

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2017

№ 7

Томский государственный университет
2017

Учредитель – Томский государственный университет

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа СО РАН, Новосибирск).

И.А. Курзина – председатель научной редакции (Томский государственный университет, Томск).

К.В. Алексеев – ответственный секретарь (Томский государственный университет, Томск).

E-mail: vestnik_chem@mail.ru.

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Института катализа СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **Таран О.П.** (Института катализа СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Института катализа СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Л.К. Алтунина (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курикова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Э.В. Козлов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Кольский научный центр РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **У. Барди** (Флорентийский университет, Италия); **Д.Ю. Мурзин** (Академия Або, г. Турку, Финляндия); **Ю. Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадете Сантос-Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды в Лионе, Франция); **Лотар Найнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия).

Адрес издателя и редакции: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Томский государственный университет, химический факультет. САЕ «Институт умные материалы и технологии»

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор К.В. Полькина; корректор Н.А. Афанасьева; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет К.В. Полькиной; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 03.04.2017. Формат 70х108^{1/16}. Усл. печ. л. 5,5. Тираж 250 экз. Заказ № 2468.

Цена свободная. Дата выхода в свет 05.04.2017.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-53-15-28. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Institute of catalysis of SB RAS, Novosibirsk).

I.A. Kurzina – chairman of scientific editorial board (Tomsk State University, Tomsk).

K.V. Alekseenko – responsible secretary (Tomsk State University, Tomsk).

E-mail: vestnik_chem@mail.ru

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T. A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

L.K. Altunina (Institute of petroleum chemistry, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **E.V. Kozlov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nikolayev** (Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **D.Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany)

Publisher and editorial address: 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, Tomsk State University. Institute of Smart Materials and Technology.

PUBLISHER:

Tomsk State University Publishing House (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor K.V. Polkina; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy K.V. Polkina; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 05.04.2017. Format 70x108¹/₁₆. Conventional printed sheets 5,5. Circulation – 250 copies. Order N 2468.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-53-15-28. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Ю.Г. Слизов Дорогие читатели!	6
-------------------------------------	---

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

Дмитриева Е.Д., Глебов Н.Н., Леонтьева М.М., Сюндюкова К.В. Связывающая способность гуминовых веществ торфов и гиматомелановых кислот по отношению к полиароматическим углеводородам (на примере нафталина)	8
Наумова Л.Б., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Касицкая Л.В. Электрофизические свойства композитов на основе торфа и карбамида	24
Петухова А.В., Калинина Т.В., Волкова Г.И. Влияние нефтяных смол и ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства раствора нефтяного парафина в декане	35

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Скоморошенко В.И., Пенкова О.В., Кистенев Ю.В., Борисов А.В. Выявление наиболее специфичных летучих метаболитов методом газовой хроматографии в пробах выдыхаемого воздуха больных раком легких и здоровых добровольцев	45
---	----

БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кравцова С.С., Санду М.П., Байгулова Л.А., Хасанов В.В. Определение биологически активных веществ и антиоксидантной активности надземной части аконита байкальского <i>Aconitum baicalense Turcz</i>	55
--	----

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Макарова К.Н., Малышев М.Е., Панченко В.Н., Аюпов А.Б., Тимофеева М.Н. Железосодержащие мезопористые мезофазные силикатные материалы как эффективные катализаторы синтеза 1,5-бензодиазепина из о-фенилендиаминa и ацетона	62
Поздняков М.А., Саликов А.С., Ботвин В.В., Филимошкин А.Г. Некоторые особенности выделения глиоксалевоy кислоты из продуктов окисления глиоксаля	71

ДИСКУССИЯ

Сидоренко Г.Н., Лаптев Б.И., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Оценка изменений структурно-энергетического состояния воды при охлаждении, нагревании и действии магнитного поля с использованием термометрии и электрофизических методов исследования	80
--	----

CONTENTS

Slizhov Yu.G. Dear readers!	6
-----------------------------------	---

PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF PROCESSES, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOUNDS

Dmitrieva E.D., Glebov N.N., Leontyeva M.M., Siundiukova K.V. The binding capacity of humic substances of peat and hymatomelanic acids in relation to polyaromatic hydrocarbons (as illustrated by naphthalene)	8
Naumova L.B., Gorlenko N.P., Sarkisov Y.S., Kasizkaya L.V. Electrophysical properties of composites based on peat and urea	24
Petukhova A.V., Kalinina T.V., Volkova G.I. The influence of petroleum resins and ultrasonic treatment on the structural and mechanical properties of petroleum wax solution in decane	35

THEORETICAL AND APPLIED PROBLEMS OF CHEMISTRY

Skomoroshchenko V.I., Penkova O.V., Kistenev Yu.V., Borisov A.V. Identification of the most specific volatile metabolites by gas chromatography in the exhaled breath of lung cancer patients and healthy volunteers	45
--	----

BIOCHEMICAL ASPECTS OF SOLID-PHASE COMBINATIONS

Kravtsova S.S., Sandu M.P., Baygulova L.A., Khasanov V.V. Determination of biologically active substances and antioxidant activity of the aerial parts of Baikal aconite Aconitum baicalense Turcz	55
--	----

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Makarova K.N., Malushev M.E., Panchenko V.N., Ayupov A.B., Timofeeva M.N. Fe-containing mesoporous mesophase silica materials as effective catalysts for synthesis of 1,5-benzodiazepine form o-phenylenediamine and acetone	62
Pozdniakov M.A., Salikov A.S., Botvin V.V., Filimoshkin A.G. Some features of the isolation of glyoxalic acid from glyoxal oxidation products	71

DISCUSSION

Sidorenko G.N., Laptev B.I., Gorlenko N.P., Sarkisov Y.S., Antoshkin L.V. Evaluation of changes in the structural-energy state of water at cooling and heating and the influence of a magnetic field, using a thermometer and electrophysical methods	80
---	----

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Данный номер журнала посвящен 85-летию юбилею химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета.

История зарождения химического образования в первом сибирском университете связана с именами многих выдающихся ученых и среди них, безусловно, особое место занимает Д.И. Менделеев, благодаря деяниям которого в Томском Императорском университете в конце XIX – начале XX в. появились первые химические кафедры и лаборатории. Значительную роль в становлении и формировании научно-образовательных школ и направлений исследований химического факультета, организованного в 1932 г., в те годы сыграли выпускники Московского, Санкт-Петербургского, Казанского и других университетов России (П.П. Орлов, Е.В. Вернер, Я.И. Михайленко, Б.В. Тронов, И.И. Котюков, В.И. Петрашень, М.И. Усанович и др.), представляя ведущие, передовые по тем временам научные направления.

Дальнейшее развитие химического факультета, его научные достижения и традиционно высокий статус в рейтинге отечественных химических научно-образовательных центров во многом определились плодотворной деятельностью целого ряда таких известных ученых, трудившихся на факультете, как А.П. Бунтин, Л.П. Кулев, Л.Г. Майдановская, В.В. Серебrenников, Г.А. Катаев, Б.М. Марьянов, Л.Н. Курина, многих других сотрудников, беззаветно служивших родному факультету, а также нескольких поколений их достойных учеников и последователей, работающих в различных регионах нашей страны в настоящее время.

За прошедшие годы на факультете подготовлено свыше 5 тысяч специалистов, которые внесли существенный вклад в развитие отечественной химической науки и промышленности, среди них академики и члены-корреспонденты РАН, ректоры университетов, руководители академических институтов, химических факультетов, кафедр и лабораторий, директора химических предприятий и компаний, профессора и ведущие научные сотрудники, основоположники целого ряда научных школ.

Современная многообразная фундаментальная и прикладная научная тематика преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов химического факультета включает научные исследования в области химического материаловедения, основного и тонкого органического синтеза, катализа, развития химико-аналитических методов, получения и исследования лекарственных, биологически активных препаратов, полимерных материалов, в том числе биомедицинского назначения, фотохимии, нефтехимии и других химических и смежных с химией научных направлений. Сегодня химический факультет активно сотрудничает со многими ведущими отечественными и зарубежными академическими институтами и университетами, промышленными партнерами, способствуя успешному выполнению Программы развития Национального исследовательского Томского государственного университета и повышению его международной конкурентоспособности.

*Ю.Г. Слизов,
декан химического факультета Томского государственного университета*

DEAR RIEDERS!

This issue is devoted to the 85th anniversary of the Chemistry Faculty of Tomsk State University. The development of chemistry education in the first university in Siberia is inevitably connected to many prominent scientists. Dmitry Mendeleev holds a special place among them, because thanks to his active participation, the first chemistry laboratories and departments were opened at TSU at the end of the 19th century.

The Chemistry Faculty as we know it today was founded in 1932. Graduates of Moscow State University, Saint-Petersburg University, and Kazan University, and at the same time representatives of breakthrough science, played a large role in the formation and development of the scientific school of the Chemistry Faculty and its research areas (P. Orlov, E. Verner, Ya. Mikhailenko, B. Tronov, I. Kotyukov, V. Petrashen, M. Usanovich, and others).

Further development of the Chemistry Faculty, its scientific achievements, and its prominent position in the national ranking of chemistry research centers were ensured by the pleiad of eminent scientists who worked at the Faculty at different points in time and their students who now work all over Russia: A. Buntin, L. Kulyov, L. Maidanovskaya, V. Serebrennikov, G. Kataev, B. Marianov, L. Kurina, and others. Over the last years, the Faculty prepared more than five thousand professionals. Among them there are RAS Academicians and corresponding members, rectors of universities, heads of academic institutes, heads of chemistry faculties, chemistry departments, and laboratories, professors, heads of chemical companies, and founders of a number of scientific schools.

The modern fundamental and applied research areas of our professors and post-graduate and under-graduate students include chemical material science, basic and fine organic synthesis, catalysis, development of chemical analysis, and development and research in biologically active pharmaceuticals and in polymer materials, including biomedical, photochemical, and petrochemical. Today the Chemistry Faculty collaborates with many leading international academic institutes, universities, and industrial partners, which significantly enhances TSU's international competitiveness. Yuriy Slizhov, Dean, Chemistry Faculty.

Yu.G. Slizhov

*PhD in Chemistry, Dean of the Faculty of Chemistry
National Research Tomsk State University*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 631.417:547.652
DOI 10.17223/24135542/7/1

Е.Д. Дмитриева, Н.Н. Глебов, М.М. Леонтьева, К.В. Сjunдюкова

Тульский государственный университет (г. Тула, Россия)

Связывающая способность гуминовых веществ торфов и гиматомелановых кислот по отношению к полиароматическим углеводородам (на примере нафталина)

Методом тушения флуоресценции определены количественные характеристики связывающей способности гуминовых веществ торфов различного происхождения и гиматомелановых кислот с нафталином: константы связывания и константы скорости тушения флуоресценции, доказывающие статическую природу взаимодействия нафталина с гуминовыми веществами. Изучено влияние концентрации гуминовых веществ на связывание с модельными полиароматическими углеводородами. Получен ряд по силе ассоциации ГВ с нафталином в зависимости от происхождения и дисперсности. На основании полученных результатов высказано предложение о характере взаимодействия гуминовых веществ с ПАУ.

Ключевые слова: тушение флуоресценции; константа Штерна – Фольмера; константа связывания; константа скорости тушения; ПАУ; гуминовые вещества.

Введение

Гуминовые вещества (ГВ) – полидисперсные соединения нестехиометрического состава. Они содержатся в почве, воде (в растворенном виде) и воздухе (в составе аэрозолей) и являются биополимерами сложного строения с высокой молекулярной массой. Особенностью структуры гуминовых веществ является наличие ядра (ароматический углеродный скелет) и периферической части (полисахаридно-полипептидные цепи), которые соединены химическими связями [1].

Носителями специфических свойств гуминовых веществ являются конденсированные ароматические ядра, соединенные между собой через цепи, имеющие достаточное сопряжение углерод-углеродных и других связей.

Периферические нерегулярные структуры являются переменными компонентами, в связи с этим характерной особенностью гуминовых макромолекул является их полидисперсность [2]. Фракции различаются по элементному составу, содержанию функциональных групп, молекулярным массам и, как следствие, вносят разный вклад в связывающую способность нефракционированного препарата. Обработка исходных гуминовых веществ торфов этанолом позволит выделить одну из важнейших фракций – гиматомелановые кислоты (ГМК), – отличающуюся высокими значениями атомного отношения водорода к углероду (H/C) – более единицы, высокой отрицательной степенью окисленности, низкими коэффициентами экстинкции, высокой интенсивности поглощения в интервале $1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ и преобладанием алифатических фрагментов над ароматическими [1].

Гуминовые вещества способны вступать в различные донорно-акцепторные взаимодействия, что связано с наличием карбоксильных и гидроксильных групп в качестве преобладающих заместителей в ароматической структуре ГВ. Наличие гидрофобных участков в структуре ГВ обеспечивает их высокое сродство по отношению к полиароматическим углеводородам (ПАУ), являющимся наиболее опасным классом загрязняющих веществ [2, 3]. Однако в настоящее время окончательно не решен вопрос о природе взаимодействия ПАУ с отдельными фракциями ГВ.

Взаимодействие гуминовых веществ с ПАУ значительно влияет на биоаккумуляцию этих токсикантов. Причиной наблюдаемого снижения действия ПАУ на живые организмы является комплексообразование токсикантов с ГВ, приводящее к образованию комплекса ГВ – ПАУ. Сродство ПАУ к ГВ зависит от источника происхождения и степени его ароматичности. Согласно современным представлениям, гуминовые вещества связывают ПАУ посредством $\pi - \pi$ сопряжения электронов ароматических колец [4].

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации гуминовых веществ и гиматомелановых кислот торфов различного происхождения на константы связывания с модельным полиароматическим углеводородом – нафталином.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны четыре различных по генезису торфа: черноольховый низинный (ЧНТ), сфагновый переходный (СПТ), сфагновый верховой (СВТ) и тростниковый (ТТ) [5], из которых были получены гуминовые вещества. Выбор модельного ПАУ – нафталина, объясняется следующим: входит в список 187 самых опасных загрязнителей атмосферы (по данным ЕРА); по теории образования комплексов с переносом заряда нафталин, обладая более высоким потенциалом ионизации (8,12 эВ) по сравнению с другими ПАУ (антрацен – 7,38 эВ; фенантрен – 7,75 эВ), будет образовывать комплексы с гуминовыми веществами, в которых вклад донорно-акцепторного взаимодействия минимален по сравнению с другими ПАУ. В связи с этим нафталин является оптимальным модельным

объектом для выявления альтернативных механизмов взаимодействия гуминовых веществ с ПАУ.

Гуминовые вещества выделяли щелочной экстракцией 0,1 М NaOH, смесь кипятили в течение 2 ч при постоянном перемешивании и оставляли на 24 ч. Отстоявшуюся смесь фильтровали на складчатом фильтре. К фильтрату добавляли 10%-ный раствор HCl до $\text{pH} = 2$. Полученный раствор фильтровали. Осадок ГВ сушили на воздухе и очищали с помощью диализа. Диализ проводили в мембранных мешках с размером пор 12–14 кДа [6].

Гиматомелановые кислоты (ГМК) извлекали горячей этанольной экстракцией из исходных гуминовых веществ в соотношении 1 г навески на 200 см³ спирта. Раствор кипятили в течение 3–4 ч. Полученный экстракт фильтровали, фильтрат подвергали перегонке. Остаток фильтрата сушили 24 ч при комнатной температуре для получения твёрдых ГМК.

Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра исследовали на спектрофотометре СФ-104 в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 мм. Препараты ГВ и ГМК растворяли в 0,1 М NaOH до концентрации сухого вещества 0,001%.

Константы связывания (K_b) ГВ с ПАУ определяли с помощью метода тушения флуоресценции [7]. Для этой цели измеряли интенсивность флуоресценции (F) раствора нафталина в отсутствие (F_0) и в присутствии (F) различных концентраций ГВ и ГМК, выступающих в качестве тушителей по отношению к нафталину. Полученные данные представляли в виде зависимости F_0/F от концентрации ГВ. По тангенсу угла наклона линейной зависимости F_0/F от концентрации ГВ определяли K_b . Спектры флуоресценции регистрировали на флуориметре «Флюорат 02–3М» фирмы «Люмекс» (Россия).

Водный раствор нафталина, выбранного в качестве модельного ПАУ, готовили методом солюбилизации: навеску ПАУ растворяли в ацетонитриле и отбирали аликвотную часть таким образом, чтобы концентрация полученного водного раствора не превышала уровня водной растворимости нафталина. Концентрация приготовленного раствора нафталина в рабочем растворе была постоянной: $1 \cdot 10^{-4}$ М.

Растворы ГВ и ГМК готовили растворением точных навесок препаратов в 0,1 М NaOH с последующим разбавлением дистиллированной водой. Концентрация соответствующих гуминовых веществ изменялась от $4 \cdot 10^{-2}$ до $3,2 \cdot 10^{-5}$ г/л. Количество добавленного раствора ГВ не превышало 0,4 мл на 25 мл раствора ПАУ. Так как равновесие между ПАУ и ГВ устанавливается за 1–5 мин, первое измерение проводили через 5 мин после добавления ГВ.

Результаты и их обсуждение

Выделенные гуминовые вещества характеризовали с помощью электронной спектроскопии. *Электронные спектры* гуминовых веществ и гиматомелановых кислот были получены в ультрафиолетовой области (220–400 нм) и видимой области (400–750 нм) (рис. 1) и имеют характерный для

гуминовых веществ вид с монотонным убыванием интенсивности поглощения по мере увеличения длины волны [8].

Полученные электронные спектры исследуемых соединений характеризуются сильным поглощением в области от 220 до 300 нм, что свидетельствует о преобладании ароматических фрагментов в их структуре. Полосы поглощения в данном диапазоне, вероятнее всего, соответствуют $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам полиенов, полиароматических фрагментов, их кислородсодержащих производных и, вследствие ионизации, фенольных гидроксидов [9].

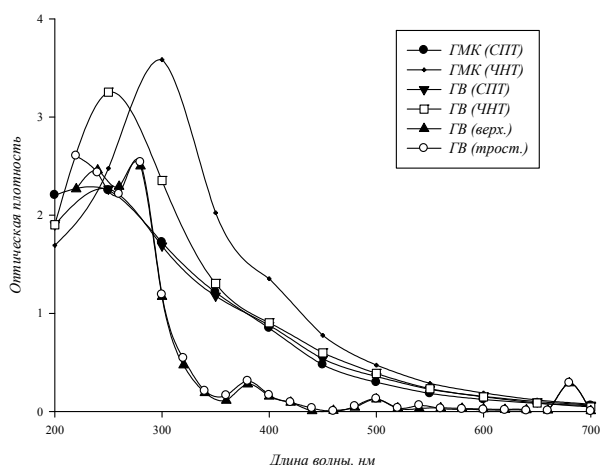


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в УФ и видимой области спектра

Важной спектроскопической характеристикой ГВ, характеризующей крутизну падения спектра и характер окраски гуминовых веществ, является коэффициент цветности (E_{450}/E_{650}). Это соотношение не зависит от концентрации ГВ, но имеет зависимость от размера частиц и молекулярной массы ГВ. Коэффициент цветности характеризует отношение алифатических фрагментов к ароматическим. Чем меньше соотношение E_{450}/E_{650} , тем выше степень ароматичности. Значения коэффициентов цветности исследуемых препаратов ГВ и ГМК представлены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты цветности гуминовых веществ и гиматомелановых кислот

Образец	ГВ (ЧНТ)	ГВ (СПТ)	ГВ (СВТ)	ГВ (ТТ)	ГМК (ЧНТ)	ГМК (СПТ)
E_{450}/E_{650}	6,874	5,307	0,846	2,357	6,663	5,735

Низкие значения E_{450}/E_{650} имеют гуминовые вещества верхового и тростникового торфов с высокой степенью ароматичности. Для ГВ (СПТ) наблюдается повышенное значение E_{450}/E_{650} , свидетельствующее о низкой транс-

формации исходного биоматериала, наличии в составе ГВ (СПТ) низкомолекулярных фракций и алифатических фрагментов. Кроме того, вид электронных спектров и коэффициенты цветности позволяют провести сравнительное исследование образцов ГВ и ГМК. Увеличение коэффициентов цветности для ГМК указывает на снижение содержания полисопряженных фрагментов и уменьшение доли периферической части.

Количественные характеристики связывающей способности ГВ и ПАУ определяли методом тушения флуоресценции. Данный метод позволяет определять степень связывания нафталина ГВ путем измерения концентрации свободного и связанного ПАУ без их предварительного разделения. В связи с этим метод тушения флуоресценции широко применяется для исследования взаимодействия ГВ с ПАУ, однако нет четкого представления о природе и механизме тушения. В литературе преобладает представление о статическом механизме тушения флуоресценции ПАУ [10], которая предполагает образование устойчивых нефлуоресцирующих комплексов между флуорофором – ПАУ и молекулой ГВ – тушителем в основном состоянии. Комплекс немедленно возвращается в основное состояние без испускания фотона, как только произошло поглощение света. Вклад динамического тушения в общее падение интенсивности флуоресценции ПАУ при добавлении ГВ незначителен [11].

Количественной характеристикой, позволяющей оценить степень взаимодействия ГВ с нафталином в зависимости от источника происхождения ГВ, является равновесная константа связывания (K_b):

$$\text{ПАУ} + \text{ГВ} \leftrightarrow [\text{ПАУ} - \text{ГВ}], \quad (1)$$

$$K_b = \frac{[\text{ПАУ} - \text{ГВ}]}{[\text{ПАУ}] \times [\text{ГВ}]}, \quad (2)$$

где $[\text{ПАУ} - \text{ГВ}]$ – равновесная концентрация комплекса ПАУ – ГВ; $[\text{ГВ}]$ и $[\text{ПАУ}]$ – равновесные концентрации свободно растворенных ГВ и ПАУ соответственно.

Расчет констант связывания нафталина проводили с помощью уравнения Штерна – Фольмера:

$$\frac{F_0}{F} = 1 - K_b \times [\text{ГВ}], \quad (3)$$

где F_0 и F – интенсивность флуоресценции нафталина в отсутствие и присутствии различных концентраций ГВ соответственно; $[\text{ГВ}]$ – концентрация ГВ.

Для определения K_b измеряли интенсивности флуоресценции раствора нафталина в отсутствие (F_0) и в присутствии (F) различных концентраций ГВ при постоянной концентрации нафталина [12].

Интенсивность флуоресценции растворов нафталина в отсутствие и присутствии гуминовых веществ регистрировали при возбуждении при длине волны 270 нм.

Регистрируемые спектры флуоресценции нафталина в присутствии различных концентраций гуминовых веществ, характеризующие сложную природу взаимодействия, представлены на рис. 3. Интенсивность флуоресценции при добавлении ГВ закономерно снижается при увеличении концентрации тушителя (молекула ГВ) в растворе. Добавление раствора ГВ с концентрацией $4 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-3}$ г/л, независимо от их происхождения, приводит к закономерному снижению интенсивности флуоресценции, а при концентрации $4 \cdot 10^{-2}$ г/л интенсивность флуоресценции снижается до своего минимального значения. Таким образом, максимальным тушащим действием обладают растворы ГВ и ГМК с концентрацией 10^{-2} г/л.

На рис. 4, б представлены спектры флуоресценции нафталина в присутствии ГВ данной концентрации. Видно, что интенсивность флуоресценции нафталина при добавлении раствора ГМК выше, чем в присутствии нативных ГВ в той же концентрации. Препараты ГВ тушат флуоресценцию нафталина, снижая ее интенсивность в последовательности ГМК (ЧНТ) > ГМК (СПТ) > ГВ (ЧНТ) $\approx$ ГВ(СПТ) > ГВ (ТТ) > ГВ (СВТ).

Следует отметить, что ГВ (СВТ) и ГВ (ТТ) при концентрации 10^{-2} г/л практически полностью тушат флуоресценцию нафталина: спектры флуоресценции ГВ в присутствии флуорофора и в его отсутствии имеют соизмеримые значения интенсивности (рис. 4, а, б). Для ГМК в спектрах флуоресценции наблюдается примерно двукратное увеличение интенсивности в присутствии модельного ПАУ (рис. 4, а, б), чем в его отсутствие, что свидетельствует о минимальном тушении нафталина. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о более эффективном тушении флуоресценции нафталина нефракционированными препаратами ГВ по сравнению с их фракциями, а также предположить, что гиматомелановые кислоты будут обладать меньшей связывающей способностью по отношению к нафталину.

Типичные концентрационные зависимости тушения флуоресценции ПАУ гуминовыми веществами различного происхождения приведены на рис. 5. Как видно из рис. 5, в исследуемом диапазоне концентраций ГВ зависимости F_0/F линейны и отличаются высокими коэффициентами корреляции ($R = 0,94-0,99$).

Рассчитанные по уравнению Штерна – Фольмера значения констант взаимодействия и их доверительные интервалы приведены на рис. 6. Константы взаимодействия ГВ с ПАУ, определяемые методом тушения флуоресценции, предполагают взаимодействие одной молекулы нафталина с одним реакционным центром ГВ [13], однако описать процесс взаимодействия на молекулярном уровне не представляется возможным ввиду отсутствия данных о количестве реакционных центров в молекулах анализируемых ГВ.

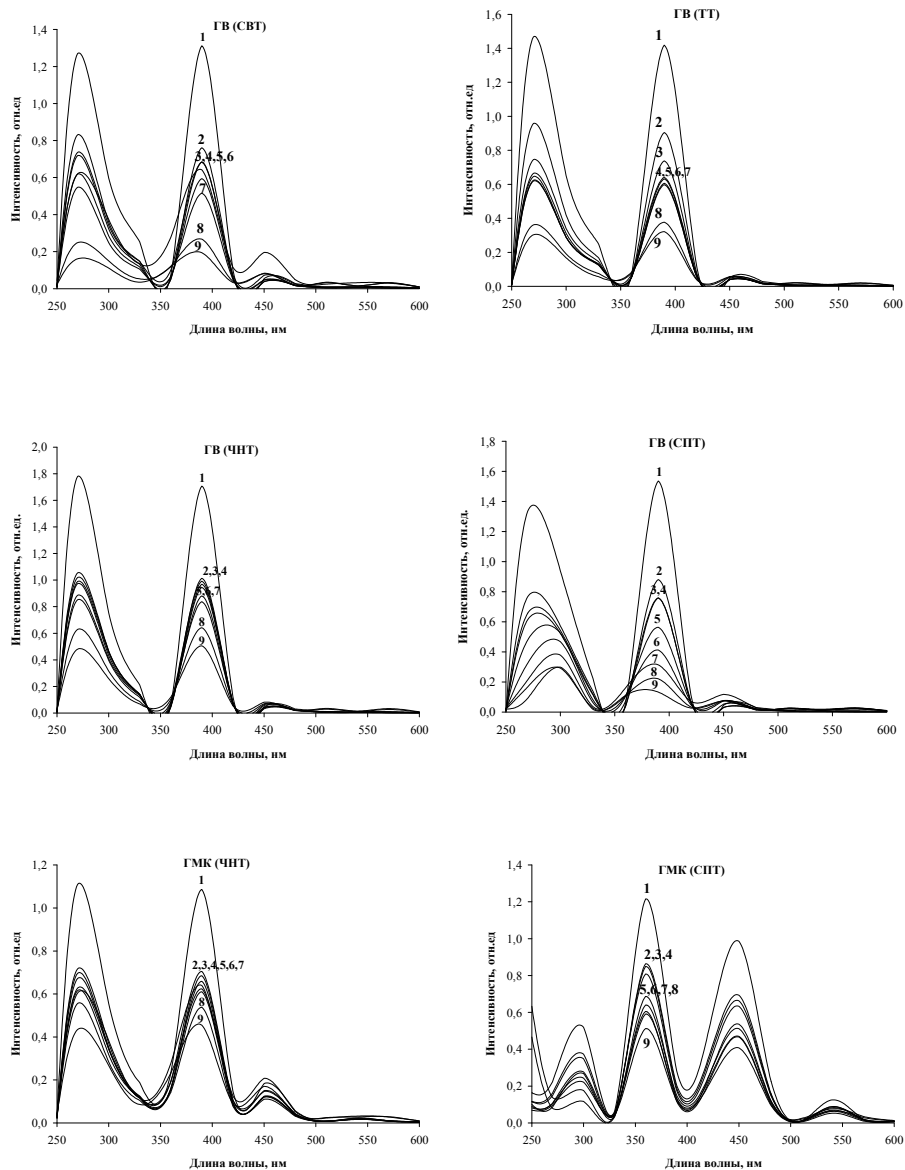


Рис. 2. Спектры флуоресценции нафталина в присутствии ГВ и ГМК (г/л):
 1 – чистый нафталин; 2 – 4×10^{-2} ; 3 – $3,2 \times 10^{-2}$; 4 – 4×10^{-3} ; 5 – $3,2 \times 10^{-3}$; 6 – 4×10^{-4} ;
 7 – $3,2 \times 10^{-4}$; 8 – 4×10^{-5} ; 9 – $3,2 \times 10^{-5}$

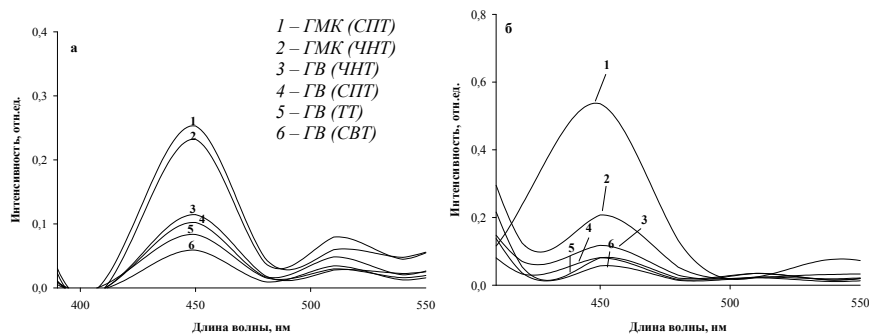


Рис. 3. Спектры флуоресценции ГВ и ГМК ($C = 10^{-2}$ г/л): а – в отсутствие нафталина; б – в присутствии нафталина

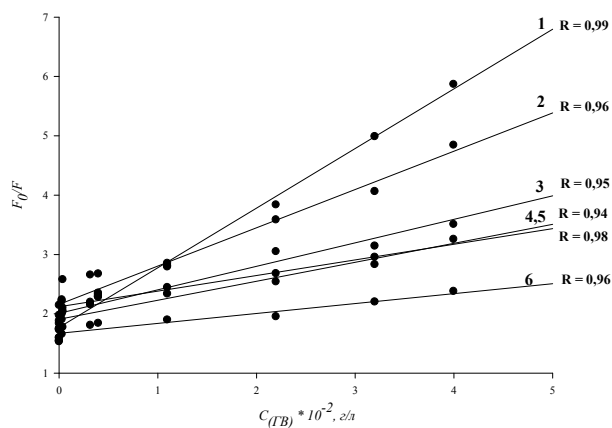


Рис. 4. Зависимость в координатах Штерна – Фольмера для: 1 – ГВ (СВТ); 2 – ГВ (ТТ); 3 – ГВ (ЧНТ); 4, 5 – ГВ (СПТ), ГМК (СПТ); 6 – ГМК (ЧНТ)

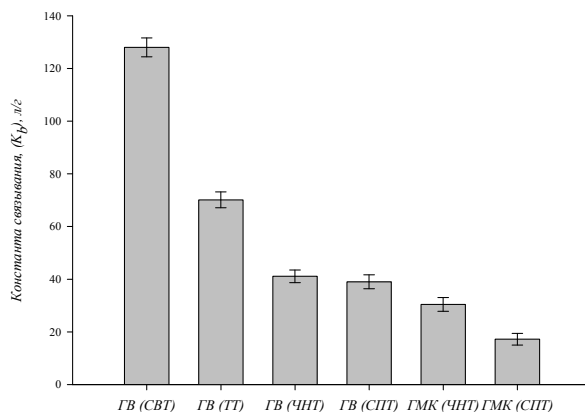


Рис. 5. Константа связывания ГВ различного происхождения с нафталином

Как видно из данных, представленных на рис. 6, высокие значения K_b наблюдаются для ГВ верхового и тростникового торфа, имеющего более высокую степень ароматичности (E_{450}/E_{650} 0,846 и 2,357 соответственно). Существенно ниже K_b в случае взаимодействия нафталина с ГМК (ЧНТ), с меньшей степенью ароматичности ($E_{450}/E_{650} = 6,633$). Соизмеримые значения K_b имеют ГВ (ЧНТ) и ГВ (СПТ) при разной степени ароматичности.

Таким образом, как видно из представленных данных, сродство ГВ к нафталину определяется источником происхождения ГВ и степенью ароматичности. Наблюдаемые различия в величине K_b в зависимости от источника происхождения ГВ, очевидно, связаны с особенностями строения анализируемых ГВ.

Изменение значений K_b ГВ-ПАУ в зависимости от происхождения ГВ и дисперсности позволяет расположить препараты анализируемых ГВ по силе их ассоциации с нафталином в следующем порядке:

$$\text{ГВ (СВТ)} > \text{ГВ (ТТ)} > \text{ГВ (ЧНТ)} > \text{ГМК (СПТ)} > \text{ГМК (ЧНТ)}.$$

Наибольшее связывание было зафиксировано для ГВ верхового торфа. ГВ тростникового торфа также характеризуются высокими значениями K_b , но в среднем они были на 83% ниже по сравнению с ГВ верхового торфа.

Значения констант взаимодействия ПАУ с ГВ черноольхового низинного и сфагнового переходного торфа были примерно в 3 раза ниже, чем для ГВ верхового торфа, и на 71–80% – по сравнению с ГВ тростникового торфа.

Относительно низкими константами связывания характеризовалось взаимодействие ГМК (СПТ) и ГМК (ЧНТ) с нафталином. Так, в случае ГМК (СПТ) константа ассоциации (K_b) на 13% ниже, чем для исходных ГВ, выделенных из того же торфа, а для ГМК (ЧНТ), на 24%, по сравнению с нефракционированными ГВ, и отличаются минимальными показателями K_b в ряду анализируемых гуминовых препаратов.

Процент сорбции нафталина на гуминовых препаратах рассчитывали по формуле

$$S = 100 - \frac{F}{F_0} \times 100\% . \quad (4)$$

Зависимости процента сорбции нафталина на гуминовых веществах различных концентраций приведены на рис. 7.

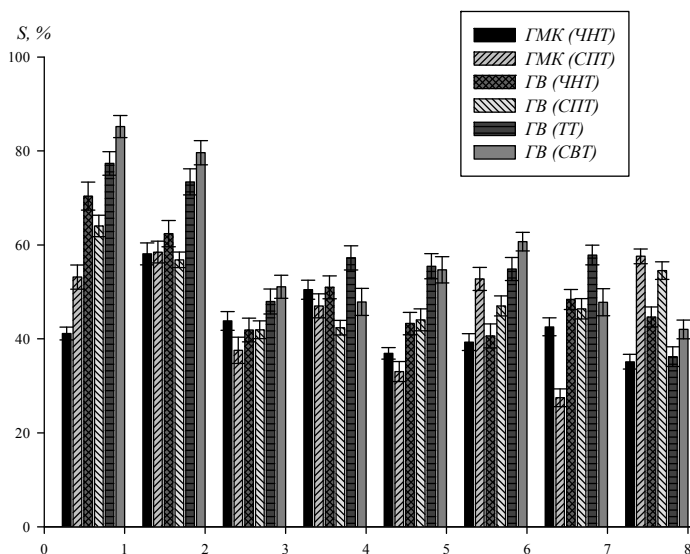


Рис. 6. Процент сорбции нафталина в присутствии различных концентраций ГВ (г/л):
 1 – $4 \cdot 10^{-2}$; 2 – $3,2 \cdot 10^{-2}$; 3 – $4 \cdot 10^{-3}$; 4 – $3,2 \cdot 10^{-3}$; 5 – $4 \cdot 10^{-4}$;
 6 – $3,2 \cdot 10^{-4}$; 7 – $4 \cdot 10^{-5}$; 8 – $3,2 \cdot 10^{-5}$

Как видно из полученных данных, происходит закономерное увеличение сорбции модельного ПАУ при увеличении концентрации ГВ в растворе. Наибольшая степень сорбции наблюдается при добавлении гуминовых препаратов с концентрацией $4 \cdot 10^{-2}$ г/л, что особенно заметно для ГВ (СВТ) и ГВ (ТТ). Для них процент сорбции нафталина при концентрации $4 \cdot 10^{-2}$ увеличивается примерно на 40% по сравнению с их минимальной концентрацией в растворе. Для ГМК артефактом является соизмеримый процент сорбции нафталина как при максимальной, так и при минимальной концентрациях тушителя в растворе.

Таким образом, сродство гуминовых веществ к ПАУ во многом определяется источником их происхождения и общим содержанием гидрофобной части в молекуле нефракционированного препарата гуминовых веществ. Фракция гуминовых веществ – гиматомелановые кислоты, имеет наименьшую сорбционную способность по отношению к модельному ПАУ, что связано с преобладанием в их структуре гидрофильных фрагментов (карбоксильные и гидроксильные группы). Наличие полярных структур, находящихся на поверхности «вытянутых» молекул ГМК [14], ослабляют связи нафталина с конденсированными бензольными кольцами фракции. Нативные ГВ, из-за своих конформационных особенностей, в растворе в анализируемой области концентраций находятся в виде плоских структур [15], с блокированием части полярных групп за счет водородных связей во внутреннем объеме молекулы, и, как следствие, доступ молекул нафталина к конденсированным гидрофобным бензольным кольцам «ядра» ГВ облегчен.

Для доказательства статической природы тушения и более полного понимания процесса связывания ГВ с нафталином необходимо оценить константу скорости тушения флуоресценции. Как известно, превышение константы скорости K_q , равной 10^{10} (л/мольс), свидетельствует о статической (концентрационной) природе тушения [16]. Оно предполагает образование комплексов в отсутствие света при тушении флуоресцирующих молекул посторонним тушителем. Константу скорости тушения рассчитывали по формуле

$$K_q = \frac{K_b}{\tau}, \quad (5)$$

где K_q – константа скорости тушения (л/мольс); K_b – константа Штерна – Фольмера; τ – время жизни флуоресценции нафталина в отсутствие тушителя (молекул ГВ) (с).

Время жизни флуоресценции нафталина составляет $3 \cdot 10^{-9}$ с [20]. Значения полученных K_q для исследуемых препаратов гуминовых веществ приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Константы скорости тушения флуоресценции нафталина
гуминовыми веществами различного происхождения**

Препарат	ГВ (СВТ)	ГВ (ТТ)	ГВ (ЧНТ)	ГВ (СПТ)	ГМК (СПТ)	ГМК (ЧНТ)
$K_q \cdot 10^{10}$ (л/гс)	4,27	2,34	1,37	1,30	1,10	1,01

Данные табл. 2 еще раз доказывают, что основным фактором, определяющим связывающую способность ГВ по отношению к ПАУ, является вклад ароматического «ядра» в структуры ГВ. Кроме того, от степени ароматичности ГВ зависит и скорость их связывания с нафталином. Так, обогащенные ароматическими фрагментами ГВ (СВТ) отличаются максимальной константой скорости тушения флуоресценции нафталина. Значение K_q ГВ (СВТ) в 2 раза выше, чем у менее ароматичных ГВ (ТТ) и почти в 4 раза превышает тот же показатель гуминовых препаратов с минимальной ароматичностью (ГВ (СПТ), ГМК(СПТ), ГМК (ЧНТ)).

Таким образом, можно утверждать, что горячей этанольной экстракцией выделяются фракции (гиматомелановые кислоты), обедненные ароматическими фрагментами и как следствие имеющие меньшее сродство к модельному ПАУ-нафталину: низкий процент сорбции, низкие значения констант связывания и скорости тушения флуоресценции. Нефракционированные препараты ГВ отличаются высокими значениями констант связывания и скорости тушения, кроме того, величины K_b и K_q напрямую зависят от происхождения ГВ.

Из-за сложной структуры и состава ГВ торфов различного генезиса полученные данные позволяют предположить комплексный характер взаимодействия разных структурных фрагментов ГВ с ПАУ. Наиболее прочные связи нафталин образует с ГВ (СВТ), имеющими наиболее высокую степень ароматичности. Ароматические структуры, входящие в состав ГВ (СВТ) и ГВ (ТТ), могут выступать в качестве акцепторов электронной плотности π

сопряженной системы нафталина. В этом случае связывание происходит по механизму π - π сопряжения и образуются комплексы с переносом заряда. Однако ведущая роль при взаимодействии ГВ с ПАУ принадлежит межмолекулярным гидрофобным взаимодействиям между ароматическим «ядром» ГВ и ПАУ [17] по типу стэкинг-взаимодействия (рис. 8). Взаимодействие низкоароматичных ГМК с нафталином осуществляется между параллельно расположенными ароматическими структурами и конденсированными кольцами нафталина за счет ван-дер-ваальсовых сил, объединяющих в себе несколько типов межмолекулярных взаимодействий.

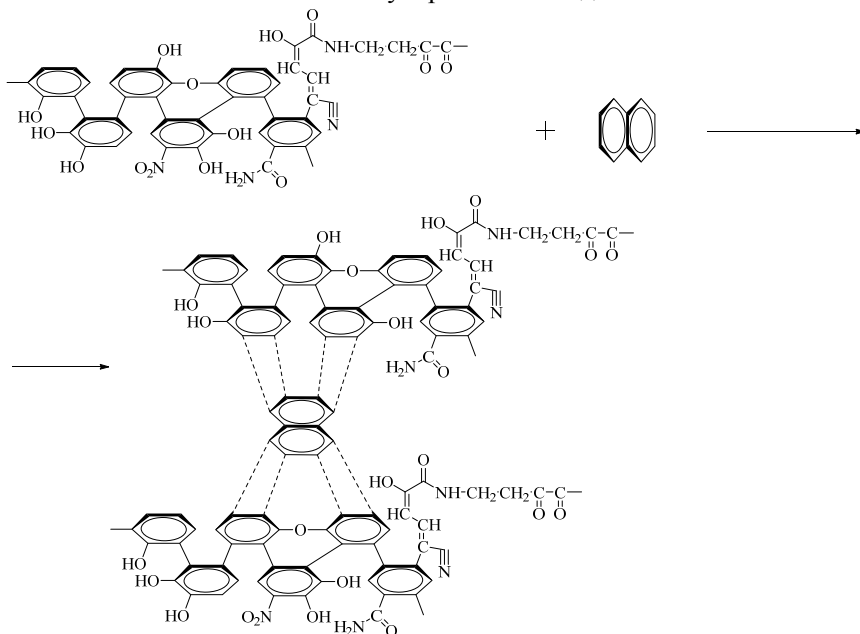


Рис. 7. Взаимодействие фрагмента ГВ с нафталином (стэкинг-взаимодействие)

В меньшей степени нафталин взаимодействует с алифатическими фрагментами – молекулярной периферией ГВ. Увеличение доли таких компонентов в составе ГВ и ГМК приводит к существенному снижению константы связывания этой фракции с нафталином. Связывание нафталина с алифатическими фрагментами ГК происходит, вероятнее всего, за счёт сил Ван-дер-Ваальса.

Заключение

На основании полученных результатов можно говорить о комплексном механизме взаимодействия гуминовых веществ с нафталином, включающем в себя как гидрофобное связывание, так и образование донорно-акцепторных связей и комплексов с переносом заряда, что связано со статической

природой тушения флуоресценции. Полученные данные позволяют рассматривать гуминовые вещества, выделенные из торфов: черноольховый низинный, сфагновый переходный, сфагновый верховой и тростниковый как потенциальные природные сорбенты для очистки природных вод от гидрофобных токсикантов.

Литература

1. Попов А.И. Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование. СПб. : Изд-во СПб. гос. ун-та. 2004. 248 с.
2. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 259 с.
3. Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У. Концентрационная зависимость интенсивности флуоресценции гуминовых кислот // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25, № 9. С. 833–839.
4. He Y., Wang X. Adsorption of a typical polycyclic aromatic hydrocarbon by humic substances in water and the effect of coexisting metal ions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011. Vol. 379. P. 93–101.
5. Бойкова О.И., Волкова Е.М. Химические и биологические свойства торфов Тульской области // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2013. № 3. С. 253–254.
6. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Переломов Л.В., Сюндюкова К.В., Леонтьева М.М. Сорбционная способность гуминовых веществ торфов различного происхождения Тульской области по отношению к ионам Pb (II) // Известия Тульского государственного университета. 2015. № 4. С. 205–219.
7. Gauthier T.D., Shane E.C., Guerln W.F., Seltz W.R., Grant C.L. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials // Environ. Sci. Technol. 1986. Vol. 20. P. 1162–1166.
8. Гречищева Н.Ю. Взаимодействие гумусовых кислот с полиядерными ароматическими углеводородами: химические и токсикологические аспекты : дис. ... канд. хим. наук. М., 2000.
9. Заварзина А.Г. Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с ионами металлов и минеральными компонентами почв : дис. ... канд. биол. наук. М., 2000.
10. Chen S., Williams S.A., Callis P.R. Fluorescence lifetime measurements of fluoranthene, 1-naphthol and napropamide in the presence of dissolved humic acids // Environ. Sci. Technol. 1994. Vol. 28. P. 1582–1588.
11. Ященко Н.Ю., Перминова И.В., Петросян В.С., Филиппова Е.М., Фадеев В.В. Взаимодействие гумусовых кислот различного происхождения с полиароматическими углеводородами: влияние pH и ионной силы среды // Вестник Московского университета. 1999. Т. 40, № 3. С. 188–193.
12. Гречищева Н.Ю., Хань Пань., Будылин Г.С., Перминова И.В., Мещеряков С.В. Исследование связывающей способности модифицированных гуминовых препаратов по отношению к пирену в гомогенной и гетерогенной фазах // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2011. № 6. С. 24–29.
13. Чайковская О.Н., Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Нечаев Л.В., Светличный В.А. Взаимодействие гуминовых кислот с органическими экотоксикантами // Известия высших учебных заведений. Физика. 2016. Т. 59, № 4. С. 121–127.
14. Нечаев Л.В. Взаимодействие гуминовых кислот верхового торфа и их фракций с нафталином в водных средах : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2014.

15. Dmitrieva E., Efimova E., Siundiukova K., Perelomov L. Surface properties of humic acids from peat and sapropel of increasing transformation // Environ. Chem. Lett. 2015. Vol. 13, Is. 2. P. 197–202.
16. Муллоев Н.У., Лаврик Н.Л., Нарзиев Б.Н. Анализ спектральных зависимостей тушения флуоресценции макромолекул гуминовых кислот и их модельных молекул // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2012. Т. 55, № 10. С. 800–805.
17. Schlautman M.A., Morgan J.J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials // Environ. Sci. Technol. 1993. Vol. 27, Is. 5. P. 961–969.

Авторский коллектив:

Дмитриева Елена Дмитриевна, канд. хим. наук, доцент кафедры химии Тульского государственного университета. E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

Глебов Николай Николаевич, магистрант кафедры химии Тульского государственного университета. E-mail: nikolay.glebov.94@mail.ru

Леонтьева Мария Михайловна, магистрант кафедры химии Тульского государственного университета. E-mail: mani.leontyeva@gmail.com

Сюндюкова Кристина Викторовна, ассистент кафедры химии Тульского государственного университета. E-mail: kristina-syundyukova@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 7, 8-23. DOI: 10.17223/24135542/7/1

E.D. Dmitrieva, N.N. Glebov, M.M. Leontyeva, K.V. Siundiukova

Tula State University (Tula, Russia)

The binding capacity of humic substances of peat and hymatomelanic acids in relation to polyaromatic hydrocarbons (as illustrated by naphthalene)

Humic substances are polydisperse compounds with a nonstoichiometric composition. They are composed of an aromatic carbon skeleton, which leads to their high affinity to polynuclear aromatic hydrocarbons, but the mechanism of this interaction is still unclear. The article offers a description of the binding process of naphthalene based on the structure of the analyzed humic substances.

It was found, based on data from electronic spectroscopy and infrared spectroscopy, that humic substances are enriched in polyaromatic moieties that form the basis of their structure. The obtained values of the colority coefficients (E_{450}/E_{650}) showed that humic substances extracted from terrestrial peat have the highest aromaticity; increased values of E_{450}/E_{650} are observed for humic substances extracted from sphagnum peat, which indicates the low transformation of the original biological material. Increasing the colority coefficients for hymatomelanic acids indicates the reduction of polyconjugated fragments and decrease of the proportion of the peripheral part.

A fluorescence quenching method was used to assess the degree of interaction of humic substances with naphthalene. The recorded spectra of naphthalene fluorescence characterize the complex nature of the interaction with humic substances. It was found that humic substances extracted from terrestrial and reed peats completely suppress naphthalene fluorescence, while the low molecular weight fraction of hymatomelanic acids has a minimum quenching effect, and the binding of them with naphthalene is minimal. The binding constant is a quantitative characteristic that allows evaluating the degree of the interaction of humic substances with naphthalene; it was calculated according to the Stern–Volmer equation. Humic substances extracted from terrestrial and reed peats have the highest values of the binding constants. Received values allow

estimating the degree of sorption of naphthalene on humic substances. The highest degree of sorption observed is with the addition of a more concentrated solution of humic substances, which is especially noticeable for the terrestrial and reed peats. Their degree of sorption at maximum concentration is increased by 40% compared to the minimum. Thus, the affinity of humic substances with polynuclear hydrocarbons is determined by the source of their origin and the total content of hydrophobic molecules in the unfractionated preparation.

The rate constant for the fluorescence quenching was estimated for a more complete understanding of the binding process and proof of the static nature of the quenching. It was experimentally established that the excess of the rate constant of values of 10^{10} ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) indicates the static nature of the quenching that involves the formation of a complex between the quencher and fluorophore. Thus, based on the evidence found, it is arguable that the aromatic nucleus of humic substances provides the largest contribution to the interaction with naphthalene. It is provided by intermolecular hydrophobic interaction between the "aromatic core" of humic substances and polynuclear aromatic hydrocarbons by stacking interaction.

Keywords: fluorescence quenching, Stern – Volmer constant, constant banding, rate constant of quenching, PAC, humic substances.

References

1. Popov A.I. Guminovye veshchestva: svoistva, stroenie, obrazovanie [*Humic substances: properties, structure, and formation*]. St Petersburg: St Petersburg State University publ., 2004. 248 P. In Russian
2. Orlov D.S. Khimiya pochv [*Soil Chemistry*]. Moscow: Moscow State University publ., 1992. 259 P. In Russian
3. Lavrik N.L., Mulloev N.U. Kонтсentratsionnaya zavisimost intensivnosti fluorestsentsii guminovykh kislot [*The concentration dependence of the fluorescence intensity of humic acids*] Atmospheric and Oceanic Optics. 2012;25(9):833–839. In Russian
4. He Y., Wang X. Adsorption of a typical polycyclic aromatic hydrocarbon by humic substances in water and the effect of coexisting metal ions. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*. 2011;(379):93–101.
5. Boykova O.I., Volkova E.M. Khimicheskie i biologicheskie svoystva torfov Tul'skoy oblasti [*The chemical and biological features of peat in Tula region*]. Izvestiya of the Tula State University. Natural Sciences. 2013;3:253–254. In Russian
6. Dmitrieva E.D., Goryacheva A.A., Perelomov L.V., Syundyukova K.V., Leonteva M.M. Sorbtionnaya sposobnost guminovykh veschestv torfov razlichnogo proishozhdeniya Tul'skoy oblasti po otnosheniyu k ionam Pb (II) [*Sorption abilities of humic substances from different origin peats in Tula region to Pb(II)*]. Izvestiya of the Tula State University. Natural Sciences. 2015;4:205–219. In Russian
7. Gauthier T.D., Shane E.C., Guerln W.F., Seltz W.R., Grant C.L. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.* 1986;20:1162–1166.
8. Grechishcheva N.Yu. Vzaimodeystvie gumusovykh kislot s poliyadernymi aromaticheskimi uglevodorodami: khimicheskie i toksikologicheskie aspekty. Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk. [*Interaction of humic acids with polynuclear aromatic hydrocarbons: chemical and toxicological aspects. PhD Thesis Abstract*]. Moscow. 2000. In Russian
9. Zavarzina A.G. Vzaimodeystvie guminovykh kislot razlichnogo proishozhdeniya s ionami metallov i mineralnymi komponentami pochv. Avtoref. dis. ... kand. biol. nauk. [*Interaction of humic acids of various origin with metal ions and mineral components of soils*]. Moscow. 2000. In Russian

10. Chen S., Williams S.A., Callis P.R. Fluorescence lifetime measurements of fluoranthene, 1-naphthol and napropamide in the presence of dissolved humic acids. *Environ. Sci. Technol.* 1994;28:1582–1588.
11. Yaschenko N.U., Perminova I.V., Petrosyan V.S., Filippova E.M., Fadeev V.V. Vzaimodeystvie gumusovyykh kislot razlichnogo proishozhdeniya s poliaromaticeskimi uglevodorodami: vliyanie pH i ionnoy silyi sredy [Interaction of humic acids of various origin with polyaromatic hydrocarbons: the influence of pH and ionic strength of the medium]. Moscow State University Bulletin. 1999;40(3):188–193. In Russian
12. Grechischeva N.Yu., Han Pan., Budyilin G.S., Perminova I.V., Mescheryakov S.V. Issledovanie svyazyvayushey sposobnosti modifitsirovannykh guminovykh preparatov po otnosheniyu k pirenu v gomogennoy i geterogennoy fazah [Investigation of binding properties of modified humic preparations with respect to pyrene in homogeneous and heterogenic phase]. Environmental protection in Oil-Gas Industry. 2011;6:24–29. In Russian
13. Chaykovskaya O.N., Udina N.V., Maltseva E.V., Nechaev L.V., Svetlichnyi V.A. Vzaimodeystvie guminovykh kislot s organicheskimi ekotoksikantami [Interaction of humic acid with organic ecotoxics]. Proceedings of the higher educational institutions. 2016;59(4):121–127. In Russian
14. Nechaev L.V. Vzaimodeystvie guminovykh kislot verhovogo torfa i ih fraktsiy s naftalinom v vodnykh sredakh. Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk. [Interaction of humic acids of peat and their fractions with naphthalene in aqueous media. PhD Thesis Abstract]. Tomsk. 2014. In Russian
15. Dmitrieva E., Efimova E., Siundiukova K., Perelomov L. Surface properties of humic acids from peat and sapropel of increasing transformation. *Environ. Chem. Lett.* 2015;13(2):197–202.
16. Mulloev N.U., Lavrik N.L., Narziev B.N. Analiz spektralnykh zavisimostey tusheniya fluorestsentsii makromolekul guminovykh kislot i ih modelnykh molekul [The analysis of spectral dependences of fluorescence quenching of macromolecules humic acid and their modeling molecules]. Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan. 2012;55(10):800–805. In Russian
17. Schlautman M.A., Morgan J.J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.* 1993;27(5):961–969.

Information about authors:

Dmitrieva Elena D., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Chemistry Department, Tula State University (Tula, Russia). E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

Glebov Nikolai N., Master's Degree Student, Chemistry Department, Tula State University (Tula, Russia). E-mail: nikolay.glebov.94@mail.ru

Leontieva Maria M., Master's Degree Student, Chemistry Department, Tula State University (Tula, Russia). E-mail: senara07@gmail.com

Siundiukova Kristina V., Assistant Lecturer, Department of Chemistry Department, Tula State University (Tula, Russia). E-mail: kristina-syundyukova@yandex.ru

Л.Б. Наумова¹, Н.П. Горленко², Ю.С. Саркисов², Л.В. Касицкая³

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

²*Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

³*Henry Company (Toronto, Canada)*

Электрофизические свойства композитов на основе торфа и карбамида

Приведены результаты исследований кинетики процессов структурообразования в композите на основе торфа и карбамида методом измерения объемной и поверхностной электрической проводимости твердотельных образцов. Образцы получены методом прессования торфа с карбамидом, внесенным в концентрациях от 5 до 45 масс. %. Выявлены зависимости электрической проводимости от концентрации карбамида, времени структурообразования, температуры, рассчитаны значения энергии активации процессов. Показано, что для поверхностной электрической проводимости характерна экстремальная зависимость от времени отверждения композитов, а для объемной наблюдается колебательный процесс. Выявлено, что в общую проводимость композитов вносят вклад две составляющие: ионная и электронная проводимости. При этом доля электронной проводимости не превышает 15% и за массоперенос в системе в основном отвечают простые и сложные ионы и заряженные комплексы без переноса заряда. Установлено, что отношение объемной и поверхностной электрической проводимостей, а также значений энергии активации, соответствующих процессам структурообразования в интервале от 0 до 28 сут, меняются в пределах $\sigma_v/\sigma_s = (1,43 \times 10^{-8} - 7,32 \times 10^{-11}) / (1,73 \times 10^{-7} - 6,17 \times 10^{-11})$, $E_v/E_s = (87,0 - 155,5) / (30,5 - 119,5)$. Полученные результаты позволяют детализировать развитие процессов структурообразования в торфяном композите.

Ключевые слова: композит; торф; карбамид; электрическая проводимость; структурообразование.

Введение

Синтез твердотельных и влагостойких композитов на основе торфа и карбамида имеет практическое значение, в частности при получении гранулированных ионообменников, строительных материалов и др. Для целенаправленного формирования образцов с заданными эксплуатационными характеристиками необходимо прежде всего исследовать механизм и процессы структурообразования в системе. Процессы структурообразования в торфяных композитах идут не только по пути химического взаимодействия, а осложнены процессами диффузии, адсорбции, массопереноса, массообмена, развитием кооперативных эффектов и др. Учитывая высокую

чувствительность электрической проводимости к весьма незначительным изменениям концентрации носителей зарядов в исследуемой системе, метод кондуктометрии является одним из информативных методов контроля качественных изменений в различных системах. В полидисперсной системе, какой является торф, содержатся многообразные формы связи электролита с составом. При этом могут осуществляться несколько видов электрической проводимости: ионная, электронная, поляронная и молионная, непосредственно связанных с развитием процессов структурообразования. Вклад каждой из составляющих в общую проводимость, ее величина и механизм будут зависеть от многих факторов: во-первых, от свойств самого материала (влажность, видовая принадлежность, строение, состав, степень разложения, зольность, количество и тип обменного комплекса); во-вторых, от условий проведения измерений. Поэтому изучение электрофизических свойств торфяных композитов, несомненно, позволяет получить полезную информацию и на качественном уровне интерпретировать процессы структурообразования модифицированных торфосодержащих композитов.

Цель работы заключалась в исследовании кинетики процессов структурообразования в системе «торф–карбамид–вода» методом измерения поверхностной и объемной электрической проводимости.

Материалы и методы исследования

В качестве природного сырья использовали верховой торф со следующими основными физико-химическими характеристиками (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Физико-химические свойства торфа

Зольность, %	Массовая доля влаги, %	Насыпная плотность, кг/м ³	Степень разложения, %	Примеси в диапазоне концентраций (0,4–0,1) масс. %
3,65±0,03	47,0 ±0,6	395,0±6,0	31,0±2,5	Al, Si, Fe

В качестве связующего компонента применяли карбамид [1].

Торф обрабатывали водным раствором карбамида различной концентрации, затем смесь сушили при температуре 105°C до общей массовой доли влаги 1,0±0,5% с последующим прессованием в таблетки диаметром 2 см и высотой 1 см при давлении 150 кг/см². Полученный твердотельный композит исследовали методом кондуктометрии.

Измерения объемной и поверхностной электрической проводимости образцов проводили с помощью тераметра Е6-13А на постоянном токе по методике [2] с применением трехэлектродной ячейки и термостата ИТИ-4, используя схему, приведенную на рис. 1. Установка позволяет при определенном включении электродов измерять как объемное, так и поверхностное сопротивление образца.

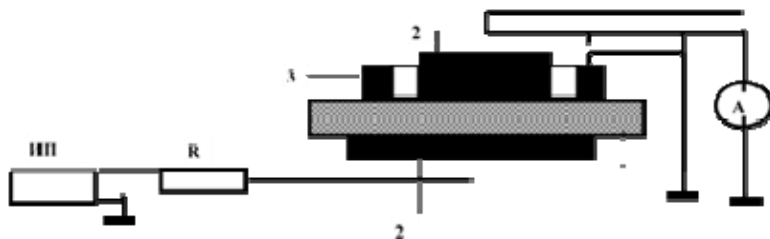


Рис. 1. Схема установки для измерения объемного и поверхностного сопротивления электропроводящих материалов: ИП – регулируемый источник постоянного напряжения; 1 – образец; 2 – измерительные электроды; 3 – охранный контакт

Результаты эксперимента и их обсуждение

В табл. 2 приведены результаты объемной электрической проводимости в зависимости от времени структурообразования. Объемная электрическая проводимость прессованного образца из исходного торфа составляет $3,97 \cdot 10^{-7}$ См/м, значение которой со временем убывает и к 28-м сут твердения становится равным $1,34 \cdot 10^{-10}$ См/м (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Кинетика объемной проводимости твердотельных композитов из торфа

Концентрация водного рас- твора карба- мида, масс. %	Объемная проводимость, см/м					
	Время твердения, сут					
	0	3	7	14	28	60
0	$3,97 \cdot 10^{-7}$	$1,56 \cdot 10^{-7}$	$3,25 \cdot 10^{-8}$	$3,48 \cdot 10^{-9}$	$1,34 \cdot 10^{-10}$	$8,51 \cdot 10^{-11}$
5	$3,43 \cdot 10^{-9}$	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$3,23 \cdot 10^{-10}$	$0,69 \cdot 10^{-10}$	$5,19 \cdot 10^{-11}$
15	$2,86 \cdot 10^{-8}$	$3,17 \cdot 10^{-8}$	$1,45 \cdot 10^{-8}$	$3,98 \cdot 10^{-9}$	$2,74 \cdot 10^{-10}$	$2,51 \cdot 10^{-10}$
25	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$2,14 \cdot 10^{-8}$	$1,16 \cdot 10^{-8}$	$2,51 \cdot 10^{-9}$	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$7,32 \cdot 10^{-11}$
35	$1,43 \cdot 10^{-8}$	$1,73 \cdot 10^{-8}$	$0,90 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-9}$	$1,75 \cdot 10^{-10}$	$1,34 \cdot 10^{-10}$
45	$3,60 \cdot 10^{-8}$	$1,18 \cdot 10^{-7}$	$2,18 \cdot 10^{-8}$	$1,64 \cdot 10^{-9}$	$1,51 \cdot 10^{-10}$	$1,23 \cdot 10^{-10}$

Согласно [2], сопротивление торфа в абсолютно сухом состоянии характеризуется величиной порядка 10^{-11} Ом·м и заметно изменяется (увеличивается) при влажности торфа более 45%. Такое первоначальное увеличение проводимости прессованного торфа, безусловно, связано с уменьшением количества газообразной фазы. В то же время развитие межмолекулярных связей, увеличение их энергии и образование различных комплексов приводит к уменьшению значения электрической проводимости в результате уменьшения как подвижности, так и концентрации носителей зарядов.

Если рассматривать торф как двухфазную систему, то ионная проводимость обусловлена ионами металлов и водорода, так как анионами в ос-

новном являются органические макромолекулы. Поскольку авторы [3] полагают, что парамагнетизм торфа связан с развитой системой полисопряженных связей или возникновением комплексов с переносом заряда, то электронная проводимость будет зависеть от длины цепи сопряжения и энергии межмолекулярного перехода.

Таким образом, можно утверждать, что в общую проводимость композитов из торфа вносят вклад в основном две составляющие: ионная и электронная проводимости. При этом дополнительно проведенными экспериментами по методике [4] доказано, что доля последней не превышает 15%. В основном за массоперенос в системе «торф–карбамид–вода» отвечают простые и сложные ионы и заряженные комплексы без переноса заряда.

При модифицировании торфа карбамидом значения проводимости сильно зависят также от концентрации растворов карбамида и времени структурообразования. Объемная электрическая проводимость прессованных композитов уменьшается с увеличением времени твердения для всех исследуемых значений концентрации раствора модификатора за исключением первоначального периода, а именно наблюдается некоторое увеличение проводимости у трехсуточных образцов для интервала концентраций 15–45 масс. % (см. табл. 1).

Зависимость объемной проводимости композитов от концентрации раствора карбамида в различные периоды формирования носят колебательный характер (рис. 2). Минимальные значения проводимости при модифицировании 5%-ным раствором объясняются эквивалентным количеством карбамида по COOH -группам торфа. Сглаживание кривой к 28-м сут твердения говорит о практически полном завершении протекающих здесь процессов.

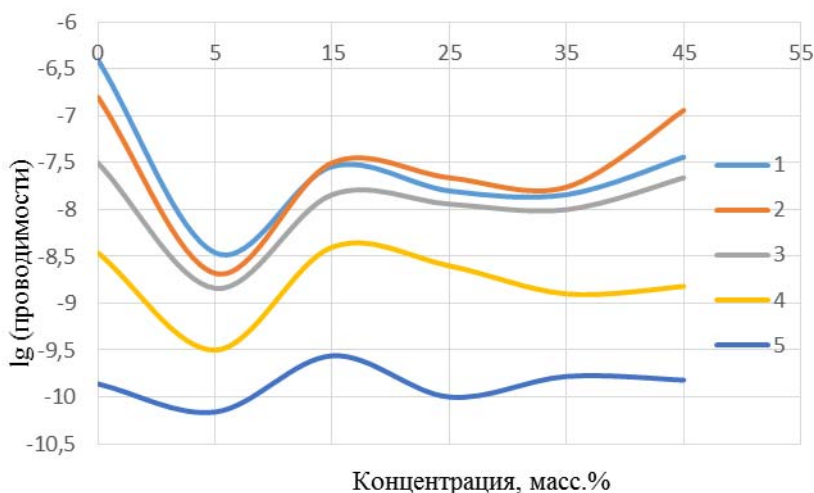


Рис. 2. Зависимость объемной проводимости композитов от концентрации раствора карбамида, см/м: 1 – 0 (сутки твердения); 2 – 3; 3 – 7; 4 – 14; 5 – 28

В отличие от объемной проводимости концентрация раствора карбамида при модификации торфа практически не влияет на значения поверхностной проводимости прессованных композитов (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Кинетика поверхностной проводимости твердотельных композитов из торфа

Концентрация водного раствора карбамида, масс. %	Поверхностная проводимость, см/м					
	Время твердения, сут					
	0	3	7	14	28	60
0	$6,24 \cdot 10^{-7}$	$2,38 \cdot 10^{-7}$	$4,66 \cdot 10^{-6}$	$3,12 \cdot 10^{-10}$	$4,32 \cdot 10^{-11}$	$1,15 \cdot 10^{-11}$
5	$2,21 \cdot 10^{-7}$	$1,49 \cdot 10^{-7}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$3,98 \cdot 10^{-11}$	$4,16 \cdot 10^{-11}$	$8,85 \cdot 10^{-12}$
15	$1,73 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{-7}$	$5,59 \cdot 10^{-7}$	$0,93 \cdot 10^{-10}$	$6,17 \cdot 10^{-11}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$
25	$0,95 \cdot 10^{-7}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$	$5,06 \cdot 10^{-7}$	$2,17 \cdot 10^{-10}$	$8,08 \cdot 10^{-11}$	$2,31 \cdot 10^{-11}$
35	$0,77 \cdot 10^{-7}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$5,33 \cdot 10^{-7}$	$2,31 \cdot 10^{-10}$	$7,84 \cdot 10^{-11}$	$4,30 \cdot 10^{-11}$
45	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$1,90 \cdot 10^{-7}$	$5,69 \cdot 10^{-7}$	$2,92 \cdot 10^{-10}$	$6,62 \cdot 10^{-11}$	$2,29 \cdot 10^{-11}$

Известно [5], что если объемная электрическая проводимость больше поверхностной, то это: 1) протонный проводник; 2) типично для полупроводников; 3) анизотропия кристаллов новообразований незначительна. Таким образом, анализируя данные табл. 2 и 3, можно предположить, что в начальные сроки структурообразования преобладает электронный механизм проводимости, а после семи суток твердения – протонный.

Для поверхностной проводимости выявлена характерная зависимость от времени твердения композитов, проходящая через максимум (рис. 3).

Увеличение ее значений к 7-м сут и резкое падение к 14-м подтверждает предположения о том, что в силу наличия градиента влажности образца и воздуха в этот период протекают процессы, в результате которых достигается состояние равновесной влажности. А поглощение влаги, как известно, влияет преимущественно на поверхностную проводимость. Доказательством таких процессов также является изменение массы образца во времени при контакте с воздухом. А именно масса композита увеличивается от первоначальной максимум на 5,50% через 3 сут, на 4,85% – 7 сут, на 3,40% – шесть месяцев. Однако максимальное увеличение поверхностной проводимости наблюдается у семисуточных образцов. По всей видимости, это объясняется наличием индукционного периода у процессов, связанных с увеличением концентрации носителей заряда и возникновением новых межмолекулярных водородных связей.

Изменения электрической проводимости дополняются значениями энергии активации объемной и поверхностной проводимости, которые рассчитывали в работе для прямолинейных участков температурных кривых (табл. 4).

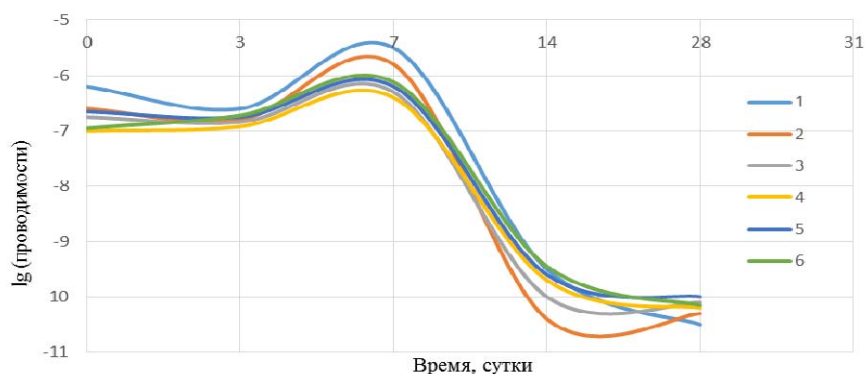


Рис. 3. Зависимость поверхностной проводимости композиций от времени твердения, см/м: 1 – 0 масс. % (концентрация раствора карбамида); 2 – 5 масс. %; 3 – 15 масс. %; 4 – 25 масс. %; 5 – 35 масс. %; 6 – 45 масс. %

Т а б л и ц а 4

Значения энергии активации объемной (E_v) и поверхностной (E_s) электрической проводимости твердотельных композитов на основе торфа в зависимости от времени структурообразования

Концентрация водного раствора карбамида, масс. %	Энергия активации, кДж/моль					
	Время твердения, сут					
	0		7		28	
	E_v	E_s	E_v	E_s	E_v	E_s
0	113,3	45,0	60,0	106,3	75,0	101,9
5	87,0	36,3	86,9	80,8	89,4	70,0
15	122,4	10,7	108,5	149,6	148,2	119,5
25	100,7	30,5	54,7	43,7	155,5	66,9
35	146,6	110,2	137,8	95,8	152,1	126,1
45	143,2	65,8	141,9	40,2	146,4	70,9

В поздние сроки структурообразования (28-е сут) энергия активации объемной электрической проводимости практически не зависит от концентрации модификатора, однако при переходе от 5 к 15 масс. % карбамида наблюдается скачок от 90,0 до 150,0 кДж/моль. Значения скорости процессов для этих же интервалов концентраций изменяется соответственно от 0,7 до 0,4 ед., что указывает на изменение характера химических процессов и преобладание реакций кислотно-основного взаимодействия после достижения концентрации модифицирующей добавки 15 масс. %. Последняя принята нами за критическую концентрацию структурообразования.

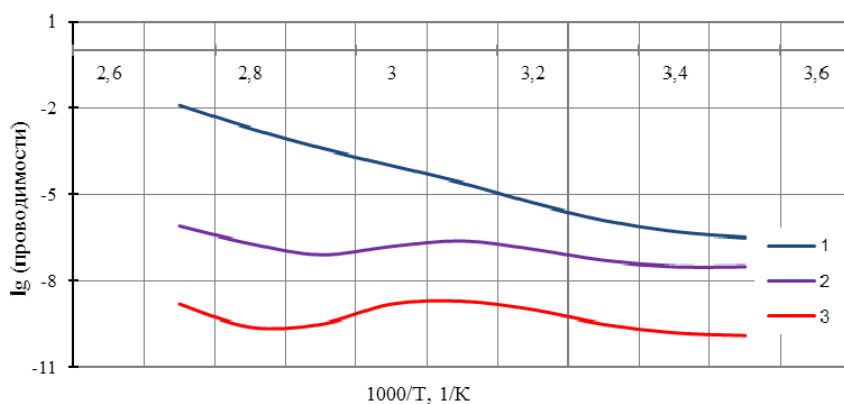


Рис. 4. Температурная зависимость объемной электрической проводимости образцов исходного торфа через: 1 – 0 сут, 2 – 7 сут, 3 – 28 сут твердения

В интервале 293–373°K зависимость $\lg \sigma = f(1/T)$ для всех образцов в 28-суточном возрасте хорошо укладывается на прямую (рис. 4, 5), что позволяет сделать вывод о доминировании одного типа носителей заряда и неизменности механизма электрической проводимости.

Излом на температурных кривых (рис. 4, 5), появляющийся к 7-м сут твердения, и уменьшение значений энергии активации могут быть связаны, во-первых, с достижением температуры стеклования полимерной составляющей и, во-вторых, с удалением влаги при нагревании композитов.

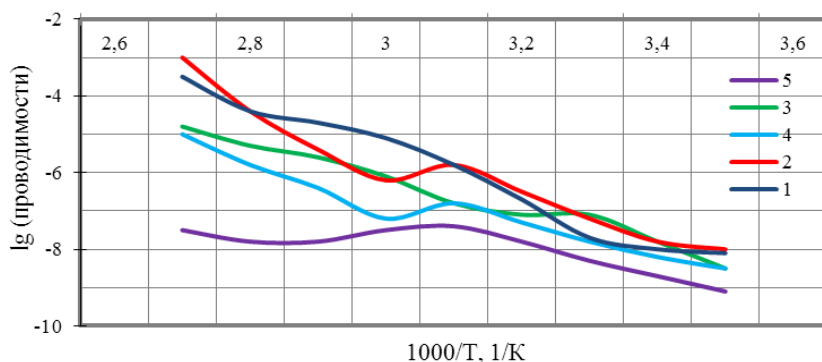


Рис. 5. Температурная зависимость объемной электрической проводимости композитов из торфа, модифицированного: 1 – 5, 2 – 15, 3 – 25, 4 – 35, 5 – 45%-ными растворами карбамида в течение 7 сут твердения

Можно также утверждать, что с увеличением периода структурообразования уменьшение электрической проводимости сопровождается повышением энергии активации вследствие упрочнения структуры и захвата носителей зарядов в органоинеральные комплексы.

Значительное влияние увеличения влажности композитов на поверхностную проводимость отражается и на температурных зависимостях. Так, к 7-м сут твердения поверхностная проводимость в результате удаления влаги либо сразу уменьшается с повышением температуры в исследуемом интервале (рис. 6, 7), либо после некоторого увеличения стабилизируется, а затем уменьшается.

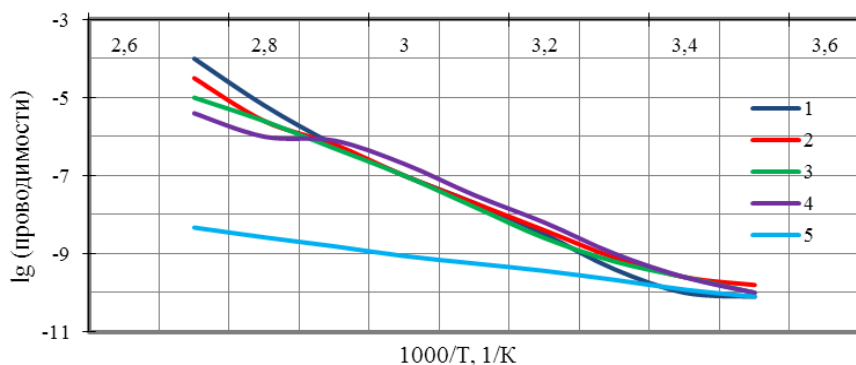


Рис. 6. Температурная зависимость объемной электрической проводимости композитов из торфа, модифицированного: 1 – 5, 2 – 15, 3 – 25, 4 – 35, 5 – 45%-ными растворами карбамида в течение 28 сут твердения

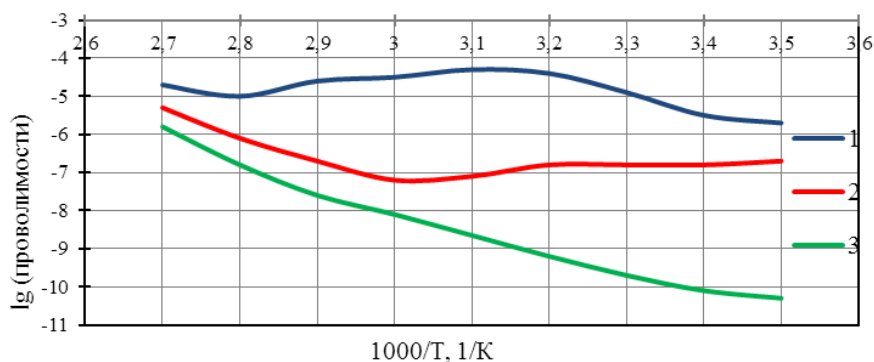


Рис. 7. Температурная зависимость поверхностной электрической проводимости образцов исходного торфа: 1 – 0 сут, 2 – 7 сут, 3 – 28 сут твердения

Для композитов из торфа, модифицированных 35% и 45%-ными растворами карбамида, значение проводимости увеличивается с температурой. Такой характер кривых можно объяснить нестабильностью структуры поверхности, состояние которой при прочих равных условиях зависит от концентрации используемого раствора карбамида и величины скорости удаления воды. Понижение поверхностной проводимости и ее прямоли-

нейная зависимость от температуры в течение 28 сут твердения говорят о практически полном завершении формирования поверхности (рис. 8, 9).

Когда на поверхности отсутствуют адсорбционные проводящие примеси, то значения объемной и поверхностной проводимостей приблизительно равны. В этих условиях существенную роль играют локальные поверхностные уровни. Но достаточно даже тонких слоев воды, чтобы поверхностная электрическая проводимость возросла на порядки.

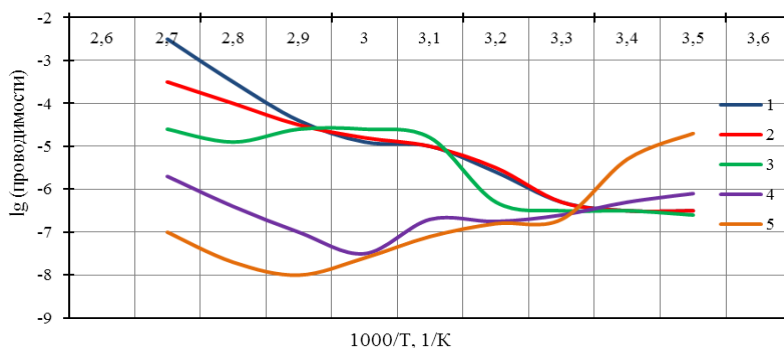


Рис. 8. Температурная зависимость поверхностной электрической проводимости композитов из торфа, модифицированного: 1 – 5, 2 – 15, 3 – 25, 4 – 35, 5 – 45%-ными растворами карбамида в течение 7 сут твердения

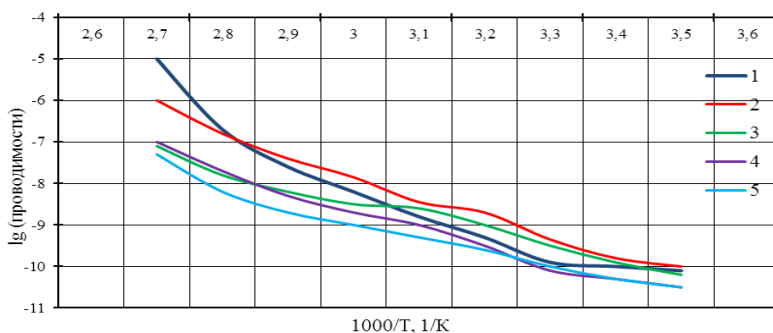


Рис. 9. Температурная зависимость поверхностной электрической проводимости композитов из торфа, модифицированного 1–5, 2–15, 3–25, 4–35, 5–45%-ными растворами карбамида в течение 28 сут твердения

Так как в проведенных экспериментах энергия активации объемной проводимости больше энергии активации поверхностной проводимости (табл. 4), то можно предположить, что прочность химических связей в объеме структуры намного превосходит поверхностные силы. Отсюда следует очень важный для технологии вывод о необходимости дополнительных мер по поверхностному упрочнению торфосодержащих композитов.

Выводы

1. Методом кондуктометрии исследовано влияние карбамида в интервале концентраций 5–45 масс. % на кинетику процессов структурообразования в композитах на основе торфа. Показано, что равновесное состояние в системе достигается в течение длительного времени (более 28 сут).

2. Установлено, что отношение объемной и поверхностной электрической проводимости, а также значений энергии активации, соответствующих процессам структурообразования в интервале от 0 до 60 сут, меняются в пределах $\sigma_v/\sigma_s = (1,43 \times 10^{-8} - 7,32 \times 10^{-11}) / (1,73 \times 10^{-7} - 6,17 \times 10^{-11})$, $E_v/E_s = (87,0 - 155,5) / (30,5 - 119,5)$.

3. Выявлено, что колебания значений объемной и поверхностной электрической проводимости обусловлены возникновением новых межмолекулярных водородных связей в матрице торфа, изменением характера химических процессов и реакций кислотно-основного взаимодействия, изменением концентрации носителей заряда и их захватом в органоминеральные комплексы, обменным взаимодействием карбамида с функциональными группами торфа.

Литература

1. ГОСТ 2081-2010. Карбамид. М. : Стандартинформ, 2010. 21 с.
2. Кабанов А.А. Исследование поверхности твердых тел методом электропроводности // Журнал физической химии. 1979. Т. 53, № 4. С. 817–827.
3. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа / под ред. А.В. Лазарева. М. : Недра, 1978. 231 с.
4. Раковский В.Е. Биологически активные вещества торфа // Химия и химическая технология : труды Калинин. политехн. ин-та, 1967. Вып. 3. С. 9–16.
5. Крикоров В.С., Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. М. : Энергоатомиздат, 1984. 176 с.

Авторский коллектив:

Наумова Людмила Борисовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: naumovalb@mail.ru

Горленко Николай Петрович, д-р техн. наук, проф. кафедры химии Томского архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: gorlen52@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой химии Томского архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: yu-s-sarkisov@yandex.ru

Касицкая Лариса Вячеславовна, научный сотрудник химической лаборатории компании «Генри» (Торонто, Канада). E-mail: kasitskaya@rogers.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 4 (6), 24-34. DOI: 10.17223/24135542/6/3

L.B. Naumova¹, N.P. Gorlenko², Y.S. Sarkisov², L.V. Kasizkaya³

¹*National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

²*Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)*

³*Henry Company (Toronto, Canada)*

Electrophysical properties of composites based on peat and urea

Obtaining solid-state composites based on peat with the use of chemical additives is one of the necessary conditions for the practical application of natural raw materials in different technologies. To study the processes of structurization in the peat–carbamide–water system, the processes of structure formation of composites based on peat and urea as a bonding agent were studied by the method of measuring volume and surface electrical conductivity. The dependence of the electrical conductivity of samples on the concentration of urea, time for structure formation, and temperature processing of the composite were determined. It is shown that the formation of structures proceeds for more than 28 days. In addition, for surface electrical conductivity, extreme dependence on the time of curing of composites is characteristic, and an oscillatory process is observed for bulk conductivity. The fraction of electronic conductivity does not exceed 15%, and for mass transfer in the system, simple and complex ions and charged complexes without charge transfer basically correspond. It is shown that the ratio of volume and surface electrical conductivity (σ_v/σ_s), and values of activation energy (E_v/E_s) corresponding to processes of structure formation in the time interval from 0 to 28 days, vary within the limits $\sigma_v/\sigma_s = (1.43 \times 10^{-8} - 7.32 \times 10^{-11}) / (1.73 \times 10^{-7} - 6.17 \times 10^{-11})$, $E_v/E_s = (87.0 - 155.5) / (30.5 - 119.5)$. Fluctuation in the values of bulk and surface electrical conductivity are caused by the appearance of new intermolecular hydrogen bonds in the peat matrix, the changing nature of the chemical processes and reactions of the acid–base interaction, the change in the concentration of charge carriers and their capture into organomineral complexes, and the exchange interaction of urea with the functional groups of peat.

Keywords: composite; peat; urea; electrical conductivity; structurization.

References

1. GOST 2081. Karbamid [Carbamide]. M.: Standartinform; 2010. 21 p. In Russian.
2. Kabanov A.A. Issledovanie poverchnosti tverdykh tel metodom elektroprovodnosti [Investigation of the surface of solids by the method of electrical conductivity]. *Russian J. of Phys. Chem. A* 1979;53(4):817-827. In Russian.
3. Rakovskiy V.E., Pigulevskaya L.V. Khimiya i genesis torfa [Chemistry and genesis of peat]. Pod red. A.V. Lazareva. M.: Nedra. 1978. 231 p. In Russian.
4. Rakovskiy V.E. Biologicheski aktivnye veshchestva torfa [Biologically active substances of peat]. V kn.: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. Tr. Kalininskogo politekn. in-ta. 1967;3:9-16. In Russian.
5. Krikorov V.S., Kolmakova L.A. Elektroprovodyashchie polimernye materialy [Electrically conductive polymeric materials]. M.; Energoatomizdat. 1984. 176 p. In Russian.

Information about authors:

Naumova Lyudmila B., Candidate of Chemical Science, docent. Tomsk State University Department of Chemistry (Tomsk, Russia). E-mail: naumovalb@mail.ru

Gorlenko Nikolay P., Doctor of technical science, Professor, Department of Chemistry Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: gorlen52@mail.ru

Sarkisov Yuriy S., Doctor of technical science, Professor, Head of department of chemistry Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Kasitskaya Larisa V., Candidate of Chemical Science, Research associate of chemical laboratory of the Henry company (Toronto, Canada). E-mail: kasitskaya@rogers.com

УДК 544.032

DOI: 10.17223/24135542/7/3

А.В. Петухова¹, Т.В. Калинина¹, Г.И. Волкова^{1,2}

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

²*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
(г. Томск, Россия)*

Влияние нефтяных смол и ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства раствора нефтяного парафина в декане

Исследовано влияние ультразвуковой обработки, добавки нефтяных смол, а также комплексного воздействия, включающего в себя обработку раствора нефтяного парафина в декане в ультразвуковом поле с последующим внесением 0,3 масс. % нефтяных смол на реологические параметры исследуемого раствора, процесс кристаллизации парафинов, процесс осадкообразования. Методом ИК-спектроскопии изучена структура нефтяных смол, принимающих участие в процессе ингибирования осадкообразования.

Ключевые слова: нефтяной парафин; нефтяные смолы; ультразвуковая обработка; вязкость; удельная энергия разрушения; кристаллизация.

Введение

Выработка крупнейших мировых высокопродуктивных месторождений легкой нефти привела к изменению структуры разведанных запасов нефти, а именно к увеличению в балансе добычи нефтей с высоким содержанием высокомолекулярных углеводородов нормального строения, смол и асфальтенов. Высокопарафинистые нефтяные системы теряют текучесть уже при положительных температурах в результате кристаллизации парафиновых углеводородов. Для преодоления проблем, возникающих при добыче и транспортировке таких нефтей, существуют специальные методы воздействия: тепловые, механические, физические и химические.

В настоящее время довольно широко исследуется возможность применения ультразвуковой обработки (УЗО) для нужд нефтяной отрасли. Основные физико-химические и химические эффекты, возникающие в жидкости под действием акустических полей, связаны с кавитацией. Ультразвуковая кавитация является эффективным и своеобразным механизмом локального концентрирования относительно невысокой средней энергии акустического поля в очень малых объемах, что приводит к созданию исключительно высоких плотностей энергии [1]. Кавитация частиц, в свою очередь, приводит к временному разрыву ван-дер-ваальсовых связей в дисперсной системе и диспергированию частиц дисперсной фазы. Немало-

важным отличием ультразвуковых обработок от многих других является их абсолютная экологическая безопасность как для недр, так и для окружающей среды.

Характер изменения реологических и энергетических параметров после УЗО зависит от компонентного состава системы [2], в частности акустическое воздействие на высокопарафинистые дисперсные системы приводит к увеличению их вязкости и температуры застывания [3]. Обработка таких дисперсных систем в присутствии ароматических компонентов или полимерных депрессорных присадок не только нивелирует отрицательное влияние акустического воздействия, но и приводит к улучшению вязкостно-температурных характеристик за счет проявления синергетического эффекта [4, 5]. Оценка эффективности применения того или другого способа борьбы с образованием парафиновых отложений в высокопарафинистых нефтях может быть упрощена при использовании модельных систем, в частности растворов нефтяного парафина (НП).

Экспериментальная часть

Объектом исследования в данной работе является 6 масс. % раствор нефтяного парафина в декане (НП-д). В качестве модифицирующей добавки использовали нефтяные смолы, являющиеся природными депрессорами вязкости, температуры застывания и ингибиторами осадкообразования. Смолы выделяли из высокосмолистой нефти методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Акустическую обработку образцов проводили с использованием ультразвукового дезинтегратора УЗДН на рабочей частоте $22 \pm 1,65$ кГц. Реологические параметры растворов определяли на ротационном вискозиметре HAAKE ViscotesteriQ. Вязкостно-температурные кривые снимали при непрерывном понижении температуры со скоростью 0,3 град./мин при скорости сдвига 1 с^{-1} , при которой разрушение структуры тиксотропной системы минимально. Для характеристики прочности структур, формирующихся при температурах фазовых переходов, сняты изотермические кривые течения прямого и обратного хода при температуре 10°C, близкой к температуре спонтанной кристаллизации. Процесс кристаллизации парафинов из растворов НП-д исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе AXIO LAB.A1 CarlZeiss в проходящем свете. Для количественной оценки процесса осадкообразования использовали установку, разработанную на основе метода «холодного стержня». С помощью криостата проводили охлаждение металлического стержня (рис. 1) до заданной температуры. Температуру исследуемого образца регулировали при помощи жидкостного термостата. Условия проведения эксперимента: температура стержня и теплоносителя составляли 8 и 30°C соответственно; время эксперимента 1 ч; навеска образца – 40 г. Количество осадка, образовавшегося на стержне, определяли гравиметрически и полученные значения пересчитывали на 100 г раствора.

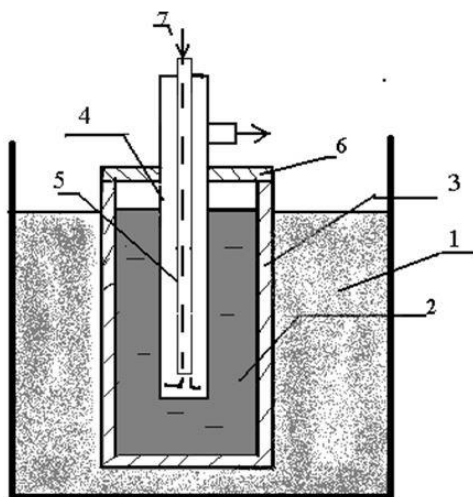


Рис. 1. Схема установки по определению количества осадка методом «холодного стержня»: 1 – теплоноситель; 2 – образец; 3 – стакан металлический; 4 – стержень металлический; 5 – трубка металлическая; 6 – пробка корковая; 7 – хладагент (охлаждающая жидкость)

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) смол были сняты в тонком слое на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-5700 в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Исследуемый образец наносили в виде пленки на стекла из КВг.

Результаты и их обсуждение

Вязкость (μ) исходного раствора НП-д при постепенном охлаждении начинает повышаться при $16,5^\circ\text{C}$, что связано с зарождением первичных субмикронных частиц в исходной дисперсионной среде (T_1 – фазовый переход первого рода). При температуре ниже $11,2^\circ\text{C}$ вязкость резко повышается, что обусловлено агрегацией первичных кристаллов (T_2 – температура спонтанной кристаллизации). При температуре около 9°C наблюдается фазовый переход золь-гель и система теряет текучесть (T_3).

Обработка исследуемого раствора НП-д в ультразвуковом поле приводит к повышению температур фазовых переходов, увеличению энергии активации вязкого течения (ΔE) в 2 раза. ΔE определяли в интервале температур $10\text{--}17^\circ\text{C}$, в котором наблюдается линейная зависимость логарифма вязкости от обратной температуры для всех исследуемых образцов (рис. 2, табл. 1).

После внесения в раствор НП-д $0,3$ масс. % смол вязкость существенно снижается, особенно в области температур ниже 16°C . Вязкостно-температурные кривые сглажены, поэтому температуры фазовых переходов выражены не явно. После комплексной обработки раствора НП-д, включающей акустическое воздействие в течение 10 мин и последующее

добавление 0,3 масс. % смол, характер вязкостно-температурных кривых не меняется, но снижается температура золь-гель перехода (практически на 2 °С), ΔE – более, чем в 2,5 раза по сравнению с раствором НП-д, содержащим только добавку нефтяных смол (рис. 2, табл. 1).

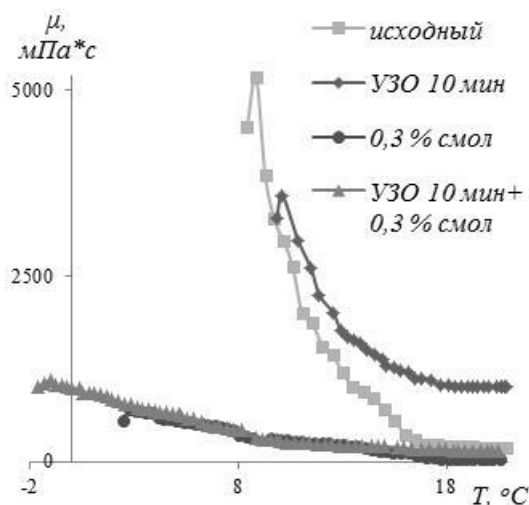


Рис. 2. Влияние условий УЗО на вязкостно-температурные характеристики растворов НП-д

Таблица 1

Влияние условий обработки раствора НП-д на температуры фазовых переходов и энергию активации вязкого течения

Образец	Температура фазового перехода, °С			ΔE^* , кДж/моль
	T_1	T_2	T_3	
Исходный	16,5	11,2	8,8	116
+УЗО 10 мин	17,8	14,2	14,0	221
+0,3 масс. % смол	16,0	–	2,8	113
+УЗО 10 мин + 0,3 масс. % смол	–	–	–1,0	46
ΔE^* в интервале температур 10–17°С				

Для характеристики прочности структур, формирующихся при температурах фазовых переходов, сняты изотермические кривые течения прямого и обратного хода при температуре 10°С, близкой к температуре спонтанной кристаллизации.

Нисходящая и восходящая кривые не совпадают и образуют петлю гистерезиса. Основной причиной гистерезиса считается отклонение от равновесного состояния течения. Гистерезисные явления в тиксотропных системах обычно связывают с запаздыванием процессов восстановления

структуры или недостаточным разрушением исходной структуры [6]. По площади петли гистерезиса можно рассчитать значения удельной энергии разрушения (ΔW) дисперсной системы (см. рис. 2) [7].

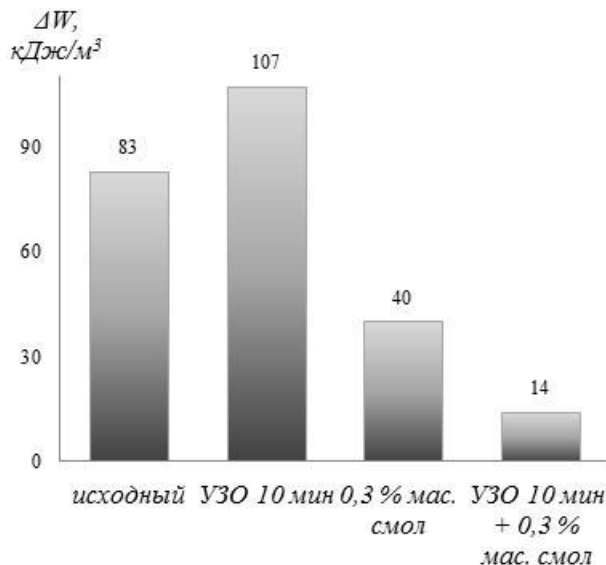


Рис. 3. Значения удельной энергии разрушения образцов

По данным, представленным на рис. 3, видно, что в результате обработки раствора НП-д в ультразвуковом поле ΔW увеличилась в 1,3 раза. Добавление 0,3 масс. % смол к раствору НП-д приводит к снижению ΔW в 2 раза, по сравнению с исходным значением. Значение ΔW снижается до 14 кДж/м³ при добавлении 0,3 масс. % смол к предварительно обработанному ультразвуком раствору НП-д, что в 6 раз меньше, чем для исходной системы. Обработка раствора НП-д приводит к диспергированию надмолекулярных образований нефтяных парафинов, которые стабилизируются введением нефтяных смол. При добавлении смол в обработанную систему формируется кристаллическая структура, представленная хрупкими кристаллами парафиновых углеводородов, в свободных полостях которой заключена жидкая фаза (рис. 4), для разрушения такой непрочной системы требуется меньшее количество энергии.

Отмеченные изменения структурно-механических свойств влияют на седиментационную устойчивость растворов НП. После УЗО существенно возрастает масса (m) осадка (O_2), выделенного из раствора НП-д. Добавка 0,3 масс. % нефтяных смол к раствору НП-д незначительно снижает массу осадка (O_3).

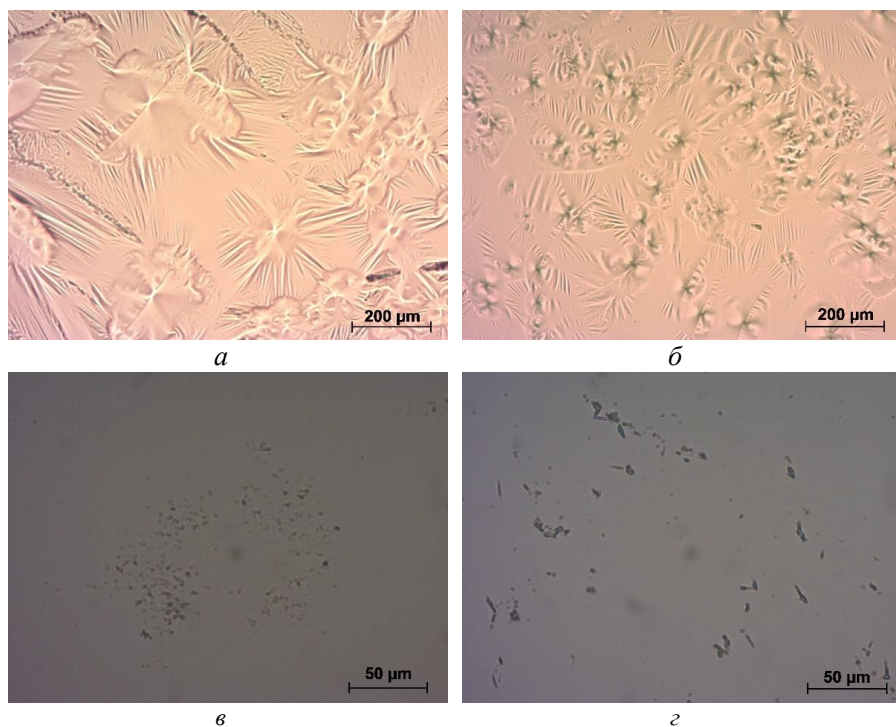


Рис. 4. Микрофотографии кристаллических структур: а – НП-д; б – УЗО 10 мин; в – 0,3 масс. % смол; г – УЗО 10 мин + 0,3 масс. % смол

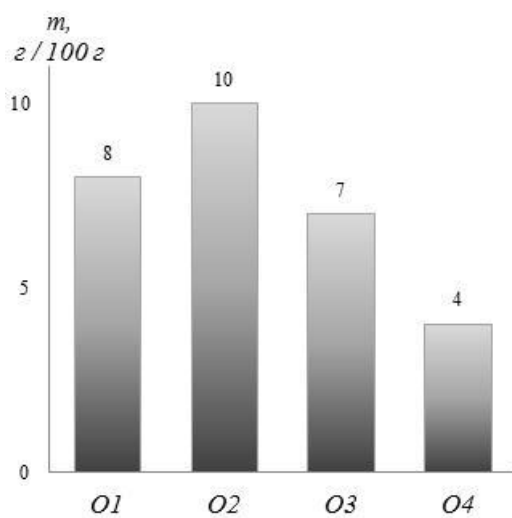


Рис. 4. Изменение массы осадка, выделенного из растворов НП-д

Комплексная обработка способствует снижению массы осадка (O_4) в 2 раза по сравнению с количеством осадка, выделенного из исходного раствора НП-д (O_1) (рис. 5). Вероятно, смолистые вещества удерживают молекулы парафиновых углеводородов в растворе НП-д «на плаву», ингибируя процесс осадкообразования. Очевидно, что комплексная обработка является более эффективным методом для снижения массы осадка.

Методом ИК-спектроскопии определены структурные фрагменты нефтяных смол, выделенных из осадков методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Согласно спектральным коэффициентам, рассчитанным по ИК-спектрам, в образце нефтяных смол (C_4), выделенных из осадка O_4 , снижается коэффициент ароматизированности Баттачариа (D_{1610}/D_{725}) и растет степень алифатичности ($D_{720+1370}/D_{1600}$) по сравнению с этими коэффициентами для нефтяных смол (C_3), выделенных из осадка O_3 . В нефтяных смолах C_4 , выделенных из осадка модельной системы, подвергнутой комплексной обработке, уменьшается содержание ароматических структур на 9%, конденсированных ароматических фрагментов – на 21%, в то время как содержание парафиновых структур увеличивается на 24%. После УЗО раствора НП-д с добавкой 0,3 масс. % нефтяных смол отношение полос поглощения (п. п.) D_{818}/D_{1610} увеличивается по сравнению с отношением п. п. D_{818}/D_{1610} в образце C_1 . Коэффициент условного содержания нафтеновых структур относительно парафиновых п. п. D_{975}/D_{725} значительно снижается и составляет 2,69 для образца C_3 и 1,97 для C_4 .

Таким образом, нефтяные смолы, выделенные из осадка O_4 , характеризуются более высоким содержанием алифатических структур, но меньшим количеством ароматических и нафтеновых структур, по сравнению с образцом C_3 .

Т а б л и ц а 2

Спектральные коэффициенты для характеристики нефтяных смол

Спектральные коэффициенты		Образец	
		C_3	C_4
Коэффициент ароматизированности Баттачариа	D_{1610}/D_{725}	2,272	1,664
Коэффициент алифатичности	$D_{720+1370}/D_{1600}$	2,330	2,601
Условное отношение содержания полизамещенных ароматических структур к общему содержанию ароматики	D_{818}/D_{1610}	0,542	0,579
Условное содержание ароматических структур	D_{1610}/D_{1465}	0,302	0,276
Условное содержание конденсированной ароматики	D_{750}/D_{720}	1,118	0,888
Условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур	D_{975}/D_{725}	2,694	1,972
Условное содержание нафтеновых структур	D_{975}/D_{1465}	0,358	0,327
Условное содержание парафиновых структур	D_{725}/D_{1465}	0,127	0,166
Коэффициент разветвленности – условное содержание CH_3 -групп	D_{1380}/D_{1465}	0,571	0,551

Заключение

Таким образом, внесение в раствор НП-д 0,3 масс. % смол способствует снижению структурно-механических и энергетических параметров системы. Совместное воздействие ультразвука и смол приводит к дополнительному снижению вязкостно-температурных характеристик: наблюдается значительное снижение вязкости в области температур ниже 16°C и температуры золь-гель перехода. Комплексная обработка способствует снижению энергетических параметров исследуемой системы: энергия активации вязкого течения уменьшается в 2,5 раза, удельная энергия разрушения в 6 раз по сравнению со значениями ΔE и ΔW для исходного раствора НП-д. Уменьшение значений энергетических параметров свидетельствует об изменении структуры, формирующейся при кристаллизации парафиновых углеводородов из раствора нефтяного парафина в декане. После ультразвуковой обработки, предворяющей внесение 0,3 масс. % смол, в области пониженных температур формируется менее упорядоченная структура, что уменьшает энергозатраты на ее разрушение. Согласно полученным данным, ингибирование процессов осадкообразования осуществляется за счет алифатических фрагментов нефтяных смол, которые сорбируются на высокомолекулярных углеводородах нормального строения и предотвращают их агрегацию.

Литература

1. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция // М. : Химия. 1986. 288 с.
2. Абрамов В.О., Ануфриев Р.В., Волкова Г.И., Муллакаев М.С., Прозорова И.В., Юдина Н.В. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения их вязкостно-температурных характеристик // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 2. С. 3–6.
3. Ануфриев Р.В., Петухова А.В., Волкова Г.И. Релаксация дисперсных систем, обработанных в ультразвуковом поле // Материалы XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания ТПУ «Проблемы геологии и освоения недр». Томск : Изд-во ТПУ, 2016. Т. 2. С. 454–456.
4. Anufriev R.V., Volkova G.I. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field // Key Engineering Materials. 2016. Vol. 670. P. 55–61.
5. Anufriev R.V., Volkova G.I., Vasilyeva A.A., Petukhova A.V., Usheva N.V. The integrated effect on properties and composition of high-paraffin oil sludge // Procedia Chemistry. 2015. Vol. 15. P. 2–7.
6. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В. Высокопарафинистая нефть как дисперсная система. Выбор уравнения течения // Коллоидный журнал. 1994. Т. 56, № 3. С. 393–399.
7. Выговской В.П., Данекер В.А., Рикконен С.В., Теплов А.И. Энергетика гидромеханического разрушения структуры высокопарафинистых нефтей // Автоматизация и информационное обеспечение технологических процессов в нефтяной промышленности. Томск : Изд-во ТГУ, 2002. Т. 2. 408 с.

Авторский коллектив:

Петухова Анастасия Владимировна, магистрант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru

Калинина Татьяна Викторовна, студент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kalink@sibmail.com

Волкова Галина Ивановна, канд. хим. наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: galivvol@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 7, 35-44. DOI: 10.17223/24135542/7/3

A.V. Petukhova¹, T.V. Kalinina¹, G.I. Volkova^{1, 2}

¹ *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

² *Russian Academy of Sciences Siberian Branch Institute of Petroleum Chemistry (Tomsk, Russia)*

The influence of petroleum resins and ultrasonic treatment on the structural and mechanical properties of petroleum wax solution in decane

The influence of ultrasonic processing, additives of petroleum resins, and a complex method that includes treatment of petroleum wax in decane solution in an ultrasonic field, followed by introducing 0.3% by weight petroleum resin on the rheological parameters of the test solution, a paraffin crystallization process, and a sedimentation process, was investigated in present work. The structure of petroleum resins that participate in the process of inhibiting sedimentation was studied by IR spectroscopy.

The object of study is a 6% by weight solution of petroleum wax in decane. Petroleum resins, which are natural depressants of viscosity and pour point and inhibitors of sedimentation, were used as the modifying agent. Ultrasound treatment of the samples was performed by a UZDN sonifier at 22 ± 1.65 kHz. The solution was treated in an ultrasonic field for 10 min at 25 °C. The rheological parameters of the solutions were determined using a rotary viscometer, HAAKE Viscotester iQ. The process of crystallization of paraffin from solutions of petroleum wax in decane was investigated by optical microscopy using the AXIO LAB.A1 CarlZeiss microscope in transmitted light. The deposition process was quantitatively estimated by a device designed based on the "cold finger" test method. The experiment was conducted for 1 h at +30 °C for the solution and +8 °C for the finger. The sample weight was 40 g. The mass of sediment formed in the rod was determined gravimetrically, and the values obtained were calculated to 100 g of solution.

Infrared spectra of resins were obtained in a thin layer on an FTIR spectrometer Nicolet-5700 at 400–4000 cm⁻¹. The test sample was applied as a film onto KBr glass.

Adding 0.3% by weight resins to the solutions of petroleum wax in decane helped to reduce structural–mechanical and energy parameters of the system. Joint sonication and addition of resins resulted in additional reduction in the viscosity–temperature characteristics: there was a significant reduction in viscosity below 16 °C and in the temperature for sol-gel transition. Complex treatment reduced the energy parameters of the system: the activation energy of viscous flow was reduced by 2.5 times (60%), the specific energy fracture by 6 times (83%) compared to the values of the energy of the viscous flow and the specific energy fracture for a stock solution of petroleum wax in decane. Decreasing values of energy parameters indicated a change

in the structure formed during crystallization of paraffinic hydrocarbons of petroleum wax in decane solution. The introduction of 0.3% resins after ultrasonic treatment resulted in less structured formation at low temperatures, and the crystal structures formed required less energy consumption for their destruction. According to the data obtained, the inhibition of sedimentation processes was performed by fragments of aliphatic petroleum resins that were adsorbed on the high molecular weight hydrocarbons of normal structure and prevented their aggregation.

Key words: petroleum wax, petroleum resins, ultrasonic treatment, viscosity, specific energy fracture, crystallization.

References

1. Margulis M.A. Sonochemical reactions and sonoluminescence. M.: Chemistry. 1986. 288 p.
2. Abramov V.O., Anufriev R.V., Volkova G.I., Mullakaev M.S., Prozorova, I.V. Yudina N.V. Ultrasonic treatment of oils to improve their viscosity-temperature characteristics. *Refining and petrochemicals*. 2012;2:3–6.
3. Anufriev R.V., Petukhova A.V., Volkova G.I. Relaxation of dispersion systems treated in an ultrasonic field. Proceedings of XX International Symposium Academician MA Usov students and young scientists, devoted to the 120th anniversary of the founding of the TPU "Problems of Geology and Mineral Resources Development". Tomsk: Tomsk Polytechnic University. 2016;2:454–456.
4. Anufriev R.V., Volkova G.I. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field. *Key Engineering Materials*. 2016;670:55–61.
5. Anufriev R.V., Volkova G.I., Vasilyeva A.A., Petukhova A.V., Usheva N.V. The integrated effect on properties and composition of high-paraffin oil sludge. *Procedia Chemistry*. 2015;15:2–7.
6. Matveenko V.N., Kirsanov E.A., Remizov S.V. Highparaffinic oil as a dispersion system. Selection of flow equations. *Colloid Journal*. 1994;56(3):393–399.
7. Vygovskoy V.P., Daneker V.A., Rikkonen S.V., Teplov A.V. Energy hydromechanical fracture structure highparaffinic oils. Automation and information support of processes in the oil industry. Tomsk: Tomsk State University. 2002. V.2. 408 p.

Information about author:

Petukhova Anastasia V., master's student of the Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, Chemical Faculty, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: anastasiya_petukhova@mail.ru

Kalinina Tatiana V., student of the Department of Macromolecular Compounds and Petrochemistry, Chemical Faculty, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kalink@sibmail.com

Volkova Galina I., Cand. Chem. Sci., Associate Professor of the Department of High-Molecular Compounds and Petrochemistry, Chemical Faculty, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: galivvol@yandex.ru

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

УДК 615.074

DOI: 10.17223/24135542/7/4

В.И. Скоморощенко, О.В. Пенкова, Ю.В. Кистенев, А.В. Борисов

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(Россия, г. Томск)*

Выявление наиболее специфичных летучих метаболитов методом газовой хроматографии в пробах выдыхаемого воздуха больных раком легких и здоровых добровольцев

Представлены основные результаты качественного и количественного анализа выдыхаемого воздуха больных раком легких и здоровых добровольцев, полученные методом газовой хроматографии. Анализ газовых биопроб позволяет проводить неинвазивную диагностику рака легких на ранних стадиях среди обследуемых с помощью определения летучих органических соединений в воздухе. Концентрирование летучих органических соединений осуществляли с использованием твердофазной микроэкстракции.

Ключевые слова: рак легких; летучие органические соединения; метаболиты; диагностика; газовая хроматография.

Введение

Бронхолегочные заболевания дают основной вклад в смертность от онкологических заболеваний. Это обусловлено тем, что 84% случаев диагностируется на поздних стадиях. Например, в мире в 2008 г. было выявлено 1,5 млн случаев заболеваний раком легких (РЛ) и 1,3 млн смертельных исходов от данной формы онкологии [1, 2].

Одной из главных проблем в данной области остается позднее выявление злокачественных опухолей в амбулаторно-поликлинических учреждениях.

Наиболее эффективными считаются методы неинвазивной диагностики злокачественных новообразований, использующие рентгенологические, магнитно-резонансные, радионуклидные методы исследования [3].

Особые перспективы имеет неинвазивная диагностика бронхолегочных заболеваний на основе анализа компонентного состава проб выдыхаемого воздуха. Например, в работах [4–9] было выявлено статистически значимое повышение концентрации ЭТ-1 в конденсате выдыхаемого воздуха у

больных с немелкоклеточным РЛ по сравнению со здоровыми добровольцами, обнаружено повышение концентрации бутанола-1 и 3-гидрокси-2-бутанона в выдыхаемом воздухе больных РЛ, которое свидетельствует об усилении окислительных процессов, характерных для рака, с помощью метода газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и дискриминантного анализа обнаружены десятки летучих соединений, концентрация которых существенно менялась в зависимости от заболевания.

Также в работе [10] было установлено, что в сравнении с выдыхаемым воздухом здоровых людей [11] при раке легкого наблюдается повышенное содержание алканов, таких как гексан, метилпентан и производные бензола [10, 12], стирин, производных гептана, декана, производных циклопентана, октана, бутадиев циклогексана, гепатенала, нонана [13]. Данные результаты были получены методом ГХ-МС.

В работе [12] при помощи метода ГХ-МС были зарегистрированы при раке легких повышенные концентрации смеси ацетона, метилкетона и n-пропанола.

В данной работе с помощью метода ГХ-МС осуществлялся поиск наиболее специфических летучих метаболитов на основе компонентного состава проб выдыхаемого воздуха (ПВВ).

Для реализации поставленной цели нужно было решить следующие задачи:

1. Разработать условия газохроматографического разделения летучих органических соединений в газовых биопробах.
2. Идентифицировать с помощью ГХ-МС летучие органические соединения (ЛОС) в выдыхаемом воздухе.
3. Перенести разработанные на ГХ-МС условия на газовый хроматограф.
4. Проанализировать серию образцов ПВВ.

Экспериментальная часть

Отбор проб. Выдыхаемый воздух отбирался при помощи пробоотборника Bio-VOC breath sampler объемом 100 мл (рис. 1). Условия отбора проб выдыхаемого воздуха от добровольцев заключались в следующем:

1) забор проб осуществлялся натощак, утром в одно и то же время, до приема пищи, для курящих – до курения в день отбора пробы;

2) перед взятием пробы выдыхаемого воздуха доброволец многократно прополаскивал ротовую полость кипяченой водой (при отсутствии – проточной водой).

Во время отбора пробы доброволец трижды спокойно (до полного опустошения легких) выдыхал через одноразовый мундштук. Далее пробоотборник закрывался пробкой и вкручивался поршень, что обеспечивало стабильность хранения пробы при транспортировке.

Пробоотборник Bio-VOC breath sampler использовался многократно с применением нового мундштука после обязательной процедуры очистки.



Рис. 1. Пробоотборник Bio-VOC breath sampler

Для осуществления транспортировки всех отобранных проб применялся специальный ящик для перевозки медицинских анализов, который поддерживает температуру, близкую к комнатной, внутри ящика во время транспортировки. Время транспортировки и хранения проб выдыхаемого воздуха составляло не более 4 ч.

Микроэкстракция летучих органических соединений. Уровень концентрации летучих органических соединений в газовых биопробах очень мал, следовательно, используемый аналитический метод должен включать в себя этап концентрирования. Альтернативой этим методам является твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ), которая позволяет достичь пределов обнаружения летучих органических соединений в выдыхаемом воздухе на уровне 1 ppm и ниже.

Адсорбцию ЛОС осуществляли из пробоотборника путем погружения иглы шприца Supelco, содержащей внутри нее для инъекции стержень, покрытый неподвижной жидкой фазой состава Carboxen/Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS) 85 мкм, в анализируемый воздух. Для полноты извлечения веществ время адсорбции составляло 30 мин при комнатной температуре.

Анализ данных. Качественное определение летучих органических соединений в выдыхаемом воздухе осуществляли с использованием комплекса, состоящего из газового хроматографа Finnigan Trace GS и масс-спектрометра Finnigan Trace DSQ при следующих оптимальных условиях: способ ионизации – электронный удар; колонка Supel-Q™ PLOT длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм (производитель Thermo Scientific); температура испарителя 200°C; температура интерфейса 200°C; температура термостата 40°C в течение 1 мин, увеличение температуры до 250°C со скоростью 10°C/мин; газ-носитель – гелий (марка «60»); диапазон сканирования масс 50–650 а.е.м.

Обработку полученных данных проводили в программе Qual Browser программного обеспечения Xcalibur. Для идентификации летучих органических соединений полученные спектры веществ в анализируемой пробе сравнивали со спектрами веществ в библиотеке масс-спектров NIST MS

Search 2.0. Соединение считалось идентифицированным на хроматограмме, если его сигнал превышал по высоте уровень шума в два раза, а вероятность присутствия составляла $\geq 90\%$. Однако некоторые компоненты не были идентифицированы, что связано с селективностью детектирования и идентификацией спектров и обусловлено совпадением величин M/z для соединений.

Использование газохроматографического анализа позволяет довести технологию диагностики рака легких на основе исследования летучих метаболитов в выдыхаемом воздухе до уровня рутинных применений. Поэтому в рамках клинического исследования было решено перенести методику определения летучих метаболитов на газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором с целью понижения стоимости анализа и демонстрации возможности использования газохроматографического оборудования в этой области исследования.

Идентификацию веществ методом газовой хроматографии осуществляли по временам удерживания компонентов. Для этого использовались индивидуальные вещества, которые представляли собой Государственные стандартные образцы (ГСО) и стандартные образцы предприятия (СОП). Образцы вводились с помощью газового микрошприца в количестве 0,2 мкл в устройство ввода пробы газового хроматографа «Хроматэк–Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором при следующих условиях анализа: колонка Supel-QTM PLOT длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм; температура термостата колонок 40°C в течение 1 мин, увеличение температуры до 250°C со скоростью 10°C/мин; температура испарителя 200°C; температура инжектора 200°C; газ-носитель – гелий (марка «А»).

На рис. 2–3 приведены типичные хроматограммы анализа выдыхаемого воздуха больного раком легких и здорового добровольца соответственно. По временам удерживания на хроматограммах в условиях ГХ-анализа идентифицировано 19 компонентов.

Из приведенных хроматограмм видно, что в выдыхаемом воздухе больного раком легких присутствует большее количество компонентов по сравнению с выдыхаемым воздухом здорового человека. Хочется отметить, что некоторые вещества (метиленхлорид, пентан и ацетонитрил), обнаруженные у онкологических больных, также присутствуют в газовых образцах здоровых людей с меньшим содержанием. Кроме того, в пробах группы контроля наблюдается присутствие в незначительных количествах толуола.

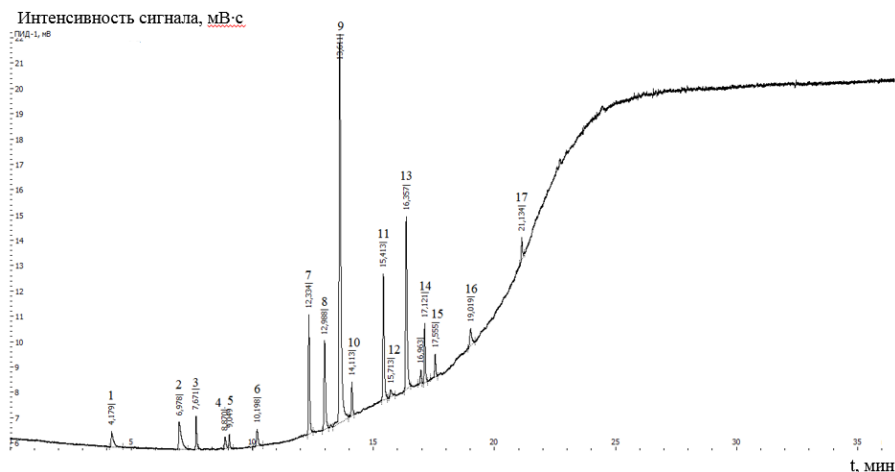


Рис. 2. Хроматограмма выдыхаемого воздуха больного раком легких:
 1 – метанол; 2 – этанол; 3 – ацетонитрил; 4 – ацетон; 5 – метиленхлорид; 6 – пентан;
 7 – этилацетат; 8 – гексан; 9 – бензол; 10 – хлорпропиленоксид; 11 – N-этилформамид;
 12 – октан; 13 – толуол; 14 – бутилацетат; 15 – хлорбензол; 16 – o-ксилол; 17 – декан

Также были отсняты бланковые хроматограммы фазы шприца Supelco и воздуха, отобранного из аудитории, где проводился анализ. Проведенные испытания дали отрицательный результат, что свидетельствует о том, что все вещества, которые были зарегистрированы на хроматограммах анализа проб выдыхаемого воздуха, были извлечены непосредственно из выдыхаемого воздуха добровольцев. Фаза со шприца и пробоотборник погрешности в анализ не вносят.

Результаты и их обсуждение

При проведении количественного расчета измеряли отклик анализируемого компонента на регистрируемой хроматограмме и по построенной градуировочной зависимости рассчитывали его концентрацию. На основе полученных результатов выявлены наиболее специфические летучие метаболиты с точки зрения разделения пациентов, страдающих раком легких и здоровых добровольцев.

В табл. 1–2 показаны площадь пика и соответствующие концентрации ЛОС в ПВВ больных РЛ и здоровых добровольцев по 10 человек в каждой группе.

Из сравнения табл. 1–2 видно, что:

– метиленхлорид, пентан, ацетонитрил, толуол присущи больным РЛ и здоровым с изменением вклада, следовательно, в качестве наиболее специфичных метаболитов они могут использоваться только с применением методов статистической обработки;

– у всех больных раком легких обнаруживается О-ксилол, следовательно, его можно использовать как достаточное условие в качестве наиболее специфичного летучего метаболита с точки зрения разделения больных раком легких и здоровых добровольцев.

Т а б л и ц а 1

Концентрации ЛОС в ПВВ больных РЛ

Наименование вещества	Площадь пика (концентрация, ppm)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Метанол	3,95 (1,09)	0	0,31 (0,02)	0,58 (0,10)	0	0	0	0	0,33 (0,03)	0,81 (0,17)
Этанол	8,5	0	0	0	0	0	0	0	0,527	0
Ацетонитрил	4,04 (0,37)	0	0,57 (0,20)	1,05 (0,22)	2,18 (0,28)	1,28 (0,23)	2,34 (0,29)	1,47 (0,24)	2,43 (0,29)	2,50 (0,30)
Ацетон	1,90 (0,04)	0	2,95 (0,06)	4,49 (0,08)	1,13 (0,03)	0	1,73 (0,04)	0,56 (0,02)	5,58 (0,10)	0
Метиленхлорид	1,6	11,98	8,70	10,03	3,52	6,65	4,91	7,97	11,54	3,99
Пентан	3,13	3,51	1,25	1,18	4,74	4,13	1,29	5,35	1,05	4,88
Этилацетат	16,38 (0,07)	0	0,35 (0,02)	0,35 (0,02)	0	0	0	0	0	1,11 (0,02)
Гексан	15,06	0	2,07	3,42	0,94	6,34	8,30	1,51	5,03	0
Бензол	82,34	0,43	14,64	13,13	0	5,16	5,57	1,19	228,7	0
Хлоропропиленоксид	4,513	0	0	0	35,57	2,77	10,96	3,563	0	1,11
N-этилформамид	20,04	0		0	0	0	0	0	0	0
Октан	2,35	0,32	6,32	9,29	0	0	0	0	0	0
Толуол	29,67 (0,13)	0,29 (0,09)	10,21 (0,10)	14,00 (0,11)	5,42 (0,10)	9,08 (0,10)	19,50 (0,12)	6,978 (0,10)	33,62 (0,13)	0,90 (0,09)
Бутилацетат	7,51	0,42	0	0	0	0	0	0	0	0
Хлорбензол	3,01	0	0	0,78	0	0	0	0	86,03	0,66
О-ксилол	4,32 (0,04)	0,37 (0,03)	3,486 (0,04)	4,80 (0,04)	6,59 (0,04)	7,59 (0,04)	38,55 (0,07)	10,72 (0,05)	68,68 (0,09)	0,66 (0,04)
Декан	3,26	0	2,40	2,68	0	0	13,84	0	0	0

Т а б л и ц а 2

Концентрации ЛОС в ПВВ здоровых добровольцев

Наименование вещества	Площадь пика (концентрация, ppm)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Метанол	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Этанол	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ацетонитрил	0,52 (0,20)	0,44 (0,19)	0,58 (0,20)	0,52 (0,20)	0	0	0	0	0	0
Ацетон	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Метиленхлорид	0,92	1,03	0,94	1,29	1,19	3,24	3,46	12,72	3,23	3,11
Пентан	0,34	0,75	0,50	0,58	1,42	1,87	1,28	1,74	2,81	2,62
Этилацетат	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Гексан	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Бензол	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Наименование вещества	Площадь пика (концентрация, ppm)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Хлоропропиленоксид	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-этилформамид	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Октан	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Толуол	0	0	0	0	0	1,51 (0,1)	0,66 (0,09)	0,53 (0,09)	0	0
Бутилацетат	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Хлорбензол	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
О-ксилол	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Декан	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

С помощью данной методики было установлено, что в сравнении с выдыхаемым воздухом здоровых людей при раке легких наблюдается повышенное содержание алканов, таких как гексан, октан и декан, производных бензола, а также этилацетата и N-этилформамида.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования газовой хроматографии совместно с ТФМЭ в рамках клинического исследования состава выдыхаемого воздуха на уровне микроконцентраций детектируемых веществ. Количественное определение ЛОС в пробах выдыхаемого воздуха возможно осуществлять на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Такой анализ является актуальным и перспективным подходом для развития новых методов исследований и диагностики в биомедицине и может использоваться как в целях выявления заболевания на ранних стадиях, предсказания реакции организма на конкретный вид лечения, так и для мониторинга эффективности проводимой терапии.

Литература

1. Almond L.M., Barr H., Wood J., Hutchings J., Kallaway C. Advances in the clinical application of Raman spectroscopy for cancer diagnostics // Stone Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. 2013. № 10. P. 207–219.
2. Bigbee W.L., Franklin W., Gold L., Ostroff R.M. et al. Unlocking Biomarker Discovery: Large Scale Application of Aptamer Proteomic Technology for Early Detection of Lung Cancer // PLoS ONE. 2010. № 5 (12). P. e15003 (10 p.)
3. Лучевая диагностика: настоящее и будущее : материалы V съезда специалистов лучевой диагностики Республики Беларусь / под ред. А.Н. Михайлова. Мн. : РУМЦ ФВН, 2005. 464 с.
4. Foschino-Barbaro M.P., Carpagnano G.E. et al. Endothelin Is Increased in the Breath Condensate of Patients with Non-Small-Cell Lung Cancer // Oncology. 2004. № 66 (3). P. 180–184.
5. Qin T., Song G. et al. Quantitative breath analysis of volatile organic compounds of lung cancer patients // Lung Cancer. 2010. № 67 (2). P. 227–231.

6. Gleeson K., Phillips M. et al. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-sectional study // *The Lancet*. 1999. № 353 (9168). P. 1930–1933.
7. Ager C., Bajtarevic A. et al. Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath // *BMC Cancer*. 2009. №9(348). 16 p.
8. Mochalski P., Ruzsanyi V., Broza Y.Y., Haick H. Amann A. Assessment of the exhalation kinetics of volatile cancer biomarkers based on their physicochemical properties // *J. Breath Res.* 2014. № 8 (1). P. 016003 (11 p).
9. Bajtarevic A., Ager C. et al. Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath // *BMC Cancer*. 2009. Vol. 9. P. 348.
10. Phillips M. Method for the collection and assay of volatile organic compounds in breath // *Anal. Biochem.* 1997. Vol. 247. P. 272–278.
11. Phillips M., Herrera J., Krishnan S., Zain M., Greenberg J., Cataneo R.N. Variations in volatile organic compounds in the breath of normal humans // *J. Chromatograph. B. Biomed. Sci. Appl.* 1999. Vol. 729 (1–2). P. 75–88.
12. Gordon S.M., Szidon J.P., Krotoszyński B.K., Gibbons R.D., O'Neill H.J. Volatile organic compounds in exhaled air from patients with lung cancer // *Clin. Chem.* 1985. Vol. 31. P. 1278–1282.
13. Phillips M., Gleeson K., Hughes J.M.B., Greenberg J., Cataneo R.N., Baker L. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-section study // *The Lancet*. 1999. Vol. 353. P. 1930–1933.

Авторский коллектив:

Кистенёв Юрий Владимирович, доктор физ.-мат. наук, заместитель проректора по научной работе Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: yuk@iao.ru

Борисов Алексей Владимирович, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей и экспериментальной физики Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: borisov@phys.tsu.ru

Пенкова Ольга Валерьевна, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: olga_v_penkova@mail.ru

Скоморощенко Валерия Игоревна, магистрант химического факультета кафедры аналитической химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: skomoroshchenko@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 7, 45-54. DOI: 10.17223/24135542/7/4

V.I. Skomoroshchenko, O.V. Penkova, Yu.V. Kistenev, A.V. Borisov

National Research Tomsk State University, (Tomsk, Russia)

Identification of the most specific volatile metabolites by gas chromatography in the exhaled breath of lung cancer patients and healthy volunteers

Bronchopulmonary diseases are the largest contributor to mortality from oncological diseases. For example, 1.5 million lung cancer cases and 1.3 million deaths worldwide from this type of cancer were identified for 2008. 84% of cases are diagnosed in the later stages, and late detection of this cancer in outpatient clinics is one of the main problems in this area.

Today, non-invasive diagnosis of bronchopulmonary diseases, based on the analysis of the component composition of exhaled breath, is especially promising.

In this work, most of the specific volatile metabolites were determined based on the component composition of exhaled breath using gas chromatography and mass

spectrometry in conjunction with solid phase microextraction (SPME). As a result, 19 compounds were identified. Compared to the exhaled breath of healthy people, exhaled breath in lung cancer had an increased content of alkanes, such as hexane, octane, and decane, benzene derivatives, and also ethyl acetate and N-ethylformamide.

Gas chromatographic analysis allows for the routine diagnosis of lung cancer, based on the study of volatile metabolites in exhaled breath. Therefore, in a clinical study, it was decided to transfer the technique for determining volatile metabolites to a gas chromatograph with a flame ionization detector using substances preconcentrated with the SPME method, in order to reduce the cost of analysis and demonstrate the feasibility of gas chromatographic equipment in this area of research.

As a result, it was found that the methylene chloride, pentane, acetonitrile, and toluene found in the exhaled breath of lung cancer patients and healthy subjects differed in the concentration of these components; therefore, as the most specific metabolites, they can be used only with the use of statistical processing techniques. O-xylene is found in all lung cancer patients, and therefore it can be used as the most specific volatile metabolite for separating lung cancer patients from healthy volunteers.

The results suggest the possibility of using gas chromatography in conjunction with SPME in a clinical study the composition of exhaled breath at a level of micro-concentration-detectable substances. Quantitative determination of the volatile organic compounds in exhaled breath is possible to perform on a gas chromatograph with a flame ionization detector.

Such an analysis is a relevant and promising approach to developing new methods of research and diagnostics in biomedicine and can be used to identify the disease in its early stages, predict the reaction of the organism to a particular type of treatment, and monitor the effectiveness of the therapy.

Keywords: lung cancer, volatile organic compounds, metabolites, diagnostics, gas chromatography.

References

1. Almond L. M., Barr H., Wood J., Hutchings J., Kallaway C. Advances in the clinical application of Raman spectroscopy for cancer diagnostics. *Stone Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 2013;10:207–219.
2. Bigbee W.L., Franklin W., Gold L. et al., Ostroff R.M. Unlocking Biomarker Discovery: Large Scale Application of Aptamer Proteomic Technology for Early Detection of Lung Cancer. *PLoS ONE*. 2010;5(12):e15003 (10 p.)
3. Radiodiagnostics: Present and Future. Proceedings of the V Congress of the radiation experts diagno-sticks Belarus / ed. AN Mikhailov - Mn.: RUMTS WHF, 2005. 464 p.
4. Foschino-Barbaro M.P. et al. Carpagnano G.E. Endothelin Is Increased in the Breath Condensate of Patients with Non-Small-Cell Lung Cancer. *Oncology*. 2004;66(3):180–184.
5. Qin T. et al. Song G. Quantitative breath analysis of volatile organic compounds of lung cancer patients. *Lung Cancer*. 2010;67(2):227–231.
6. Gleeson K. et al. Phillips M. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-sectional study. *The Lancet*. 1999;353(9168):1930–1933.
7. Ager C. et al. Bajtarevic A. Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath. *BMC Cancer*. 2009;9(348):16 pages.
8. Mochalski P., Ruzsanyi V., Broza Y.Y., Haick H. Amann A. Assessment of the exhalation kinetics of volatile cancer biomarkers based on their physicochemical properties. *J Breath Res*. 2014;8(1):016003 (11 pages).
9. Bajtarevic A., Ager C. et al. Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath. *BMC Cancer*. 2009;9:348

10. Phillips M. Method for the collection and assay of volatile organic compounds in breath. *Anal. Biochem.* 1997;247:272–278.
11. Phillips M., Herrera J., Krishnan S., Zain M., Greenberg J., Cataneo R.N. Variations in volatile organic compounds in the breath of normal humans. *J. Chromatograph. B. Biomed. Sci. Appl.* 1999;729(1–2):75–88
12. Gordon S.M., Szidon J.P., Krotoszynski B.K., Gibbons R.D., O'Neill H.J. Volatile organic compounds in exhaled air from patients with lung cancer. *Clin. Chem.* 1985;31:1278–1282
13. Phillips M., Gleeson K., Hughes J.M.B., Greenberg J., Cataneo R.N., Baker L. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-section study. *The Lancet.* 1999;353:1930–1933.

Information about authors:

Kistenev Yuriy V., Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Deputy Rector for Science of TSU (Tomsk, Russian). E-mail: yuk@iao.ru

Borisov Aleksey V., Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor of Department General and Experimental Physics of TSU (Tomsk, Russian). E-mail: borisov@phys.tsu.ru

Penkova Olga V., Junior Research Assistant of laboratory of physico-chemical analytical methods of TSU (Tomsk, Russian). E-mail: olga_v_penkova@mail.ru

Skomoroshchenko Valeriya I., Master's Degree Student of Analytical Chemistry Department of Chemical Faculty, of the Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: skomoroshchenko@mail.ru

БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.92

DOI: 10.17223/24135542/7/5

С.С. Кравцова, М.П. Санду, Л.А. Байгулова, В.В. Хасанов

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Определение биологически активных веществ и антиоксидантной активности надземной части аконита байкальского *Aconitum baicalense Turcz*

Изучено качественное и количественное содержание свободных и связанных углеводов, определено общее содержание пектиновых веществ, флавоноидов, кумаринов и антиоксидантной активности аконита байкальского.

Ключевые слова: *углеводы свободные; углеводы связанные; пектины; флавоноиды; кумарины; антиоксидантная активность; аконит байкальский; *Aconitum baicalense Turcz*.*

Аконит – многолетнее травянистое растение. Основной ареал произрастания аконитов – умеренный пояс Северного полушария. В России распространено около 90 видов, из них в Сибири – 30 видов аконитов, на Дальнем Востоке – 27 видов. Большинство видов аконитов – достаточно ядовитые растения, хотя среди них встречаются и относительно малотоксичные, в частности аконит байкальский (Чекановского).

Лечебные и токсические свойства аконитов известны с древнейших времен, особенно в восточной медицине. В народной медицине акониты широко используются в качестве противовоспалительных, болеутоляющих, антимикробных средств [1]. Биологическая активность аконитов обусловлена всем комплексом его химических соединений [2], из которых наиболее изученными являются алкалоиды, витамины, макро- и микроэлементы [3–4].

В настоящее время остается малоизученным вопрос о качественном и количественном углеводном составе аконитов. Установлено, что полисахариды растений проявляют высокие неспецифические иммуностимулирующие свойства, известна противовоспалительная, противоязвенная и

противовирусная активность полисахаридов [5–6]. Биологическая активность аконита байкальского может быть связана со способностью торможения процессов свободнорадикального окисления за счет наличия флавоноидов и кумаринов, которые являются антиоксидантами.

Цель работы – изучение углеводов, флавоноидов, кумаринов и антиокислительной активности аконита байкальского.

Экспериментальная часть

Исследуемое в данной работе сырье аконита байкальского собрано в фазе цветения в Иркутской области. Наземную часть растения сушили до воздушно-сухого состояния, упаковывали и хранили в соответствии с требованиями нормативной документации [7].

Получение сухого водного экстракта. Экстракцию углеводов из измельченного сухого растения вели водой, при соотношении сырье : вода 1 : 10, с предварительным настаиванием в течение 2 ч и дальнейшей экстракцией при УЗ-воздействии (44 кГц, 1 Вт/см²) в течение 40 мин при комнатной температуре. Полученный экстракт отделяли от сырья фильтрованием и центрифугированием, после чего высушивали при пониженном давлении на ротационном испарителе до постоянной массы. До проведения исследований сухой экстракт хранили в морозильнике при температуре –18–24°C.

Определение углеводов. Навеску сухого водного экстракта перерастворяли в 20 мл воды, после чего раствор подкисляли соляной кислотой (конц.) до pH=4,0. При этом образовывался темный хлопьевидный осадок комплекса полифенольных соединений, который отделяли и промывали. В оставшийся раствор добавляли NaOH до нейтральной реакции (pH=7.0) и осаждали полисахариды двукратным объемом 96%-ного этанола на холоде (4–6°C). Из полифенольного комплекса связанные углеводы выделяли гидролизом при кипячении в 10%-ном растворе HCl в течение 2 ч.

Сумму углеводов определяли фотометрически, фенолсернокислотным методом. Калибровку выполняли по растворам глюкозы.

Разделение моно- и дисахаридов проводили методом хроматографии на катионите КУ-2-8 в кальциевой форме на колонке 10x250 мм при температуре 55±0,5°C. В качестве элюента использовали дистиллированную воду, скорость элюции – 0,15 мл/мин, отбирали фракции элюата по 1 мл, детектирование – по фенолсернокислотному методу. Наблюдавшиеся на профиле элюции пики идентифицировали по стандартным растворам углеводов, разделяемых в тех же условиях. Определение пектинов проводили объемным Си-пектатным методом.

Определение флавоноидов. Флавоноиды экстрагировали 70%-ным этанолом при нагревании на кипящей водяной бане, двукратно, по 50 мл этанола, в течение 1 и 0,5 ч. Объединенные экстракты промывали хлороформом для удаления хлорофилла, кумаринов и других мешающих веществ. Экстракты подвергали гидролизу 1 н соляной кислотой при нагревании на

водяной бане в течение 30 мин. Для количественного определения 2 мл экстракта переносили в мерную колбу на 25 мл, добавляли 2 мл 2%-ного раствора хлорида алюминия в 95%-ном этаноле, одну каплю 5%-ной CH_3COOH , доводили до метки 95%-ным этанолом и перемешивали. Через 40 мин определяли оптическую плотность полученного раствора на фотометре КФК-2 на длине волны 400 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Измерения проводили относительно стандарта (ГСО) кверцетина. Суммарное содержание флавоноидов в абсолютно сухом сырье в пересчете на кверцетин в процентах (X) вычисляли по формуле

$$X=100\{100*D*K*m_s\}/\{(100-W)*D_s*K_s*m\}, \quad (1)$$

где D – оптическая плотность исследуемого раствора; D_s – оптическая плотность раствора ГСО кверцетина; m – масса сырья (аконита), г; m_s – масса кверцетина, г; K – коэффициент разбавления исследуемого раствора; K_s – коэффициент разбавления ГСО кверцетина; W – потеря в массе при высушивании сырья, %.

Определение кумаринов. Точную навеску аконита (около 1 г) трехкратно экстрагировали хлороформом (50, 25 и 25 мл), экстракт отфильтровывали и упаривали при пониженном давлении до объема 10 мл. В пробирки вместимостью 10 мл вносили по 1 мл упаренного экстракта, добавляли по 8 капель свежеприготовленного 5%-ного спиртового раствора щелочи и по 20 капель свежеприготовленного диазореактива (диазотированная сульфаниловая кислота), доводили объем до 5 мл этанолом. Оптическую плотность растворов измеряли на фотометре КФК-2 на длине волны 400 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Измерения проводили относительно раствора сравнения. Раствор сравнения приготавливали, как описано выше для образца, с той разницей, что вместо экстракта брали 1 мл этанола. Количественные определения кумаринов (X, %) проводили по калибровочной зависимости, построенной на растворах ГСО кумарина, по формуле

$$X=C \times V \times A / m, \quad (2)$$

где C – концентрация кумарина, найденная по градуировочной характеристике; V – объем, в котором измеряли оптическую плотность; m – масса навески аконита; A – коэффициент разбавления.

Антиоксидантную активность (АОА) определяли по ингибированию окисления водного раствора сульфита натрия [8]. Растворы для определения АОА готовили из нативного сырья экстракцией 0,05 М фосфатным буфером (рН=7,2) при нагревании до 40 С (2 ч) в атмосфере азота непосредственно перед измерением.

Результаты и их обсуждение

При изучении растительного сырья, как правило, определяются только свободные углеводы, содержание которых варьирует от 0,7 до 20% [9–11].

Общее содержание свободных углеводов аконита байкальского составляет $1,7 \pm 0,2\%$. Кроме того, определено содержание связанных углеводов, которое составило $2,1 \pm 0,2\%$. Изучен количественный и качественный состав свободных и связанных углеводов, данные приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Содержание углеводов надземной части *Aconitum baicalense Turcz*

Соединение	Содержание, масс. % (воздушно-сухое сырье)	
	Свободные углеводы	Связанные углеводы
Глюкоза	0,97	0,59
Сахароза	0,51	–
Рамноза	–	0,66
Арабиноза	–	0,22
Ксилоза	–	0,25
Сорбит	0,25	0,36

Количество связанных углеводов несколько превышает количество свободных, и они более разнообразны. Наибольшую часть свободных углеводов представляет глюкоза, а связанных – глюкоза и рамноза. Кроме углеводов, в заметных количествах в аконите байкальском обнаруживается шестиатомный спирт сорбит.

Количественное содержание пектина в плодах и стеблях растения значительно разнится, от 0,2 до 28% от сухой массы [9–13], наибольшее количество его содержится в плодах. В травах пектин обнаруживается в значительно меньших количествах. Содержание пектиновых веществ в аконите байкальском и сравнительные данные по другим растениям приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Содержание пектинов в некоторых растениях

Растение	Содержание пектинов, масс. % (воздушно-сухое сырье)
Аконит	1,5
Яблоки	10–15 [9]
Корочки цитрусовых	20–35 [9]
Подсолнечник	15–25 [9]
Свекла	10–20 [9]
Подземные органы <i>Hemerocallis minor</i>	0,99–3,92 [10]
Корни девясила	1,82 [12]
Растения рода <i>Agastache clayton ex gron</i> (<i>Lamiaceae L.</i>)	0,46–1,76 [13]

Полифенольные соединения являются хорошими антиоксидантами. Аконит байкальский содержит $1,61 \pm 0,02\%$ флавоноидов в форме агликонов и $0,13 \pm 0,03\%$ кумаринов.

Антиоксидантная активность надземной части аконита составила $4,0 \pm 0,6$ мг/100 г в пересчете на галловую кислоту.

Выводы

1. Связанные углеводы аконита байкальского более разнообразны и в количественном отношении превышают свободные, представленные в основном глюкозой и сахарозой.

2. Аконит байкальский обладает выраженной антиокислительной активностью, связанной с наличием флавоноидов, кумаринов и свободных углеводов.

3. Содержание углеводов, пектинов, полифенольных соединений, наряду с алкалоидами, обуславливает широкий спектр биологической активности аконита байкальского.

Литература

1. Пушкарский С.В., Пашинский В.Г., Поветьева Т.Н. и др. Стресс-модулирующий эффект алкалоидов *Aconitum baicalense* (Ranunculaceae) при воспалении и иммобилизации // Растительные ресурсы. 2006. № 2. С. 115–119.
2. Пашинский В.Г. Теория фитотерапии. Томск, 2014. 331 с.
3. Погодаева Н.Н., Жапова Ц., Верещагин А.Я. и др. Алкалоидный состав некоторых видов *Aconitum* L. флоры Сибири // Растительные ресурсы. 2000. Т. 36, № 2. С. 79–84.
4. Жапова Ц. Исследование химического состава *Aconitum baicalense* : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 1995. 19 с.
5. Wu Ya-Lin, Huang J., Pan Yuan-jiang. Isolation of polysaccharides from the plant *Solanum lyratum* Thunb and study of their biological immunocompetence // J. Zhejiang Univ. Sci. Ed. 2004. Vol. 31, No 3. P. 319–321.
6. Литвиненко В.И., Бубенчиков Р.А. Фенольные соединения и полисахариды *Viola hirta* L. // Фармаком. 2004. № 3. С. 23–27.
7. ГОСТ 17768-90. Международный стандарт. Средства лекарственные. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение.
8. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. Методы исследования антиоксидантов // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 77–85.
9. Ефремов А.А., Кондратюк Т.А. Выделение пектина из нетрадиционного растительного сырья и применение его в кондитерском производстве // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 171–176.
10. Сидельникова Л.Л., Кукушкина Т.А. Содержание некоторых групп соединений у *Nemerocallis minor* в условиях интродукции // Химия растительного сырья. 2014. № 1. С. 177–183.
11. Сорокопудов В.Н., Башутов С.А., Мячикова Н.И., Навальнева И.А. Содержание БАВ в плодах некоторых представителей видов рода *Crataegus* L. // Химия растительного сырья. 2011. № 4. С. 335–336.

12. Матасова С.А., Митина Н.А., Рыжова Г.Л., Жуганов Д.О., Дычко К.А. Получение сухого экстракта из корней девясила высокого и изучение его химического состава // Химия растительного сырья. 1999. № 2. С. 119–123.
13. Мяделец М.А., Кукушкина Т.А., Воробьева Т.А., Шалдаева Т.М. Биологическая активность вещества и антиоксидантная активность растений рода *Agastache clayton ex gron* (Lamiaceae L.), культивируемых в условиях среднего Урала // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 147–152.

Авторский коллектив:

Кравцова Светлана Степановна, канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: sskrav@mail.ru

Санду Мария Петровна, студентка кафедры органической химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: maria94@sibmail.com

Байгулова Лариса Александровна, студентка кафедры органической химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: baygulovaolga@mail.ru

Хасанов Виктор Вазикович, канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: xasanov@xf.tsu.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 7, 55-61. DOI: 10.17223/24135542/7/5

S.S. Kravtsova, M.P. Sandu, L.A. Baygulova, V.V. Khasanov

Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Determination of biologically active substances and antioxidant activity of the aerial parts of Baikal aconite *Aconitum baicalense Turcz*

*The qualitative and quantitative content of free and bound carbohydrates was studied, and the total content of pectin, flavonoids, coumarins, and antioxidant activity were determined in Baikal aconite (*Aconitum baicalense Turcz*).*

Carbohydrates were isolated from the plant by pre-infusion in water and subsequent extraction with ultrasonic exposure at room temperature. The resulting extract was dried under reduced pressure in a rotary evaporator. Polysaccharides were precipitated by 96% ethanol in the cold (4–6 °C). Bound carbohydrates were isolated from polyphenol complex by hydrolysis. Total carbohydrates were determined photometrically, by the phenol–sulfuric acid method.

*The separation of mono- and disaccharides was performed on cationite KU-2-8 in the calcium form in a 250*10 mm (ID) column at 55 ± 0.5 °C. The total amount of available carbohydrates in Baikal aconite is 1.7 ± 0.2%. In addition, the content of bound carbohydrates is 2.1 ± 0.2%. The quantity of bound carbohydrates is slightly higher than that of free carbohydrates and they are more diverse. The largest part of free carbohydrate consists of glucose. Glucose and rhamnose are the majority of bound carbohydrates. In addition to carbohydrates, appreciable quantities of the hexahydroxy alcohol sorbitol were discovered in the Baikal aconite.*

Flavonoids were extracted with 70% ethanol under heating. The extracts were washed with chloroform to remove chlorophyll, coumarin, and other interfering substances, and hydrolyzed. Flavonoids were determined photometrically at a wavelength of 400 nm. Coumarins were determined photometrically after reaction with diazotized sulfanilic acid, with quantification by reference standard solutions of coumarin. Pectin was determined by a Cu–pectin volumetric method.

Baikal aconite contains 1.61 ± 0.02% flavonoids in the form of aglycones and 0.13 ± 0.03% coumarin. The antioxidant activity of the aerial parts of aconite is 4.0 ± 0.6 mg/100 g in terms of gallic acid. Baikal aconite has a pronounced antioxidant ac-

tivity associated with the presence of flavonoids, coumarins, and free monosaccharides. The content of carbohydrates, pectin, and polyphenolic compounds, along with alkaloids, leads to a wide spectrum of biological activity of *Aconitum baicalense* Turcz.

Keywords: carbohydrates, pectins, flavonoids, coumarins, antioxidant activity, *Aconitum baicalense* Turcz.

References

1. Pushkarskiy S.V., Pashinskiy V.G., Povet'yeva T.N. i dr. Stress-moduliruyushchiy effekt alkaloidov *Aconitum baicalense* (Ranunculaceae) pri vospalenii i immobilizatsii. *Rastitel'nyye resursy*. 2006;2:115-19. In Russian
2. Pashinskiy V.G. *Teoriya fitoterapii*. Tomsk. 2014; 331 P. In Russian
3. Pogodayeva N.N., Zhapova T.S., Vereshchagin A. A. Alkaloidnyy sostav nekotorykh vidov *Aconitum* L. flory Sibiri. *Rastitel'nyye resursy*. 2000;36(2):79-84. In Russian
4. Zhapova T.S. *Issledovaniye khimicheskogo sostava Aconitum baicalense: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk*. Irkutsk. 1995;19 P. In Russian
5. Wu Ya-Lin, Huang J., Pan Yuan-jiang. Isolation of polysaccharides from the plant *Solanum lyratum* Thunb and study of their biological immunocompetence. *J. Zhejiang Univ. Sci. Ed*. 2004; 31(3):319-321.
6. Litvinenko V. I., Bubenchikov R. A. Fenol'nyye soyedineniya i polisakharidy *Viola hirta* L. *Farmakom*. 2004;3:23-27. In Russian
7. GOST 17768-90. Mezhdunarodnyy standart. Sredstva lekarstvennyye. Upakovka, markirovka, transportirovaniye i khraneniye.
8. Khasanov V.V., Ryzhova G.L., Mal'tseva Ye.V. Metody issledovaniya antioksidantov. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2004;3:77-85. In Russian
9. Yefremov A.A., Kondratyuk T.A. Vydeleniye pektina iz netraditsionnogo rastitel'nogo syr'ya i primeneniye yego v konditerskom proizvodstve. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2008;4:171-176. In Russian
10. Sidel'nikova L.L., Kukushkina T.A. Soderzhaniye nekotorykh grupp soyedineniy u *Hemerocallis minor* v usloviyakh introduksii. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2014;1:177-183. In Russian
11. Sorokopudov V.N., Bashutov S.A., Myachikova N. I., Naval'neva I.A. Soderzhaniye BAV v plodakh nekotorykh predstaviteley vidov roda *Crataegus* L. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2011;4:335-336. In Russian
12. Matasova S.A., Mitina N.A., Ryzhova G.L., Zhuganov D.O., Dychko K.A. Polucheniye sukhogo ekstrakta iz korney devyasila vysokogo i izucheniye yego khimicheskogo sostava. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 1999;2:119-123. In Russian
13. Myadelets M. A., Kukushkina T.A., Vorob'yeva T.A., Shaldayeva T.M., Biologicheskaya aktivnost' veshchestva i antioksidantnaya aktivnost' rasteniy roda *Agastache* clayton ex gron (Lamiaceae L.), kul'tiviruyemykh v usloviyakh srednego Urala. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2014;4:147-152. In Russian

Information about authors:

Kravtsova Svetlana S., PhD in Chemistry, docent of Department Organic Chemistry Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: sskrav@mail.ru

Sandhu Maria P., student of Department Organic Chemistry Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: maria94@sibmail.com

Baygulova Larisa A., student of Department Organic Chemistry Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: baygulovaolga@mail.ru

Khasanov Victor V., PhD in Chemistry, docent of Department Organic Chemistry Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: xasanov@xf.tsu.ru

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 542.97

DOI: 10.17223/24135542/7/6

К.Н. Макарова¹, М.Е. Малышев²,
В.Н. Панченко^{1,2}, А.Б. Аюпов², М.Н. Тимофеева^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)

Железосодержащие мезопористые мезофазные силикатные материалы как эффективные катализаторы синтеза 1,5-бензодиазепина из о-фенилендиаминa и ацетона

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН
(проект № 0303-2016-0007).

Изучены каталитические свойства железосодержащих мезопористых мезофазных силикатных материалов (Fe-МММ-2) в реакции конденсации о-фенилендиаминa с ацетоном в 1,5-бензодиазепин. Показано, что в присутствии Fe-МММ-2 реакция эффективно протекает при 50°C с максимальным выходом 1,5-бензодиазепина 86–88%.

Ключевые слова: 1,5-Бензодиазепин; о-Фенилендиамин; ацетон; железосодержащие мезопористые мезофазные силикатные материалы; кислотный катализ.

Бензодиазепины – гетероциклические системы, содержащие два атома азота в семичленном кольце, являются важным классом биологически активных соединений, широко применяемых в медицине в качестве успокаивающих и гипнотически действующих средств, а также для снятия мышечных спазмов [1]. Одним из методов получения соединений данного класса является реакция конденсации о-фенилендиаминa (**I**) с кетонами. В качестве катализаторов в литературе предложено использовать кислотные катализаторы Бренстедовского и Льюисовского типа ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ [2], $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ [3], $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ [4], Amberlyst-15 [5], ZnCl_2 [6], YbCl_3 [7], $\text{InBr}_3/\text{InCl}_3$ [8] и др.). Однако многие из них имеют свои недостатки. Поэтому поиск новых каталитических систем является важной задачей.

В данной работе представлены результаты исследования каталитических свойств железосодержащих мезопористых мезофазных силикатных

материалов (Fe-MMM-2) в реакции конденсации (I) с ацетоном в 1,5-бензодиазепин (рис. 1).

Эти материалы могут представлять интерес для катализа благодаря своим уникальным текстурным и физико-химическим свойствам [9], таким как высокая удельная поверхность, однородное распределение мезопор диаметром 3–4 нм, наличие кислых центров и др. Недавно высокая эффективность данных систем как катализаторов кислотного типа была показана в реакции изомеризации эпоксида α -пинена в камфоленовый альдегид [10].

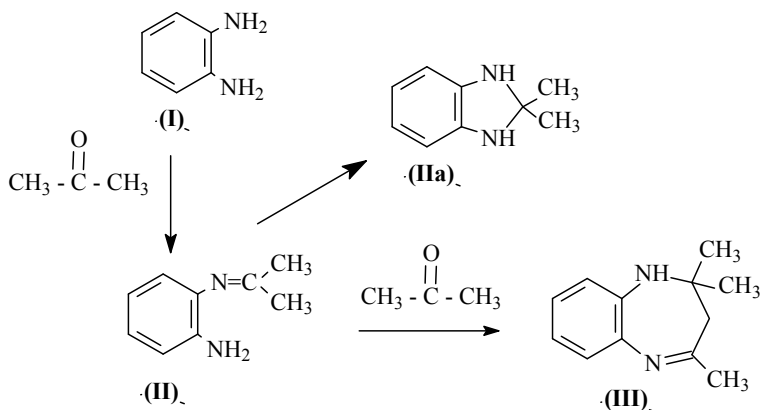


Рис. 1. Реакция конденсации о-фенилендиамин с ацетоном

Целью данной работы было исследование каталитических свойств Fe-MMM-2 с содержанием железа 1,0–5,9 масс. % и установление зависимости скорости реакции и выхода 1,5-дибензодиазепина (III) от его содержания в силикатной матрице.

Экспериментальная часть

В работе использовали о-фенилендиамин (99,0%, Sigma-Aldrich), ацетон (Sigma-Aldrich), метанол (Acros Organics). Железосодержащие мезопористые мезофазные материалы (Fe-MMM-2) с содержанием железа 1,0–5,9 масс. % были получены золь-мезофазным способом с использованием цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), описанным в [9]. Химический состав и текстурные характеристики приведены в табл. 1.

Текстурные характеристики исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Quantachrome Quadrasorb EVO. Природа кислотных центров была исследована методом ИК спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда. ИК спектры регистрировали на приборе Shimadzu FTIR-8400S.

Т а б л и ц а 1

Содержание железа и текстурные характеристики Fe-МММ-2 материалов

Показатель	Fe, масс. %	Текстурные свойства			
		a_s , м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	D, нм
1,0% Fe-МММ-2	1,0	925	0,52	0,44	3,0
1,7% Fe-МММ-2	1,7	941	0,51	0,45	3,0
3,9% Fe-МММ-2	3,9	925	0,47	0,45	3,0
5,9% Fe-МММ-2	5,9	917	0,49	0,43	3,0

Примечание. a_s – удельная поверхность; $V_{\text{мезо}}$ – объем мезопор; V_{Σ} – общий объем пор; D – диаметр пор.

Реакцию конденсации (I) с ацетоном проводили в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном мешалкой и обратным холодильником. Катализаторы перед каждым экспериментом активировались прокаливанием при 200°C в течение 2 ч для удаления адсорбированной воды. В реактор загружали 0,1 ммоль (I), 0,25 ммоль ацетона, 0,01 г декана (в качестве стандарта), 4 мл метанола и смесь нагревали до 50°C. При перемешивании в реактор добавляли 0,015 г катализатора. Момент прибавления катализатора считали за начало реакции катализатора. Через определенные интервалы времени отбирали пробы и анализировали методом ГЖХ. Хроматографический анализ проводили на хроматографе Agilent 7820 с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка HP-5 25 м).

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным данным Fe-МММ-2 с содержанием железа 1,0–5,9 масс. % являются эффективными катализаторами реакции конденсации (I) с ацетоном. Реакция протекает с высокой скоростью в растворе метанола при 50°C и мольном соотношении ацетон/(I) 2.5 (табл. 2). Реакция протекает гетерогенно. Визуально отмечено, что катализатор представляет собой отдельную фазу. Реакция не идет в отфильтрованной от катализатора реакционной массе. Согласно данным МС-ГЖХ основными продуктами реакции были (II), (IIa) и (III) (рис. 1).

Типичные кинетические кривые накопления продуктов реакции (II), (IIa) и (III) и расходования (I) в ходе реакции показаны на рис. 2. Хорошо видно, что реакция протекает в две стадии. На первой стадии образуется продукт (II) в результате присоединения одной молекулы ацетона к (I). Отметим, что в результате протекания побочной реакции циклизации (II) в реакционной смеси наблюдается незначительное количество побочного продукта (IIa). В течение первых 20–40 мин реакции выход (II) возрастает до 75–85%, а затем снижается. Такая зависимость обусловлена протеканием реакции взаимодействия (II) со второй молекулой ацетона с образова-

нием основного продукта (III). Максимальный выход (III) 86–88% наблюдается через 180 мин.

Т а б л и ц а 2

**Кислотные и каталитические свойства Fe-MMM-2
в реакции конденсации (I) с ацетоном**

Показатель	Каталитические свойства *		Кислотные свойства		
	Конверсия (I), %	Выход (III), %	$\Sigma(\text{ЛКЦ} + \text{БКЦ}), \mu\text{моль/г}$	БКЦ, $\mu\text{моль/г}$	РА, кДж/моль
1,0% Fe-MMM-2	75,0	68,2	6,2	0,5	1185
1,75% Fe-MMM-2	92,4	71,8	13,2	2,8	1175
3,9% Fe-MMM-2	91,7	75,4	23,6	6,2	1180
5,9% Fe-MMM-2	85,5	77,6	20,7	5,9	1188

*Условия реакции: 0,1 ммоль (I); 0,25 ммоль ацетона; 0,015 г катализатора; 4 мл MeOH, 50°C, 150 мин.

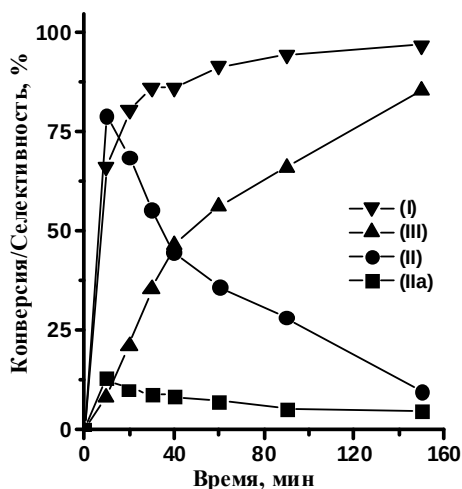


Рис. 2. Кинетика реакции конденсации (I) с ацетоном в присутствии 3,9%Fe-MMM-2
(Условия реакции: 0,1 ммоль (I); 0,25 ммоль ацетона; 0,015 г 3,9%Fe-MMM;
4 мл MeOH; 50°C)

Экспериментальные данные указывают на то, что конверсия (I) и выход (III) зависят от количества встроенного железа в силикатную матрицу Fe-MMM-2 (табл. 2). С увеличением количества железа выход продукта (III) линейно возрастает. В то же время зависимость «конверсия (I) – количество железа в Fe-MMM-2» имеет вулканообразный характер с максимумом в области 2,1–2,5 масс. %. Такую зависимость можно объяснить несколькими причинами. Прежде всего, это может быть связано с

изменением природы кислых мест с увеличением содержания железа в Fe-МММ-2 (табл. 2). Стоит отметить, что как льюисовские (ЛКЦ), так и бренстедовские (БКЦ) кислотные центры могут катализировать данную реакцию. Согласно данным ИК спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда количество железа в Fe-МММ-2 слабо влияет на силу БКЦ (РА) (1175–1188 кДж/моль) (табл. 2). В то же время изменение количества Fe с 1,0 до 5,9 масс. % сопровождается ростом числа БКЦ и ЛКЦ (табл. 2). Можно предположить, что общее количество кислотных мест ($\Sigma(\text{ЛКЦ} + \text{БКЦ})$) в Fe-МММ-2 является одним из факторов, влияющих на активность Fe-МММ-2. Как видно из данных, представленных в табл. 2, выход (III) возрастает с увеличением общего количества кислотных центров. В то же время конверсия (I) слабо зависит от их числа, что вероятно, связано с изменением олигомерного состояния ионов железа в силикатной матрице. Ранее методом УФ-ДО [9] было показано образование олигомерных частиц Fe_2O_3 в образцах Fe-МММ-2 с содержанием железа выше 1,7 масс. %.

Изменение эффективности одного активного центра (TON) (формула (1)) с увеличением содержания железа позволяет оценить влияние олигомерного состояния ионов железа в силикатной матрице на каталитические свойства Fe-МММ-2:

$$\text{TON} = \frac{\Delta(\text{III})}{N_{\Sigma(\text{ЛКЦ} + \text{БКЦ})}}, \quad (1)$$

где TON – эффективность кислотного центра, $\Delta(\text{III})$ – выход (III), ммоль; $N_{\Sigma(\text{ЛКЦ} + \text{БКЦ})}$ – количество кислотных центров, ммоль/г. Для 1% Fe-МММ-2 и 1,7% Fe-МММ-2 за 150 мин реакции величины TON равны 733 и 364 соответственно. Это указывает на снижение активности одного активного центра с увеличением содержания железа в системе. Отметим, что аналогичное влияние изменения олигомерного состояния железа в силикатной матрице на каталитические свойства Fe-МММ-2 было показано в реакции изомеризации эпоксида α -пинена в камфоленовый альдегид [10].

В табл. 3 показаны результаты сравнения каталитических свойств самой активной системы 1,7% Fe-МММ-2 с цеолитными системами, представленными в работе [11]. Хорошо видно, что в присутствии этого катализатора выход (I) составляет 81–88% за 3–6 ч. За 5 ч проведения реакции в отсутствие растворителя при 50°C и мольном соотношении ацетон/(I) 4,0 выход (I) достигает 86% (опыт 3). При проведении реакции в растворе метанола время достижения 86% снижается до 3 ч (опыт 1). Кроме того, заметим, что катализатор позволяет получать (I) с высоким выходом и при 25°C (опыт 2). В целом 1,7% Fe-МММ-2 по своим каталитическим свойствам не уступает цеолитам Heulandite и HY (опыты 6 и 7) и существенно превосходит H-ZSM-5 и β -Zeolite (опыты 4 и 5), что, вероятно, обусловлено их низкой кислотностью.

Таблица 3

Реакция конденсации (I) с ацетоном в присутствии 1,7% Fe-МММ-2 и цеолитов *

№	Показатель	T, °C	Время, ч	Выход (III), %	Ссылка
1	1,7%Fe-МММ-2 ²	50	3	88	Данная работа
2	1,7%Fe-МММ-2 ³	25	6	86	Данная работа
3	1,7%Fe-МММ-2	50	5	86	Данная работа
4	β -Zeolite	50	5	39	Данная работа
5	H-ZSM-5	50–55	7	52	[11]
6	Heulandite	50–55	5	81	[11]
7	HY	50–55	3	82	[11]

*0,1 ммоль (I); 4,0 ммоль ацетона; 0,02 г катализатора; ²0,1 ммоль (I); 4,0 ммоль ацетона; 4 мл MeOH; ³0,1 ммоль (I); 4,0 ммоль ацетона; 0,10 г катализатора.

Заключение

Изучена возможность применения железосодержащих мезопористых мезофазных силикатных материалов (Fe-МММ-2) в качестве катализаторов реакции конденсации о-фенилендиамина с ацетоном в 1,5-бензодиазепин. Полученные данные показывают, что скорость реакции и выход продукта можно целенаправленно регулировать, изменяя количество встроенного в силикатную матрицу ионов железа. В присутствии Fe-МММ-2 систем с содержанием железа не более 1,5–2,0 масс. % наблюдаются максимальная скорость реакции и выход 1,5-бензодиазеина. Такие системы с преимущественно изолированными и/или слабо олигомеризованными ионами железа имеют наибольшее количество кислотных центров.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук С.А. Приходько за анализ образцов методом масс-спектрометрии.

Литература

1. Kaur R.J., Gagandeep K. Silicotungstic acid in organic synthesis: Synthesis of 1, 5-benzodiazepines and β -amino carbonyl compounds // Res. J. Chem. Sci. 2013. Vol. 3. № 4. P. 59–64.
2. Schutz H. In benzodiazepines. Springer: Heidelberg, Germany, 1982. Landquist JK // Comprehensive Heterocyclic Chemistry / eds. Katritzky A.R. & Rees C.W. UK, Oxford : Pergamon, 1984. Vol. 1, № 66.
3. Reddy B.M., Sreekanth P.M. An efficient synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives catalyzed by a solid superacid sulfated zirconia // Tetrahedron Lett. 2003. Vol. 44. P. 4447–4449.
4. Joshi Y.C., Kavita S.S., Joshi P., Rajeshkumar. Silica sulfuric acid as a mild and efficient reagent for the synthesis of 1, 4-diazepine and 1, 5-benzodiazepine derivatives // J. Korean Chem. Soc. 2011. Vol. 55, № 4. P. 638–643.
5. Yadav J.S., Reddy B.V.S., Eshwaraian B., Anuradha K. Amberlyst-15®: a novel and recyclable reagent for the synthesis of 1, 5-benzodiazepines in ionic liquids // Green. Chem. 2002. Vol. 4. P. 592–594.
6. Pasha M. A., Jayashankara V. P., Synthesis of 1, 5-benzodiazepine derivatives catalysed by zinc chloride // Heterocycles. 2006. Vol. 68. P. 1017–1023.

7. Balakrishna M.S., Kaboundin B. A simple and new method for the synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives on a solid surface // *Tetrahedron*. 2001. Vol. 42. P. 1127–1129.
8. Yadav J.S., Reddy B.V.S., Praveenkumar S., Nagaigh K. Indium (III) bromide: A novel and efficient reagent for the rapid synthesis of 1, 5-benzodiazepines under solvent-free conditions // *Synthesis*. 2005. Vol. 3. P. 480–484.
9. Timofeeva M.N., Mel'gunov M.S., Kholdeeva O.A., Malyshev M.E., Shmakov A.N., Fenelonov V.B., Full phenol peroxide oxidation over Fe-MMM-2 catalysts with enhanced hydrothermal stability // *Appl. Catal. B: Environ.* 2007. Vol. 75. № 3–4. P. 290–297.
10. Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Hasan Z., Khan N.A., Mel'gunov M.S., Abel A.A., Matrosova M.M., Volcho K.P., Jung S.H. Effect of iron content on selectivity in isomerization of alpha-pinene oxide to campholenic aldehyde over Fe-MMM-2 and Fe-VSB-5 // *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 469, № 17. P. 427–433.
11. Tajbakhsh M., Heravi M.M., Mohajerani B., Ahmadi A.N., Solid acid catalytic synthesis of 1,5-benzodiazepines: A highly improved protocol // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. Vol. 247. P. 213–215.

Авторский коллектив:

Макарова Кристина Николаевна, студентка кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: kristina-kristina-makarova@mail.ru

Малышев Михаил Евгеньевич, инженер Института катализа СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: mem@catalysis.ru

Панченко Валентина Николаевна, канд. хим. наук, н.с. ИК СО РАН; доцент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: panchenko@catalysis.ru

Аюпов Артем Борисович, м.н.с. Института катализа СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: artem@catalysis.ru

Тимофеева Мария Николаевна, д-р хим. наук, в.н.с. ИК СО РАН; профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: timofeeva@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 7, 62-70. DOI: 10.17223/24135542/7/6

K.N. Makarova¹, M.E. Malushev², V.N. Panchenko^{1,2}, A.B. Ayupov², M.N. Timofeeva^{1,2}

¹ *Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia)*

² *Boriskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia)*

Fe-containing mesoporous mesophase silica materials as effective catalysts for synthesis of 1,5-benzodiazepine from o-phenylenediamine and acetone

Benzodiazepines and their derivatives are a very important class of nitrogen-containing heterocyclic compounds with biological activity. They are widely used in medicine as antidepressants and in analgesic and sedative compounds. Currently, condensation of o-phenylenediamine (I) with ketones is one of the methods for synthesizing 1.5 benzodiazepine. Here we demonstrated synthesis of 1.5 benzodiazepine from o-phenylenediamine and acetone in the presence of Fe-containing mesoporous mesophase silica materials (Fe-MMM-2).

Fe-MMM-2 materials have been synthesized by a sol-mesophase route under mild acidic conditions at pH 2. These materials were characterized by a combination of physicochemical methods, such as XRD, N₂ adsorption measurements, and IR spectroscopy.

Fe-MMM-2 possesses a hexagonal structure with uniform mesopores (a diameter of 3.75–3.85 nm and silicate wall thickness of 1.3–1.4 nm) and does not have micropores. This material also has high internal and low external surface areas (900–950 m²/g). According to IR spectroscopy using pyridine as the probe molecule, Fe-MMM-2 materials have acid sites (proton affinity (PA) 1175–1188 kJ/mol) and therefore can have potential in acid-type reactions.

Reaction was carried out at 50°C, with aceton/(I) mol/mol ratio of 2.5 in methanol as the major reaction medium. It was found that in the presence of Fe-MMM-2, the main product was 1.5 benzodiazepine with 68–88% yield. The maximum yield of (III) was 85–88% in presence of 1.7% Fe-MMM for 180 min.

Fe content affected the performance of Fe-MMM-2. The yield of 1.5 benzodiazepine increases linearly with the increase of Fe content. At the same time, correlation between conversion of (I) and Fe content in Fe-MMM-2 is dome-shaped, with maximum conversion at 2–3 wt% of Fe. This phenomenon was related to effects of the Fe oligomeric state and surface acidity, which vary with Fe content. The high reaction rate and yield of 1.5 benzodiazepine are achieved with isolated iron sites in framework of Fe-MMM-2. The maximum yield of 1.5 benzodiazepine was 86–88% under the condition investigated in the presence of 1.7% Fe-MMM-2.

The catalytic performance of the most active Fe-MMM-2 sample with 1.7 wt% was compared with that of H-ZSM-5, zeolite- β , and zeolites under solvent-free conditions, with a 4/1 molar ratio of acetone/(I) at 50 °C. In the presence of 1.7% Fe-MMM, an 86% yield of (III) was observed after 5 h. Activity of 1.7% Fe-MMM-2 was comparable to that of zeolites such as zeolite HY (Si/Al 2.5, framework type FAU) and zeolite Heulandite (Si/Al 5, framework type HEU). At the same time, zeolites such as zeolite H-ZSM-5 (Si/Al 28, framework type MFI) and β -Zeolite (Si/Al 30, framework type BEA) show lower activity than 1.7% Fe-MMM-2 that can be explained by the difference in surface acidity.

References

1. Kaur R. J., Gagandeep K. Silicotungstic acid in organic synthesis: Synthesis of 1, 5-benzodiazepines and β -amino carbonyl compounds. *Res. J. Chem. Sci.* 2013;3(4):59–64
2. Schutz H., In benzodiazepines. Springer: Heidelberg, Germany, (1982). Landquist JK. In Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Katritzky AR & Rees CW., Eds., Vol.1, Pergamon, Oxford, UK, 166, (1984)
3. Reddy B. M., Sreekanth P. M. An efficient synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives catalyzed by a solid superacid sulfated zirconia. *Tetrahedron Lett.* 2003;44:4447–4449
4. Joshi Y. C., Kavita S. S., Joshi P., Rajeshkumar Silica sulfuric acid as a mild and efficient reagent for the synthesis of 1, 4-diazepine and 1, 5-benzodiazepine derivatives. *J. Korean Chem. Soc.* 2011;55(4):638–643
5. Yadav J. S., Reddy B. V. S., Eshwaraian B., Anuradha K. Amberlyst-15®: a novel and recyclable reagent for the synthesis of 1, 5-benzodiazepines in ionic liquids. *Green. Chem.* 2002;4:592–594
6. Pasha M.A., Jayashankara V.P. Synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives catalysed by zinc chloride. *Heterocycles.* 2006;68:1017–1023
7. Balakrishna M. S., Kaboundin B. A simple and new method for the synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives on a solid surface. *Tetrahedron.* 2001;42:1127–1129
8. Yadav J. S., Reddy B. V. S., Praveenkumar S., Nagaigh K. Indium (III) bromide: A novel and efficient reagent for the rapid synthesis of 1, 5-benzodiazepines under solvent-free conditions. *Synthesis.* 2005;3:480–484

9. Timofeeva M. N., Mel'gunov M. S., Kholdeeva O. A., Malyshev M. E., Shmakov A. N., Fenelonov V. B. Full phenol peroxide oxidation over Fe-MMM-2 catalysts with enhanced hydrothermal stability. *Appl. Catal. B: Environ.* 2007;75(3-4):290-297
10. Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Hasan Z., Khan N. A., Mel'gunov M. S., Abel A. A., Matrosova M. M., Volcho K. P., Jhung S.H. Effect of iron content on selectivity in isomerization of alpha-pinene oxide to campholenic aldehyde over Fe-MMM-2 and Fe-VSB-5. *Appl. Catal. A: Gen.* 2014;469(17):427-433
11. Tajbakhsh M., Heravi M. M., Mohajerani B., Ahmadi A. N., Solid acid catalytic synthesis of 1,5-benzodiazepines: A highly improved protocol. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006;247:213-215

Information about authors:

Makarova Kristina N., student of Department of Ecological Problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: kristina-kristi-makarova@mail.ru

Malushev Mikhail E., workman of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia). E-mail: mem@catalysis.ru

Panchenko Valentina N., Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; associate professor of Department of Ecological problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: panchenko@catalysis.ru.

Ayupov Artem B., research assistant of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia). E-mail: artem@catalysis.ru.

Timofeeva Maria N., Doctor of Chemical Sciences, Leading Research Fellow of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; Professor of Department of Ecological problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: timofeeva@catalysis.ru

УДК: 547.481

DOI: 10.17223/24135542/7/7

М.А. Поздняков, А.С. Саликов, В.В. Ботвин, А.Г. Филимошкин

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Некоторые особенности выделения глиоксалевого кислоты из продуктов окисления глиоксала

Глиоксалева кислота выделена в виде её малорастворимой кальциевой соли путём осаждения из сырых технологических смесей, полученных в результате окисления водных растворов глиоксала. Установлено, что выделение осложнено необходимостью точного контроля величины pH, поэтому нами разработан простой способ определения оптимального количества осадителя. В дальнейшем кальцевая соль легко переводится в саму глиоксальную кислоту или в её натриевую соль с количественными выходами.

Ключевые слова: глиоксаль; глиоксалева кислота; щавелева кислота; осаждение; окисление; селективное выделение.

Введение

Глиоксалева кислота (ГК), являясь одноосновной оксокислотой, находит широкое применение, как и некоторые её соли, в органическом синтезе важнейших соединений, таких как аллантоин, атенолол, фтивазид, ванилин и др. [1, 2]. Еще в XIX–XX вв. разработано несколько методов синтеза ГК, среди которых в промышленности нашли применение электрохимический, гидролиз [3], озонлиз [4] и окисление разных исходных веществ [5]. Все эти методы включают весьма обременительные этапы выделения ГК из технологических смесей, так как последние всегда, наряду с самой ГК, содержат целый ряд побочных продуктов и непрореагировавших исходных веществ. При окислении глиоксала (ГО), например, основным побочным продуктом является щавелева кислота (ЩК), получение которой избежать невозможно из кинетических и термодинамических соображений процесса окисления. Сильные минеральные кислоты и ЩК проявляют коррозионную активность, а их удаление является сложным и затратным процессом, требующим специфического оборудования и приёмов [6].

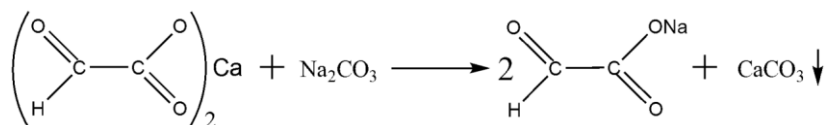
Нами разработан новый способ эффективного выделения ГК из смеси продуктов окисления ГО, основанный на совместном осаждении кальциевых солей ГК и ЩК из раствора с последующим определением содержания глиоксала кальция (CaГК) и его переводом в твёрдый глиоксалат натрия (NaГК) или в водный раствор ГК, завершающим, таким образом, стадию выделения ГК [7].

Экспериментальная часть

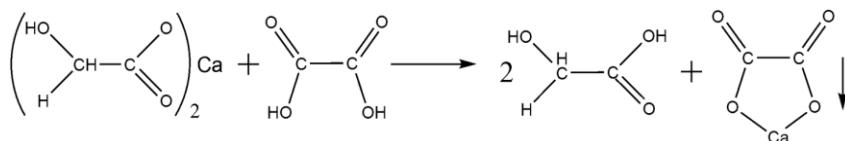
Все реагенты получены от промышленных поставщиков и использованы без дополнительной очистки. ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA), с использованием НПВО-приставки Smart Orbit (разрешение 5 см^{-1}) в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Массовую долю Na^+ в NaГК определяли методом АЭС на приборе Agilent 4100 MP-AES. Количество кристаллизационной воды в NaГК определяли титрованием по Карлу-Фишеру с использованием автоматического титратора Metrohm, 870 KF Titrino Plus, а также Hydranal®-Composite 5 Fluka Analytical в качестве аналитической среды. Определение массовой доли ГК в растворе и его состав проводили методом ВЭЖХ на приборе Agilent 1260 с аналитической колонкой Agilent Hi-PLUX H USP ($150 \times 7,7\text{ мм}$, 8 мкм). Элюент – водный раствор H_2SO_4 ($2,5 \times 10^{-3}\text{ М}$). Скорость подачи элюента – $0,6\text{ мл/мин}$, температура колонки 30°C . Регистрацию продуктов из колонки проводили методом электронной спектроскопии при $\lambda_{\text{max}} = 210\text{ нм}$.

Синтез ГК окислением ГО. Реактор заполняют не более половины его объёма. В реактор объёмом 1 л с обогреваемой водяной рубашкой вносят $129,8\text{ мл}$ $38,5\%$ -ного раствора ГО плотностью $1,242\text{ г/мл}$ ($1,07\text{ моль}$), $149,5\text{ мл}$ дистиллированной воды для получения 20% -ного раствора и перемешивают в течение 10 мин . К раствору добавляют $122,7\text{ мл}$ ($1,39\text{ моль}$) HCl ($C = 11,36\text{ моль/л}$), устанавливают обратный холодильник и нагревают смесь до 70°C (осторожно!). Температуру реакционной смеси контролируют с помощью погруженного в раствор термометра. После достижения заданной температуры вносят одной порцией $57,8\text{ мл}$ HNO_3 ($14,82\text{ моль/л}$, $0,86\text{ моль}$). Признаки реакции при 70°C проявляются сразу после смешения: прозрачная реакционная смесь изменяет цвет на зеленовато-бурый, происходит разогревание, сопровождающееся интенсивным выделением NO_2 . Реакционную смесь охлаждают, понижая температуру теплоносителя в рубашке реактора. Газообразный NO_2 удаляют из реактора сильным током воздуха, дополнительно охлаждая реакционную смесь и не позволяя температуре подниматься более чем на $10\text{--}15^\circ\text{C}$. По окончании реакции смесь быстро становится бесцветной.

Выделение ГК и её натриевой соли из смесей CaЩК и CaГК. Для получения твёрдой NaГК смесь CaЩК и CaГК известного состава обрабатывали Na_2CO_3 . Величины произведений растворимостей CaЩК и CaCO_3 при 25°C равны $K_s \cdot 10^9 = 2,3$ и $3,8$ соответственно [8]. Произведение растворимости CaГК при $T=25^\circ\text{C}$ оценивали экспериментально: $K_s \cdot 10^4 \approx 5,4$; Na_2CO_3 в выбранных условиях не реагирует с CaЩК, но легко вступает в обменную реакцию с CaГК:



Добавление 10%-ного раствора Na_2CO_3 к водной суспензии кальциевых солей проводят по каплям при перемешивании. Таким образом, малорастворимый CaГК постепенно растворяется и переходит в растворимый NaГК . CaCO_3 вместе с непрореагировавшим CaЩК отделяют фильтрованием, а фильтрат упаривают. Для получения водного раствора ГК использовали товарную ЩК для проведения реакции обмена со смесью CaЩК и CaГК . Добавление 10%-ного раствора ЩК к водной взвеси кальциевой соли ГК также проводят по каплям. Реакция протекает по схеме

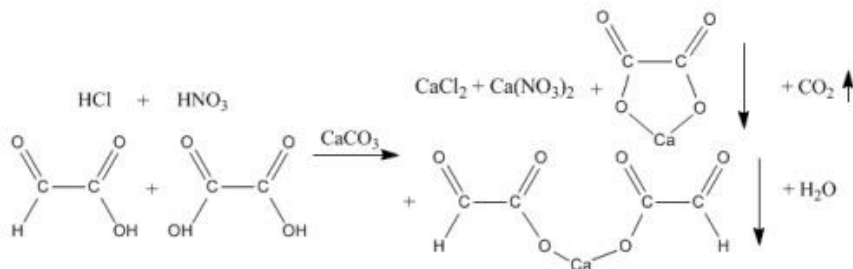


Образовавшийся нерастворимый CaЩК отфильтровывают, промывают водой, а фильтрат, содержащий ГК, концентрируют при пониженном давлении на роторном испарителе. Кислота образуется с количественным выходом; не имеющий запаха её 50%-ный прозрачный водный раствор имеет слегка желтоватый цвет.

Результаты и их обсуждение

Обработка CaCO_3 технологической смеси продуктов окисления ГО. Смесь, полученная после окисления при 60°C 20%-ного раствора товарного ГО, содержит ГК и ЩК, а также остатки HCl и HNO_3 вместе с небольшим количеством исходного ГО, конверсия которого составляет 85–90%. Начальные соотношения исходных веществ – ГО : HNO_3 : HCl = 1,0 : 0,8 : 1,3 [7].

Для выяснения роли каждого из участвующих в обменных реакциях компонентов технологической смеси мы приготовили и исследовали модельный (эталонный) ряд растворов, составленных из товарных HCl , ЩК и ГК, количество которых для каждого члена модельного ряда оценивали по результатам специальных опытов окисления ГО [Там же]. Многократные опыты показали, что эффективным и экономичным способом выделения и разделения ГК и ЩК является осаждение их в виде смеси малорастворимых кальциевых солей по схеме



В работе [9], например, для наиболее полного выделения СаГК высаживание сопровождают оперативным контролем pH в каждой системе. В то же время точное измерение pH затруднительно, поскольку на установление равновесия многочисленных обменных реакций с CaCO_3 в сложных смесях, состоящих из HNO_3 , HCl , ГК и ЩК, требуется значительное время. Избыток CaCO_3 может привести к потерям целевой ГК, а его недостаток – как к потерям ГК, так и к появлению кислого оксалата кальция.

Таким образом, экспериментальная оценка оптимального количества CaCO_3 является необходимым предварительным этапом в методе выделения ГК из сложных технологических смесей, что представляет, несомненно, большой интерес для масштабирования метода. Для оценки количества CaCO_3 мы добавляли разные навески к одинаковым по объёму специально приготовленным модельным системам (по 30 мл каждая) (рис. 1).

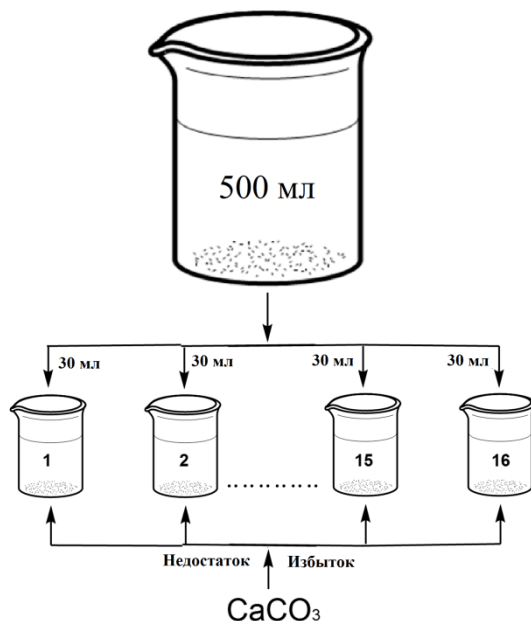


Рис. 1. Схема добавления CaCO_3 к образцам модельных смесей (1–16) и реальных продуктов окисления ГО (1–16)

Аналогично проводили обработку реальных смесей продуктов окисления ГО. После добавления каждой порции CaCO_3 образующиеся во всех случаях осадки различного состава 1–16 перемешивали в течение суток, центрифугировали и определяли pH фильтратов. Осадки тщательно промывали дистиллированной водой, отделяли и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Затем концентрацию титруемых ионов кальция в водных вытяжках (рис. 2) всех образцов, схематически представленных на рис. 1, проводили по модифицированной нами методике [10].

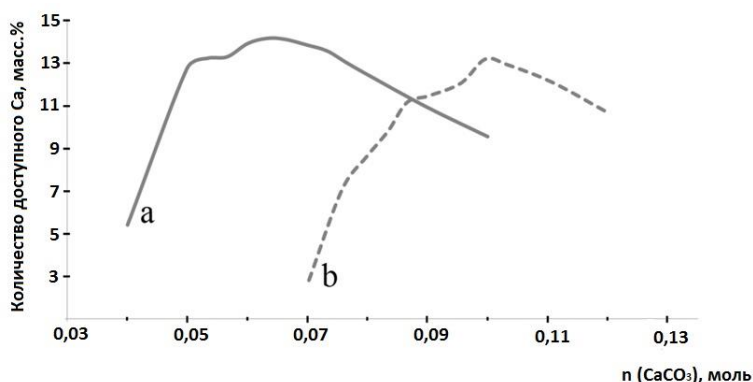
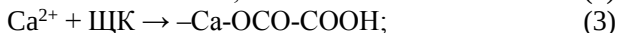


Рис. 2. Зависимость концентрации доступных для титрования ионов Ca^{2+} из осадков, выделенных как после обработки технологических смесей окисления ГО (*a*), так и модельных смесей товарных кислот (*b*)

Кривые *a* и *b* (рис. 2) имеют идентичный профиль, однако кривая *b* расположена правее кривой *a*, несмотря на то что мы старались точно воспроизвести состав продуктов окисления ГО с помощью товарных реактивов в модельных смесях. Видимо, в процессе окисления происходит частичный вынос неорганических кислот из реактора парами воды. Разность координат точек этих двух кривых позволяет приблизительно оценить количество недостающей в модельной смеси HCl , которое составляет 0,55–0,65 моль на 500 мл смеси. Вместе с тем кривая *b* располагается немного ниже кривой *a*, что свидетельствует о том, что в ходе окисления ГО образуется менее 20% ЩК, а ГК — больше 80%, так как модельные растворы готовили исходя из оценки состава реальных продуктов окисления ГО [7].

Для полного описания системы обменных реакций, влияющих на эффективность выделения и разделения целевых продуктов, мы провели оценку соотношения продуктов ступенчатой диссоциации ГК и ЩК, участвующих в этих реакциях по известным из литературы данным. Состав и соотношение продуктов ступенчатой диссоциации ГК и ЩК позволяют количественно рассчитать содержание тех или иных ионов в зависимости от pH обрабатываемых посредством CaCO_3 смесей. Так, при выделении ЩК из раствора с помощью карбоната кальция при $\text{pH} = 0\text{--}2,5$ образуется ещё и кислый оксалат кальция, наличие которого объясняет появление первого перегиба на кривых (рис. 2, *a*, *b*). Последующее увеличение количества CaCO_3 с одновременным повышением pH в системе приводит к образованию осадка малорастворимой CaГК с одновременным превращением малорастворимого кислого оксалата кальция в нерастворимый CaЩК . Концентрация титруемых катионов кальция в водных вытяжках, полученных из осадков (рис. 1, образцы 1–16) увеличивается с количеством добавленного CaCO_3 до определённой величины, затем постепенно снижается (рис. 2). На обеих кривых (рис. 2, *a*, *b*) имеются два максимума, соответствующие таким количествам CaCO_3 , которые участвуют как ми-

нимум в двух обменных процессах, приводящих к образованию малорастворимых солей, различающихся на пять порядков по величинам ПР:



Экспериментальное определение количеств осадителя (CaCO_3) по кривым a и b (см. рис. 2) представляется весьма трудоёмким. Определение для этих целей оптимального количества CaCO_3 можно провести методом обычного кислотно-основного титрования смеси 1–16 (см. рис. 1) стандартным раствором NaOH . Количество NaOH , пошедшего на титрование аликвот этих смесей, соответствует половине количества CaCO_3 в реакции (1) в точке максимального содержания CaГК в смеси. Потенциометрическое титрование как технологических, так и модельных смесей продуктов окисления ГО является простым решением проблемы контроля реакций осаждения.

Таким образом, для полного выделения ГК достаточно знать объём технологической смеси, полученной при вполне определённых условиях. Измерив концентрацию протонов в смеси (pH), к ней следует добавить 0,5 моль CaCO_3 на каждый моль протонов этой смеси. Для определения оптимального количества CaCO_3 методом титрования 1 мл продуктов окисления ГО переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Аликвоту раствора (10 мл) титруют стандартным раствором NaOH , расчёт проводят по формуле:

$$m(\text{CaCO}_3) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot V(\text{смеси}) \cdot 10000}{2}.$$

Идентификация. ГК: ИК-спектроскопия: 2571,5 см^{-1} ; 1735,8 см^{-1} ; 1637,6 см^{-1} ; 1406,2 см^{-1} ; 1241,7 см^{-1} ; 1099,3 см^{-1} ; 1051,5 см^{-1} ; 589,2 см^{-1} .

ВЭЖХ: $\tau_{\text{удержания}}(\text{ГК}) = 6,406$ мин; $\tau_{\text{удержания}}(\text{остатков}(\text{ЩК})) = 3,178$ мин.

NaГК: ИК-спектроскопия: 3215,8 см^{-1} ; 3063,8 см^{-1} ; 2944,4 см^{-1} ; 2789,0 см^{-1} ; 2680,4 см^{-1} ; 2547,2 см^{-1} ; 1605,6 см^{-1} ; 1394,5 см^{-1} ; 1306,6 см^{-1} ; 1076,5 см^{-1} ; 923,6 см^{-1} ; 823,9 см^{-1} ; 615,6 см^{-1} ; **АЭС:** $\text{Na}^+ = 19,8 \pm 0,2$ масс. %. **Титрование по Карлу–Фишеру:** $\text{H}_2\text{O} = 15,6 \pm 0,1$ масс. %.

Заключение

В статье описан метод получения глиоксалевой кислоты и метод её выделения из смесей, содержащих продукты окисления товарного глиоксаля, которые отличаются от известных последовательностью простых технологических операций, одной из которых является разделение глиоксалевой и щавелевой кислот в виде кальциевых солей, а также использованием общедоступных и недорогих реагентов. Предложенный метод может быть легко масштабирован, что позволит получать с меньшими затратами важные и недорогие компоненты для синтеза ряда медицинских препаратов.

Литература

1. Georges Mattioda, Yani Christidis. Glyoxylic Acid // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2002. Vol. 56. P. 89–92.
2. Michelet D. Process for the preparation of glyoxylic acid. US3779876 A, August 20. 1971.
3. Harry Szmant. Organic building blocks of the chemical industry // New York : John Wiley & Sons, Inc. 1989. P. 253–255.
4. Black W., Cook G. Production of Glyoxylic Acid // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1966. Vol. 5, № 4. P. 350–351.
5. Gandon L. Method for the preparation of stable and pure glyoxylic acid. US3281460 A, March 31. 1962.
6. Olivier S. Process Of Separation Of Glyoxylic Acid From An Aqueous Reaction Medium Containing Glyoxylic Acid And Hydrochloric Acid. US20100312011 A1, December 9. 2010.
7. Pozdnjakov M., Rubtsov K., Filimoshkin A., Mal'kov V. Method of obtaining glyoxylic acid sodium salt from products of glyoxal oxidation. RU 2554514 C1, April 24. 2014.
8. Solubility product constants [online site] : EniG. Periodic Table of the Elements. URL: http://www.periodni.com/solubility_product_constants.html (date of the application: 10.03.2017).
9. William M.H., Cheng F.L., John F.W. Selectively separating oxalic, tartaric, glyoxylic and erythronic acids from aqueous solutions containing the same. US3998878 A, December 21. 1976.
10. Pozdniakov M., Rubtsov K., Rasskazova L., Filimoshkin A. Glyoxylic Acid Separation from Products of Glyoxal Oxidation in the Form of its Calcium Salt // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. P. 74–78.

Авторский коллектив:

Поздняков Максим Александрович, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: mks123@yandex.ru

Саликов Алексей Сергеевич, студент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kanvas15@gmail.com

Ботвин Владимир Викторович, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: botvinilo1991@gmail.com

Филимошкин Анатолий Георгиевич, д-р хим. наук, проф. кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: filag05@rambler.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 7, 71–79. DOI: 10.17223/24135542/7/7

M.A. Pozdniakov, A.S. Salikov, V.V. Botvin, A.G. Filimoshkin

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian)

**Some features of the isolation of glyoxalic acid
from glyoxal oxidation products**

Glyoxylic acid (GA), being a monobasic oxoacid, like some of its salts finds wide application in the organic synthesis of a number of important compounds. In the 19th and 20th centuries, several methods of synthesizing GA have been developed, but all of them include very burdensome stages of separating GA from the process mixtures.

Oxalic acid (OA) is the main by-product in the process of glyoxal (GO) oxidation. Strong mineral acids and OA show corrosive activity, and their removal is a complex and costly process.

Multiple experiments have shown that an efficient and economical way of isolating and separating GA and OA is precipitation as a mixture of slightly soluble calcium salts. At the same time, it is difficult to precisely control the pH in parallel, because it takes considerable time to reach the states of equilibrium of numerous exchange reactions with CaCO_3 in the complex mixtures consisting of HNO_3 , HCl , GA, and OA. Excess of CaCO_3 can lead to loss of the target GA, and its lack to both GA loss and to formation of acidic calcium oxalate. Thus, an experimental estimate of the optimum amount of CaCO_3 is a necessary preliminary step in the method of GA isolation from complex process mixtures, one which is undoubtedly of great interest for scaling the method.

It is known that acidic calcium oxalate is formed when OA is isolated by CaCO_3 from the solution at $\text{pH} = 0\text{--}2.5$. The subsequent increase in CaCO_3 is accompanied by a simultaneous increase in pH. It results in formation of slightly soluble calcium glyoxylate (CaGA) with simultaneous conversion of acidic calcium oxalate to insoluble calcium oxalate (CaOA). Determination of the optimum amount of CaCO_3 for these purposes can be done by the usual acid–base titration of the mixture of GO oxidation products by a standard solution of NaOH . The amounts of NaOH spent for titrating aliquots of these mixtures corresponds to half the amount of CaCO_3 at the point of maximum content of CaGA in the mixture. Potentiometric titration of both the model and the technological mixtures of the products of GO oxidation confirms this finding.

Thus, in order to isolate GA fully it is sufficient to know the volume of the technological mixture obtained under quite definite conditions. The proposed method of isolation can be easily scaled up. It provides an opportunity to obtain important and inexpensive components for the synthesis of a number of medications at low cost.

Keywords: glyoxal, glyoxylic acid, oxalic acid, precipitation, oxidation, selective separation.

References

1. Mattioda G., Christidis Ya. Glyoxylic Acid. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2002;56:89–92.
2. Michelet D. Process for the preparation of glyoxylic acid. US3779876 A, August 20. 1971.
3. Szmant H. Organic building blocks of the chemical industry. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1989. P. 253-255.
4. Black W., Cook G. Production of Glyoxylic Acid. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1966;5(4):350–351.
5. Gandon L. Method for the preparation of stable and pure glyoxylic acid. US3281460 A, March 31. 1962.
6. Olivier S. Process of separation of glyoxylic acid from an aqueous reaction medium containing glyoxylic acid and hydrochloric acid. US20100312011 A1, December 9. 2010.
7. Pozdnjakov M., Rubtsov K., Filimoshkin A., Mal'kov V. Method of obtaining glyoxylic acid sodium salt from products of glyoxal oxidation. RU 2554514 C1, April 24. 2014.
8. Solubility product constants [online site]: EniG. Periodic Table of the Elements. URL: http://www.periodni.com/solubility_product_constants.html (date of the application: 10.03.2017).
9. William M.H., Cheng F.L., John F.W. Selectively separating oxalic, tartaric, glyoxylic and erythronic acids from aqueous solutions containing the same. US3998878 A, December 21. 1976.

10. Pozdniakov M., Rubtsov K., Rasskazova L., Filimoshkin A. Glyoxylic Acid Separation from Products of Glyoxal Oxidation in the Form of its Calcium Salt. *Advanced Materials Research*. 2015;1085:74–78.

Information about authors:

Botvin Vladimir V., 2nd year PhD-student, Faculty of Chemistry, Chair of HMC and PC, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: botvinilo1991@gmail.com

Pozdniakov Maxim A., 3rd year PhD-student, Faculty of Chemistry, Chair of HMC and PC, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: mks123@yandex.ru

Salikov Alexey S., 3rd year student, Faculty of Chemistry, Chair of HMC and PC, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: canvas15@gmail.com

Filimoshkin Anatoly G., Dr. of Sc., Professor, Faculty of Chemistry, Chair of HMC and PC, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: filag05@rambler.ru

ДИСКУССИЯ

УДК: 612.744.16

10.17223/24135542/7/8

Г.Н. Сидоренко¹, Б.И. Лаптев¹, Н.П. Горленко²,
Ю.С. Саркисов², Л.В. Антошкин³

¹Nove Tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenia)

²Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия),

³Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (г. Томск, Россия)

Оценка изменений структурно-энергетического состояния воды при охлаждении, нагревании и действии магнитного поля с использованием термометрии и электрофизических методов исследования

Изучение закономерностей и принципов взаимодействия молекул воды в водных системах, выявление их структурно-энергетического состояния в условиях различных внешних воздействий позволит целенаправленно регулировать развитие химических и биохимических реакций. Методами термометрии и измерения электрической емкости показано, что в процессе охлаждения дистиллированной воды в различных условиях от 46 до 29°C и нагревания от 29 до 46°C на кривых относительного изменения температуры дистиллированной воды обнаружены локальные повышения (максимумы) при температурах 32, 39 и 42°C. При этом уменьшение электрической емкости воды более выражено при снижении температуры от 41 до 36°C. Полученные результаты отражают зависимость от температуры структурно-энергетические изменения в воде. Показано, что внешнее постоянное магнитное поле модулирует процесс структурообразования в воде при ее остывании. Предполагается, что процессы изменения скорости теплообмена воды обусловлены ее структурной организацией, могут являться нелинейным элементом терморегуляции организма и одним из механизмов, повышающим адаптационные возможности многочисленных видов теплокровных животных при различных изменениях окружающей среды.

Ключевые слова: структура воды; охлаждение; относительное изменение температуры; кластеры воды; электрическая емкость; магнитное поле.

Введение

В последние годы значительно повышен интерес к изучению структурных изменений воды и водных систем при различных внешних воздействиях. Поскольку молекулы воды находятся в непрерывном тепловом движении, то зафиксировать конкретное положение отдельных молекул

(диполей) воды относительно друг друга можно лишь в интервале времени менее 10^{-13} с. При использовании существующих в настоящее время методов это пока невозможно.

Современный взгляд на структуру воды заключается в том, что в ней существует сложная структурная организация, а именно трехмерная сетка, образованная молекулами, соединенными водородными связями [1, 2]. Так, показано, что отдельные молекулы воды объединяются в ассоциаты (кластеры), распределенные в «континуальной» жидкой фазе. В связи с этим понятие структурной организации воды и водных систем включает изучение закономерностей и принципов взаимодействия молекул воды друг с другом [3].

Для оценки структурно-энергетического состояния воды и водных растворов предложен ряд методов. Так, с использованием интерференции лазерного излучения было показано, что в воде и водных растворах происходят непрерывное образование и разрушение ассоциатов молекул воды (кластеров и гигантских гетерофазных кластеров воды). Время жизни таких ассоциатов от 10^{-11} до 1 с и более, их размеры имеют широкий диапазон (10^{-9} до 10^{-4} м) и зависят от концентрации, состава растворов, температуры жидкостей, присутствия дейтерия и других факторов [4–8]. Однако с использованием этого метода невозможно определить другие физико-химические свойства жидкостей, например подвижность диполей воды, которая имеет существенное значение при формировании структурно-энергетического состояния воды, водных растворов и, соответственно, их свойств.

Предложенный в последние годы метод диэлектроскопии позволяет оценивать характер связи между диполями воды и по этому параметру оценивать структуру веществ [9]. Одним из недостатков этого способа является использование комплекта различных соленоидных катушек и различных плотностей тока. С учетом высокой чувствительности воды к внешним, в том числе к низкоэнергетическим (информационным) воздействиям [10, 11] такая методика затрудняет исследования воды и водных растворов на различных частотах в течение одного опыта.

Определенный интерес представляет исследование динамики изменения температуры дистиллированной воды при ее нагревании или охлаждении [12]. Так, было показано, что на термограмме охлаждения высокоомной бидистиллированной воды при температурах 75,4; 62,3 и 45,4°С имеются четко выраженные пики, свидетельствующие о структурных перестройках в воде [13].

В последние годы предложены также электрофизические методы исследования, основанные на определении электрической емкости жидкостей и добротности колебательного контура при нахождении исследуемых образцов жидкостей в измерительных ячейках особых конструкций [14]. С использованием этого подхода показано, что при изменении температуры в воде и ее растворах, влиянии магнитного поля и других факторов происходят выраженные изменения электрической емкости и добротности колебательного контура,

свидетельствующие о значительных изменениях подвижности диполей воды и, соответственно, структурно-энергетического состояния жидкостей.

Кроме того, в другом исследовании [15] было показано, что в процессе охлаждения в различных условиях от 46 до 29°C на кривых относительно времени снижения температуры дистиллированной воды и 0,15М раствора CaCl_2 присутствуют участки локального повышения (максимумы) и локального понижения (минимумы). При этом структурообразование при охлаждении 0,15М раствора CaCl_2 имеет ряд особенностей, обусловленных структурообразующим действием иона кальция [16].

Цель работы – с использованием термометрии и электрофизических методов исследования оценить изменения структурно-энергетического состояния воды при ее нагревании, охлаждении, а также при воздействии постоянного магнитного поля.

Экспериментальная часть

В опытах использовали дистиллированную воду с удельной электрической проводимостью 2,5 мкСм/см.

Для оценки динамики снижения температуры при охлаждении воды от 46 до 29°C её помещали в стеклянную пробирку диаметром 20 мм и длиной 200 мм или в стеклянный сосуд емкостью 100 и 200 мл. Вода в пробирке и сосуде емкостью 200 мл охлаждалась при комнатной температуре. При этом для уменьшения влияния тепловой конвекции жидкости на динамику снижения температуры пробирку наклоняли под углом 45 градусов. Для ускорения остывания воды в сосуде емкостью 200 мл его помещали в поток воздуха от вентилятора.

Жидкость в сосуде емкостью 100 мл охлаждали путем его погружения в водопроводную воду при температуре $(3 \pm 1)^\circ\text{C}$ или нагревали от комнатной температуры до 46°C путем погружения сосуда в водопроводную воду с температурой $(75 \pm 2)^\circ\text{C}$. Кроме того, при охлаждении дистиллированной воды на нее воздействовали либо «северным», либо «южным» магнитным полюсом постоянного магнита с индукцией в объеме воды не более 0,2Т.

Схема измерения температуры представлена на рис. 1.

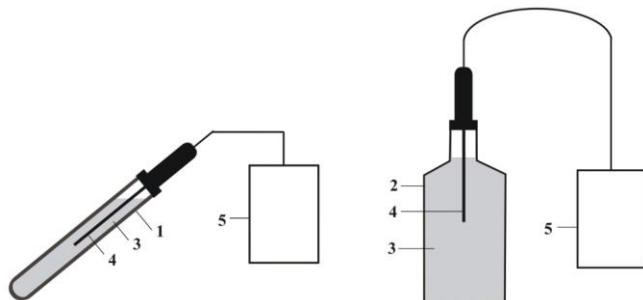


Рис. 1. Схема измерения температуры при остывании жидкостей: 1 – пробирка; 2 – стеклянный сосуд; 3 – исследуемая жидкость; 4 – погружной датчик температуры; 5 – цифровой термометр GTN 175/Pt

Температуру жидкостей измеряли с использованием цифрового термометра GTN 175/Pt с разрешением $0,1^{\circ}\text{C}$. Время снижения температуры на 1°C составляло не менее 40 с.

Динамику снижения или повышения температуры оценивали с использованием двух способов. При использовании первого способа определяли время снижения или повышения температуры жидкости (сек) на 1°C . При использовании второго способа рассчитывали относительное время снижения или повышения температуры (в %) по следующей формуле:

$$T_i = \frac{\Delta t_i - \Delta t_{i-1}}{t_i} \times 100,$$

где T_i – относительное изменение температуры при i градусе, %; Δt_i – время изменения температуры на 1 градус при температуре t_i градусов; Δt_{i-1} – время изменения температуры на 1 градус при температуре (t_{i-1}) градусов.

При оценке изменений структуры воды с одновременным использованием термометрии и электрофизических методов исследования изучаемую жидкость помещали в измерительную ячейку, включающую стеклянный сосуд емкостью 200 мл, а также обкладки конденсатора из немагнитного материала без непосредственного контакта с исследуемой жидкостью (рис. 2).

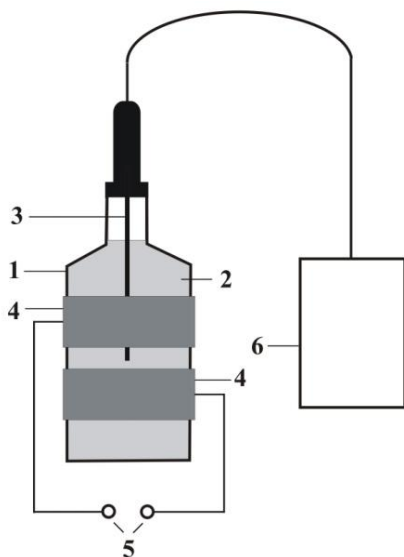


Рис. 2. Схема измерительной ячейки для оценки изменений электрической емкости воды: 1 – стеклянная емкость для жидкости; 2 – исследуемая жидкость; 3 – погружной датчик температуры; 4 – обкладки конденсатора из немагнитного материала без непосредственного контакта с исследуемой жидкостью; 5 – клеммы для подключения сигнала от генератора синусоидальных колебаний; 6 – цифровой термометр GTN 175/Pt

Напряжение к измерительной ячейке подается от генератора синусоидальных колебаний AFG 2025, сигнал с ячейки усиливается инструментальным усилителем на основе микросхемы AD8067 и измеряется на осциллографе PDS5022S. Детали методики описаны ранее в работе [14].

Установка позволяет, в частности, измерять электрическую емкость жидкостей (по изменению величины реактивного тока через них и после вычитания из общей емкости конденсатора емкости измерительной ячейки без жидкости). Частота тока, подводимого к обкладкам конденсатора, составляет 10 кГц, а плотность тока на обкладках конденсатора не превышает 20 нА/см².

Статистическую обработку полученных данных проводили с использованием программы StatPlus 2007 Professional 4.0.2.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены экспериментальные данные динамики снижения температуры воды при различных способах охлаждения.

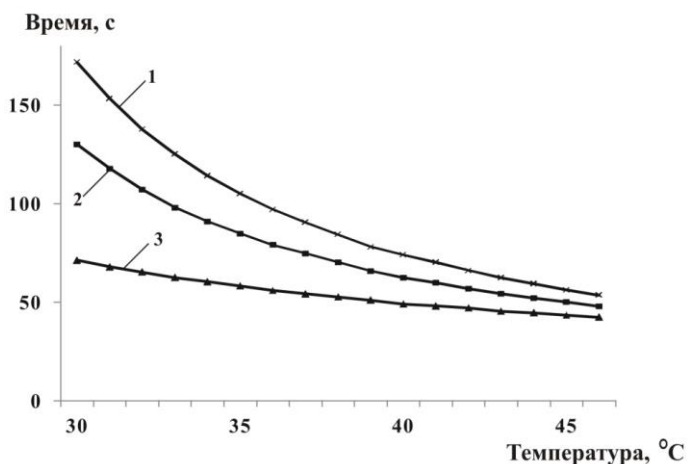


Рис. 3. Динамика времени снижения температуры на 1°C при охлаждении дистиллированной воды: 1 – вода находится в пробирке и остывает на воздухе при комнатной температуре; 2 – вода находится в сосуде емкостью 200 мл и остывает при комнатной температуре в потоке воздуха от вентилятора; 3 – вода остывает в сосуде емкостью 100 мл и, который погружен в водопроводную воду с температурой $3 \pm 1^\circ\text{C}$

При оценке динамики снижения температуры с использованием первого способа (времени снижения температуры жидкости на 1°C) оказалось, что кривые снижения температуры дистиллированной воды, находящейся в пробирке (и остывающей на воздухе при комнатной температуре), в сосуде емкостью 200 мл (остывающем при комнатной температуре в потоке воздуха от вентилятора), а также в сосуде емкостью 100 мл (остывающем в

водопроводной воде с температурой 3 ± 1 °С) изменяются монотонно. При этом при каждом способе охлаждения воды наблюдается замедление остывания на 1°С ($P < 0,001$ во всех случаях), а длительность снижения температуры на 1°С возрастает при 30°С по сравнению с 46°С на 220% (кривая 1), 170% (кривая 2) и 68% (кривая 3) соответственно.

При исследовании динамики изменения температуры жидкостей вторым способом оказалось, что все кривые относительного времени снижения температуры дистиллированной воды, в отличие от кривых времени снижения температуры, изменяются не монотонно (рис. 4). На этих кривых были обнаружены локальные повышения (максимумы) при температурах 39 и 42°С и локальные снижения (минимумы) при температурах 37, 40 или 41°С, на кривой 3 наблюдались также локальные повышения при температурах 32 и 35°С, а локальное снижение – при температурах 33 и 43°С. ($P < 0,05$ во всех случаях).

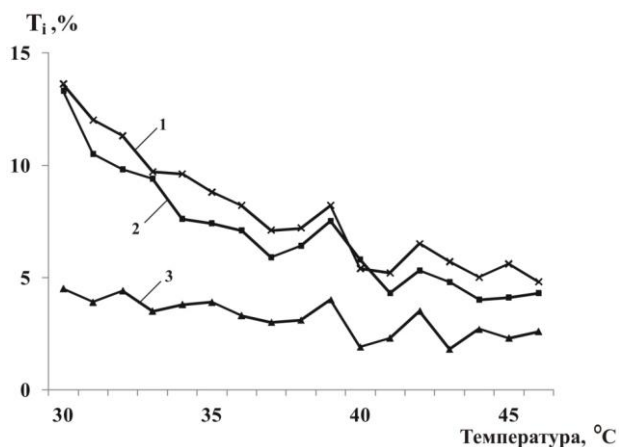


Рис. 4. Динамика относительных изменений температуры T_i (%) при охлаждении дистиллированной воды от 46 до 29°С:

- 1 – дистиллированная вода находится в пробирке (остывание происходит на воздухе);
- 2 – дистиллированная вода в сосуде (остывание происходит в потоке воздуха от вентилятора);
- 3 – дистиллированная вода в сосуде емкостью 100 мл (остывание происходит в водопроводной воде с температурой 3 ± 1 °С)

Интересно отметить, что изменения значений на всех трех указанных выше кривых (рис. 4) при снижении температуры достоверно коррелируют между собой. Так, коэффициент линейной корреляции между кривыми 1 и 2 составил 0,976, а между кривыми 1 и 3 – 0,865 ($P < 0,001$ в обоих случаях). Следует отметить, что при снижении температуры от 44 до 40°С корреляция между кривыми 2 и 3 не является достоверной. Достоверная корреляция появлялась при снижении температуры от 39 до 35°С ($r = 0,907$; $P < 0,05$) и снова не была достоверна при снижении температуры от 34 до 30°С.

С учетом вышеизложенного целесообразно было оценить связь между изменением температуры дистиллированной воды и ее электрической емкости, которая отражает количество диполей воды, поворачивающихся в переменном электрическом поле, и зависит от степени структурированности воды и водных растворов.

В проведенных ранее исследованиях [17] было показано, что при остывании дистиллированной воды ее электрическая емкость на частоте 10 кГц выражено снижается. В настоящем исследовании при остывании дистиллированной воды также происходило снижение ее электрической емкости, но при этом это уменьшение было более выражено при более низких температурах. Так, при снижении температуры от 46 до 41°C уменьшение электрической емкости составило лишь 3,6%, тогда как при снижении температуры от 41 до 36°C этот параметр уменьшался на 16% ($P < 0,001$), а при понижении температуры от 36 до 31°C электрическая емкость уменьшалась на 10% ($P < 0,001$). С учетом результатов проведенных нами ранее исследований [14, 17] и данных других исследователей [4 и др.] логично предположить, что большая выраженность снижения электрической емкости дистиллированной воды при температурах ниже 41°C может быть обусловлена более интенсивным образованием кластеров и уменьшением вследствие этого подвижности диполей воды.

Далее проводили сравнительную оценку изменения температуры воды при ее нагревании или охлаждении (рис. 5).

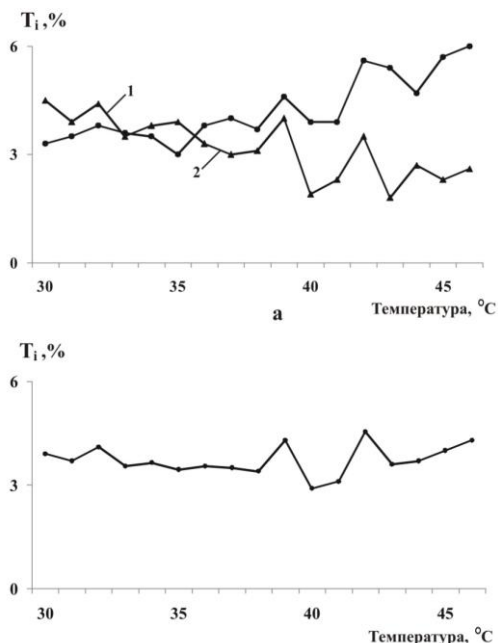


Рис. 5. Динамика относительных изменений температуры T_i (%): а – при охлаждении от 46 до 29°C (1) и нагревании от 29 до 46°C (2) дистиллированной воды; б – кривая средних арифметических значений кривых охлаждения и нагревания

Как уже отмечалось выше, на кривой относительного времени снижения температуры имеются локальные повышения (максимумы) при температурах 32, 35, 39 и 42°C, а также локальные снижения (минимумы) при температурах 33, 37, 40 и 43°C.

Кривая относительного времени повышения температуры дистиллированной воды также изменялась не монотонно. На ней отмечаются локальные повышения (максимумы) при температурах 32, 37, 39 и 42°C, а также локальные снижения (минимумы) при температурах 35, 38, 40, 41 и 44°C.

Интересно отметить, что изменения значений на кривых рис. 5 относительного времени снижения и повышения температуры достоверно коррелируют между собой. Коэффициент линейной корреляции между этими кривыми составил 0,524 ($P < 0,01$). Однако в диапазоне температур от 30 до 34°C, от 35 до 39°C и от 40 до 44°C корреляция между значениями этих кривых не была достоверна.

На кривой же средних арифметических значений кривых относительного времени изменения температуры при охлаждении и нагревании также отмечаются локальные повышения (максимумы) при температурах 32, 39 и 42°C, а также локальные снижения (минимумы) при температурах 40 и 44°C. При этом в диапазоне температур от 33 до 38°C значения этой кривой практически не изменялись.

Далее проводили сравнительную оценку относительного времени снижения температуры при охлаждении дистиллированной воды и воздействии на воду либо «северного» (рис. 6, а), либо «южного» магнитного полюса (рис. 6, б).

На кривой относительного времени снижения температуры воды под действием «северного» полюса магнита локальные максимумы наблюдаются при температурах 33, 39, 42 и 45°C, т.е. по сравнению с кривой относительного времени снижения температуры дистиллированной воды без воздействий локальные максимумы (33 и 45°C) появляются при более высокой температуре. Это может свидетельствовать о том, что магнитное поле «северного» полюса способствует структурообразованию в остывающей воде.

На кривой относительного времени снижения температуры воды под действием «южного» полюса магнита, по сравнению с кривой относительного времени снижения температуры дистиллированной воды без воздействий, локальный максимум при температуре 32 или 33°C, а также локальный минимум при температуре 43°C отсутствовали. Это может свидетельствовать о том, что магнитное поле «южного» полюса снижает структурообразование в остывающей воде.

Наличие локальных максимумов на кривых относительного времени снижения или повышения температуры дистиллированной воды свидетельствует о замедлении в этих точках изменения температуры, что может быть связано со структурными перестройками в воде, сопровождающимися выделением или поглощением тепла соответственно.

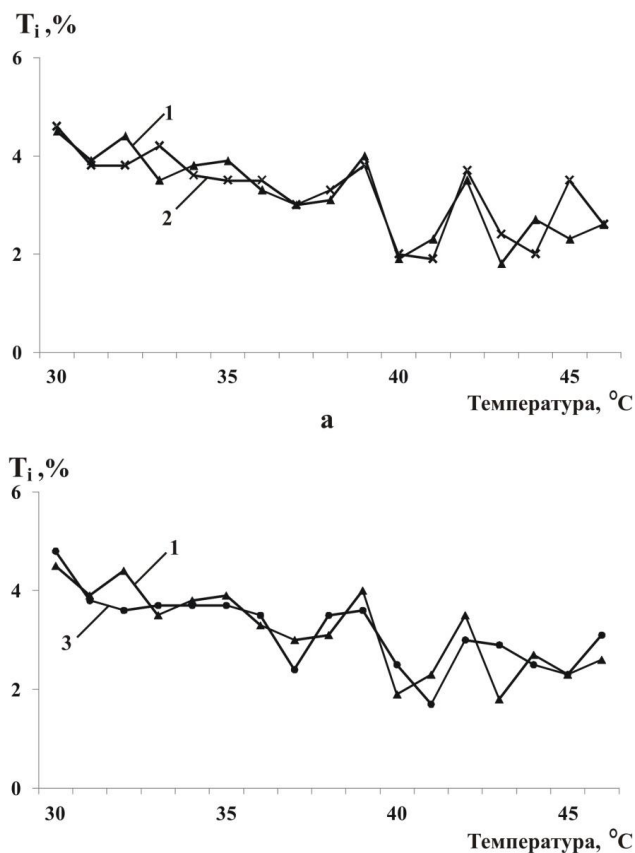


Рис. 6. Зависимость относительных изменений температуры T_i при охлаждении от 46 до 29°C дистиллированной воды при воздействии «северного» (а) и «южного» магнитного полюса (б): 1– дистиллированная вода без воздействия магнитного поля; 2 – дистиллированная вода при воздействии «северного» магнитного полюса; 3 – дистиллированная вода при воздействии «южного» магнитного полюса

В работе [4] показано, что при повышении температуры дистиллированной воды и растворов солей до 40°C в них происходит разрушение кластеров с размерами от 2 до 40 мкм, т.е. для этого необходима энергия. С учетом этого можно предположить, что наличие в данном исследовании локальных максимумов на кривых относительного времени снижения (или повышения) температуры является проявлением процесса образования (или разрушения) кластеров с выделением (поглощением) тепловой энергии, что и сопровождается замедлением изменения температуры.

Изменения же под действием магнитного поля формы кривых относительного времени снижения температуры дистиллированной воды (по сравнению с дистиллированной водой), очевидно, обусловлено известным структурообразующим действием магнитного поля [18].

Таким образом, с учетом вышеизложенного, а также полученных нами ранее данных [10, 14, 18], можно предположить, что наблюдаемые на кривых относительного времени изменения температуры локальные максимумы и соответственно локальные минимумы являются отражением зависимых от температуры процессов структурообразования в воде и водных растворах.

В проведенном исследовании наличие локальных максимумов на кривых относительного времени снижения и повышения температуры воды при 39 и 42°C отражает замедление процессов охлаждения и нагревания воды при этих температурах и может свидетельствовать о том, что при нагреве воды более 39°C, а затем и 42°C требуется большая энергия. Наличие локальных максимумов на этих кривых при температурах 32 и 35°C может свидетельствовать о том, что при охлаждении воды менее 35, а затем и 32°C выделяется дополнительная энергия.

Поскольку, как известно, человеческое тело на две трети состоит из воды, полученные результаты в опытах с водой и ее раствором, вероятно, частично можно экстраполировать и на живой организм.

Если изложенные выше данные верны и для организма, то нельзя исключить, что отмеченные выше процессы изменения скорости теплообмена воды, обусловленные ее структурно-энергетическими изменениями, могут являться нелинейным элементом терморегуляции организма и одним из механизмов, повышающих жизнеспособность (адаптационные возможности) многочисленных видов теплокровных животных при различных изменениях окружающей среды (тепловые воздействия, электромагнитные поля и т.д.). При этом эффект всех воздействий, приводящих к существенным изменениям энергетических процессов в организме, будет ограничен по величине изменений температуры тела в области 35–39°C указанным выше механизмом структурно-энергетических изменений в воде.

По мнению других авторов, температура тела в области 37°C также обусловлена особенностями физических свойств воды (ее минимальной при этой температуре теплоемкостью), является условием постоянства процессов теплокровного организма [19] и позволяет ему тратить минимальное количество энергии на поддержание гомеостаза.

В процессе эволюции организмы, имеющие температуру тела 35–41°C, очевидно, оказались наиболее приспособленными к различным изменениям окружающей среды. Это могло быть обусловлено тем, что структурированность водных систем и, соответственно, стабильность структур организма при указанных температурах достаточно велики, но при этом сохраняется такой потенциальный уровень лабильности процессов, который необходим для развития адаптационных реакций при различных изменениях окружающей и внутренней среды организма.

С учетом вышеизложенного о зависимости структуры воды от температуры следует отметить, что направленность и скорость протекания химических и биохимических реакций в водных растворах при температуре 35–

41°C в большей степени, чем при других температурах, соответствуют направленности и скорости протекания реакций в организме теплокровных животных, включая человека, что следует учитывать при проведении различных исследований в биологии и медицине.

Выводы

1. В процессе охлаждения в различных условиях от 46 до 29°C и нагревания от 29 до 46°C на кривых относительного времени снижения или повышения температуры дистиллированной воды обнаружены локальные повышения (максимумы) при температурах 32, 39 и 42°C. При этом уменьшение электрической емкости воды более выражено при снижении температуры от 41 до 36°C.

2. Наличие локальных максимумов на кривых относительного времени изменения температуры отражает изменения структурно-энергетического состояния воды, обусловленные изменением ее теплоемкости.

3. Полученные результаты, с учетом литературных данных, очевидно, свидетельствуют о том, что при температуре ниже 41°C структурированность дистиллированной воды существенное возрастает. При этом магнитное поле модулирует процесс структурообразования в воде при ее остывании.

Литература

1. Бушуев Ю.Г. Свойства сетки водородных связей воды // Известия АН. Сер. химич. 1997. № 5. С. 928–931.
2. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. Приложение. С. 5–35.
3. Наберухин Ю.И. Структурные модели жидкостей. Новосибирск : Изд-во Новосиб. гос. ун-та. 1981. 84 с.
4. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. Влияние температуры на кластеры воды // Химия и технология воды. 2008. Т. 30, № 2. С. 150–158.
5. Гончарук В.В., Смирнов В.Н., Сыроешкин А.В. и др. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды // Химия и технология воды. 2007. Т. 29, № 1. С. 3–17.
6. Коваленко В.Ф., Бордюк А.Ю., Шутов С.В. Определение формы кластеров воды // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24, № 7. С. 601–605.
7. Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. Супранадмолекулярные комплексы воды // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48, № 2. С. 125–135.
8. Тытик Д.Л. Молекулярные процессы в водном кластере // Журнал структурной химии. 2007. Т. 48, № 5. С. 921–925.
9. Семихина Л.П. Способ определения диэлектрических параметров воды и ее растворов в низкочастотной области с помощью I-ячейки // Патент РФ № 2234102.
10. Лаптев Б.И., Горленко Н.П., Дунаевский Г.Е., Сидоренко Г.Н. Реализация информационных воздействий в неживых и живых системах. Томск, 1999. 114 с.
11. Левицкий Е.Ф., Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н. Электромагнитные поля в курортологии и физиотерапии. Томск, 2000. 127 с.
12. Батуров Л.Н., Говор И.Н., Обухов А.С. и др. Обнаружение в воде неравновесных фазовых переходов // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93, вып. 2. С. 92–94.

13. Кузнецов Д.М. Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. Акустическая эмиссия при фазовых превращениях в водной среде // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII, № 1. С. 114–121.
14. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В., Кульченко А.К. Современные электрофизические методы исследований структуры воды и водных растворов // Вода и экология. Проблемы и решения. 2014. № 3. С. 21–32.
15. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Антошкин Л.В. Оценка структуры воды с использованием термометрии и электрофизических методов исследования // Вестник новых медицинских технологий. 2016. № 1. С. 151–157.
16. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М. : АН СССР, 1957. 182 с.
17. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С. Влияние нагревания и концентрации растворов на процессы структурообразования в воде и водных растворах // Вода и экология. Проблемы и решения. 2012. № 4. С. 43–50.
18. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В., Кульченко А.К. Электрические свойства воды при внешних воздействиях // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2014. № 9. С. 20–27.
19. Белянин В., Романова Е. Жизнь, молекула воды и золотая пропорция // Наука и жизнь. 2003. № 6. С. 82–88.

Авторский коллектив:

Сидоренко Галина Николаевна, канд. биол. наук, директор научно-исследовательской фирмы Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenija). E-mail: bornovo@gmail.com

Лаптев Борис Иннокентьевич, д-р биол. наук, проф., руководитель по развитию научно-исследовательской фирмы Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenija). E-mail: bornovo@gmail.com

Горленко Николай Петрович, д-р техн. наук, проф. кафедры химии Томского архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: gorlen52@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой химии Томского архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: yu-s-sarkisov@yandex.ru

Антошкин Леонид Владимирович, с.н.с. Института оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: lant@iao.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 7, 80-93. DOI: 10.17223/24135542/7/8

G. N. Sidorenko¹, B. I. Laptev¹, N. P. Gorlenko², Y.S. Sarkisov², L.V. Antoshkin³

¹*Nove Tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenija)*

²*Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)*

³*V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics of Academy of Sciences, Siberian Branch*

Evaluation of changes in the structural-energy state of water at cooling and heating and the influence of a magnetic field, using a thermometer and electrophysical methods

The modern idea of the structure of water is that in water, there is complex structural organization, namely, a three-dimensional net formed by molecules connected by hydrogen bonds. Individual water molecules are combined into associations (clusters) located in a continuous liquid phase. The concept of the structural organization of water and water systems includes the patterns and principles of the interaction of water molecules with each other.

Of special interest is the study of the dynamics of the temperature change of distilled water as it is heated or cooled. When the temperature of distilled water and salt solutions is increased to 40°C, there is destruction of 2–40 μm clusters, and on

the thermogram of the cooling of the distilled water at temperatures of 75.4, 62.3, and 45.4°C, there are distinct peaks that indicate structural rearrangements in the water.

In recent years, methods have been developed of measuring the electrical capacitance of water and its solutions, as well as the Q-factor of the oscillating circuit in the presence of the investigated liquid samples into the measuring cells with special constructions. Using them, it has been shown that in the temperature change of water and its solutions, the influence of the magnetic field, and other factors, there is a pronounced change in the electrical capacitance and Q-factor of the oscillating circuit, showing significant changes in the mobility of the dipoles of water and, respectively, the changes in the structural-energy state of liquids.

The purpose of the work is to use thermometry and electrophysical methods to evaluate the changes in the structural-energy state of water at its heating, cooling, and also its exposure to permanent magnetic fields.

In the process of cooling in different conditions from 46 to 29°C and heating from 29 to 46°C, on the curves of relative decrease or increase of the temperature of the distilled water are detected local increases (peaks) at the temperatures of 32, 39, and 42°C, which are the result of changes in the structural-energy state of water.

During the cooling of distilled water, the most pronounced changes in its electrical capacitance at a frequency of 10 kHz occur when the temperature is lowered from 41 to 36°C, which is probably due to more intensive formation of clusters and consequent reduction of the mobility of the dipoles of water. It is evident that a constant magnetic field modulates the dynamics of the process of lowering the temperature of water and, accordingly, the process of structure formation in distilled water when it cools.

The processes of change observed in the rate of heat exchange of the water are assumed to occur due to its structural and energy changes and may be nonlinear element of thermoregulation of the organism, as well as one of the mechanisms that increase resilience (adaptation opportunities) in numerous species of warm-blooded animals in various environmental situations (thermal impact, information impact, etc.).

Keywords: water structure; cooling; relative change of temperature; water clusters; capacitance; magnetic field

References

1. Bushuev Yu. G. Properties of the hydrogen bonds of water. *News of the Academy of Sciences. Ser. chemistry*.1997;5:928-931.
2. Malenkov G. Structure and dynamics of liquid water. *Journal Structural Chemistry*. 2006;47:5-35.
3. Naberukhin, Y. I. Structural models of liquids. Novosibirsk: Publishing house of Novosibirsk State University. 1981. 84 p.
4. Goncharuk V., Smirnov V., Malyarenko V. Influence of temperature on water clusters. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2008;30(2):150-158.
5. Goncharuk V., Smirnov V., Syroyeshkin A., Malyarenko V. Clusters and gigantic hetero-phase water clusters. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2007;29(1):3-17.
6. Kovalenko V. F., Bordyuk A. Yu., Shutov S. V. Determination of the shape of water clusters. *Optics of atmosphere and ocean*. 2011;24(7):601-605.
7. Smirnov A., Syroeshkin A. Supramolecular complexes of water. *Russian Chem. Journal*. 2004;48(2):125-135.
8. Tytik D. L. Molecular processes in the water cluster. *Journal of Structural Chemistry*. 2007;48(5):921-925.

9. Semihina L.P. The method of determining dielectric parameters of water and its solutions in the low frequency region by using l-cells. Patent RU № 2234102.
10. Laptev B. I., Gorlenko N. P. Dunaevsky G. E., Sidorenko G. N. Realization of information effects in lifeless and living systems. Tomsk. 1999. 114 p.
11. Levitsky E. F., Laptev B. I., Sidorenko G. N. Electromagnetic field of balneology and physiotherapy. Tomsk. 2000. 127 p.
12. Baturov L. N., Govor I. N., Obukhov A. S., et al. Detection in water nonequilibrium phase transitions. *JETP Letters*. 2011;93(2):92-94.
13. Kuznetsov D.M. Smirnov A.N., Syroeshkin A.V. Acoustic emission during phase transformations in an aqueous medium. *Rus. Chem. Journal*. 2008;48(1):114-121.
14. Laptev B.I., Sidorenko G.N., Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Antoshkin L.V., Kulchenko A.K. Modern electro-physical investigation methods of water structure and aqueous solutions. *Water and ecology. Problems and solutions*. 2014;3:21-32.
15. Laptev B.I., Sidorenko G.N., Antoshkin L.V. Assessment of the structure of water using a thermometer and electrophysical methods of research. *Bulletin of New Medical Technologies*. 2016;1:151-157.
16. Laptev B.I., Sidorenko G.N., Gorlenko N.P. Sarkisov Yu.S., Antoshkin L.V., Kulchenko A.K. Electrical properties of water in external effects. *Water Purification, Water Treatment, Water Supply*. 2014;9:20-27.
17. Laptev B.I., Sidorenko G.N., Gorlenko N.P. Sarkisov Yu.S. Effect of heating and solution concentration on the structure formation processes in water and aqueous solutions. *Water and ecology. Problems and solutions*. 2012;4:43-50.
18. Laptev B.I., Sidorenko G.N., Gorlenko N.P. Sarkisov Yu.S., Antoshkin L.V., Kulchenko A.K. Electrical properties of water in external effects. *Water Purification, Water Treatment, Water Supply*. 2014;9:20-27.
19. Belyanin V., Romanova E. Life, The water molecule and the golden proportion. *Science and Life*. 2003;6:82-88.

Information about authors:

Sidorenko Galina N., PhD of biology, Director of Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenija). E-mail: bornovo@gmail.com

Laptev Boris I., DSc of biology, Professor, Head of Development Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenija). E-mail: bornovo@gmail.com

Gorlenko Nikolaj P., DSc of Technical Science, Professor of Chemistry Department of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: gorlen52@mail.ru

Sarkisov Yuriy S., DSc of technical Science, Professor, Head of the Department of Chemistry of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). yu-s-sarkisov@yandex.ru

Antoshkin Leonid V., senior researcher of V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics of Academy of sciences, Siberian Branch (Tomsk, Russia).). E-mail: lant@iao.ru

Учредитель – Томский государственный университет

Научный журнал «Вестник Томского государственного университета. Химия» является профильным периодическим научным изданием. Выделен в самостоятельное периодическое издание из общенаучного журнала «Вестник Томского государственного университета» в 2014 г. «Вестник Томского государственного университета. Химия» – первый профильный журнал по химии в г. Томске и нацелен на повышение публикационной активности научных сотрудников университетов Томской области и не только. Научный журнал принимает к публикации работы, посвященные основным разделам химической науки, изучающих строение и свойства веществ, реакционную химическую способность и превращения твердофазных материалов.

Основные разделы журнала: синтез и свойства веществ и материалов, физико-химические закономерности процессов, структура и свойства соединений, теоретические и структурные (прикладные) вопросы химии, химическая технология, биохимические свойства неорганических и органических соединений. *Рубрики:* рекламная информация (о центрах, отделах, подразделений, событиях и т.п.); популяризация научно-исследовательских работ; методологические аспекты образовательной деятельности в химии высших учебных заведений; дискуссии.

Все статьи, поступающие в редакцию научного журнала «Вестник Томского государственного университета. Химия», подлежат обязательному рецензированию. Редакция принимает статьи от российских и зарубежных авторов на русском или английском языках. Периодичность издания – ежеквартально. Все публикации в журнале (в том числе аспирантов) осуществляются на некоммерческой основе. Полная версия статьи выставляется на сайте журнала в свободном доступе, а также в различных электронных библиотеках. Рассылка экземпляров журнала производится редакцией только по подписке.

По поводу приобретения отдельных номеров журнала необходимо обращаться в ООО «Позитив-НБ» по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 34а, Научная библиотека ТГУ, цокольный этаж. Тел./факс: (3822)-53-40-74. E-mail: pozitiv@sun.tsu.ru

Scientific journal “Tomsk State University Journal of Chemistry” is a profile scientific periodical. In 2014 was separated from general scientific journal “Tomsk State University Journal” and became an independent periodical. “Tomsk State University Journal of Chemistry” is the first profile journal in chemistry and is aimed to increase the publication activity of Tomsk and other region’s researchers.

Scientific journal accepts for publication papers, devoted to the basic areas of chemical science, investigating composition and characteristics of substances, chemical ability for reactions and transformation of solid-phase materials.

The main sections of the journal: Synthesis and properties of substances and materials; Physicochemical regularities of processes; Structure and properties of compounds; theoretical and applied chemistry; Chemical engineering; Biochemical properties of inorganic and organic compounds. *Rubrics:* Discussions; Upcoming events; Promotion of research works; Methods of teaching chemistry in higher educational institutions.

All articles, coming to the editorial board of scientific journal “Tomsk State University Journal of Chemistry”, are subject to obligatory peer review. Editorial board accepts articles from Russian and foreign authors in Russian or English language. Periodicity of publication – quarterly. Term of publication – from half a year after coming of materials. All articles in the journal (including PhD students) are published on non-profit base. Full version of the article is shared on the journal’s site, and in different e-libraries. Editorial board sends out the hard copies of the journal only on the base of subscription.

To buy separate issues of the journal apply to “Positiv-NB” Ltd. Address: Tomsk, Lenina ave. 34a, TSU scientific library, ground floor. Tel./Fax: (3822)-53-40-74. E-mail: pozitiv@sun.tsu.ru