «мотивированное образование за рамками основного образования, позволяющее человеку приобрести устойчивую потребность в познании и творчестве, максимально реализовать себя, самоопределиться предметно, социально, профессионально, личностно». Результатом совместной деятельности учителей и учащихся должно быть удовлетворение многообразных потребностей детей в познании и общении, которые далеко не всегда могут быть реализованы в рамках предметного обучения в школе.

Дополнительное образование призвано обогатить образовательный процесс активными формами, такими как конференции, фестивали, конкурсы; более широко использовать элементы исследовательской и проектной деятельности; организовывать в каникулярное время временные группы учащихся, с целью организации содержательного досуга и занятости в каникулярное время и профилактики безнадзорности и правонарушений несовершеннолетних, других асоциальных проявлений в детской и подростковой среде.

В условиях модернизации образования учитель (преподаватель) должен быть готов к осуществлению инновационной научно-педагогической деятельности.

Каждый из нас в той или иной степени использует достижения современной химии в повседневной жизни. Но мало кто задумывается, что это требует от индивидуума большой ответственности, знаний и

культуры при осуществлении какого-либо вида деятельности. Повседневный опыт показывает, что негативные факторы окружающей среды (как внешние, так и внутренние) создают ситуацию потенциальной опасности, при которой человек, применяя грамотные и безопасные действия, способен обеспечить комфортные или допустимые условия жизнедеятельности. В случае непринятия срочных мер возможен переход к чрезвычайной ситуации, при которой вероятность проявления опасности резко возрастает, и для ее устранения требуются уже значительные усилия человека, общества, государства.

Чтобы не навредить себе и окружающим людям, человек должен понимать сущность химических процессов, происходящих в повседневной жизни. А это возможно только при наличии определенного комплекса химических знаний и правильного использования получаемых знаний в жизни.

Изучению химии в школе уделяют недостаточное внимание, подтверждением этому является количество учебного времени, отводимого в учебном плане на изучение этого предмета, а также материально-техническая база кабинетов химии. В настоящее время число учащихся, которых интересовала бы химия и они выбрали химию как направление своей будущей профессиональной деятельности, невелико. Многие относятся к химии незаслуженно негативно, считая ее причиной возникновения экстремальных и чрезвычайных ситуаций, плохого экологического состояния окружающей среды. Этому в значительной степени способствует отсутствие в обществе на массово-потребительском уровне интереса к химии.

Для улучшения качества химического образования необходимо усиление практической направленности, в том числе в дополнительном образовании.

Одним из выходов в сложившейся ситуации является внеклассная (внеурочная) работа, проводимая учителями и преподавателями СГУ, в соответствии с принципами ФГОС. Чаще всего это выражается в организации химических кружков (сообществ) в рамках дополнительного образования (Школа юного химика, «Созвездие» и т.п.). В рамках профориентационной работы в ВУЗе нами осуществляется подготовка школьников к участию в научно-практических конференциях.

Однако следует отметить, что в зависимости от возраста учащихся, формы работы могут быть различными. Для учащиеся 9-х и 11-х классов работа в кружке превращается, в основном, в процесс «натаскивания» к выполнению заданий ОГЭ и ЕГЭ. Введение в ОГЭ по химии выполнение

обязательного экспериментального задания требует усиление деятельности учителя по организации и формированию навыков исследовательской работы. Низкие результаты выполнения заданий ОГЭ и ЕГЭ по химии [1], в которых требуются знания по их применению в практической ситуации, диктует необходимость изучения материала по технике проведения эксперимента, о знании применяемого оборудования, о наиболее важных химических промышленных процессах. Внеурочная (кружковая) работа направлена на частичное формирование коммуникативной и информационной компетенций. Учитель планирует результаты совместной деятельности с учащимися.

Литература

1. Кожина Л.Ф., Тюрина И.В., Косырева И.В., Васильчикова О.А. Формирование знаний, умений, навыков в процессе подготовки к ЕГЭ по химии. Электронный ресурс. 2019. 52 с. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/2459.pdf
2. Полонский В.М. Словарь по образованию и педагогике. – М.: Высшая школа. 2004. – С. 109.

ВНЕДРЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ

Феоктистова А.А., Кожина Л.Ф.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: egor.nas@mail.ru

Каждый человек по своей природе является исследователем. Причём способность исследования можно как развить, так и утратить в процессе жизнедеятельности. Для современного образованного человека исследовательских задатков, заложенных природой, недостаточно. Организации и ведению исследовательской деятельности необходимо учиться в течение жизни. В связи с этим, формирование исследовательской компетенции учащихся – один из основных методов развития личности учащихся в современном образовательном процессе.

Как показывает практика, число учащихся, занимающихся учебно-исследовательской деятельностью невелико (несколько человек из класса). В связи с этим, для привлечения большего числа учащихся и формирования у них навыков исследования рекомендуется постепенно вводить элементы учебно-исследовательской деятельности (УИД) в образовательный процесс.

К элементам УИД на уроках химии можно отнести:

- формулирование учащимися целей и задач урока, выдвижение гипотез;
- лабораторные и практические работы;
- классное и домашнее задания, требующие творческого подхода, интеграции знаний из разных предметных областей;
- задания на анализ и сопоставление данных;
- работа с текстом, смысловое чтение;
- чередование форм работы на уроке;
- самостоятельное формулирование учащимися определений;
- формулирование учащимися выводов, заключений; рефлексивный анализ деятельности.

Методические рекомендации по организации учебно-исследовательской деятельности апробированы нами в одной из гимназий города Саратова. В рамках педагогического исследования было проведено 50 уроков, из них 33 урока с элементами учебно-исследовательской деятельности. В параллели восьмых классов (три класса, общее число

учащихся – 81 человек) в рамках исследования были проведены уроки по темам: «Типы кристаллических решеток», «Окислительно-восстановительные реакции». В параллели девятых классов (четыре класса, общее число учащихся 98 человек) были проведены уроки с элементами исследования по теме «Вода», «Кислород», «Соединения серы: сероводород, оксид серы (IV), оксид серы (VI)», «Углерод», «Соединения углерода», «Кремний и его соединения». На следующем уроке после изучения новой темы во всех классах на этапе актуализации знаний были проведены проверочные работы.

При оценке результатов деятельности рассчитан средний балл, показатели успеваемости и качества знаний учащихся по итогам 17 уроков химии, проведенных в традиционной форме обучения и 33 уроков с элементами исследовательской деятельности.

Таблица 1 - Показатели среднего балла, качества знаний и успеваемости учащихся восьмых классов по итогам уроков, проведенных в традиционной форме обучения и уроков с элементами учебно-исследовательской деятельности

Класс	Кол-во учащихся	Уроки в традиционной форме обучения			Уроки с элементами УИД		
		% успеваемости	% качества знаний	Средний балл	% успеваемости	% качества знаний	Средний балл
8 «А»	27	100	44	3,6	100	55	3,8
8 «Б»	25	100	48	3,6	100	60	3,8
8 «В»	29	100	41	3,6	100	48	3,7
Среднее:		100	44	3,6	100	54	3,8

Полученные данные показывают, что успеваемость учащихся осталась 100%, показатели качества полученных знаний увеличились во всех классах в результате проведения уроков с использованием элементов УИД. Для 8 «а» показатели качества знаний увеличились на 11%; для 8 «б» - на 12%, для 8 «в» - 11%. Это вызвало увеличение среднего балла учащихся – число учащихся, обучающихся на «5» и «4» увеличивается. В качестве примера приведены показатели успеваемости учащихся 8-х классов после изучения темы «Окислительно-восстановительные реакции».

Таблица 2. Показатели успеваемости в параллели 8-х классов

Отметка	«5»	«4»	«3»	«2»	Класс
Число учащихся (традиционная форма обучения)	4	8	15	-	8 «а»
	3	9	13	-	8 «б»
	5	7	17	-	8 «в»
Число учащихся (обучение с элементами УИД)	6	9	12	-	8 «а»
	4	11	10	-	8 «б»
	5	9	15	-	8 «в»

Таблица 3 - Показатели среднего балла, качества знаний и успеваемости учащихся девятых классов по итогам уроков, проведенных в традиционной форме обучения и уроков с элементами учебно-исследовательской деятельности

Клас с	Кол-во учащихся	Уроки в традиционной форме обучения			Уроки с элементами УИД		
		% успевае мости	% качества знаний	Средний балл	% успевае мости	% качества знаний	Средний балл
9 «а»	25	100	48	3,6	100	68	3,8
9 «б»	24	100	46	3,5	100	71	3,8
9 «в»	24	100	46	3,5	100	58	4,0
9 «г»	25	100	44	3,5	100	60	3,6
Среднее:		100	46	3,5	100	54	3,8

Показатели успеваемости остались без изменения, стабильно составляют 100%, показатели качества знаний резко повысились: 9 «а» - на 20%, 9 «б» - на 25%, 9 «в» - на 12%, 9 «г» - на 16%.

В качестве примера приведены показатели успеваемости учащихся 9-х классов после изучения темы «Углерод».

Таблица 4. Показатели успеваемости в параллели 9-х классов

Отметка	«5»	«4»	«3»	«2»	Класс
Число учащихся (традиционная форма обучения)	2	10	13	-	9 «а»
	3	8	12	-	9 «б»
	1	10	13	-	9 «в»
	1	10	14	-	9 «г»
Число учащихся (обучение с элементами УИД)	4	13	8	-	9 «а»
	2	15	7	-	9 «б»
	2	14	10	-	9 «в»
	1	14	10	-	9 «г»

Анализ полученных данных позволяет отметить, что произошло незначительное изменение числа учащихся, обучающихся на «5» в составе каждого класса при значительном увеличении числа учащихся, обучающихся на «4» и значительном уменьшении числа учащихся, обучающихся на «3».

Секция
ХИМИЧЕСКАЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ
БЕЗОПАСНОСТЬ

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ ПРИ ЗАГРУЗКЕ ТАНКЕРА

Гусева Д.О., Иванюков М.И.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: darya.guseva.99@mail.ru

Причал ПАО «Саратовский НПЗ» имеет 4 участка, расположенных на правом берегу реки Волги в акватории Увекского ковша, предназначенных для погрузки вырабатываемых на предприятии нефтепродуктов в нефтеналивные суда. Доставка грузов речным транспортом пользуется большим спросом. Танкеры характеризуются своей универсальностью, надежностью и невысокой ценой. Использование танкера особенно эффективно при перевозке больших объемов груза.

Одной из самых ответственных операций рейса является загрузка танкера, она требует максимального внимания со стороны экипажа и надежности систем и элементов грузового танкера. Опыт показывает, что большинство ошибок происходит именно в это время. Из этого следует, что тема актуальна в настоящее время и требует новых разработок и исследований.

Процесс загрузки нефтеналивного танкера состоит из трёх этапов:

1. Подготовка и проверка экипажа и судна к погрузке;
2. Закачка нефтепродуктов в танкер;
3. Оформление документов;

Перед началом загрузки танкера грузовой помощник капитана обязан ознакомить всех сотрудников операции с грузовым планом и технологической картой погрузки. Согласовать с представителем терминала технологию погрузки, проверить средства связи (телефон, переносные радиостанции), которые применяются при необходимости.

Важно знать, по чьей команде будет прекращена погрузка. Весь персонал, задействованный в выполнении операций на судне и на берегу, должен быть в защитной одежде и экипировке. Если существует вероятность падения в воду, береговой персонал должен надеть спасательные жилеты или аналогичные средства плавучести (рисунок 1).



Рис. 1. Средства индивидуальной защиты персонала.

Обеспечение качества и безопасности груза возложено на капитана. Сведения о грузе должны быть представлены в полном объеме, если это не так следует отказаться от погрузки. Максимально допустимое заполнение грузовых танков 98% объема или по уточнению инструктора в сторону уменьшения. При завершении проверки заполняется проверочный лист и подписывается представителями танкера и нефтетерминала.

На нефтеналивном танкере операции по загрузке проводятся с помощью грузовой системы, которая состоит из трубопроводов и насосов, проведенных по верхней палубе и в грузовых танках. Грузовое пространство судна поделено с помощью нескольких продольных и поперечных стенок на стационарные резервуары - танки. Часть из них используется лишь для приема водного балласта. Доступ к танкам осуществляется с палубы через горловины с плотными крышками.

Устройство грузового танкера представляет собой целый комплекс специальных устройств и систем, в которых входят:

1. Трубопроводы;
2. Грузовые насосы;
3. Зачистная система;
4. Система мойки танков сырой нефтью;
5. Газоотводная система. (Рисунок 2)

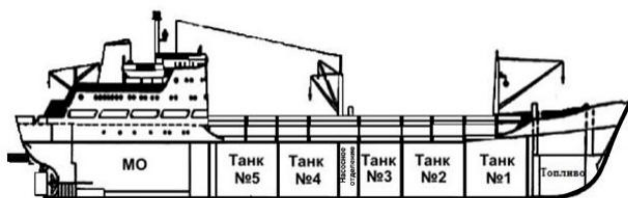
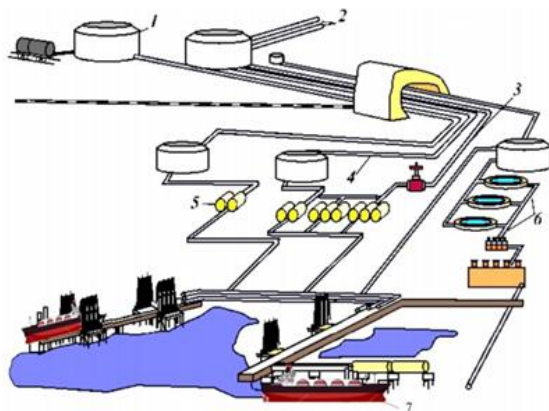


Рис. 2. Схема нефтеналивного танкер.

Водным транспортом перевозятся дизельное топливо, мазут, вакуумный газойль, судовое топливо, относящиеся к 3 классу опасности. Основными свойствами нефтепродуктов, которые важно знать в процессе их транспортировки, являются: плотность, температура вспышки, вязкость, температуры застывания и помутнения, испаряемость, теплофизические характеристики, специфические свойства (пожароопасность, вредность, коррозионность). Технология загрузки танкера состоит в движении нефтепродуктов от резервуара, двигаясь с помощью насосов по трубопроводу и рукавам, к танку (рисунок 3).



1 — нефтепродукты; 2 — нефть из магистральных нефтепроводов;
3, 4 — трубопроводы; 5 — узел учета; 6 — очистные сооружения;
7 — танкер.

Рис. 3. Схема нефтеналивного терминала.

Аварийные планы для танкера составляются судовладельцем. Капитан и экипаж должны отработать действия по этим планам с той целью, чтобы приобрести опыт и знания по ликвидации аварийных ситуаций. В аварийном расписании описаны предварительные меры, сигналы тревог, планы размещения аварийного и противопожарного оборудования и распределение всего личного состава судна по определенным местам. Чрезвычайные ситуации при проведении работ по загрузке танкера - это разлив нефтепродуктов, влекущий за собой загрязнение вод и накопление статического электричества, которое может спровоцировать взрыв или пожар.

При разливе нефтепродуктов необходимо произвести аварийную остановку груза; локализовать дальнейшее растекание продукта, сбором в выемки, низины, произвести откачку нефтепродукта в запасные емкости. Для ликвидации разлива нефтепродуктов могут применяться специальные технические средства – скиммеры. Они собирают верхний слой воды вместе с нефтяной пленкой с последующей фильтрацией. Жидкость с низкой токопроводностью при наполнении трубопровода взаимодействует со стенками трубы. Происходит послойное разделение потока на фрикционно взаимодействующие слои с образованием электрического тока между ними. Такое движение приводит к образованию положительного заряда в центре танка и отрицательного на стенках трубопровода. Самый распространенный способ ликвидации электростатического заряда является заземление всех металлических и электропроводных неметаллических частей технологического оборудования.

Нарушения скоростных режимов загрузки нефтепродуктов может спровоцировать взрыв танкера. Нефтепродукты должны поступать в танк с заданной скоростью. Разбрызгивание, бурное перемешивание, налив нефтепродуктов свободно падающей струей не допускается. Расстояние от конца наливной трубы рукава до дна танка не должно быть больше 200 мм. Если это условие не может быть выполнено, то струя должна быть направлена вдоль стенки.

Транспортировка нефти и нефтепродуктов водными путями является неотъемлемой частью мировой экономики. Танкеры - это экономичный вид транспорта, экологически чистый, но в то же время довольно опасный, если пренебрегать техникой безопасности и допускать движение судна с какими-либо отклонениями. Практически ежегодно случаются аварии на нефтеналивных судах, которые влекут за собой смерть людей, экологические проблемы и большие материальные потери. Поэтому

данная тема очень актуальна в настоящее время и требует новых исследований и разработок по повышению надежности мероприятий по заливке танкера.

Литература

1. Кодекс внутреннего водного транспорта Российской Федерации № 24-ФЗ от 07.03.2001 г.;
2. Положение о дипломировании членов экипажей судов внутреннего водного транспорта, приказ №87 от 12.03.2018 г. Министерство транспорта Российской Федерации.
3. ГОСТ 31613-2012 Электростатическая искробезопасность. Общие технические требования и методы испытаний.
4. ГОСТ Р 58674-2019 Нефтеналивные суда и нефтепричалы. Электростатическая и гальваническая искробезопасность. Общие технические требования.
5. Приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 5 июня 2014 года № 367н «Об утверждении Правил по охране труда на судах морского и речного флота».
6. Основы безопасной эксплуатации танкера: учебник/ Баскаков С.П. – СПб: ГУМРФ им. адмирала С.О. Макарова, 2015. – 804 с.
7. Транспорт нефти, нефтепродуктов и газа. Учебник. Попов С. С. 2-е изд. (1960, 310с.);
8. Нефть и нефтепродукты : Справочное пособие/ Поконова Юлия Васильевна — СПб.: Профессионал : Мир и семья, 2003 .— 901 с.: ил., табл. — (Серия книг для специалистов "Профессионал").
9. Баскаков С.П. Безопасность на танкерах: пособие/ Баскаков С.П 2003. - 90с.
10. Родионов, Н.Н. Современный танкер. Судостроение. Учебник. 1980.-284 с.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА УСТАНОВКЕ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

Игошина О.С., Свешникова Е.С.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: oks.igoschina@yandex.ru

В настоящее время обеспечение безопасности на предприятиях является главной проблемой в современных производственных условиях. Внедрение новых технологий на опасных производственных предприятиях и в тоже время износ старого оборудования заставляют наше современное общество искать новые пути в обеспечении надежной промышленной безопасности [1].

Развитие новых промышленных предприятий, которые, в свою очередь, несут стремительное развитие нормативно-правовой базы в области промышленной безопасности и экологии требуют новых технических регламентов. И именно по этой причине Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору регулярно выпускает новые распоряжения, чтобы обеспечить промышленную безопасность и соблюдать экологические требования. На данный момент времени это становится одной из важнейших проблем современности, принимая во внимание участвовавшие природные и техногенные катастрофы [2].

На сегодняшний день нефтеперерабатывающая промышленность является успешной и молниеносно развивающейся отраслью в Российской Федерации, поскольку наша страна считается одним из мировых лидеров по добыче сырой нефти.

Поэтому, рассмотрение установки процесса изомеризации на нефтеперерабатывающем заводе является актуальным и востребованным, с точки зрения безопасности.

Данный процесс в нефтепереработке служит для получения высокооктановых компонентов бензина.

Высокая эффективность процесса заключается в том, что в качестве сырья используют низкооктановые компоненты нефти (фракции НК-62) и рафинаты каталитического риформинга. Сырье, а также фракции C₅ и C₆,

получаемые с газо-фракционной установки, изомеризуется в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов.

Установка является частью комплекса изомеризации и предназначена для переработки пентан-гексановой фракции в высокооктановый компонент товарного продукта, в соответствии с требованиями технического задания установка должна производить изомеризат с октановым числом не менее 91 пункта по методу исследования. Для этого был выбран вариант технологии переработки н-пентана и низкоразветвленных гексанов. Реакции протекают в среде водорода в слое стационарного катализатора, с циркуляцией водорода. Используется высокоактивный высококонцентрированный платиновый катализатор СИ-2, который снижает температуру реакции до 130-170°C и повышает конверсию н-парафинов и селективность по изопентану и диметилбутану [3].

Изомеризация бензиновых фракций способна уменьшить содержание ароматических соединений при сохранении октанового числа.

Преимущества процесса:

- смешивание изомеризата с другими компонентами товарных бензинов;

- возможность понижать содержание в них вредных веществ до уровня соответствия требованиям технологического регламента к классу Евро-3 и Евро-4.

- относительная дешевизна по сравнению с другими технологиями;

В случае чрезвычайных ситуаций, согласно инструкциям по технике безопасности и Плану мероприятий по ликвидации аварий, обслуживающий персонал должен следовать обычной процедуре закрытия блока или аппарата, который вышел из строя и стал причиной аварии, как можно быстрее. Причинами аварий являются нарушение герметичности аппаратов и трубопроводов, которые могут сопровождаться выбросом продуктов, обращающихся на установке, пожаром, загазованностью, взрывом или иными явлениями, опасными для обслуживающего персонала и эксплуатации установки

Чтобы избежать несчастных случаев из-за серьезных последствий, резервное оборудование должно регулярно проверяться, чтобы они всегда находилось к готовности в работе. Также должен осуществляться постоянный контроль и обеспечивать бесперебойную работу системы блокировки и системы сигнализации.

В первую очередь при чрезвычайной ситуации стоит задача перевести установку в наиболее безопасное состояние.

Решение о том, как долго устройство может быть использовано в случае чрезвычайной ситуации или его остановки, должно приниматься персоналом установки самостоятельно для каждого отдельного случая в зависимости от тяжести текущей ситуации.

Возможная аварийная ситуация, которая может возникнуть на предприятии, является разгерметизация трубопровода, фланцевого соединения, запорной арматуры с выбросом опасного вещества. К наиболее важным чрезвычайным ситуациям на нефтеперерабатывающем заводе также относят увеличение температуры и давления в аппаратах, которое в дальнейшем приводит к взрывам и пожарам на опасном производственном объекте.

Для того чтобы избежать всех видов несчастных случаев, на производстве должны быть приняты технические решения и мероприятия по безопасному оформлению процесса, его оснащение системами контроля и автоматизации, которые в значительной степени снижают вероятность возникновения чрезвычайных аварий и масштабов их последствий.

Литература

1. Куклев, В. А. Основы безопасности труда [Текст] / В. А. Куклев; Ульян. гос. техн.ун-т. – Ульяновск: УлГТУ, 2005 – 163 с.
2. Гриценко, А.И., Аكوпова, Г.С., Максимов, В.М. Г 82 Экология. Нефть и газ. - М.: Наука, 1997. - 598 с.
3. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа.: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. – 842 с.

ЛАЗЕРНАЯ РЕЗКА МЕТАЛЛОВ

Ионова Д.А., Иванюков М.И.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: ionova.dashenka1999@mail.ru

Резка – это наиболее распространенный из всех технических процессов в машиностроении, основная операция заготовительного производства. Существует необходимость обеспечения для работников лазерных установок определенного уровня безопасности.

Чаще всего для лазерной резки металла используют технологические установки на основе волоконных, твердотельных и углекислотных лазеров, которые работают в непрерывном и импульсно-периодическом режимах излучения. Все лазеры классифицируются по длине волны излучения.

Класс 1А. Лазерные изделия безопасные при предполагаемых условиях эксплуатации. Длина волны излучения от 100 до 315 нм.

Класс 1В. Лазеры безопасные, длинной волны излучения 1400 - 10⁶ нм.

Класс 2. Лазерные изделия, генерирующие видимое излучение в диапазоне длин волн от 315 до 400 нм.

Класс 3А. Лазеры безопасные для наблюдения незащищенным глазом. Для лазеров, генерирующих излучение в диапазоне длин волн 400 - 750 нм, защита обеспечивается естественными реакциями, включая рефлекс мигания. Для других длин волн опасность для незащищенного меньше, чем для класса 1.

Класс 3В. Непосредственно наблюдение таких лазерных изделий всегда опасно, длины волны излучения от 750 до 1400 нм.

На предприятии ООО «Орёл» значимое место в технологии производства деталей занимает цех лазерной резки. В цехе эксплуатируется Лазерный технологический комплекс «ТЕГРА-500Р», предназначенный для раскроя листовых материалов из сталей, черных металлов, алюминиевых сплавов, латуни, бронзы.

На рабочем месте установлен 2 класс условий труда. К основным опасным и вредным производственным факторам, при работе на лазерной установке относят: лазерное излучение, электромагнитное

излучение, повышенную температуру воздуха рабочей зоны, повышенные шум и вибрацию, выделение ядовитых и токсичных газов.

Следует проектировать лазерное оборудование так, чтобы удаление пыли из мелких частиц и дыма, образующихся при резке, вентиляционной системой было эффективным. Если система работает неправильно, то она может подвергнуть рабочего предприятия существенному воздействию аэрозолей, взвесей, примесей. Когда безопасность при работе на лазерной установке не может быть обеспечена коллективными средствами защиты, требуются индивидуальные средства защиты.

При работе на лазерном технологическом комплексе «ТЕГРА-500Р» используется защитный костюм от электромагнитных излучений, который представлен на рисунке 1 – Костюм Эпсилон.



Рис. 1. Костюм Эпсилон.

Для того, что бы повысить уровень безопасности следует использовать противошумные наушники (рисунок2). Наушники пригодны для использования при высокой степени шума без всякого ущерба для слуха рабочего. Защитные очки представлены на рисунке 3 - GREEN Condrol 1-7-101.



Рис. 2. Наушники противошумные STAYER 25.



Рис. 3. GREEN Condrol 1-7-101.

Рассматривая лазерный комплекс «ТЕГРА – 500» можем заметить отсутствие встроенной вытяжной системы в комплексе, а в системе

лазерной резки металла LaserCut 6020-PRF-M2, представленной на рисунке 4, имеется встроенная фильтровентиляционная установка, она позволяет выводить выделяющиеся газы напрямую в систему выбросов. Так же предусмотрена кабинетная защита работника, он не имеет прямого контакта с выделяющимися веществами и неионизирующим излучением. Заменяв комплекс на более новый, можно добиться повышения уровня безопасности.



Рис. 4. LaserCut 6020-PRF-M2.

Литература

1. Голубенко Ю.В., Иванов Ю.В. Твердотельные лазеры, 2016. – 52 с.
2. Астапчик С. А., Голубев В. С., Маклаков А. Г. Лазерные технологии в машиностроении и металлообработке - Белорусская наука, 2008. – 242 с.
3. Григорьянц А.Г. Лазерная резка металлов, 1988. – 286 с.
4. Федоров Б.Ф. Лазеры. Основы устройства и применение, 1998. -190 с.
5. ГОСТ 31581-2012 «Лазерная безопасность» // [Электронный ресурс]: [сайт] – URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293779/4293779455.pdf> (дата обращения: 21.08.2020). – Загл. с экрана.
6. ГОСТ 15093-90 «Межгосударственный стандарт. Лазеры и устройства управления лазерным излучением» // [Электронный ресурс]: [сайт] – URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294836/4294836698.pdf> (дата обращения: 13.07.2020). – Загл. с экрана.
7. ГОСТ 19319-82 «Лазеры твердотельные. Основные параметры» // [Электронный ресурс]: [сайт] – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200016016> (дата обращения: 13.07.2020). – Загл. с экрана.

ОЦЕНКА ОПАСНОСТЕЙ ЧС ПРИ ШТАТНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭСТАКАДЫ СЛИВА-НАЛИВА НПЗ.

1. ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ

Козлов Г.С., Угланова В.З.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: UglanovaVZ@mail.ru

Топливо-энергетическая отрасль, включающая нефтедобывающую и перерабатывающую промышленности, в силу специфики своей деятельности, является потенциально опасной как для людей, так и окружающей среды при нормальных условиях функционирования, а также в условиях чрезвычайной ситуации (ЧС).

Сливо-наливные железнодорожные эстакады (СНЭ) для нефтепродуктов, практически всегда, являются составляющей любого объекта нефтяной промышленности. Сливо-наливные эстакады НПЗ относятся к опасным производственным объектам, т.к. там хранятся, перекачиваются взрывопожароопасные вещества (нефть и нефтепродукты). Эксплуатация сливо-наливных эстакад регулируется действующей нормативной правовой документацией РФ [1-4]. Эстакада представляет собой конструктивно сложный объект, на котором присутствует несколько участков, включающих здания, сооружения, технологические установки различного назначения: непосредственно железнодорожная эстакада слива-налива, диспетчерская, слесарная мастерская, прирельсовая насосная, центральный распределительный пункт, насосная промышленных стоков светлых нефтепродуктов и т.д. В связи с тем, что на сравнительно небольших площадях сосредотачивается большое количество горючих веществ, возрастает вероятность возникновения пожарной, взрывной и химической опасностей на этих объектах. Несмотря на то, что постоянно осуществляется комплекс мероприятий по обеспечению безопасности резервуарных парков, статистика свидетельствует о часто возникающих ЧС.

На СНЭ возможно возникновение и развитие аварий по разным сценариям. Основными являются: 1) сход с рельс и опрокидывание или разгерметизацией вагонов-цистерн с мгновенным выбросом в окружающую среду всей массы нефтепродукта и формирование зон действия поражающих факторов (наиболее тяжелый сценарий

максимальной гипотетической аварии), 2) возникновение аварийных ЧС с риском нанесения ущерба при штатном наливе нефтепродуктов в вагоны-цистерны на СНЭ в результате нарушения требований федеральных норм и правил в области промышленной безопасности [5].

Второй сценарий является наиболее вероятным, в связи с этим нами проведена оценка последствий при возникновении пожарной опасности на СНЭ по второму сценарию.

Условия возникновения пожарной опасности нефтепродуктов (НП) на территории СНЭ при штатном наливе нефтепродукта, а также параметры, характеризующие ее, рассчитаны с учетом исходных данных, максимально приближенных к реальным (табл. 1), представлены в табл. 2 [6]:

Табл. 1. Исходные условия возникновения ЧС (НП – бензин)

Внутренний диаметр цистерны, D , м	3	Теплота сгорания, $Q_{ст}$, кДж·кг ⁻¹	43600
Степень заполнения цистерны, %	0,85	Плотность АИ-92 $\rho_{ж}$, кг·м ⁻³	760
Расчетная температура воздуха, $t_{в}$, °C	22	Температура вспышки $t_{всп}$, °C	-36
НКПР пламени, $C_{нкр}$, % (об.)	1,06	Молярная масса M_m , кг·кмоль ⁻¹	95,3
Константы уравнения Антуана:	$A = 4,12; B = 665; C_A = 222$		

Табл. 2. Условия возникновения и параметры, характеризующие пожарную опасность

1. Условия возникновения			
Параметры	Расчетное значение	Параметры	Расчетное значение
Средняя скорость истечения НП, м·с ⁻¹ :	2,3	Радиус взрывоопасной зоны при полной разгерметизации, м:	77
Расход НП, кг·мин ⁻¹ :	813	Масса паров НП (в ОС), кг: 10 мин: 190 30 мин: 570 57 мин: 1090	
Масса всего пролитого НП, кг:	46601	Давление насыщенных паров бензина, кПа:	24,8
Полное время истечения НП:	57 мин.	Площадь разлива НП, м ² :	310,675
Площадь разлива от начала аварии, м ² : 10 мин: 50,8 30 мин: 152 57 мин: 292		Размер взрывоопасной зоны, м: 10 мин: 42,7 30 мин: 61,4 57 мин: 76,0	
Интенсивность испарения паров бензина, кг·с ⁻¹ ·м ⁻² :	$2,6 \cdot 10^{-4}$	Продолжительность поступления паров бензина в окружающее пространство, с:	575320 (14400)
Масса паров, поступивших ОС, кг:	1163	Плотность паров НП при расчетной температуре, кг·м ⁻³ :	2,78

<i>2. Характеризующие параметры</i>	
Диаметр (d) и радиус (r) факела, м:	10 20
Плотность теплового излучения, кВт/м ² :	Расстояние от пожара, г, м
39,82	10
19,21	20
9,9	30
5,83	40
3,79	50
2,64	60

Установлено, что воздействия поражающих факторов пожарной опасности, в зависимости от дозы и интенсивности теплового излучения, может привести к поражению персонала объекта и вызвать мгновенное поражение кожных покровов. Так, на расстоянии от 10 до 40 м, персоналу объекта необходимо обязательное применение средств индивидуальной защиты кожи, а допустимое время пребывания составляет от 5 до 1 мин. В противном случае возможно мгновенное возникновение ожогов 3-4 степени. С увеличением расстояния от источника пожара плотность теплового излучения уменьшается.

Литература

1. ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» от 21.07.1997 № 116-ФЗ // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/9046058/> (дата обращения 12.07.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
2. ФЗ «О пожарной безопасности» от 21.12.1994 г. № 69-ФЗ // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/9028718/> (дата обращения 12.07.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
3. Постановление правительства РФ «О противопожарном режиме (с изменениями на 23 апреля 2020 года)» от 25 апреля 2012 года № 390 // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/902344800/> (дата обращения 12.07.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
4. Рекомендации «Сливоналивные эстакады для легковоспламеняющихся, горючих жидкостей и сжиженных углеводородных газов. Требования пожарной безопасности» от 12.11.2007 // [Электронный ресурс]: <https://meganorm.ru/Index2/1/4293830/4293830231.htm/> (дата обращения 12.06.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
5. Приказ от 11 марта 2013 года № 96 Об утверждении Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств» (РОСТЕХНДЗОР) // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/499013213/> (дата обращения 12.06.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
6. Безродный И.Ф., Гилетич А.Н., Меркулов В.А., Молчанов В.П., Швырков А.Н. Тушение нефти и нефтепродуктов. – М.: «ВНИИПО», 1996. – 216 с.

ОЦЕНКА ОПАСНОСТЕЙ ЧС ПРИ ШТАТНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭСТАКАДЫ СЛИВА-НАЛИВА НПЗ. 2. ВЗРЫВНАЯ ОПАСНОСТЬ

Козлов Г.С., Угланова В.З.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: UglanovaVZ@mail.ru

Одним из наиболее востребованных способов транспортировки нефтепродуктов к местам хранения, распределения и потребления является их перевозка железнодорожным транспортом. Процессы заполнения железнодорожных цистерн нефтепродуктом осуществляются на железнодорожных эстакадах слива-налива. Эстакады слива-налива нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) характеризуются повышенным уровнем пожарной и взрывной опасности. Учитывая сложность технологического процесса, пожары и взрывы на эстакадах могут привести к гибели людей, значительному материальному ущербу с возникновением угрозы полного уничтожения опасного производственного объекта. В связи с этим заблаговременная разработка мероприятий по предупреждению возникновения аварий на эстакадах слива-налива НПЗ и ликвидации последствий с минимальными потерями в изменяющихся условиях является всегда необходимой и актуальной [1, 2].

Целью работы явилась оценка некоторых количественных параметров, характеризующих взрывную опасность, возникающую при авариях на эстакадах слива-налива нефтепродукта. Оценку проводили с использованием методов прогнозирования и расчета.

В качестве объекта исследования выбрана эстакада слива-налива Саратовского НПЗ. Условия возникновения взрывной опасности нефтепродукта (бензина) на территории СНЭ при штатном наливе, а также параметры, характеризующие ее, рассчитаны с учетом исходных данных, максимально приближенных к реальным:

внутренний диаметр цистерны (D) = 3 м; степень заполнения цистерны = 0,85 %; температура вспышки ($t_{всп.}$) = -36^0 С; теплота сгорания ($Q_{ст}$) = 43600 кДж·кг⁻¹; железнодорожная двухсторонняя эстакада для слива-налива НП: 1) фронт одновременного налива – 60 четырехосных

вагоноцистерн; 2) производительность участка – 3525900 т/год;3) количество людей в смену – 12 чел.

Результаты расчетов представлены в табл. 1 и на рис. 1

Табл. 1. Зависимость величины избыточного давления на различных расстояниях от геометрического центра облака.

Цвет	Радиус, м	ΔP , кПа	Степень разрушения зданий и сооружений
	75	108,8	Полное разрушение (ПР).
	88	79,5	Сильное разрушение, 50% ПР (тяжелые повреждения).
	110	52,6	Сильное разрушение, 50% ПР (средние повреждения).
	160	27,9	Среднее повреждение, разрушение без обрушения. Резервуары нефтепродуктов разрушаются.
	280	12,8	Умеренное разрушение, повреждения внутренних перегородок, рам, дверей.
	850	3,1	Малые повреждения, разбито не более 10% остекления.



Рис. 1. Радиусы степени разрушения.

Установлено, что полному разрушению подвергаются бытовые и производственные здания, при этом процент выживаемости персонала составляет в бытовых зданий всего 0%, в случае производственных 0%. Рассматривая зону умеренного разрушения видно, что процент выживания людей составляет 98 %. Поражение людей, в данном случае, связано с воздействием осколков. Область ударной волны с давлением 12,8 до 28 кПа распространяется на расстояние от 160 до 280 метров и охватывает городской пляж (рис. 1). Согласно официальным данным этот пляж предназначен для отдыха. Соответственно увеличивается количество людей, которые могут получить легкие поражения: повреждение слуха, ушибы, вывихи конечностей и др.

Согласно ФЗ «О промышленной безопасности производственных объектов» [1] основной задачей функционирования ОПО в первую очередь является предотвращение возникновения ЧС и повышение безопасности объекта. В связи с этим на основании действующей нормативно-правовой базы на объекте должны выполняться мероприятия, направленные на понижении вероятности возникновения ЧС.

Мероприятия, направленные на повышение безопасности

Профилактическая и плановая работы, направленные на выявление дефектов технологической системы, ее остаточного ресурса с последующим ремонтом или заменой:

своевременный контроль состояния трубопроводов и запорной арматуры; профилактические и плановые работы по выявлению дефектов насосного оборудования; исследование физического износа оборудования (проведение ультразвуковой толщинометрии); обследование технического состояния вагоноцистерн; диагностика основного, вспомогательного оборудования; выполнение плана текущего и капитального ремонта; техническое обслуживание запорной арматуры, периодические гидроиспытания, коллекторов, сосудов высокого давления, ремонт анодных заземлений.

Совершенствование мероприятий по профессиональной и противоаварийной подготовке производственного персонала (рабочих, служащих), обучение способам защиты и действиям в ЧС:

соблюдение графика противоаварийных тренировок; организация методической работы с главами администрации и правоохранительными органами по недопущению новых нарушений; организация и проведение подготовки руководителей и специалистов (предаттестационной, повышение квалификации, стажировки, инструктажи и т.д.), эксплуатирующих опасные производственные объекты; организация аттестации по промышленной безопасности руководителей и специалистов; организация противоаварийных тренировок по предотвращению и локализации аварий.

Литература

1. ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» от 21.07.1997 № 116-ФЗ // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/9046058/> (дата обращения 12.07.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
2. ФЗ «О пожарной безопасности» от 21.12.1994 г. № 69-ФЗ // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/9028718/> (дата обращения 12.07.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
3. Безродный И.Ф., Гилетич А.Н., Меркулов В.А., Молчанов В.П., Швырков А.Н. Тушение нефти и нефтепродуктов. – М.: «ВНИИПО», 1996. – 216 с.

ОСОБЕННОСТИ БЕЗОПАСНОГО ПРОИЗВОДСТВА СПЕЦИАЛЬНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Кузейкин Д.О., Свешникова Е.С.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: bellocka10@yandex.ru

Изучив специфику Научно-исследовательского технологического института «НИТИ-Тесар», одним из направлений которого являются процессы сварки, было выбрано направление работы: «Особенности безопасного производства специального технологического оборудования».

В задачи работы входило выявление и анализ особенностей сварочного производства технологического института «НИТИ-Тесар»; изучение типов сварочных установок; рассмотрение обеспечения мер безопасного проведения сварочного процесса в производстве.

В современных условиях (новые социально-экономические отношения, становление рынка труда, внедрение интенсивных технологий и связанных с ними технических средств и т.д.) производства специального технологического оборудования: сварка требует безопасного выполнения операции сварки, осуществлять подбор средств индивидуальной защиты, безопасно эксплуатировать оборудование и аппаратуру для проведения сварочного процесса в производстве.

Одним из этапов технологического процесса производства крупных металлоконструкций является процесс сварки. Сварка — процесс получения неразъёмного соединения посредством установления межатомных связей между свариваемыми частями при их местном или общем нагреве, или пластическом деформировании, или совместном действии того и другого. Для производства сварки используются различные источники энергии: электрическая дуга, газовое пламя, лазерное излучение, электронный луч, трение, ультразвук. Развитие технологий позволяет в настоящее время осуществлять сварку не только на промышленных предприятиях, но и на открытом воздухе, под водой и даже в космосе.

Химические процессы при сварке протекают с выделением вредных химических веществ, приводящих к профессиональным заболеваниям (таблица 1).

Таблица 1

Вредные химические вещества при сварочном процессе и виды профессиональных заболеваний, связанные с ними.

Вредные химические вещества, сопровождающие процесс сварки	Виды профессиональных заболеваний
Использование электродов с фтористо-кальциевым покрытием и марганецсодержащих электродов, что при сварке приводит к интенсивному образованию токсичных фторидов водорода.	органические заболевания нервной системы, легких, печени и крови
Конденсация цинка, никеля, меди и некоторых других металлов в аэрозолях.	Возможно развитие так называемой литейной лихорадки. Возникают различные типы бронхитов, бронхиальная астма
Соединения хрома	Вызывает головные боли, заболевания пищеварительных органов, малокровие
Двуокись азота	Заболевания легких и органов кровообращения
Оксид углерода	Приводит к раздражению дыхательных путей, вызывает потерю сознания, одышку, судороги и поражение нервной системы
Озон	Вызывает раздражение глаз, сухость во рту и боли в груди

Для защиты сварщиков от вредных химических процессов в качестве **средства индивидуальной защиты применяют:** газопылезащитные фильтрующие СИЗ органов дыхания (турбоблок «Муссон», полумаска ЗМ 9925 с противозаэрозольным фильтром с угольным слоем, обеспечивающим защиту от газов с небольшой концентрацией). Так же для удаления вредных веществ из рабочего места сварщика необходимо использовать система вентиляции. Существует установка местной и общеобменной вытяжной вентиляции, а так же применяют передвижной механический самоочищающийся фильтр.

В работе проведена сравнительная характеристика специального технологического оборудования: сварка, которая выявила степени их безопасности (таблица 2).

Таблица 2

Сравнительная характеристика сварочного оборудования «НИТИ-Тесар».

Типы установок	Характеристика	Вредное воздействие
Установка для электронно-лучевой сварки прецизионных изделий УЭЛС-905А	Сварка в вакууме точных изделий и узлов приборов из тугоплавких и активных металлов толщиной от 0,05 до 5 мм;	На сварщика действуют не только прямое рентгеновское излучение, но и рассеянное, отраженное от окружающих поверхностей
Установка УСГ-2И для аргонодуговой сварки	Механизированная аргонодуговая сварка узлов приборного типа из чёрных и цветных металлов	При сваривании цветных металлов выделяется большое количество различных газов и пыли
Малогабаритный сварочный аппарат для точечной аргонодуговой сварки АТС-902	Сварка термопар, проволочных элементов, проводов между собой и с различной арматурой.	Аргон тяжелее, чем воздух в 1,4 раза, поэтому способен вытеснять кислород. При попадании в дыхательные пути человека он может привести к потере сознания и головокружению
Установка сварки в контролируемой среде УСК-904	Герметизация узлов приборного типа в заданной по давлению и составу атмосфере камеры.	Возникают дефекты сварки из-за некачественной газовой защиты сварочной дуги

Таким образом, из рассмотренных единиц специального технологического сварочного оборудования, наибольшую безопасность представляет установка сварки в контролируемой среде УСК-904, так как в случае превышения максимально допустимой концентрации, какого либо из компонентов, система подает соответствующий сигнал, после чего сварка будет остановлена. В остальных случаях за безопасностью оборудования должен следить сам работник или соответствующие службы, согласно нормативным документам.

В работе выявлены и проанализированы особенности производства специального технологического оборудования института «НИТИ-Тесар»: каждый тип сварки предназначен для определенного сварочного процесса в производстве, осуществляется подбор средств индивидуальной защиты. Изучены различные типы сварочных установок, которые имеют различные для каждой установки опасные и вредные факторы: УЭЛС-905А, УСГ-2И, АТС-902, УСК-904. Рассмотрено обеспечение безопасного проведения сварочного процесса в производстве, которое выявило меры для проведения безопасного проведения процесса: турбоблок «Муссон», полумаска 3М 9925 с противоаэрозольным фильтром с угольным слоем, сварочные щитки, перчатки.

РИСК-ОРИЕНТИРОВАННЫЙ КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ТРУБОПРОВОДОВ

Маркачева Е.Э., Иванюков М.И.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: miss.markacheva@mail.ru

Важное значение в повышении технико-экономических показателей деятельности нефтеперерабатывающих предприятий имеют разработка и внедрение комплекса эффективных мер по снижению энерго- и ресурсозатрат на диагностирование состояния технологических трубопроводов.

В данной статье будет отражена более эффективная модель проведения диагностики на основе риск-ориентированного подхода.

В период эксплуатации трубопроводов одной из основных обязанностей обслуживающего персонала является постоянное и тщательное наблюдение за состоянием наружной поверхности трубопроводов и их деталей.

Согласно действующему законодательству определены основные виды контроля технического состояния технологических трубопроводов:

1. Постоянный контроль - проводится оператором установки путём наружного осмотра трубопровода и его элементов в течении каждой рабочей смены с записью результатов в вахтовый журнал.
2. Периодический контроль - проводится проверка прямолинейных участков, тройниковых соединений, запорной арматуры на отсутствие выпучин, гофр, трещин и других механических повреждений.
3. Ревизия – проводится с периодичностью, указанной в НТД, и включает в себя такие методы, как визуальный и измерительный контроль, ультразвуковая толщинометрия, рентгенография.
4. Экспертиза промышленной безопасности (ЭПБ) – проводится после окончания срока безопасной эксплуатации, указанного в проектной документации или назначенного по результату прошлой ЭПБ.

Но избыточность частоты контроля отрицательно влияет на экономическую эффективность, потому что одним из показателей эффективности работы нефтеперерабатывающего производства является снижение времени простоя оборудования (установки, завода).

Для уменьшения времени простоя оборудования (увеличения межремонтного пробега) возможно применения комплекса мероприятий с

целью оценки технического состояния оборудования. Применение комплексного подхода позволит иметь точную информацию о техническом состоянии оборудования, тем самым повысить надёжность работы предприятия в целом, снизить внеплановые остановки, минимизировать время простоя, связанного с диагностикой и ремонтом.

Рассмотрим пути реализации комплексного подхода применительно к технологическим трубопроводам: для минимизации затрат (временных и экономических) на проведение диагностирования трубопроводов нужно понимать влияние технологических сред на металл трубопровода. В данном случае необходимо применить риск-ориентированный подход. В рамках данного подхода провести ранжирование трубопроводов. В зависимости от присвоенного ранга рассчитываются методы и периодичность проведения диагностики.



$t_{ном}$ – номинальная толщина стенки

t_{ca} – номинальная толщина – допуск на коррозию

$t_{нс}$ – минимальная толщина при годности к эксплуатации

Рис. 1. Способ определения сроков следующего технического освидетельствования.

Техническое освидетельствование с учётом факторов риска (Risk Based Inspection – RBI) представляет собой процесс систематического определения вероятности отказа и последствий отказа для единицы или группы компонентов оборудования с целью определения оптимальных, приоритетных сроков следующего технического освидетельствования. Эта методика требует анализ вероятности отказа и последствий отказа объекта. Таким образом, риск оборудования определяется, как: Риск = Вероятность * Последствия.

Оценка вероятности отказа

Для определения оценки вероятности отказа, необходимо использовать:

- Данные по балансу тепла и массы;

- Данные и отчеты проектной спецификации;
- Данные образцов жидкостей;
- Данные по коррозионным купонам и зондам;
- Данные НК;
- Статистика по отказам.

Вследствие этого, значение оценки вероятности классифицируется на 5 категорий:

- Критический
- Высокий
- Средний
- Низкий
- Незначительный

Оценка последствий отказа

После проведения оценки вероятности отказа, выявляется элемент риска путем индивидуальной оценки каждого компонента, входящего в следующие категории последствий:

- Безопасность (влияние на безопасность персонала),
- Окружающая среда (воздействие на окружающую среду утечек нефти, химикатов или газа),
- Бизнес (вред, нанесенный активам, деловой репутации и производственные убытки).

Затем производится оценка последствий отказа. При этом используются проектные целевые исследования:

- Исследования по безопасности эксплуатации,
- Исследование по установлению опасных факторов,
- Количественный анализ рисков,
- Исследования по уровням эксплуатационной пригодности и безопасности.

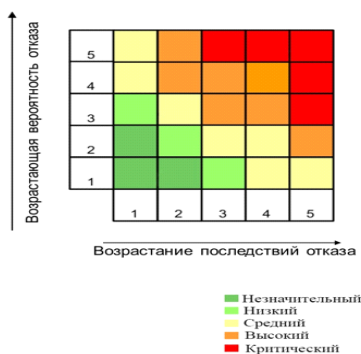


Рис. 2. Матрица рисков.

Комбинация вероятности отказа и последствий отказа выдает категорию риска компонента. Подобное разложение отражает то, как долго может допускаться эксплуатация оборудования в условиях постепенной деградации по пути к израсходованию припуска на коррозию, перед тем как потребуются проведение следующего технического освидетельствования.

Применение методики RBI позволит предприятию:

- ✓ более точно планировать сроки и содержание ремонтных и пусконаладочных работ;
- ✓ планировать сроки закупок и необходимое количество запасных частей;
- ✓ сократить потребность наличных запасов резервных частей и материалов на складе;
- ✓ повысить надежность, продлить межремонтный период и срок службы;
- ✓ сократить необходимость проведения внеплановых ремонтов и остановок производства.

Литература

1. Балабанова Т.А. Страна, завод, люди: ОАО «Саратовский НПЗ» 80 лет вместе. Саратов: издательство «Новый ветер», 2013-404 с.
2. Д. В. Кузнецов, Т. А. Балабанова, А. В. Ширин. Рекламноинформационный буклет «80 лет ОАО «Саратовский НПЗ».
3. ГОСТ 32569-2013 Трубопроводы технологические стальные. Требования к устройству и эксплуатации на взрывопожароопасных и химически опасных производствах.
4. Методическая рекомендация по проведению технических освидетельствований (инспекций), с учетом факторов риска на объектах КПО б.в.
5. РД 34.10.130-96 Инструкция по визуальному и измерительному контролю.
6. РД 26-12-29-88 Правила проведения пневматических испытаний изделий на прочность и герметичность.
7. ВН 39-1.9-004-98 Инструкция по проведению гидравлических испытаний трубопроводов повышенным давлением.

ОЦЕНКА ШУМОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ТРАНСПОРТА Г. САРАТОВА НА ПАССАЖИРОВ

Мищенко Е.С., Шелухина А.А., Углонова В.З.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: UglanovaVZ@mail.ru

Городской шум является одним из наиболее распространенных вредных физических факторов, оказывающих негативное воздействие на здоровье человека. Как правило, он представляет собой сочетание нежелательных, мешающих человеку, звуков различной частоты и интенсивности [1].

Городской шум представляет собой совокупность транспортных и всех других шумов улицы. Главным источником уличного шума является транспортный, который составляет и до 80% всего городского шума (рис. 1).



Рис. 1. Источники транспортного (характеристики их уровней).

В табл. 1 представлены допустимые уровни внутреннего шума автотранспортного средства (АТС), которые не должны быть превышены более чем на 1 дБ [2]. Внутренний шум определяется в точках, расположенных в кабине или салоне транспорта в установленных координатах. Видно, что шумовое воздействие, источником которого являются выбранные АТС, приближено к допустимому уровню или превышает его – 80 дБ [3].

Внутренний транспортный шум оказывает негативное влияние на людей, его опасность заключается и в том, что он является непостоянным, колеблющимся во времени, часто прерывистым или импульсным. Человеческий организм реагирует по-разному. На шум разного уровня. Чем длительнее воздействие шума на человека, тем негативнее он влияет на физическое и психическое здоровье. Так, длительное воздействие

шума, уровень которого составляет 68–92 дБ, негативно влияет на вегетативную и центральную нервную системы, приводит к возникновению нарушения периферического кровообращения, становится причиной возникновения биохимических изменений в структурах головного мозга.

Табл. 1. Допустимые уровни внутреннего шума базовых моделей АТС [2]

Категории АТС	Допустимый уровень звука, дБА
АТС категорий M_2 и M_3 с расположением корпуса двигателя или большей его части в передней половине транспортного средства: - на рабочем месте водителя - в пассажирском помещении	79 79
АТС категорий M_2 и M_3 с расположением корпуса двигателя или большей его части в конце транспортного средства: - на рабочем месте водителя - в пассажирском помещении	77 81

* Категория М – Механические транспортные средства, имеющие не менее четырех колес и используемые для перевозки пассажиров.

Категория M_2/M_3 : транспортные средства, используемые для перевозки пассажиров, имеющие более восьми сидячих мест, помимо сиденья водителя, и максимальная масса которых менее/более 5 т.

Класс I: транспортные средства вместимостью более 22 пассажиров, конструкция которых предусматривает места для стоящих пассажиров и позволяет им беспрепятственно перемещаться.

Активно воздействует на внутренние органы, что негативно сказывается на функциональном состоянии человеческого организма и приводит к значительным неблагоприятным изменениям. Психическое состояние человека ухудшается, он становится беспокойным и потерянным. Шум активизирует выработку адреналина, кортизона, норадреналина, которые являются гормонами стресса. Шум от 85 дБ и выше негативно воздействует на слуховую чувствительность, что приводит к её снижению на высоких частотах.

Целью исследовательской работы явилась оценка внутреннего шума некоторых автотранспортных средств (АТС) г. Саратова и разработка рекомендаций по снижению шумового воздействия на пассажиров.

Измерения шума проводили внутри АТС: автобуса (марки ГолАЗ-АКА-5225), маршрутного такси (ГАЗель Next) и троллейбуса (марка ЗиУ-682). Уровень звука внутри автобуса проводили при разных условиях (табл. 2). Установлено, что одним из самых шумных видов транспорта является автобус, уровень звука которого превышает установленные нормами; в троллейбусах шум исходит от периодически включающегося

генератора, работающего монотонно на уровне 78-79 дБ, что в течение 5-10 минут приводит к усталости и раздражению. Еще одним из важных факторов, влияющих на шум в транспорте, является количество пассажиров. Так, при наличии пары людей в салоне маршрутного такси при стоянке с рабочим двигателем шум равен $59 \pm 1,7$ дБ, а при заполненном салоне – $68 \pm 3,5$ дБ, что также негативно сказывается на состоянии человека.

Табл. 2. Результаты измерения уровня шума в АТС.

Состояние АТС	Уровень шума, дБ		
	Троллейбус №1	Маршрутное такси №3	Автобус №284Б
Стоянка с работающим двигателем	$58 \pm 1,6$	$59 \pm 1,7$	$70 \pm 1,9$
Медленная езда (30-40 км/ч)	$67 \pm 1,6$	$66 \pm 1,1$	$75 \pm 3,9$
Ускорение (до 60 км/ч)	$82 \pm 2,8$	$70 \pm 1,2$	$82 \pm 6,5$
Открытие дверей	$73 \pm 1,7$	$66 \pm 0,5$	$89 \pm 4,9$
Работающий генератор	$78 \pm 1,2$	-	-

Таким образом, уже первичные данные свидетельствуют о вредном факторе, уровень которого близок либо превышает ПДУ. Анализ полученных результатов позволяет сформулировать некоторые рекомендации, которые могут быть реализованы:

- применение пассажирами средств индивидуальной защиты органов слуха;
- пассажирам, имеющим хронические заболевания принимать перед длительной поездкой в общественном транспорте лекарственные препараты (по назначению врача);
- внедрение применения шумопоглощающего дорожного покрытия при проведении строительства, реконструкции и капитального ремонта дорог в городе;
- соблюдение требований к внутреннему уровню шума АТС при прохождении государственного технического осмотра транспортных средств.

Литература

- 1.ГОСТ 23337-2014 Шум. Методы измерения шума на селитебной территории и в помещениях жилых и общественных зданий (с Поправкой) // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/1200114242> (дата обращения 11.06.2020) – Загл. с экрана.
- 2.ГОСТ 33555-2015 Автомобильные транспортные средства. Шум внутренний. Допустимые уровни и методы испытаний // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/1200136410> (дата обращения 11.06.2020) – Загл. с экрана.
- 3.ГОСТ 12.1.003-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности (с Изменением N 1) // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/5200291> (дата обращения 11.06.2020) – Загл. с экрана.

ОЦЕНКА УРОВНЯ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ГОРОДА САРАТОВА

Мущенко А.Д.¹, Рогачева С.М.^{1,2}, Фомина А.Ю.²

¹ Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.

410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

² Саратовский медицинский университет «РЕАВИЗ»

410012, г. Саратов, Верхний рынок, 10

E-mail: mushchenko_anna@mail.ru

Одним из негативных последствий антропогенной деятельности является загрязнение окружающей среды (ОС) различными токсикантами. Наиболее распространенными техногенными поллютантами являются соединения тяжелых металлов.

Основным местом накопления ТМ в природе служат почвы. Из почвенных сред ТМ проникают в растения и по пищевым цепям передаются человеку. Адсорбируясь на почвенных частицах, ТМ с пылью способны проникать в организм человека через дыхательные пути. Даже в минимальных дозах при длительном воздействии ТМ могут вызвать рост заболеваемости населения, особенно детей [1].

Выявление урбаноземов, загрязненных ТМ и производственных источников миграции этих металлов необходимо для оценки химической безопасности городских территорий.

Целью данной работы явилось: провести мониторинг содержания ТМ в почвах г. Саратова вблизи промышленных предприятий, определить наиболее загрязненные участки и оценить уровень химического загрязнения почв.

Отбор проб почвы проводили в марте 2020 г. в 41 мониторинговой точке (МТ), расположенной в жилых зонах города Саратова вблизи крупных промышленных предприятий: ОА «Саратовстройстекло», ПАО «Завод автономных источников тока» и ЗАО «Электроисточник». В пробах почвы определяли валовое содержание свинца, цинка, меди и никеля. Анализ почв проводили рентгенофлуоресцентным способом на приборе Спектроскан МАКС-G» (ООО «НПО «СПЕКТРОН»).

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о накоплении свинца в почвах жилой зоны недалеко от предприятия ОА

«Саратовстройстекло», зафиксировано превышение ОДК свинца в почвах некоторых МТ в 3–5 раз. Известно, что на предприятии АО «САРАТОВСТРОЙСТЕКЛО» в производственном процессе [2] используют оксиды свинца, превышение содержания свинца в почвах близлежащих объектов говорит о недостаточной очистке выбросов и сбросов данного предприятия. Аккумуляции цинка, меди и никеля в почвах данного района практически не наблюдается, что указывает на отсутствие источников загрязнения ОС этими металлами.

В зоне влияния ПАО «Завод автономных источников тока» степень превышения ОДК меди, никеля и цинка в МТ достигает значений 20, 38, 12 раз, соответственно. Значительное загрязнение почв ТМ можно объяснить выбросами предприятия ПАО «Завод автономных источников тока», на котором осуществляется производство щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов и проводится их утилизации[3].

В пробах почвы селитебной зоны вблизи ЗАО «Электроисточник» наблюдается значительное превышение ОДК свинца (рис.1) и незначительное - цинка. Загрязнения МТ медью и никелем не выявлено. Данные превышения можно объяснить выбросами ЗАО «Электроисточник», который выпускает стартерные (свинцовые), авиационные (свинцовые) и серебряно-цинковые аккумуляторы[4].

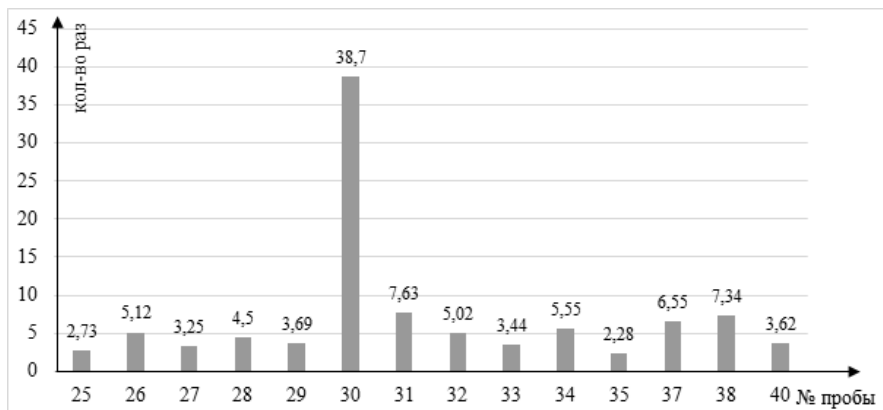


Рис.1. Степень превышения ОДК свинца (кол-во раз) в почвах МТ в селитебной зоне вблизи ЗАО «Электроисточник».

Чтобы оценить уровень химического загрязнения почв, рассчитан суммарный показатель загрязнения Z_c для наиболее загрязненных проб:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_c - (n - 1), \quad (1)$$

где $K_c = C_i / C_{fi}$ – коэффициент концентрации i -го химического элемента;

C_i – фактическое содержание i -го химического элемента в почвах и грунтах, мг/кг;

C_{fi} – фоновое содержание i -го химического элемента в почвах, мг/кг (табл. 1);

n – число учитываемых химических элементов с $K_c > 1$ [5].

Таблица 1 – Фоновое содержание валовых форм ТМ в почвах (ориентировочные значения для средней полосы России)

Тяжелые металлы	мг/кг
Ni	45
Cu	25
Zn	68
Pb	20

Результаты расчета суммарных показателей загрязнения почв ТМ использованы нами для оценки уровня химического загрязнения почв, проводимой в соответствии с СанПиНом 2.1.7.1287–03 [6] (табл. 2).

Таблица 2– Оценка уровня химического загрязнения почвы, отобранных в 2020 году

Категории загрязнения	Суммарный показатель загрязнения Z_c	Количество проб
Чистая	–	–
Допустимая	<16	14
Умеренно опасная	16–32	9
Опасная	32–128	15
Чрезвычайно опасная	>128	3

Оценка уровня химического загрязнения почвы, отобранных в 2020 году, говорит о сильном антропогенном воздействии на почвы, так как из 41 пробы 14 - относятся к допустимому, 9 - к умеренно опасному, 15 - к опасному, 3 - к чрезвычайно опасному уровню загрязнения.

Две МТ с опасным уровнем загрязнения почв находятся в селитебной зоне вблизи ОА «Саратовстройстекло» - на территории детского сада № 83 и школы № 48.

В зоне воздействия выбросов ПАО «Завод автономных источников тока» выявлены две МТ с чрезвычайно опасным уровнем загрязнения почвы – рядом располагаются жилые дома (многоквартирный дом, частный дом, административное здание) и пять МТ с опасным уровнем загрязнения почвы – в частном секторе, рядом с многоквартирным домом, противотуберкулезным диспансером и административным зданием.

Рядом с ЗАО «Электроисточник» находится одна МТ с чрезвычайно опасным уровнем загрязнения почвы – около частного дома, и шесть проб с опасным уровнем загрязнения почвы, которые находятся возле жилых домов (частный сектор и многоквартирные дома), а также на территории школы № 77, детского сада № 25, детской городской больницы №4 и ТЦ Город.

Таким образом, на территории города Саратова нами обнаружены почвы с опасным и чрезвычайно опасным уровнем загрязнения почв, они находятся вблизи жилых домов, в том числе частных домов, в которых ведется садоводческая деятельность, детских образовательных учреждений и больниц. Т.е. на территории объектов социальной направленности, где находятся дети, беременные женщины и люди с хроническими заболеваниями, в почвах находится большое количество токсичных тяжелых металлов, воздействие которых на данные категории граждан могут привести к развитию патологических процессов в их организме.

Литература

1. Иванов В. П., Иванова Н. В., Полоников А. В. Медицинская экология : учебник для медицинских вузов / под общ.ред. В. П. Иванова. — СПб.: СпецЛит, 2012. — 320 с.
2. Официальный сайт ООО «Саратовстройстекло». [Электронный ресурс]// Режим доступа: <http://sartehsteklo.ru/> (Дата обращения 1.05.2020)
3. Официальный сайт ПАО «Завод автономных источников тока». [Электронный ресурс]// Режим доступа: <http://zait.ru/> (Дата обращения 1.05.2020)
4. Официальный сайт ЗАО «Электроисточник». [Электронный ресурс]// Режим доступа: <http://elrsar.ru/> (Дата обращения 1.05.2020)
5. Методические указания по оценке городских почв при разработке градостроительной и архитектурно-строительной документации / ГлавАПУ Москомархитектуры и др.; [Разработали А. Д. Мягкова и др.]. - М. : НИИПИЭГ, 1996. - 35 с.
6. СанПиН 2.1.7.1287-03 «Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы». – М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 16 с.

ХИМИЧЕСКАЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Никитина В.А., Чикарев В.Н.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: vnchikarev@yandex.ru

Бурно развивающаяся химическая промышленность все больше требует внимания на более качественные характеристики развития этой отрасли. Одно из основных требований это использование «здоровьесберегающих технологий».

Эта технология направлена на воспитание у людей культуры здоровья, личностных качеств, способствующих его сохранению и укреплению, формированию представления о здоровье как ценности, мотивацию на ведение здорового образа жизни.

Среди здоровьесберегающих технологий на промышленных предприятиях выделяют несколько групп, в которых используется разные методы охраны здоровья и в связи с этим разные методы и формы работы.

1. Это медико-гигиенические технологии, которые обеспечивают контроль и помощь в обеспечении подлежащих гигиенических условий в соответствии с требованиями СанПиНов особенно в условиях жестких санитарных требований в период пандемии и распространения COVID-19.

2. Физкультурно-оздоровительные технологии, направленные на физическое развитие, закаливание и тренировку, развитие быстроты и гибкости человека.

3. Экологические здоровьесберегающие технологии. Ресурсы использования данного направления, к сожалению, явно недооцениваются и слабо задействуются.

4. Технологии обеспечения безопасности жизнедеятельности на промышленных предприятиях или объектах, занимающихся выпуском продукции. Руководители принимают на работу сотрудников для проведения выработки продукции по гражданско-правовым договорам. Полностью пренебрегая требованиям законодательства по охране труда, где используются химические компоненты. Что под вопрос ставят безопасность сотрудников ради сиюминутной прибыли.

Таким образом, главная задача реализации здоровьесберегающих технологий особенно на химических промышленных объектах требует

постоянного и качественного обучения, развития и воспитания сотрудников для минимизации причинения вреда здоровью сотрудников.

Проведение исследования показывает, что вырабатывая основные задачи, выполняемые, здоровьесберегающими технологиями на химических промышленных объектах мы сталкиваемся с влиянием загрязнения атмосферного воздуха от передвижных автотранспортных средств. Свыше 40% нашего населения России проживают на территории с высоким уровнем загрязнения атмосферы. Суммарный объем выбросов загрязняющих веществ от автомобильного транспорта и промышленности в атмосферу вырос за последние 5 лет до 40%.

Автомобили сейчас стоят на первом месте по абсолютному выбросу газов в атмосферу, это составляет около 300 различных токсичных веществ. Это связано с огромным увеличением автотранспорта в регионе. Снижается и качество его технического обслуживания. Так по результатам государственного технического осмотра около 20-25% транспортных средств признано не соответствующими требованиям по выбросам токсических веществ. Приблизительно валовый выброс загрязняющих веществ от только автотранспорта составляет 10,2 тыс. тонн. С ростом числа автомобилей уменьшается площадь занятая растительностью, которая дает кислород и очищает атмосферу от пыли и газа, все больше места отводятся для парковок, гаражей и автомобильных дорог. На свалках скапливаются изношенные шины, отработанные автомобильные масла. Что является основной причиной заболеваемости до 25% населения.

Делая отбор проб воздуха к определению некоторых загрязняющих веществ можно сделать вывод, что в воздухе присутствуют загрязняющие химические вещества техногенного происхождения, сероводород, формальдегид, гидрофторид, монооксид углерода и диоксид азота. Концентрации этих загрязнений превышены от 1,5 до 2,5 раз (ПДК). К накоплению данных веществ можно добавить продукты горения леса и свалок (ТБО).

Проведенные нами исследование позволяет сделать следующие выводы:

Загрязнение атмосферы прямо пропорционально интенсивности движения автотранспорта и развития промышленных объектов. Все эти вещества представляют угрозу жизни и здоровью людей.

СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОТРАБОТАННЫХ ИЛАХ ЛЮБЕРЕЦКОЙ СТАНЦИИ АЭРАЦИИ

Феткуллина Р.Р., Гребенюк Л.В., Степанов М.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: evelor@mail.ru

Очистка сточных вод является комплексным многостадийным процессом. Особое место в очистке промышленно-бытовых стоков отведено биологическим методам, отличающимися эффективной и быстрой деструкцией чужеродных для окружающей среды элементов.

Поскольку процесс очистки сточных вод осуществляется непрерывно и в больших объемах, то происходит постоянное накопление различного рода осадков. Технология их утилизации зачастую сводится к складированию на иловых полигонах с последующим вывозом на полигоны бытовых отходов [1]. Для решения данной проблемы необходим поиск способов не только утилизации, но и применения избыточного ила, например, в качестве удобрений.

Согласно нормативным документам, осадки, которые планируется использовать в качестве удобрения, должны обладать следующими органо-химическими показателями: содержание общего фосфора (P_2O_5) не менее 1,5%, массовая доля общего азота (N) не менее 0,6%, массовая доля органических веществ не менее 20%, pH среды 5,5-8,5 [34]. Выдвигаются требования к санитарно-бактериологическим и санитарно-паразитологическим показателям [2]. Лимитирующим фактором является содержание тяжелых металлов и их солей. Исходя из их концентрации, осадок относят к соответствующим группам [3], представленным в таблице.

Удобрения I группы на основе осадков сточных вод используют под культивирование технических, кормовых, зерновых и сидеральных культур. Удобрения II группы используют под посадки лесохозяйственных культур вдоль дорог, в питомниках лесных и декоративных культур, цветоводстве, для окультуривания истощенных почв, рекультивации нарушенных земель и откосов автомобильных дорог, рекультивации свалок твердых бытовых отходов

Таблица. Допустимое валовое содержание тяжелых металлов в осадках сточных вод

Наименование металла	Концентрация, мг/кг сухого вещества, не более, для осадков группы	
	I	II
Свинец (Pb)	250	500
Кадмий (Cd)	15	30
Никель (Ni)	200	400
Хром (Cr)	500	1000
Цинк (Zn)	1750	3500
Медь (Cu)	750	1500
Ртуть (Hg)	7,5	15

Объектом данного исследования являлись образцы отработанного активного ила с полигона «Железнодорожный», расположенного в Московской области. Илы складировались на данном полигоне с Люберецкой станции аэрации. Было исследовано две категории образцов, различающиеся сроком хранения на полигоне, 10 и 15 лет хранения соответственно. Данные илы были ранее проверены методом биотестирования, которое показало, что они соответствуют нормам безопасности для растений [4].

Как правило, при необходимости контроля за техногенным загрязнением тяжелыми металлами, принято определять валовое содержание металла. Однако валовое содержание не всегда может характеризовать степень опасности загрязнения илов, поскольку тяжелые металлы, содержащиеся в избыточном активном иле образуют соединения с органическими молекулами. Подобные комплексы обладают высокой «подвижностью» и легко мигрируют в пределах биоценоза [5].

Определение тяжелых металлов в образцах проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией на атомно-абсорбционном спектрофотометре КВАНТ–2АТ. Полученное содержание тяжелых металлов в исследуемых образцах сравнивалось между собой и ПДК.

В ходе проведенной работы установлено содержание следующих тяжелых металлов: никель, медь, хром, кадмий, свинец, цинк. Определяемые элементы по степени опасности относятся к двум классам: I класс опасности — Cd, Pb, Zn; II класс опасности — Ni, Cu, Cr. Тяжелые металлы, относящиеся к I классу опасности, обладают большей

биохимической активностью, кумулятивным эффектом, способностью к биогенной миграции, чем тяжелые металлы, относящиеся ко II классу опасности [4].

Содержание тяжелых металлов 2 класса опасности составило: Ni – $34,1 \pm 4,5$ мг/кг для илов 10 лет хранения и $20,9 \pm 3,6$ мг/кг для илов 15 лет хранения, Cu – $21,6 \pm 2,0$ мг/кг для илов 10 лет хранения и $21,0 \pm 2,7$ для илов 15 лет хранения, Cr – $0,3 \pm 0,05$ мг/кг и $0,3 \pm 0,05$ мг/кг соответственно.

Содержание тяжелых металлов 1 класса опасности составило: Cd – $0,4 \pm 0,03$ мг/кг для илов 10 лет хранения и $0,3 \pm 0,02$ мг/кг для илов 15 лет хранения, Pb – $40,1 \pm 4,6$ мг/кг для илов 10 лет хранения и $27,1 \pm 3,7$ для илов 15 лет хранения, Zn – $83,7 \pm 4,5$ мг/кг и $113,2 \pm 7,6$ мг/кг соответственно.

Концентрация тяжелых металлов для илов 10 лет хранения увеличивалась в ряду Cr, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, для илов 15 лет хранения Cr, Cd, Ni, Cu, Pb, Zn.

В результате анализа полученных данных было установлено, что содержание тяжелых металлов в исследуемых образцах илов значительно ниже ПДК. Данный тип осадков относится к первой группе осадков, следовательно, может быть использован в качестве органического удобрения при выращивании с/х культур и рекультивации поврежденных почв. Но окончательный вывод можно сделать только при комплексном подходе в изучении свойств отработанных илов, т. к. анализ отдельных компонентов, зачастую, не дает целостной картины состояния объекта.

Литература

1. Евилевич А. З. Утилизация осадков сточных вод / А. З. Евилевич, М. А. Евилевич – С-П.: Стройиздат. 1988, – 248 с.
2. СанПиН 2.1.7 573–96. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения. – М: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997. – 54 с.
3. ГОСТ Р 17.4.3.07–2001. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. – М: Стандартинформ, 2008. – 7 с.
4. Л.В. Гребенюк, Р.Р. Салихов, М.В. Степанов. Оценка уровня фитотоксичности отработанного активного ила люберецкой станции аэрации (Московская область) // Техногенная и природная безопасность – Technogenic and Environmental Safety. SAFETY-2019: сб. науч. трудов V международной науч.-практ. конф. / под ред. С.М. Рогачевой, А.С. Жутова, И.М. Учайевой. – Саратов: Амрит. С.57-59.
5. Mechanisms of heavy-metal removal by activated sludge/F.Pagnanelli et. al. // Chemosphere. – 2009. – V. 75, № 8. – P. 1028–1034.

САНИТАРНО–БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОТРАБОТАННЫХ ИЛОВ ЛЮБЕРЕЦКОЙ СТАНЦИИ АЭРАЦИИ

Феткуллина Р.Р., Гребенюк Л.В., Степанов М.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: evelor@mail.ru

Одним из экономически выгодных вариантов утилизации отстойных илов является применение их в качестве удобрений в сельском и лесном хозяйствах. Осадки сточных вод, которыми и является избыточный активный ил, имеют высокое содержание органических веществ, служащих в дальнейшем основой для формирования гумуса. Высоких значений достигают величины макро– и микроэлементов. Зачастую отстойные илы по агрохимической ценности не уступают навозу [1].

Отработанные илы, которые планируется использовать в качестве удобрений, должны соответствовать определенным нормативам по процентному содержанию в них общего азота и фосфора, массовой доли органического вещества, pH среды, содержанию тяжелых металлов, нефтепродуктов и др. [2].

Исходя из комплекса показателей, осадок сточных вод относят к соответствующим группам. Осадки I группы используют под культивирование технических, кормовых, зерновых и сидеральных культур. Осадки II группы используют под посадки лесохозяйственных культур вдоль дорог, в питомниках лесных и декоративных культур, цветоводстве, для окультуривания истощенных почв, рекультивации нарушенных земель и т.д. [3].

Кроме требований к химическому составу осадков сточных вод, выдвигаются требования к санитарно–бактериологическим и санитарно–паразитологическим показателям. Бактерии группы кишечной палочки являются показателем фекального загрязнения избыточного активного ила и косвенно указывают на степень эффективности процессов обработки осадков сточных вод. При использовании отработанного активного ила в качестве органоминеральных удобрений содержание в готовом продукте патогенных микроорганизмов и яиц гельминтов не допускается (таблица) [4].

Таблица – Нормативные требования санитарно-бактериологических и санитарно-паразитологических показателей осадков

Наименование показателя	Норма для осадков группы	
	I	II
Бактерии группы кишечной палочки, клеток/г осадка	100	1000
Патогенные микроорганизмы клеток/г	Отсутствие	Отсутствие
Яйца гельминтов и цисты кишечных патогенных простейших	Отсутствие	Отсутствие

Учитывая специфику получения отработанного ила, санитарно-бактериологические показатели являются важным фактором, превышение которого значительно ограничивает число способов дальнейшего применения осадков сточных вод.

Объектом исследования являлись образцы отработанного активного ила с Люберецкой станции аэрации и вывезенные на полигон «Железнодорожный» (Московская область). В настоящий момент на территории полигона проводятся рекультивационные работы. Было исследовано две категории образцов, различающиеся сроком хранения на полигоне, 10 и 15 лет хранения соответственно.

Оценку санитарного состояния проводили путем определения количества бактерий группы кишечной палочки. Метод позволяет определить уровень фекального загрязнения изучаемых объектов и степень биологической нагрузки [5].

Исследуемые образцы растерли в стерильной ступке и просеяны через стерильное сито. При просеивании накрывали сито стерильной бумагой. Отобрали пробу массой 1 г.

Первое разведение производили в стерильной пробирке, добавляя стерильную воду в соотношении 1:10 к весу почвы. Производили десятиминутное вертикальное встряхивание в пробирке с резиновой пробкой. Полученную суспензию, содержащую в 1 мл 0,1 г исследуемого образца, использовали для получения последовательно убывающих разведений. Для этого из первого разведения отбирали стерильной пипеткой 1 мл суспензии и переносили в пробирку с 9 мл стерильной воды. Повторяя эту операцию, доводили разведение до 0,0001 г/мл.

Полученные десятичные разведения использовали для посева на дифференциально-диагностическую питательную среду Эндо. Для этого 1

мл суспензии соответствующего разведения переносили на чашку Петри с питательной средой и растирали шпателем.

Через 24 часа после посева производили учет количества выросших колоний. Количество бактерий группы кишечной палочки рассчитывали по формуле:

$$N = n \cdot a,$$

где N — коли-индекс,

n — число колоний

a — используемое разведение.

По числу бактерий группы кишечной палочки судили о степени фекального загрязнения и величине биологической нагрузки.

В ходе изучения образцов отработанного активного ила 10 и 15 лет хранения было установлено содержание в них бактерий группы кишечной палочки. В отработанном иле 10 лет хранения содержание бактерий группы кишечной палочки составило 64 клетки на грамм осадка фактической влажности. Для отработанного ила 15 лет хранения данный показатель составил 93 клетки на грамм осадка фактической влажности.

Исходя из полученных результатов, обе категории исследуемых образцов относятся к I группе осадков, что позволяет использовать их в качестве органоминеральных удобрений при условии соблюдения требований к химическому составу осадков сточных вод.

Литература

1. Дрозд, Г. Я. Осадки сточных вод как удобрения для сельского хозяйства / Г. Я. Дрозд, Н. И. Зотов, В. Н. Маслак // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – № 12. – С 33–35
2. ГОСТ Р 17.4.3.07–2001. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. – М: Стандартиформ, 2008. – 7 с.
3. Евилевич, А. З. Утилизация осадков сточных вод / А. З. Евилевич, М. А. Евилевич – С-П. : Стройиздат. 1988, – 248 с.
4. СанПиН 2.1.7 573–96. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения. – М: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997. – 54 с.
5. Методы микробиологического контроля почв. Методические рекомендации – М: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 21 с.

ОЦЕНКА ШУМОВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРЕДПРИЯТИЯ ПО ПРОИЗВОДСТВУ КАНЦЕЛЯРСКИХ ТОВАРОВ (г. САРАТОВ)

Филиппова Т.И., Угланова В.З.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: UglanovaVZ@mail.ru

Одной из важных и приоритетных задач любого производственного предприятия является сохранение жизни и здоровья работника в процессе трудовой деятельности. В зависимости от технологических процессов трудовая деятельность в условиях определенной производственной среды способна оказывать неблагоприятное влияние на здоровье человека, вызывая профессиональные заболевания.

Важной актуальной проблемой во всем мире считаются профессиональные заболевания органа слуха. По данным ВОЗ нейросенсорная тугоухость шумовой этиологии в экономически развитых странах за последнее десятилетие занимает одно из первых мест в структуре профессиональных болезней. В РФ производственный шум также является одним из ведущих неблагоприятных факторов на рабочих местах в большинстве отраслей промышленности. Профессиональная тугоухость приобретает в последние годы все большую социально-экономическую значимость [1, 2].

Производственный шум, превышающий ПДУ, оказывает на организм работающего двойное действие – специфическое и неспецифическое [1]. *Специфическое* действие шума проявляется на слуховом аппарате человека, его звуковоспринимающей части. Это приводит к развитию профессиональной тугоухости. Установлено, что вклад в развитие профессиональной тугоухости вносят механический фактор, центральные нарушения слухового анализатора, сосудистые нарушения. Так, при высоких уровнях шума, слуховая чувствительность падает, уже через 1-2 года, при средних – обнаруживается позже (через 5-10 лет). *Неспецифическое* действие шума сказывается на функциях ЦНС (истощение, перенапряжение нервных клеток), пищеварительной системы (язвенные дефекты), сердца (инфаркт миокарда), сосудов (острое нарушение кровообращения в мозге) и др.

Шум на производстве неблагоприятно воздействует на организм человека, повышая расход энергии при одинаковой физической нагрузке,

значительно ослабляя внимание работающих, как следствие, увеличивается число ошибок в работе, замедляется скорость психических реакций, снижается производительность труда и ухудшается качество работы. Поэтому, мероприятия по снижению уровня шума на производстве или минимизация его воздействия на персонал, являющиеся частью системы управления охраной труда (СУОТ), актуальны [1-3].

Целью исследовательской работы являлась оценка шумового загрязнения производственных цехов (сборочного и дробильного) предприятия по изготовлению канцелярских товаров (г. Саратов).

Источниками шума в сборочном цехе являются аппараты по сборке стержней, ручек, фломастеров и тампопечать (рис. 1 а), а в дробильном цехе – роторная дробилка (рис. 1 б).

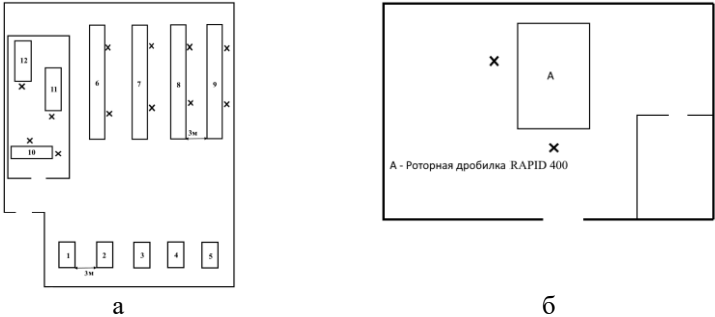


Рис. 1. Схема расположения источников шума в сборочном (а) и дробильном (б) цехах. 1-5 – аппарат по сборке стержней; 6-7 – автомат по сборке ручек; 8-9 – автомат по сборке фломастеров; 10-12 – тампопечать.

Измерения уровня шума (звуков) проводили шумомером МЕГЕОН (класс 3), позволяющем измерять уровни звука вот 30 до 130 дБ, показатель погрешности < 1,5 дБ.

Результаты измерения уровня звуков от источников представлены в табл. 2.

Табл. 2. Результаты измерения уровня шума (звуков) на производственных площадках исследуемого объекта.

Источники шума (звук)	Высота измерений, ПДУ	Уровень звука, дБ
Сборочный цех:	В положении сидя - 0,91 м;	
автомат по сборке стержней	в положении стоя - 1,5 м	83
автомат по сборке ручек	80 дБ	87
автомат по сборке фломастеров	[4, 5]	91
автомат тампопечати		78
Дробильный цех (дробилка)		100

Установлено, что лишь уровень звуков от тампопечати соответствует норме, а уровни звуков от остальных автоматов превышают допустимый.

Так, в случае автомата по сборке стержней полученный уровень звука на 4 % больше допустимого значения, по сборке ручек – на 2%, по сборке фломастеров уровень – на 14%. А уровень звука от дробильной установки в дробильном цехе превышает допустимый на 25 %. Таким образом, уже первичные экспериментальные данные свидетельствуют о вредных условиях труда, класс условий труда 3.1, 3.2, соответственно [6].

Таким образом, защита персонала (рабочих, служащих) от вредного действия шума на производстве является одной из важнейших проблем в области охраны труда. Для решения этой проблемы необходимо разрабатывать и осуществлять мероприятия по минимизации негативного воздействия шума на организм человека (технические, технологические, организационные): медосмотры при приеме на работу, периодические медосмотры с аудиометрическим исследованием работников предприятия, специальная оценка условий труда, а также уменьшение шума, как в источнике возникновения, так и на пути его распространения (применение средств коллективной защиты).

Литература

1. Васюткина Д. И. Производственный шум и его влияние на организм человека // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013, №1. С. 125-128.
2. Количественная оценка вредного воздействия производственного шума и вибрации на здоровье человека / Хрупачёв А.Г., Хадарцев А.А., Седова О. А., Кашинцева Л.В. // Угрозы и безопасность. 2013, № 28 (217). С. 44-52.
3. Ильяева Е.Н., Волгарева А.Д., Шайхлисламова Э.Р. Оценка вероятности формирования профессиональных нарушений органа слуха у работников, подвергающихся воздействию производственного шума // Медицина труда и промышленная экология. 2008, № 9. С.27-30
4. ГОСТ 12.1.003-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности (с Изменением N 1) // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/5200291> (дата обращения 11.06.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
5. ГОСТ 23337-2014 Шум. Методы измерения шума на селитебной территории и в помещениях жилых и общественных зданий (с Поправкой) // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/1200114242> (дата обращения 11.06.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
6. Федеральный закон «О специальной оценке условий труда» от 28.12.2013 № 426-ФЗ (последняя редакция) // [Электронный ресурс]: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_156555/ (дата обращения 12.06.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.

РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ СНИЖЕНИЯ ШУМА СРЕДСТВАМИ КОЛЛЕКТИВНОЙ ЗАЩИТЫ НА РАБОЧИХ МЕСТАХ ПРОИЗВОДСТВА КАНЦЕЛЯРСКИХ ТОВАРОВ

Филиппова Т.И., Угланова В.З.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: UglanovaVZ@mail.ru

Шум на производстве неблагоприятно действует на организм человека: повышает расход энергии при одинаковой физической нагрузке, ослабляет внимание работающих. Шум оказывает вредное влияние на физическое состояние человека [1]. Основная цель нормирования шума на рабочих местах – это установление предельно допустимого уровня шума (ПДУ), который при ежедневной (кроме выходных дней) работе, но не более 40 часов в неделю в течение всего рабочего стажа, не должен вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья [2, 3].

В настоящее время существуют различные варианты уменьшения уровня шума в автоматных цехах до ПДУ: уменьшение шума в источнике его возникновения; рациональное размещение оборудования; акустическая обработка помещения (звукопоглощающие материалы); звукоизоляция (установка кожухов, экранов, кабинок, перегородок между источником шума и рабочим местом); применение СИЗ.

В связи с этим целью работы является оценка эффективности снижения шума с помощью средств коллективной защиты на рабочих местах производства канцелярских товаров.

Предыдущие исследования показали, что уровень шума на исследуемых рабочих местах превышает установленные нормами. С целью понижения уровня шума предложены организационно-технические мероприятия его минимизации: применение средств коллективной защиты (звукопоглощающие акустические экраны для автомата по сборке фломастеров, звукоизолирующий бокс для дробилки) и снижение уровня шума расстоянием (для автомата по сборке стержня) На рис. 1 показано возможное расположение средств коллективной защиты:

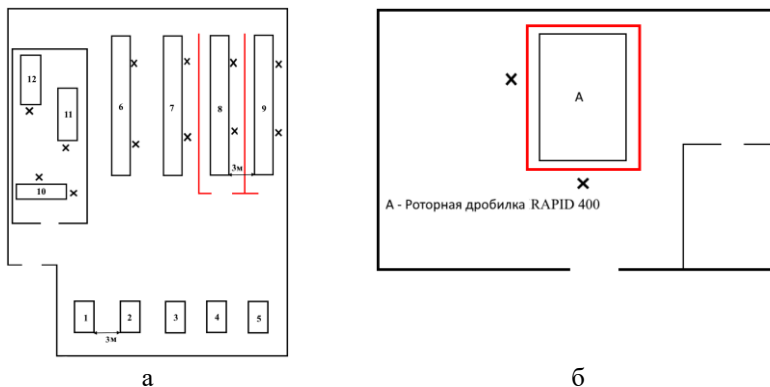


Рис. 1. Схема расположения источников шума в сборочном (а) и дробильном (б) цехах. 1-5 – аппарат по сборке стержня; 6-7 – автомат по сборке ручек; 8-9 – автомат по сборке фломастеров; 10-12 – тампопечатать.

— СКЗ (звукопоглощающий экран, звукоизолирующий бокс, X – рабочее место.

Эффективность экрана $\Delta L_{\text{э}}$ (табл. 1) можно определить по коэффициенту k , который вычисляют по формуле [4]:

$$k = 0,05 \sqrt{f}^4 \sqrt{\frac{h^2(l/b)^2}{1 + 4(a/h)^2}},$$

где: f – частота звука, Гц; h – высота экрана, м; l – длина экрана, м; b – расстояние от экрана до рабочего места, м; a – расстояние от экрана до источника шума, м.

Табл. 1. Эффективность экрана $\Delta L_{\text{э}}$ в зависимости от значения k .

k	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5	7	10
$\Delta L_{\text{э}}$	5	8	11	13,5	15	18	20	22	25	30

Установлено, что для снижения уровня шума на рабочих местах в дробильном цехе, целесообразно применять изолирующий бокс со звукопоглощающими панелями. Расчет уровня шума дробилки, расположенной в изолированном боксе, проводился по формуле:

$$L_{\text{из}} = L - 10 \lg B + 6 + 10 \lg \left(1 + \frac{B}{8r^2} \right), L_{\text{из}} = 85 \text{ дБ.}$$

Следовательно, при применении звукоизолирующего бокса со звукопоглощающими панелями, уровень шума в дробильном цехе может составить 85 дБ, т.е. снизится на 15 дБ.

Расчет эффективности снижения уровня шума увеличением расстояния (рис. 1) проводят по формуле:

$$L_{P_2} = L_{P_1} - 20 \lg \left(\frac{r_2}{r_1} \right)$$

где: L_{P1} – уровень звукового давления в точке 1, дБ (рабочее место); L_{P2} – уровень звукового давления в точке 2, дБ (рабочее место работника при большем расстоянии); r_1 – расстояние от источника шума до точки 1, м; r_2 – расстояние от источника шума до точки 2, м.

Результаты расчетов с учетом исходных данных представлены в табл. 2.

Табл. 2. Снижение уровня шума при использовании средств коллективной защиты.

Вид	Размеры	Материал	Снижение уровня шума, дБ
Шумопоглощающий мобильный экран	высота – 2,1 м; длина – 4 м; толщина – 10 см;	оцинкованная сталь 0,7 мм с полимерным покрытием, наполнитель – минеральная вата.	15-20
Шумо-изолирующий бокс	площадь – 31,5 м ²	металлокаркас	8-10
Шумопоглощающие панели для бокса	длина – 125 см; ширина – 60 см; толщина – 5 см;	стекловолокно штапельного плетения (2 слоя)	15-20

Установлено, что СКЗ позволят понизить уровень шума, воздействующего на рабочего за автоматом от 8 до 20 дБ.

СИЗ в свою очередь могут понизить уровень шума, воздействующего на рабочего за автоматом от 25 до 45 дБ [2].

Литература

1. Занько Н.Г., Ретнев В.М. Медико-биологические основы безопасности жизнедеятельности. Учебник. – 2-е изд., стер. – М.: Академия, 2004. – 288 с.
2. СП 51.13330.2011 Защита от шума. Актуализированная редакция СНиП 23-03-2003 (с Изменением N 1) // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/1200084097> (дата обращения 11.06.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
3. ГОСТ 23337-2014 Шум. Методы измерения шума на селитебной территории и в помещениях жилых и общественных зданий (с Поправкой) // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/1200114242> (дата обращения 26.06.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
4. ГОСТ 12.1.003-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности (с Изменением N 1) // [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/5200291> (дата обращения 11.06.2020) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
5. Бекасова В. Н. Безопасность жизнедеятельности в дипломных проектах: учебное пособие/ В. Н. Бекасова, С. И. Боровик, Н. В. Глотова и др.; под ред. И. С. Окраинской. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 166 с.

МОЛНИЕЗАЩИТА БЛОКА КОНДЕНСАЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО АММИАКА

Шелухина А.А., Угланова В.З.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: UglanovaVZ@mail.ru

В настоящее время с целью экономии рабочего пространства, а также с учетом особенностей технологического процесса часть оборудования объекта переносится на открытые площадки. В связи с этим возникает новая сложность, с которой сталкивается любое производство – защита оборудования от воздействия опасностей окружающей среды (техногенной, природной).

Одной из главных опасностей природы является молния и угроза ее попадания в производственный объект. В настоящее время число аварий, связанных с молниевыми разрядами, не уменьшается [1-4]. Как прямое, так и не прямое попадание молнии может привести к чрезвычайным ситуациям (ЧС): вывод из рабочего состояния оборудование, взрыв, пожар и др. Согласно статистике, около 40 % возгораний, связанных с нарушением правил устройства и эксплуатации электрооборудования, вызваны самыми мощными факторами импульсного воздействия – молниями. В связи с этим, постоянная разработка и модернизация системы молниезащиты на химически-, пожаро- и взрывоопасных объектах является важной, необходимой и актуальной.

Целью исследования является повышение уровня безопасности промышленной площадки – блока конденсации газообразного аммиака (прием и хранение аммиака), которое, чаще всего, является частью производства нитрила акриловой кислоты. Условная схема расположения основных узлов резервуарного парка представлена на рис. 1. На площадке установлено 6 линейных ресиверов объемом 5 м³. По взрывоопасности объекты относятся к классу опасности В-Іб [5]. Для данного класса выбор электрооборудования выполняется в зависимости от окружающей среды. Данный объект относится ко II категории молниезащиты [5, 6]. Наружные установки, отнесенные по устройству молниезащиты к II категории, должны быть защищены от прямых ударов молнии и вторичных

проявлений молнии [5, 6]. Расчет радиусов защиты для II категории молниезащиты проводится только для зоны Б [6, 7].

Для защиты ресиверов от попаданий молний применяют два распространенных метода молниезащиты: стержневой и тросовый. Результаты расчетов отображены в таблице 1. Для подбора оптимальной высоты использовали расчетные формулы из действующего документа [6]. Высота объекта не является большой – 1,9 метра, но радиус площадки равен 13 метрам. Для подбора высоты молниеприемника в данном случае приходится ориентироваться именно на r (радиус защиты на максимальной высоте объекта). Чаще всего при расчетах опираются на высоту защищаемого объекта.

Таблица 1 – Подбор оптимальной высоты молниеприемника

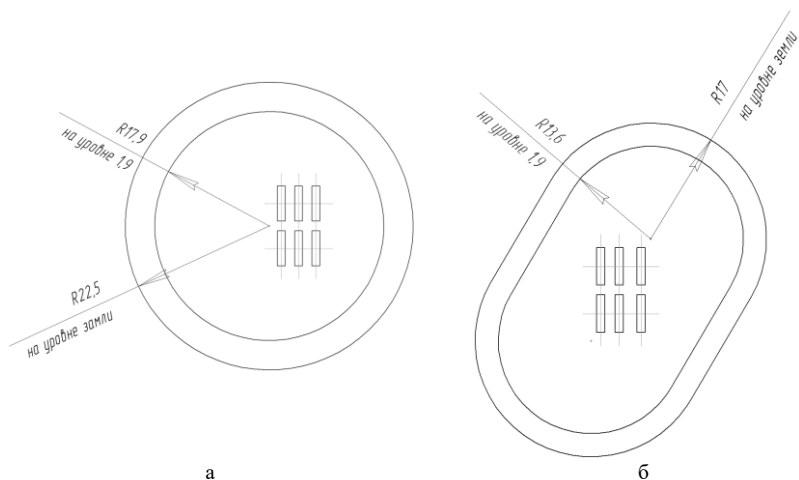
h, м	h ₀ , м	r ₀ , м	h _x , м	r _x , м
Стержневой молниествод				
10	9,2	15,0	1,9	10,4
15	13,8	22,5		17,9
20	18,4	30,0		25,4
Одиночный тросовый молниествод				
5	4,6	8,5	1,9	5,1
10	9,2	17		13,6
15	13,8	25,5		22,1

Установлено, что самый минимальный и подходящий размер стержневого молниеприемника составляет 15 метров. Так как радиус защиты от молнии значительно превышает размеры объекта, то такая система может защищать не только сами ресиверы, но и расположенные рядом опасные технологические объекты. Оптимальная длина тросового молниеприемника составляет 10 метров. Действие данной системы также распространяется на рядом находящиеся объекты, попадающие в радиус защиты.

На основании проведенных теоретических и расчетных исследований установлено, что:

- для защиты одного объекта на всем производстве достаточно эффективной системой по своим защитным свойствам является тросовая система молниезащиты, распространяющая свое действие в основном на охраняемый объект, находящиеся в центре (рис. 1);

- для защиты нескольких объектов производства наиболее эффективной является стержневая система молниезащиты, радиус защиты этой системы в 3 раза больше тросовой системы молниезащиты



а
Рис. 1. Зона защиты одиночного стрелевого (а)
и одиночного тросового молниеотвода (б).

Литература

1. Improving Lightning Safety of Petroleum Storage Tanks Joseph A. Lanzoni Lightning Eliminators & Consultants, Inc. Boulder, Colorado USA October 2009.
2. Дьяков А.Ф., Никитин О.А., Верещагин И.П. Грозоупорность линий 500-1150 кВ по опыту эксплуатации // Теория и практика электрических разрядов в энергетике [Сб.] / Под ред. чл.-корр. РАН А.Ф. Дьякова. Пенза: ЮЦПК РП, Южэнерготехнадзор, 1997.
3. Анализ аварийности линий электропередачи напряжением 10-1150 кВ / И.П. Верещагин, М.А. Кошелев, А.В. Орлов и др. // Новое в российской электроэнергетике, 2003.
4. Анализ причин технологических нарушений в работе электроустановок: Ежегодные выпуски. Служба передового опыта ОРГЭС, 1990-1998. М.: Союзтехэнерго, 1998.
5. ПУЭ 7. «Правила устройства электроустановок». – М.: Министерство энергетики Российской Федерации, 2002. – 504 с. // [Электронный ресурс]: URL: <https://docplan.ru/Index2/1/4294853/4294853905.htm> (дата обращения: 03.05.2020). – Загл. с экрана. – Яз.рус.
6. РД 34.21.122-87 «Инструкция по устройству молниезащиты зданий и сооружений». – М.: Министерство энергетики и электрофикации СССР, 1987 // [Электронный ресурс]: URL: <https://docplan.ru/Index2/1/4294853/4294853905.htm> (дата обращения: 17.07.2020). – Загл. с экрана. – Яз.рус.
7. Чернов К.П. Молниезащита / К.П. Чернов. М.: Казанский государственный энергетический университет, 2009. – 160 с.

Научное издание

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ**

Сборник научных трудов
XIV Всероссийской конференции молодых ученых
с международным участием

Ответственный за выпуск: Шиповская А.Б.

Технический редактор: Гегель Н.О.

Компьютерная верстка: Гегель Н.О.

Формат 84х60 1/16

Усл.печ.л. 17,7

Бумага офсетная

Гарнитура Times New

Заказ № 295

Тираж 60 шт.

Roman

Издательство «Саратовский источник»

г. Саратов, ул. Кутякова 138б, 3 этаж.

Тел. (8452) 52-05-93

E-mail: saristoch@bk.ru

Отпечатано в типографии «Саратовский источник»