

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ**

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2021

№ 21

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2021

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.
О.А. Зайцева – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

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. Мишенни** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, 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. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ 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).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 19.07.2021 г. Формат 70х108¹/₁₆. Печ. л. 3,8. Усл. печ. л. 4,9. Тираж 50 экз. Заказ № 4742.

Цена свободная. Дата выхода в свет 23.07.2021 г.

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

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Томский государственный университет, 2021

EDITORIAL COUNCIL

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

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

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

O.A. Zaitceva – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

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. Fedushchayak** (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

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyszkowska** (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); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, 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); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the 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);

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 19.07.2021. Format 70x108¹/₁₆. Printed sheets 3,8. Conventional printed sheets 4,9. Circulation – 50 copies. Order N 4742.

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

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Никоненко Е.Л., Сизоненко Н.Р., Федорищева М.В., Попова Н.А. Структурно-фазовое состояние порошковых сплавов на основе Ni и Al при разных температурах отжига	6
Ларина Г.В., Макарюк А.Д. Содержание ряда ценных биологически активных компонентов в растительном лекарственном сырье Горного Алтая	18
Колтышев Д.Р., Баранников М.В., Базаров Ю.М. Исследование процесса твердофазного дополиамидирования гранулята полиамида-6	32
Абдуллозода С.И., Нурмадзода А.А., Пиров Г.З. Синтез и свойства ряда производных холановых кислот и метиловых эфиров	42
Вердизаде Н.А., Кулиев К.А., Алиева К.Р. 5-(4-гидроксипбензилиден)- 2,4-тиазолидиндион как аналитический реагент для экстракционно- фотометрического определения железа(III)	48

CONTENTS

Nikonenko E.L., Sizonenko N.R., Fedorischeva M.V., Popova N.A. Structural-phase state of powder alloys based on Ni and Al at different annealing temperatures	6
Larina G.V., Makaryuk A.D. Biologically active components in herbal medicinal raw materials of Gorny Altai	18
Koltyshev D.R., Barannikov M.V., Bazarov Y.M. Investigation of the process of solid-phase dopolyamidation of polyamide-6 granulate	32
Abdullozoda S.I., Nurmadzoda A.A., Pirov G.Z. Synthesis, properties of derivatives of a number of cholanic acids and methyl esters	42
Verdizadeh N.A., Kuliev K.A., Alieva K.R. 5-(4-hydroxybenzylidene)- 2,4-thiazolidinedione as analytical reagents for the extraction- photometric determination of iron(III)	48

УДК 539.2

DOI: 10.17223/24135542/21/1

Е.Л. Никоненко¹, Н.Р. Сизоненко¹, М.В. Федорищева², Н.А. Попова¹

¹ *Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

² *Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук (г. Томск, Россия)*

Структурно-фазовое состояние порошковых сплавов на основе Ni и Al при разных температурах отжига

Создание материалов нового поколения вызвано необходимостью увеличения времени эксплуатации деталей и конструкционных элементов при максимально высоких температурах, а также снижения удельного веса материалов. Интерметаллидные соединения на основе NiAl, благодаря комбинации физико-механических свойств, являются перспективными для длительной эксплуатации при высоких рабочих температурах. Хорошо известно, что сплав NiAl обладает превосходной стойкостью к воздействию окружающей среды при всех температурах и чрезвычайно высоким сопротивлением окислению по сравнению с другими высокотемпературными сплавами и материалами. В исследуемом сплаве особое внимание уделено влиянию примесей, так как использование даже небольших добавок третьего компонента часто является решающим фактором при разработке сплавов с различными механическими свойствами. Кроме того, добавки третьего компонента могут исказить кристаллическую решетку, тонкую структуру, а также вызывать образование метастабильных соединений. Важная роль принадлежит и температуре гомогенизирующего отжига.

Методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа проведены исследования фазового состава и морфологии спеченного и затем отожженного порошкового сплава на основе интерметаллида NiAl. Температура отжига варьировала от 1 100 до 1 400 °С. Химический состав сплава в спеченном неотожженном состоянии в основном содержал никель и алюминий. Химический состав исследуемых сплавов до и после отжига, кроме основных элементов (никеля и алюминия), включал кислород – до 7,3%, иттрий – до 1,3% и железо – до 0,65%.

В работе исследовано влияние температуры гомогенизирующего отжига на структурно-фазовое состояние порошкового сплава. Установлено, что основной объем сплава образован сверхструктурой B2, состоящей из Ni и Al. Фаза NiAl – это зерна, границы которых содержат различные оксиды, а именно FeYO₃ и (Fe, Al)₅Y₃O₁₂. Внутри зерен фазы NiAl как до, так и после отжига на дислокациях находятся наноразмерные частицы фазы Y₂Al.

Также проведенное исследование показало, что состав сплава практически при всех температурах отжига соответствует фазе NiAl со сверхструктурой B2. Состояние дальнего атомного порядка в фазе NiAl при повышении температуры отжига до 1 400 °С увеличивается до 1. Внутренние напряжения невелики.

Ключевые слова: *интерметаллид, температура гомогенизирующего отжига, порошковый сплав, химический состав, степень дальнего атомного порядка, внутренние напряжения.*

Введение

Разработка нового поколения функциональных материалов с повышенными характеристиками – важнейшая задача современного материаловедения. Одно из перспективных направлений – порошковая металлургия [1–2]. Наряду с традиционными материалами она разрабатывает сплавы и композиты, состав, структуру и свойства которых невозможно получить другими методами. В связи с этим особое значение приобретают процессы, происходящие при спекании. Среди соединений, полученных спеканием, особое внимание уделяется интерметаллическому соединению NiAl из-за сочетания таких свойств, как высокая температура плавления, низкая плотность, высокая коррозионная стойкость, прочность и жаростойкость [3].

Как известно, физико-механические свойства интерметаллидов зависят от их микроструктуры. В исследуемой структуре особое внимание следует уделять влиянию примесей. Использование небольших добавок третьего компонента часто является решающим фактором при разработке сплавов с различными механическими свойствами. Добавки третьего компонента могут исказить кристаллическую решетку и тонкую структуру, а также вызывать образование метастабильных соединений [4, 5]. Большую роль играет температура гомогенизирующего отжига, который необходимо проводить после спекания сплава для уменьшения неоднородности и выравнивания его химического состава.

Целью данной работы было исследование влияния температуры отжига на структурно-фазовое состояние порошка сплава на основе интерметаллида NiAl.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (ПЭМ) на тонких фольгах. Материалом исследования являлись порошки никеля и алюминия с размером частиц ~ 50–100 мкм. Состав порошковых смесей был подготовлен таким образом, чтобы полученный сплав, согласно [6], соответствовал сплаву NiAl со сверхструктурой B2. Спекание производили методом СВС горячим прессованием на воздухе при температуре 1 000°C (исходное состояние сплава). Затем образцы подверглись гомогенизирующим отжигам в интервале температур от 1 100 до 1 400°C. Химический состав сплавов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых сплавов (ат.%)

Температура гомогенизирующего отжига, °C	Ni	Al	O	Y	Fe
исходный	55,6	44,3	0,1	следы	следы
1 100	53,15	39,48	6,06	0,87	0,44
1 200	51,12	42,68	5,83	–	0,37
1 300	52,28	39,09	7,08	1,12	0,44
1 400	51,46	39,34	7,27	1,29	0,64

Как видно из табл. 1, в исходном состоянии, помимо Ni и Al, в малых количествах присутствовали O, Y и Fe, которые являются остаточными элементами при производстве никеля и алюминия.

Изучение структуры в тонких фольгах осуществлялось на электронном микроскопе ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ и увеличении 25 000 крат. Рентгеновские съемки проводились на дифрактометре ДРОН-3 при комнатной температуре. Интенсивности дифракционных максимумов измерялись сцинтилляционным счетчиком с амплитудной дискриминацией. По положению дифракционных максимумов, которые однозначным образом связаны с размером элементарной ячейки, рассчитывались параметры кристаллических решеток присутствующих фаз. Значения параметра дальнего порядка η рассчитывались из отношения интегральных интенсивностей сверхструктурного (111) и основного (110) отражений для сверхструктуры B2 с учетом различных факторов.

В результате исследования были определены и измерены следующие параметры: фазовый состав сплава, параметры кристаллических решеток, средние размеры структурных элементов обнаруженных фаз, плотность и локализация дефектов (дислокаций) и амплитуды внутренних напряжений. При анализе результатов исследования фазового состава использовались изотермические сечения тройных фазовых равновесных диаграмм Ni–Al–Fe [6]. При электронно-микроскопическом изучении фольг сплава широко использовались наблюдения в светлых и темных полях. Средние размеры структурных элементов измерялись по соответствующим микрофотографиям методом секущей [7].

Результаты и обсуждение

Исследование показало, что рассматриваемый сплав имеет сложный фазовый состав при всех температурах гомогенизирующего отжига. Список присутствующих фаз представлен в табл. 2, где также показаны тип кристаллической решетки, пространственная группа и параметры кристаллической решетки для каждой фазы.

Таблица 2

Параметры наблюдаемых фаз

№ п/п	Фаза	Тип кристаллической решетки	Пространственная группа	Параметры кристаллической решетки, нм
1	Y ₂ Al	Орторомб.	Pnma	a = 0,6642 b = 0,5084 c = 0,9469
2	FeYO ₃	Орторомб.	Pnma	a = 0,5592 b = 0,7605 c = 0,5382
3	(Fe, Al) ₅ Y ₃ O ₁₂	Кубич.	Ia3d	a = 1,2377
4	NiAl	Кубич. B2	Im3m	a = 0,2869

Из химического состава сплавов очевидно, что основа каждого сплава состоит из интерметаллида NiAl, и в нем должна реализоваться сверх-

структура B2 [6]. Сплавы имеют в своем составе кислород, поэтому могут присутствовать такие фазы, как окислы алюминия, железа, иттрия или многокомпонентные соединения с нестехиометрическим составом. В связи с этим исследование фазового состава методом РСА было особенно важным. В таком случае по химическому анализу содержание Ni и Al в β -фазе (сверхструктура B2) должно быть неэквивалентным и различаться в разных сплавах, т.е. зависеть от температуры гомогенизирующего отжига.

Типичные дифрактограммы исследованных сплавов приведены на рис. 1. Хорошо видны основные линии (110) и (211) и сверхструктурные (100), (111). Сверхструктурные рефлексы определяют наличие упорядоченной фазы B2 – NiAl. Интенсивность дифракционных линий указывает на сильную текстуру полученного материала. Известно, что для ОЦК сплавов отношение интенсивностей $I_{(200)}/I_{(110)} = 0,15$. Компонент текстуры (211) подавлен. Наличие четких сверхструктурных рефлексов (100) и (111) свидетельствует о том, что мы имеем дело с фазой NiAl, обладающей сверхструктурой B2, а не просто с фазой, имеющую ОЦК кристаллическую решетку.

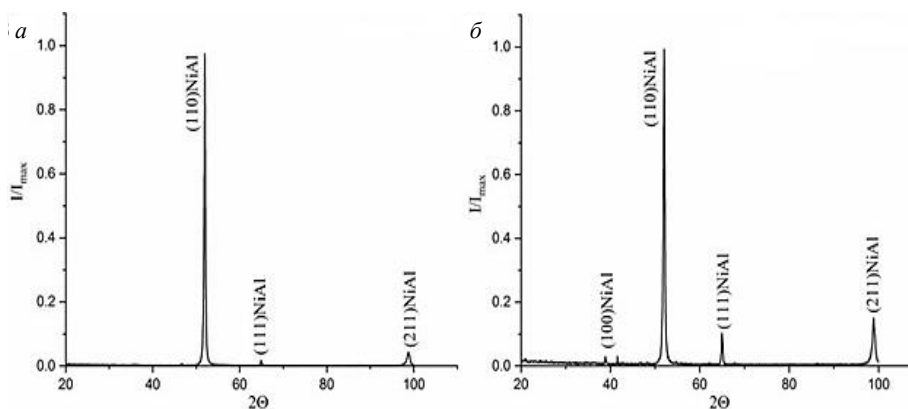


Рис. 1. Дифракционная картина исходного сплава (а) и после отжига при $T = 1400^\circ\text{C}$ (б)

Матрица фазы NiAl состоит из зерен (рис. 2). Границы зерен обычно содержат оксиды $(\text{Fe}, \text{Al})_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ и FeYO_3 (рис. 3). Фаза $(\text{Fe}, \text{Al})_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ – это частицы либо округлой формы, либо бесформенные. Частицы этой фазы присутствуют во всех отожженных сплавах (размеры фазы меняются от 0,1 до 1 мкм). Фаза FeYO_3 представлена отдельными продолговатыми частицами (см. рис. 3, в). Средние размеры анизотропных частиц этой фазы составляют несколько сотен нанометров. Размеры частиц увеличиваются с увеличением температуры отжига (рис. 4).

Помимо оксидов при всех температурах отжига присутствуют частицы фазы Y_2Al (рис. 5). Они расположены внутри зерен фазы NiAl на дислокациях и имеют округлую форму. Их размер составляет около 10 нм и не зависит от температуры отжига.

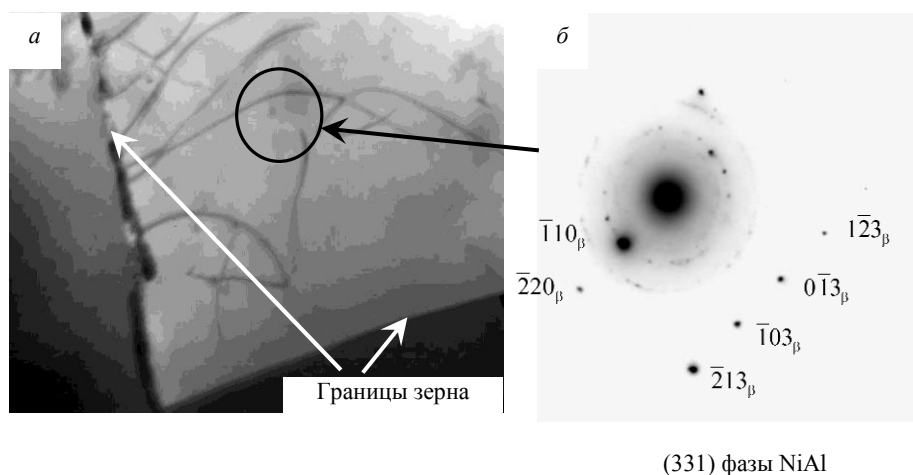


Рис. 2. ПЭМ-изображение тонкой структуры сплава: *a* – светлоспольное изображение зеренной структуры; *б* – микродифракционная картина, соответствующая данному участку фольги

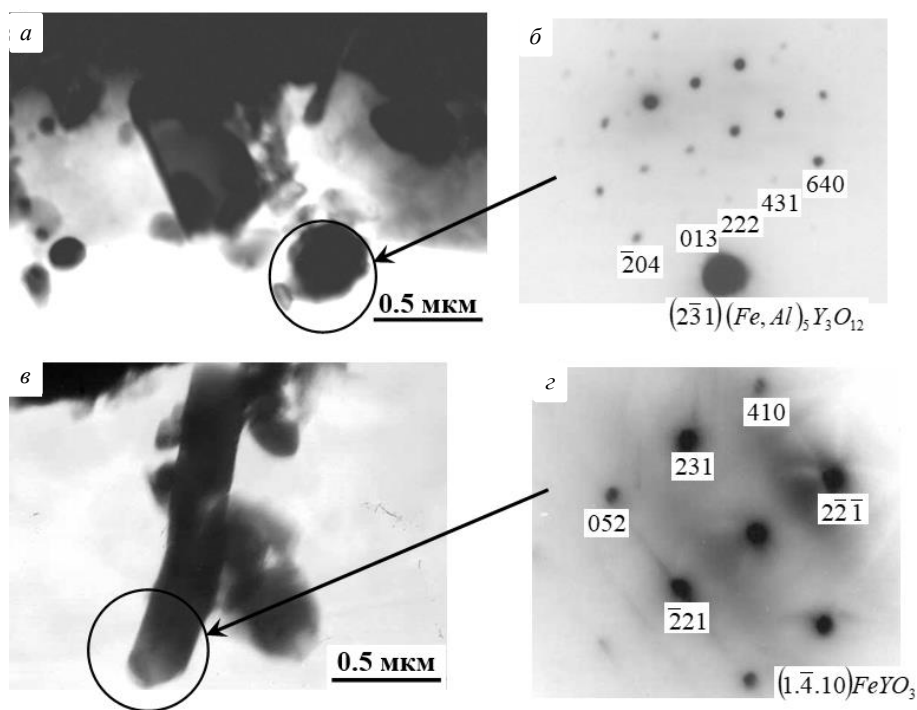


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения частиц $(\text{Fe,Al})_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ (*a*, *б*) и выделение анизотропных частиц FeYO_3 (*в*, *г*) в отожженном при 1 100°C сплаве NiAl

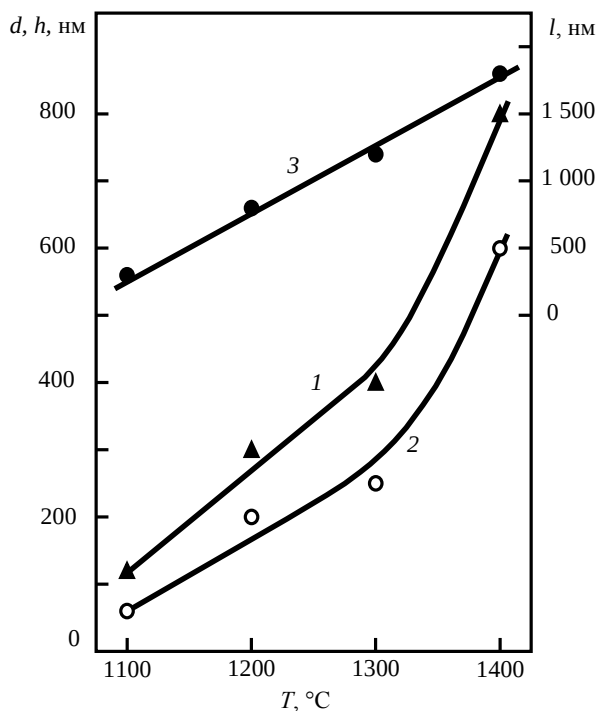


Рис. 4. Влияние температуры отжига на средний размер (d) частиц $(Fe, Al)_5Y_3O_{12}$ (1) и $FeYO_3$ (2, 3) (h – поперечный, l – продольный размер)

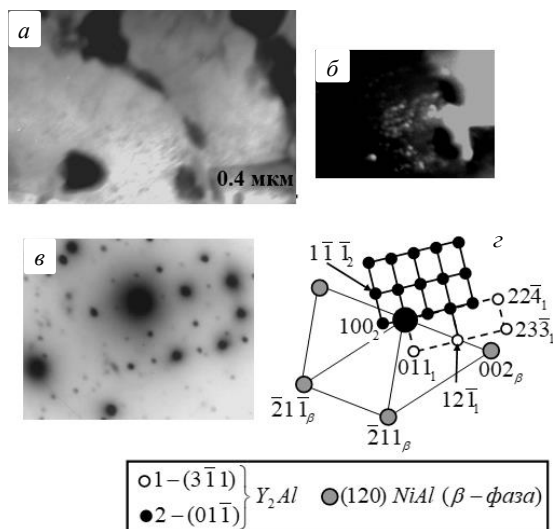


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение отожженного при $T = 1100^\circ C$ сплава: a – светлопольное изображение; b – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[1\bar{1}\bar{1}] Y_2Al$ -фазы; c – микродифракционная картина, полученная с участка (a), отмеченного окружностью; z – ее схема

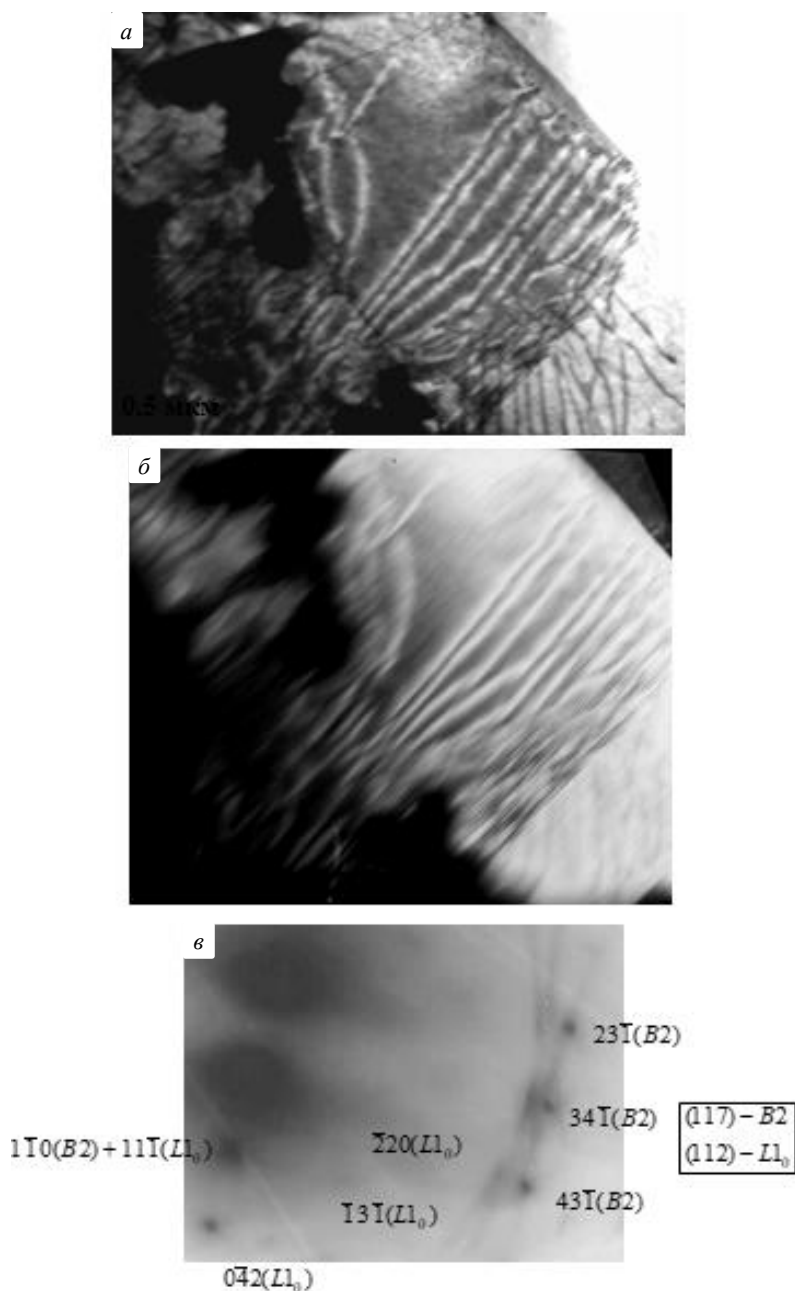


Рис. 6. Тонкая структура отожженного при 1100°C сплава NiAl: *a* – светлопольное изображение плоских дефектов; *б* – темнопольное изображение, полученное в совпадающих рефлексах $(1\bar{1}0)$ фазы B2 и $(11\bar{1})$ фазы $L1_0$; *в* – индцированная микродифракционная картина, на которой присутствуют рефлексы фазы B2 (плоскость $[117]$) и $L1_0$ (плоскость $[112]$)

Фаза В2 (NiAl) в основном малодефектна. Дислокации находятся только вблизи границ зерен и только в тех местах, где расположены частицы оксидов (см. рис. 2, а). При температуре отжига 1 100°C в отдельных местах присутствуют плоские дефекты. Они отчетливо видны в темнопольном изображении основного рефлекса (рис. 6). Это означает, что данные дефекты не являются антифазными границами и, возможно, связаны с локальной неустойчивостью фазы В2 по отношению к мартенситному превращению с образованием фазы L1₀ с гранецентрированной тетрагональной (ГЦТ) кристаллической решеткой. Состав сплава при температуре $T = 1\ 100^\circ\text{C} - 53\% \text{ Ni}$ и $39,5\% \text{ Al}$. 5% Al находится во вторичных фазах. Из фазовой диаграммы следует, что мартенситное превращение фазы В2 в фазу L1₀ происходит при температуре 700°C, когда содержание Al составляет около 35% [6].

Таким образом, можно сделать вывод, что в локальных участках сплава при температуре отжига 1 100°C фаза В2 неустойчива по отношению к мартенситному превращению, что и подтверждается присутствием на микродифракционной картине рефлексов ГЦТ-фазы (см. рис. 6, в). Этими рефлексами являются рефлексы $(11\bar{1})$, $(\bar{2}20)$, $(\bar{3}11)$, которые относятся к плоскости [112] фазы L1₀, а изображение, представленное на рис. 6, б, получено в рефлексе, принадлежащем одновременно фазам В2 и L1₀.

Исследование показало, что состав сплава при всех температурах отжига соответствует сплаву NiAl со сверхструктурой В2. Параметр кристаллической решетки фазы NiAl составляет 0,2881–0,2882 ($\pm 0,0001$) нм, т.е. не зависит от температуры отжига. Степень дальнего атомного порядка в фазе NiAl в исходном (после спекания) состоянии составляла величину $\eta = 0,57$. Гомогенизирующий отжиг приводит к увеличению η . Это хорошо видно на рис. 7, на котором представлено изменение величины η как функция температуры отжига. Видно, что при повышении температуры отжига до 1 400°C степень дальнего атомного порядка увеличивается до $\eta = 1$. Это прежде всего связано с образованием однородной структуры твердого раствора NiAl.

Известно, что ширина рентгеновских линий определяет искажение кристаллической решетки двух типов [8, 9]: во-первых, внутренние упругие напряжения, во-вторых, размер области когерентного рассеяния (ОКР). Последняя величина соответствует величине расстояния между дефектами. Искажение кристаллической решетки – $\Delta d/d$, где d – межплоскостное расстояние, Δd – его изменение. Результаты экспериментов представлены в табл. 3. Видно, что размер области когерентного рассеяния изменяется в диапазоне 50–100 нм, а отношение $\Delta d/d$ – в диапазоне $(0,4\text{--}0,9) \times 10^{-3}$.

Приведенные в табл. 3 значения соответствуют внутренним упругим напряжениям $\tau = \Delta d/d \times E$, где E – модуль Юнга, которые составляют в среднем 100 МПа. Другими словами, внутренние упругие напряжения низкие. Сама технология приготовления сплава снимает напряжения во время обработки. Расстояние между дефектами также невелико (в среднем

50 нм), что приводит к плотности дислокаций $\rho = 4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. А это, в свою очередь, соответствует тому, что вклад во внутреннее напряжение, создаваемый дислокационной структурой и определенный согласно формуле $\tau_d = \alpha G b \sqrt{\rho}$ (α – зависит от типа дислокационного ансамбля [5], G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса), оказывается равным $\tau_d = 80 \text{ МПа}$.

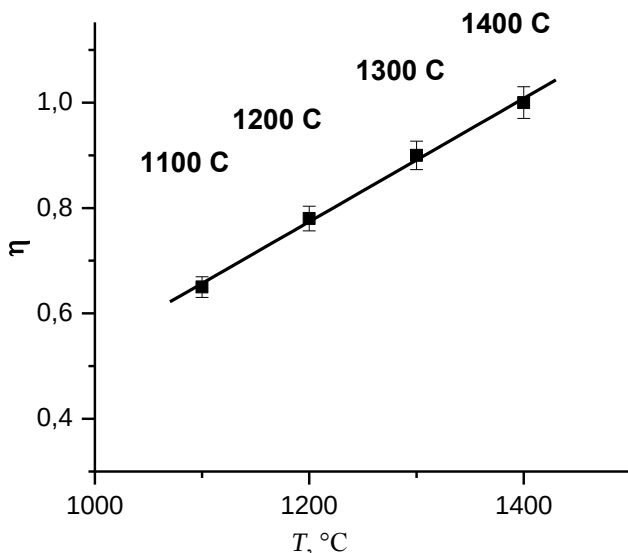


Рис. 7. Зависимость параметра степени атомного порядка (η) от температуры гомогенизирующего отжига (T)

Таблица 3

Количественные параметры, полученные методом РСА

$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta d/d \pm 0,05$	$\tau, \text{ МПа}$	Размер ОКР, нм ± 5	Размер антифазных доменов, нм ± 7
1 100	$0,9 \times 10^{-3}$	180	70	47
1 200	$0,5 \times 10^{-3}$	100	45	47
1 300	$0,8 \times 10^{-3}$	160	70	47
1 400	$0,4 \times 10^{-3}$	80	50	46

Таким образом, наблюдается хорошее соответствие между значениями внутренних напряжений, определенными из искажений кристаллической решетки ($\tau = 100 \text{ МПа}$), и внутренними напряжениями, создаваемыми дислокационной структурой ($\tau_d = 80 \text{ МПа}$).

Средний размер антифазных доменов определялся по ширине сверхструктурных рефлексов фазы NiAl. Эти данные также представлены в табл. 3. Видно, что размеры как ОКР, так и антифазных доменов сопоставимы. Следовательно, размер антифазных доменов зависит только от дефектной структуры.

Заключение

Методы ПЭМ и РСА показали, что основной фазой при всех температурах гомогенизирующего отжига после спекания является сплав NiAl со сверхструктурой B2. Также при всех температурах отжига присутствуют оксиды $(\text{Fe}, \text{Al})_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ и FeYO_3 и фаза Y_2Al . Установлено, что увеличение температуры отжига не влияет на расположение и форму вторичных фаз, однако приводит к увеличению их размеров.

Исследования показали, что только при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$ в отдельных местах сплава наблюдается мартенситное превращение фазы B2 в фазу L1₀.

Установлено, что увеличение температуры отжига приводит к увеличению степени дальнего атомного порядка в фазе B2, и при температуре $T = 1400^\circ\text{C}$ $\eta = 1$. При этом внутренние упругие напряжения малы и слабо зависят от температуры отжига.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (научный проект № 19-08-01041), в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004), в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект ПФНИ: FWRW-2021-0010.

Литература

1. Итин В.И., Найборошенко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1989. 214 с.
2. Гессингер Г.Х. Порошковая металлургия жаропрочных сплавов. Челябинск : Металлургия, Челяб. отд-ние, 1988. 320 с.
3. Симс Ч.Т., Столофф Н.С., Хагель У.К. Суперсплавы II: жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
4. Козлов Э.В., Смирнов А.Н., Никоненко Е.Л., Попова Н.А., Конева Н.А. Морфология фаз и фазовые превращения при термической обработке суперсплавов на основе Ni–Al–Cr и Ni–Al–Co. Масштабные и концентрационные эффекты. М. : Инновационное машиностроение, 2016. 175 с.
5. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В. и др. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанокластерным упрочнением. М. : МИСиС, 2008. 328 с.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М. : Машиностроение, 1996. Т. 1–3.
7. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. М. : Металлургия, 1977. 280 с.
8. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М. : МИСИС, 1994. 328 с.
9. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М. : Металлургия, 1967. 234 с.

Информация об авторах:

Никоненко Елена Леонидовна, канд. физ.-мат. наук, доцент Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: vilatomsk@mail.ru

Сизоненко Нина Робертовна, ст. науч. сотр. Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: snr1952@mail.ru

Федорищева Марина Владимировна, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории материаловедения покрытий и нанотехнологий ИФПМ СО РАН (Томск, Россия). E-mail: fed_mv@mail.ru

Попова Наталья Анатольевна, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: natalya-porova-44@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 21, 6–17. DOI: 10.17223/24135542/21/1

E.L. Nikonenko¹, N.R. Sizonenko¹, M.V. Fedorischeva², N.A. Popova¹

¹ *Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)*

² *Institute of Strength Physics and Materials Science Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia)*

Structural-phase state of powder alloys based on Ni and Al at different annealing temperatures

The creation of new generation materials is caused by the need to increase the operating time of parts and structural elements at the highest possible temperatures, as well as to reduce the specific gravity of materials. Therefore, intermetallic compounds based on NiAl, which, due to the combination of physical and mechanical properties, are promising for long-term operation at high operating temperatures. It is well known that NiAl has excellent environmental resistance at all temperatures and is a compound with extremely high oxidation resistance compared to other high temperature alloys and materials. In the alloy under study, special attention is paid to the effect of impurities. This was necessary because the use of even small additions of the third component is often a decisive factor in the development of alloys with different mechanical properties. In addition, additives of the third component can distort the crystal lattice, fine structure, and cause the formation of metastable compounds. The temperature of the homogenizing annealing also plays an important role.

The phase composition and morphology of the annealed powder alloy based on the NiAl intermetallic compound were studied by the methods of transmission diffraction electron microscopy and X-ray diffraction analysis. The sintering temperature varied from 1100 °C to 1400 °C. The chemical composition of the alloy in the sintered unannealed state mainly contained nickel and aluminum. Chemical composition of the investigated alloys before and after annealing, except for the main elements (nickel and aluminum), included oxygen - up to 7.3%, yttrium - up to 1.3%, and iron - up to 0.65%.

The work investigated the effect of the homogenizing annealing on the structural-phase state of the powder alloy. It was found that the bulk of the alloy is formed by the B2 superstructure, consisting of Ni and Al. The NiAl phase consists of grains, the boundaries of which contain various oxides, namely, FeYO₃ and (Fe, Al)₅Y₃O₁₂. Inside the grains of the NiAl phase, both before and after of homogenizing annealing, there are nanoscale particles of the Y₂Al phase on dislocations.

Also, studies have shown that the composition of the alloy at almost all annealing temperatures corresponds to the NiAl phase with the B2 superstructure. The state of long-range atomic order in the NiAl phase increases to 1 with an increase in the annealing temperature to 1400°C. Internal elastic stresses are low.

Keywords: intermetallic compound, homogenizing annealing temperature, powder alloy, chemical composition, degree of long-range atomic order, internal stresses.

References

1. Itin, V.I.; Najborodenko, Yu.S. Vysokotemperaturnyj sintez intermetallicheskikh soedinenij. Tomsk: Izd-vo Tom. gos. un-ta, 1989. 214 s.
2. Gessinger, G.H. Poroshkovaya metallurgiya zharoprochnykh splavov. Chelyabinsk: Metallurgiya, Chelyabinskoe otделение, 1988. 320 s.
3. Sims, Ch.T.; Stoloff, N.S.; Hagel, U.K. Supersplavy II : Zharoprochnye materialy dlya aerokosmicheskikh i promyshlennykh energoustanovok. Moskva: Metallurgiya, 1995. 384 s.
4. Kozlov, E.V.; Smirnov, A.N.; Nikonenko, E.L.; Popova, N.A.; Koneva, N.A. Morfologiya faz i fazovye prevrashcheniya pri termicheskoy obrabotke supersplavov na osnove Ni-Al-Cr i Ni-Al-Co. Masshtabnye i koncentracionnye efekty. Moskva: Innovacionnoe mashinostroenie, 2016. 175 s.
5. Kolobov, Yu.R.; Kablov, E.N.; Kozlov, E.V. i dr. Struktura i svoystva intermetallidnykh materialov s nanofaznym uprochneniem. Moskva: MISiS, 2008. 328 s.
6. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem / pod obshchej red. N.P. Lyakisheva. Moskva: Mashinostroenie, 1996. T. 1-3.
7. Chernyavskij, K.S. Stereologiya v metallovedenii. Moskva: Metallurgiya, 1977. 280 s.
8. Gorelik, S.S.; Skakov, Yu.A.; Rastorguev, L.N. Rentgenograficheskij i elektronnoopticheskij analiz. Moskva: MISiS, 1994. 328 s.
9. Umanskij, Ya.S. Rentgenografiya metallov. M: Metallurgiya, 1967. 234 s.

Information about the authors:

Nikonenko Elena Leonidovna, senior researcher at the Department of physics, chemistry and theoretical mechanics of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: vilatomsk@mail.ru

Sizonenko Nina Robertovna, senior researcher at the Department of physics, chemistry and theoretical mechanics of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: snr1952@mail.ru

Fedorischeva Marina Vladimirovna, senior researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, senior researcher at the Department of physics, chemistry and theoretical mechanics of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: fed_mv@mail.ru

Popova Natalya Anatolievna, senior researcher at the Department of physics, chemistry and theoretical mechanics of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: natalya-popova-44@mail.ru

УДК 547.972.35+615.322
DOI: 10.17223/24135542/21/2

Г.В. Ларина, А.Д. Макарюк

Горно-Алтайский государственный университет (г. Горно-Алтайск, Россия)

Содержание ряда ценных биологически активных компонентов в растительном лекарственном сырье Горного Алтая

Проведены исследования по оценке содержания ряда биологически активных веществ в лекарственных растениях, произрастающих в Горном Алтае.

Содержание аскорбиновой кислоты в окрашенных экстрактах исследуемого растительного сырья определяли колориметрическим методом с 2,6-дихлорфенолиндофенолом. Определение содержания дубильных веществ в растительном сырье проводили титриметрическим методом в пересчете на танин. Сумму флавоноидов в растительном сырье определяли методом дифференциальной спектрофотометрии с $AlCl_3$ в пересчете на рутин.

Метод определения флавоноидов и дубильных веществ модифицирован в части отделения экстракта от растительного остатка, что ощутимо сокращает время пробоподготовки анализируемых проб.

В результате проведенных исследований получены новые данные по содержанию биологически активных соединений в ряде лекарственных растений, произрастающих в природных условиях Северного и Центрального Алтая. Приведены данные по общему содержанию флавоноидов в аналогичных ботанических видах и семействах других регионов России. Влияние различных биоклиматических условий произрастания представителей лекарственной флоры находит отражение в широком диапазоне содержания суммы флавоноидов.

Ключевые слова: *вторичные метаболиты, перманганатометрия, дифференциальная спектрофотометрия.*

Введение

Республика Алтай традиционно является источником богатого разнообразия дикорастущего сырья для интенсивно развивающегося рынка пищевых, биологически активных добавок, ингредиентов для продукции пищевой промышленности, медицины и фармацевтики Западно-Сибирского региона.

Значительные запасы и большое разнообразие растительного сырья Горного Алтая определяют перспективность исследования отдельных видов на содержание ценных биологически активных компонентов с целью их последующего вовлечения в переработку. В связи этим актуальным для Республики Алтай является изучение основных групп БАВ растительного сырья различных физико-географических провинций Горного Алтая для последующего установления технологических параметров глубокой переработки растительного сырья горного региона.

Сложная пространственная структура растительного покрова, обусловленная высокой степенью дифференциации климатических и экологических условий горных систем [1], обуславливает специфику обменных процессов в растениях, что находит отражение в различном количественном содержании отдельных групп БАВ в лекарственных растениях, произрастающих в различных регионах Горного Алтая. Проведенными исследованиями выявлено, что горные регионы с разнообразными экологическими условиями характеризуются неоднородным качественным и количественным составом ряда БАВ в лекарственных растениях. Выявление уровней содержания указанных биологически активных веществ в лекарственном растительном сырье является актуальным для различных физико-географических провинций Горного Алтая, так как общеизвестна зависимость содержания флавоноидов и дубильных веществ от видовой принадлежности, высоты местности, механического состава почвы, климатических условий, вегетационного периода [2–4].

Цель проводимых исследований – изучить количественное содержание дубильных веществ, аскорбиновой кислоты и флавоноидов в ряде лекарственных растений Северного и Центрального Алтая, привести сравнительную характеристику указанных биологически активных компонентов лекарственных растений Горного Алтая и аналогичных видов других регионов России.

Объекты и методы исследования

Объектами исследований являются: листья крапивы двудомной, ферментированные листья бадана толстолистного, цветки ромашки аптечной, цветки календулы лекарственной, соцветия и листья лабазника вязолистного, листья малины обыкновенной, соцветия липы сердцевидной. Растительный материал собран в период массового цветения (цветы, соцветия и листья) в местах естественного произрастания в Майминском районе, окрестностях г. Горно-Алтайска, в южной части Шебалинского района (Республика Алтай) в период 2019–2020 гг., листья бадана собраны в 2018–2019 гг. (октябрь). Сырье сушили воздушно-теневым способом.

Сухие образцы сырья измельчали, просеивали через сито с диаметром отверстий 2 мм. Пробу для исследований отбирали представительную. Содержание аскорбиновой кислоты в окрашенных экстрактах исследуемого растительного сырья определяли колориметрическим методом с 2,6-дихлорфенолиндофенолом при $\lambda = 540$ нм [5]. В качестве экстрагента использовали 2%-ный раствор HCl, определение проводили в ацетатном буферном растворе с pH = 5,0. В качестве стандарта использовали раствор х.ч. аскорбиновой кислоты (АК). Метод определения основан на редуцирующих свойствах аскорбиновой кислоты: раствор 2,6-дихлорфенолиндофенола синего цвета восстанавливается в бесцветное соединение за счет окисления аскорбиновой кислоты, содержащейся в извлечениях. При избытке реагента в условиях ацетатного буфера (pH 5) кислотные вытяжки из растений приобретают розоватую окраску.

Определение содержания дубильных веществ в воздушно-сухом растительном сырье проводили титриметрическим методом в пересчете на танин [6]. В качестве титранта использовали 0,02 М раствор KMnO_4 , индикатор – раствор индигосульфокислоты. Метод основан на способности дубильных веществ окисляться перманганатом калия в кислой среде в процессе прямого титрования.

За основу определения суммарного содержания флавоноидов в растительном сырье взят метод дифференциальной спектрофотометрии с AlCl_3 в пересчете на рутин [7], в основе которого лежит определение оптической плотности окрашенных растворов комплексов флавоноидов с реагентом AlCl_3 . Метод основан на реакции комплексообразования флавоноидов с раствором хлорида алюминия.

Измерение оптической плотности проводили через 40 мин на спектрофотометре ЮНИКО 1201 при $\lambda = 410$ нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Параллельно измеряли оптическую плотность раствора ГСО рутина. Суммарное содержание флавоноидов рассчитывали в воздушно-сухом сырье в пересчете на стандарт в процентах.

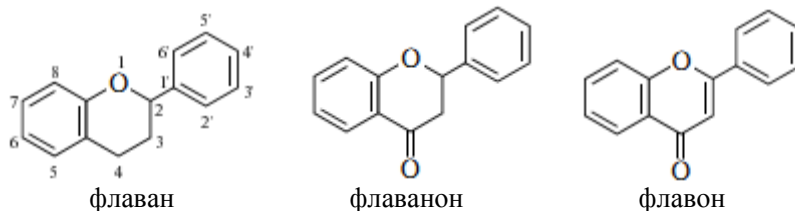
Статистическая обработка данных проводилась с помощью Microsoft Office Excel 2007. Достоверность полученных различий определяли по t-критерию Стьюдента при степени значимости $\alpha \leq 0,05$.

Результаты и обсуждение

Исследуемое растительное лекарственное сырье является источником различных биологически активных веществ: фенольных соединений, флавоноидов, органических кислот, дубильных веществ, антоцианов и др., которые участвуют в различных биохимических процессах, проявляя при этом антиоксидантные свойства [8]. Природные дубильные вещества и флавоноиды характеризуются структурным многообразием, высокой и разносторонней активностью и малой токсичностью. Многочисленные исследования показали, что в экспериментальных и биологических системах дубильные вещества, аскорбиновая кислота, флавоноиды проявляют антирадикальное и антиокислительное действие [9]. Подтверждено положительное влияние растительных антиоксидантов и общее оздоравливающее (органопротекторное) действие на организм человека за счет адаптогенных, антиоксидантных и тонизирующих свойств [10].

Дубильные вещества являются производными многоатомных фенолов разнообразной химической структуры. Указанные полифенольные вторичные метаболиты вырабатываются растениями в процессе их жизнедеятельности. Аскорбиновая кислота – один из сильнейших антиоксидантов и активный антидот свободнорадикальных механизмов, благодаря чему регулируются окислительно-восстановительные процессы в организме. Аскорбиновая кислота относится к эндогенным оксидантам и как восстанавливающий агент, наряду с витамином Е, каротиноидами, флавоноидами, способна предохранять человеческий организм от оксидативного стресса [11].

Флавоноиды составляют особую группу бензопиранов и представляют собой производные флавана (согласно положениям систематической номенклатуры ИЮПАК – 2-фенил-замещенного хромана). Оксопроизводными флавана являются флаванон и его ненасыщенный аналог флавон:



Производные флаванона и флавона представляют основную группу флавоноидов, количество которых достигает порядка 8 000. Существующее многообразие флавоноидов определяется степенью окисленности гетерокольца, характером сочленения ароматических колец, степенью их конденсации, природой и количеством заместителей, их положением, наличием оптически активных форм. Присущая им высокая биологическая активность обусловлена наличием в молекуле фенольных гидроксильных и карбонильных групп, которые, подвергаясь различным биохимическим изменениям, принимают участие в ряде физиологических процессов [8, 12].

Методика пробоподготовки при определении флавоноидов была нами усовершенствована в части замены традиционного процесса фильтрования через бумажный фильтр отделением экстракта от растительного остатка с помощью мембранного газового насоса (KNF Neuberger, Германия). Аналогичный прием использовали для отделения экстракта дубильных веществ от измельченных остатков растительного сырья.

Предварительно были выявлены условия извлечения флавоноидов из сырья: установлена оптимальная концентрация водно-спиртового раствора – 70%; соотношение сырья и общего объема экстрагента составило 1:100.

По измеряемой величине оптической плотности раствора определили время установления равновесия процессов комплексообразования суммы флавоноидов с раствором $AlCl_3$ для каждого вида растительного сырья – 1 час для ферментированного листа бадана, листьев малины, листьев крапивы; для оставшихся представителей из анализируемого перечня – 40 минут.

На диаграммах (рис. 1–3) представлены результаты исследований. Относительная ошибка определения дубильных веществ перманганатометрическим методом составляет 1,3–5,8%; для аскорбиновой кислоты, определенной колориметрическим методом, погрешность находится в интервале 3,2–6,7%; относительная погрешность определения флавоноидов методом дифференциальной спектрофотометрии составляет 6,9–8,7%. В таблице приведено содержание исследуемых групп БАВ и аскорбиновой кислоты в аналогичных представителях, произрастающих в различных регионах России.



Рис. 1. Содержание аскорбиновой кислоты в лекарственном растительном сырье, мг/100 г

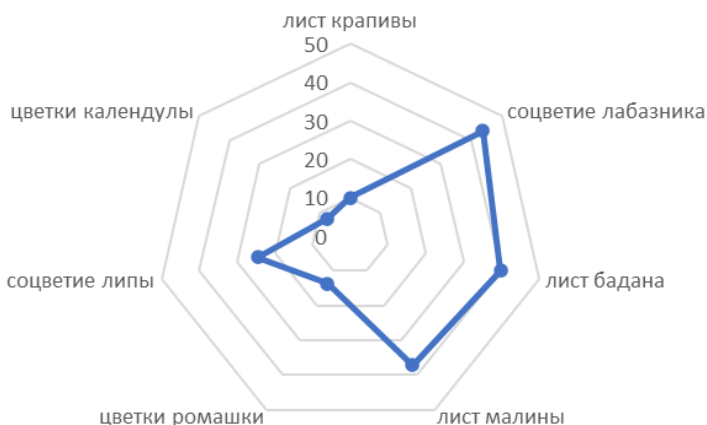


Рис. 2. Содержание дубильных веществ в лекарственном растительном сырье, %



Рис. 3. Содержание флавоноидов в лекарственном растительном сырье, %

Общее содержание основных групп биологически активных веществ в цветках и листьях растений, произрастающих в разных регионах России

Перечень лекарственных растений	Регион произрастания	Дубильные вещества (танины), %	Флавоноиды, %	Аскорбиновая кислота, мг/% или мг/100 г
1. Цветки и листья видов рода Лабазник	Зап. Сибирь [13, 14]; Новосиб. обл. [15]; ЕЧ России [16, 17]; Д. Восток [18]; Урал [19]	28,9–50,5 [15]; 13,3–35,46 [16, 17]; 19,2–58,4 [19]	1,0–9,8 [13, 14] флавонолы: 2,3–12,9% [19]	250–376 [16]; 21–30 [18]
2. Ромашка аптечная, цветки	Россия (СССР)	2,25 [20]	1,66 ± 0,02)– (1,84 ± 0,03)% [22]; 1,18% [20]; 1,74 ± 0,06% [23]	258 [21]
3. Крапива двудомная, листья	Омская обл. [20]; Хакасия [23]; Сибирский регион [24]	2,0 [24]; 0,44 [25]; 1830 мг% [26]	4,50 мг % [25] (1,5519 ± 0,034)% [27]	2,83 [25]; 185,3 [26]; 270 [28]
4. Календула лекарственная	Кубань [29]; Вост. Сибирь [30]; Центр. Россия [31]	(4,2–6,8) [29]; (3,28 ± 0,01) [30]	(1,8–3,1) [29]; (2,35 ± 0,01) [30]; (4,37% ± 0,04) [31]	(1,42 ± 0,01) [30]
5. Бадан толстолистный, черные листья	Республика Бурятия [32]; Алтайский край и Горный Алтай [33]	(16,88 ± 1,54) г / 100 г [32]; (14,19 ± 0,41) [33]	(2,18 ± 0,04) г/100 г [32]	(76,5 ± 0,027) мг/100 г [32]
6. Липа сердцевидная, соцветия	Самарский рег. [34] Зап. Сибирь [26]	1 700 мг % [26]	251 мг катехина/100 г [34]	78,05 [26]
7. Малина обыкновенная, листья	Россия	60 мг % [35]; (6,36 ± 0,03) % [36]	1,8 ± 0,07 [37]; (1,82–3,20) [36]	до 300 [38]; до 50 [35]

Выявлено высокое содержание аскорбиновой кислоты (АК) в цветках календулы лекарственной – 46,98 мг % относительно календулы Восточной Сибири – 1,42 мг %. Хорошо сопоставимы данные по АК в соцветиях липы Горного Алтая – 82,12 мг % и Западной Сибири – 78,05 мг %. Пониженное содержание АК установлено в ферментированных листьях бадана Горного Алтая – 53,82 мг % относительно аналогичного сырья Республики Бурятия – 76,3 мг %. Определено низкое содержание АК в цветках региональной ромашки аптечной: 40,50 мг % относительно 258 мг % в ромашке аптечной Центральной части России. В листьях малины и соцветиях лабазника указанный показатель согласуется с нижними уровнями выявленных диапазонов содержания АК по литературным источникам: 50 мг % (Центральная часть России) и 21–30 мг % (Дальний Восток) (см. таблицу).

При использовании перманганатометрического метода определения количества дубильных веществ (ДВ) в пересчете на танин нами выявлены высокие содержания ДВ в региональных представителях: соцветия липы (24,52%), цветки ромашки (13,72%), листья малины (37,21%), листья крапивы (9,98%). Повышенное количество ДВ содержится в ферментирован-

ных листьях бадана Горного Алтая – 39,91% относительно диапазона содержания ДВ 14,19–16,88% в бадане, произрастающем в Республике Бурятия, Алтайском крае и Горном Алтае [32, 33]. Количество дубильных веществ в цветках календулы и надземной части лабазника горного региона сопоставимо с верхними границами содержания ДВ в аналогичных видах других регионов России: 3,28–6,8 и 13,3–58,4% соответственно.

Следует отметить, что используемый метод перманганатометрии рекомендован Государственной фармакопеей XI издания как основной метод определения дубильных веществ. При этом метод имеет ряд недостатков: неспецифичность, так как перманганат калия, являясь сильным окислителем, реагирует помимо дубильных веществ и с другими соединениями, и недостаточная четкость установления конечной точки титрования [39]. Тем не менее, по мнению авторов [39], использование титриметрического метода «Определение содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье» для ГФ XIII является обоснованным, так как этот метод имеет ряд достоинств: он дешев, прост, кроме того, нормы содержания ДВ, включенные в фармакопейные статьи на лекарственное растительное сырье и лекарственные растительные препараты, были установлены с использованием этого метода. Указанные методы находят широкое применение для предварительного анализа растительного материала [12].

Выявлено значительное содержание флавоноидов в листьях малины (5,59%) и цветках ромашки (6,24%), которые в 2 и 3 раза превышают средние показатели для Европейской части России (см таблицу). Содержание флавоноидов в листьях бадана Горного Алтая и Республики Бурятия близки между собой: 2,34 и 2,18% соответственно. Количество флавоноидов в листьях и цветках лабазника (3%) и в листьях крапивы (1,2%) входят в интервалы, установленные по литературным данным. Низкое содержание флавоноидов выявлено нами в цветках календулы – 0,95% относительно аналогичных показателей других регионов России.

Исследованиями ряда авторов показано, что распределение флавоноидов по органам растений отличается значительной пластичностью [2, 14, 40]. Указанные метаболиты имеют сложную и малопредсказуемую динамику накопления. На основе проведенных исследований авторами [4] установлено, что в регионах с высокой контрастностью условий произрастания растения накапливают большое разнообразие флавоноидов, что характерно для горных регионов. Проведенные нами исследования представителей флоры Горного Алтая являются подтверждением этого.

Заключение

Метод определения флавоноидов и метод определения дубильных веществ модифицированы в части отделения экстракта от растительного остатка, что ощутимо сокращает время пробоподготовки анализируемых проб.

В результате проведенных исследований получены новые данные по содержанию биологически активных соединений в ряде лекарственных

растений, произрастающих в природных условиях Северного и Центрального Алтая. Получены количественные показатели содержания дубильных веществ, флавоноидов и аскорбиновой кислоты в листьях крапивы двудомной, ферментированных листьях бадана толстолистного, цветках ромашки аптечной, цветках календулы лекарственной, соцветиях и листьях лабазника вязолистного, листьях малины обыкновенной, соцветиях липы сердцевидной.

Дана краткая сравнительная характеристика количества указанных биологически активных компонентов в растительном сырье Горного Алтая и других регионов России.

Полученные результаты необходимы для установления параметров УЗ экстрагирования основных групп БАВ с целью глубокой переработки регионального растительного сырья.

Исследование выполнено в рамках регионального гранта (проект № 20-416-040005 р_а) «Разработка способов получения экстрактов, обогащенных биологически активными компонентами, являющихся основой профилактических средств наружного применения из регионального растительного сырья».

Литература

1. Огуреева Г.Н. Ботаническая география Алтая. М. : Наука, 1980. 188 с.
2. Храмова Е.П., Кукушкина Т.А., Шалдаева Т.М., Сыева С.Я. Сравнительное исследование биологически активных веществ *Dasiphora fruticosa* и *Comarum Salesovianum* из Горного Алтая // Химия растительного сырья. 2020. № 1. С. 189–197.
3. Минаева В.Г. Лекарственные растения Сибири. Новосибирск : Наука, Сиб. отд-ние, 1991. 431 с.
4. Щербаков А.В., Чистякова М.В., Рахманкулова З.Ф., Усманов И.Ю. Физиологические аспекты регуляции пластичности накопления флавоноидов на Южном Урале // Вестник Башкирского университета. 2012. № 17 (2). С. 931–942.
5. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. М. : Фед. центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 240 с.
6. Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV изд. М., 2018. URL: <http://femb.ru/femb/pharmacopoea.php> (дата обращения: 25.04.2021).
7. Куркин В.А., Правдивцева О.Е., Морозова Т.В., Куркина А.В., Шайхутдинов И.Х., Кретова А.А. Разработка методики количественного определения суммы флавоноидов в цветках боярышника полумягкого // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 137–144.
8. Корюлькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск : Гео, 2007. 232 с.
9. Лубсандоржиева П.Б. Антиоксидантная активность экстрактов из *Bergenia crassifolia* Fritsch (L.) и *Vaccinium vitis-idaea* L. in vitro // Химия растительного сырья. 2006. № 4. С. 45–48.
10. Авдеева Е.Ю., Краснов Е.А., Шилова И.В. Компонентный состав фракции *Filipendula ulmaria* с высокой антиоксидантной активностью // Химия растительного сырья. 2008. № 3. С. 115–118.
11. Косман В.М., Пожарицкая О.Н., Шиков А.Н., Макаров В.Г. Сравнительное изучение содержания флавоноидов и кумаринов в некоторых препаратах ромашки аптечной // Химия растительного сырья. 2015. № 1. С. 107–112.

12. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М. : Высш. школа, 1974. 213 с.
13. Краснов Е.А., Авдеева Е.Ю. Химический состав растений рода *Filipendula* (обзор) // Химия растительного сырья. 2012. № 4. С. 5–12.
14. Авдеева Е.Ю., Краснов Е.А., Шилова И.В. Динамика содержания флавоноидов и фенолокислот в надземной части *Filipendula ulmaria* (Rosaceae) // Растительные ресурсы. 2009. № 45 (1). С. 107–112.
15. Высочина Г.И., Кукушкина Т.А., Шалдаева Т.М. Содержание основных групп биологически активных веществ в растениях сибирских видов. *Filipendula* Mill // Химия растительного сырья. 2014. № 2. С. 129–135.
16. Морева Т.А. Некоторые морфологические и биологические особенности видов лабазника, выращиваемых на Севере // Растительное сырье : сб. тр. БИН им. В.Л. Комарова. 1961. Сер. 5, вып. 7. С. 183–219.
17. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства Hydrangeaceae – Haloragaceae. Л. : Наука, 1987. Т. 3. 328 с.
18. Горкова М.А., Кучинская Н.С., Толокнева А.З. Фармакологическое и фармакогностическое изучение *Filipendula palmate* // Вопросы фармации Дальнего Востока. 1977. № 2. С. 182–184.
19. Высочина Г.И., Костикова В.А., Васфилова Е.С. Фенольные соединения *Filipendula ulmaria* (Rosaceae) и близкородственных таксонов с различной экологической приуроченностью // Растительный мир Азиатской России. 2016. № 4 (24). С. 63–71.
20. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейство Asteraceae (Compositae). СПб. : Наука, 1993. 352 с.
21. Кормовые растения сенокосов и пастбищ СССР / под ред. И.В. Ларина. М. ; Л. : Гос. изд-во с.-х. лит, 1956. Т. 3: Двудольные (гераниевые-сложноцветные). Общие выводы и заключение. 879 с.
22. Высочина Г.И. Фенольные соединения в систематика и филогении семейства гречишных. Новосибирск : Наука, 2004. 240 с.
23. Загоруйко Е.Ю. Влияние нагрева на выход флавоноидов при ультразвуковом экстрагировании цветков ромашки аптечной // Сборник материалов VII Всероссийской научной конференции студентов и аспирантов с международным участием «Молодая фармация – потенциал будущего». Санкт-Петербург, 24–25 апреля 2017 г. СПб. : Изд-во СПХФА, 2017. С. 520–521.
24. Алехина Е.А., Ефремов А.Н., Емельянова О.А. Растения семейства Hydrocharitaceae – новый источник дубильных веществ? // Химия растительного сырья. 2018. № 3. С. 179–184.
25. Ушанова В.М., Лебедева О.И., Репях С.М. Исследование влияния условий производства на химический состав крапивы двудомной (*Urtica dioica* L.) // Химия растительного сырья. 2001. № 3. С. 97–104.
26. Лупинская С.М., Орехова С.В., Васильева О.Г. Изучение БАВ липы, крапивы и душицы, и сывороточных экстрактов на их основе // Химия растительного сырья. 2010. № 3. С. 143–145.
27. Тринеева О.В., Сливкин А.И., Воропаева С.С. Разработка и валидация методики количественного определения флавоноидов в листьях крапивы двудомной // Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2014. № 1. С. 138–144.
28. Лекарственное растительное сырье растительного и животного происхождения. Фармакогнозия : учеб. пособие / под ред. Г.П. Яковлева. СПб. : СпецЛит, 2006. 845 с.
29. Темердашев З.А., Фролова Н.А., Цюпко Т.Г., Чупрынина Д.А. Оценка стабильности фенольных соединений и флавоноидов в лекарственных растениях в процессе их хранения // Химия растительного сырья. 2011. № 4. С. 193–198.
30. Лубсандоржиева П.Б. Антиоксидантная активность экстрактов *Calendula officinalis* L. // Химия растительного сырья. 2009. № 4. С. 123–126.

31. Афанасьева П.В., Куркина А.В. Перспективы комплексного использования календулы лекарственной (*Calendula officinalis* L.) // Известия Самарского научного центра РАН. 2014. № 14 (52). С. 980–982.
32. Цырендоржиева С.В., Хамаганова И.В. Использование черных листьев бадана в производстве пищевых продуктов // Техника и технология пищевых производств. 2017. № 45 (2). С. 81–86.
33. Федосеева Л.М. Изучение дубильных веществ подземных и надземных вегетативных органов бадана толстолистного (*Bergenia crassifolia* (L.)), произрастающего на Алтае // Химия растительного сырья. 2005. № 3. С. 45–50.
34. Алексашина С.А., Макарова Н.В. Сравнительное изучение антиоксидантной активности фенольных соединений и флавоноидов цветков липы сердцевидной, шалфея лекарственного, донника лекарственного, листьев смородины, земляники лесной, винограда, произрастающих в Самарском регионе // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 153–159.
35. Петрова В.П. Дикорастущие плоды и ягоды. М. : Лес. пром., 1987. С. 149–151.
36. Величко В.В., Макарова Д.Л. Сравнительный фармакогностический анализ листьев и плодов малины обыкновенной // Медицина и образование в Сибири. 2015. № 4. С. 16–19.
37. Казначеева Е.В. Фармакогностическое изучение и стандартизация листа малины (*Rubus idaeus* L.) и сухого экстракта : автореф. ... канд. фарм. наук. М., 2011. 23 с.
38. Дергачева Ж.М., Гурина Н.С., Мушкина О.В. Фитохимический анализ листьев малины обыкновенной (*Rubi Idaeus Folia*) // Рецепт. 2015. № 6 (104). С. 64–74.
39. Антонова Н.П., Калинин А.М., Прохватилова С.С., Шефер Е.П., Матвеевкова Т.Е. Оценка эквивалентности методов определения дубильных веществ, используемых для анализа лекарственного растительного сырья // Ведомости НЦЭСМП. 2015. № 1. С. 11–15.
40. Щербаков А.В., Бускунова Г.Г., Аминева А.А., Иванов С.П., Усманов И.Ю. Вариативность содержания вторичных метаболитов у *Achillea nobilis* L. в условиях Южного Урала // Известия Самарского научного центра РАН. 2009. № 11 (1). С. 198–204.

Информация об авторах:

Ларина Галина Васильевна, канд. хим. наук, доцент Горно-Алтайского государственного университета (Горно-Алтайск, Россия). E-mail: gal29977787@yandex.ru

Макарюк Ангелина Денисовна, студент Горно-Алтайского государственного университета (Горно-Алтайск, Россия). E-mail: makaryuk_a09@bk.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 21, 18–31. DOI: 10.17223/24135542/21/2

G.V. Larina, A.D. Makaryuk

Gorno-Altai State University (Gorno-Altai, Russia)

Biologically active components in herbal medicinal raw materials of Gorny Altai

Research has been carried out to estimate the content of several biologically active substances in medical plants growing in Gorny Altai.

The content of ascorbic acid in the colored extracts of the medical plant material has been determined by the colorimetric method by 2,6-dichlorophenolindophenol. Determination of the content of tannins in plant raw materials has been carried out by the titrimetric method in terms of tannin. The total content of flavonoids in the medi-

cal plant material has been determined by differential spectrophotometry with $AlCl_3$ in terms of rutin.

The method for the determination of flavonoids and tannins has been modified in terms of separating the extract from the medical plant residue. This modification significantly reduces the sample preparation time for the analysis.

A new data has been obtained on the content of biologically active compounds in medical plants growing in the natural conditions of the Northern and Central Altai as a result.

The paper presents data on the total content of flavonoids in similar botanical species and families of other regions of Russia. The influence of different bioclimatic conditions of growth of representatives of the medical flora is reflected in a wide range of the content of the total content of flavonoids.

Key words: secondary metabolites, permanganatometry, differential spectrophotometry.

This paper presents the research which has been carried out to assess the content of some biologically active substances in medical plants growing in Gorny Altai.

Using standard methods of analysis, the amount of ascorbic acid and tannins in the samples under study of Northern and North-Eastern Altai was identified. The study presents the data on the total content of flavonoids in similar botanical species and families of other regions of Russia. The influence of different bioclimatic growing conditions of representatives of the medicinal flora is reflected in a wide range of the content of the sum of flavonoids.

Keywords: secondary metabolites, permanganatometry, differential spectrophotometry.

References

1. Ogureeva G.N. Botanicheskaya geografiya Altaya [Botanical geography of Altai]. Moskva: Nauka. 1980, 188. In Russian
2. Hramova E.P.; Kukushkina T.A.; Shaldaeva T.M.; Syeva P.YA. Sravnitelnoe issledovanie biologicheskii aktivnykh veshchestv Dasiphora fruticosa i Comarum Salesovianum iz Gornogo Altaya [Comparative study of biologically active substances Dasiphora fruticosa and Comarum Salesovianum from Gorny Altai]. Himiya rastitelnogo syrya. 2020, 1, 189–197. In Russian
3. Minaeva V.G. Lekarstvennyye rasteniya Sibiri [Medicinal plants of Siberia]. N.: Nauka. Sib. otdelenie, 1991. 431, In Russian
4. Shcherbakov A.V.; Chistyakova M.V.; Rahmankulova Z.F.; Usmanov I.Yu. Fiziologicheskie aspekty regulyatsii plastichnosti nakopleniya flavonoidov na Yuzhnom Urale [Physiological aspects of regulation of flavonoid accumulation plasticity in the South Ural]. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2012. T. 17, 2, 931–942. In Russian
5. Rukovodstvo po metodam kontrolya kachestva i bezopasnosti biologicheskii aktivnykh dobavok k pishche [Guidelines for quality control and safety of dietary supplements]. Moskva: Federalnyy tsentr gossanepidnadzora Minzdrava Rossii, 2004. 240, In Russian
6. State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIV edition. Moscow, 2018. [Electronic resource]. Access mode: <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php> (date of access 25.04.2021). In Russian
7. Kurkin V.A.; Pravdivceva O.E.; Morozova T.V.; Kurkina A.V.; Shajhutdinov I.H.; Kretova A.A. Razrabotka metodiki kolichestvennogo opredeleniya summy flavonoidov v cvetkakh boyaryshnika polum'yagkogo [Development of a method for quantitative determination of the amount of flavonoids in flowers of semi-soft hawthorn]. Himiya rastitelnogo syrya. 2019, 3, 137–144. In Russian
8. Korulkin D.YU.; Abilov ZH.A.; Muzychkina R.A.; Tolstikov G.A. Prirodnye flavonoidy [Natural flavonoids]. Novosibirsk: Akademicheskoe izd-vo «Geo», 2007. 232, In Russian

9. Lubsandorzheva P.B. Antioksidantnaya aktivnost ekstraktov iz *Bergenia crassifolia* Fritsch (L.) i *Vaccinium vitis-idaea* L. in vitro [Antioxidant activity of extracts from *Bergenia crassifolia* Fritsch (L.) b *Vaccinium vitis-idaea* L. in vitro]. *Himiya rastitelnogo syrya*. 2006. №4, 45–48. In Russian
10. Avdeeva E.Yu.; Krasnov E.A.; SHilova I.V. Komponentnyj sostav frakcii *Filipendula ulmaria* s vysokoj antioksidantnoj aktivnostyu [Component composition of the *Filipendula ulmaria* fraction with high antioxidant activity]. *Himiya rastitelnogo syrya*. 2008, 3, 115–118. In Russian
11. Kosman V.M.; Pozharickaya O.N.; SHikov A.N.; Makarov V.G. Srovnitelnoe izuchenie sodержaniya flavonoidov i kumarinov v nekotoryh preparatah romashki aptechnoj [Comparative study of the content of flavonoids and coumarins in some preparations of chamomile]. *Himiya rastitelnogo syrya*. 2015. №1, 107–112. In Russian
12. Zaprometov M.N. Osnovy biohimii fenolnyh soedinenij [Fundamentals of the biochemistry of phenolic compounds]. M, 1974. 212 p.
13. Krasnov E.A.; Avdeeva E.Yu. Himicheskij sostav rastenij roda *Filipendula* (Obzor) [Chemical composition of plants of the genus *Filipendula* (Review)]. *Himiya rastitelnogo syrya*. 2012, 4, 5–12. In Russian
14. Avdeeva E. Yu.; Krasnov E.A.; Shilova I.V. Dinamika sodержaniya flavonoidov i fenolokislot v nadzemnoj chasti *Filipendula ulmaria* (Rosaceae) [Dynamics of the content of flavonoids and phenolic acids in the aboveground part of *Filipendula ulmaria* (Rosaceae)]. *Rastitelnye resursy*. 2009, 45(1), 107–112. In Russian
15. Vysochina G.I.; Kukushkina T.A.; Shaldaeva T.M. Soderzhanie osnovnyh grupp biologicheskij aktivnyh veshchestv v rasteniyah sibirskih vidov. *Filipendula* Mill [Content of the main groups of biologically active substances in plants of Siberian species of *Filipendula* Mill]. *Himiya rastit syrya*. 2014, 2, 129–135. In Russian
16. Moreva T.A. Nekotorye morfologicheskie i biologicheskie osobennosti vidov labaznika, vyrashchivaemyh na Severe [Some morphological and biological features of meadow-sweet (*Filipendula*) species grown in the North]. *Rastitelnoe syrye* (sb. tr. BIN im. Komarova V.L.). 1961, 5(7), 183–219. In Russian
17. *Rastitelnye resursy SSSR: Cvetkovye rasteniya, ih himicheskij sostav, ispolzovanie. Semejstva Hydrangeaceae – Haloragaceae* [Flowering plants, their chemical composition, use. Family Hydrangeaceae - Haloragaceae]. Leningrad: Nauka. 1987, 3, 328. In Russian
18. Gorkova M.A.; Kuchinskaya N.S.; Tolokneva A.Z. Farmakologicheskoe i farmakognosticheskoe izuchenie *Filipendula palmate* [Pharmacological and pharmacognostic study of *Filipendula palmate*]. *Voprosy farmacii Dalnego Vostoka*. 1977, 2, 182–184. In Russian
19. Vysochina G.I.; Kostikova V.A.; Vasilova E.S. Fenolnye soedineniya *Filipendula ulmaria* (Rosaceae) i blizkorodstvennyh taksonov s razlichnoj ekologicheskoj priurochennostyu [Phenolic compounds of *Filipendula ulmaria* (Rosaceae) and closely related taxa with different ecological confinedness]. *Rastitelnyj mir Aziatskoj Rossii*. 2016, 4(24), 63–71. In Russian
20. *Rastitelnye resursy SSSR: Cvetkovye rasteniya, ih himicheskij sostav, ispolzovanie; Semejstvo Asteraceae (Compositae)* [Plant resources of the USSR: Flowering plants, their chemical composition, use; Family Asteraceae (Compositae)]. SPb.: Nauka. 1993, 352. In Russian
21. Larin I.V. (ed.) *Kormovye rasteniya senokosov i pastbishch SSSR. T. 3. Dvudolnye. Obshchie vyvody i zaklyuchenie* [Forage plants of hayfields and pastures in the USSR. Volume 3. Dicotyledons. General review and conclusions]. M., L.: Gos. izd-vo sel'sko-hozyajstvennoj literatury, 1956, 464–465. In Russian
22. Vysochina G.I. Fenolnye soedineniya v sistematika i filogenii semejstva grechishnyh [Phenolic compounds in the taxonomy and phylogeny of the buckwheat family]. – Novosibirsk: Nauka, 2004, 240. In Russian

23. Zagorulko E.Yu. Vliyanie nagreva na vyhod flavonoidov pri ultrazvukovom ekstragirovanii cvetkov romashki aptechnoj [Effect of heating on the yield of flavonoids during ultrasonic extraction of chamomile flowers]. Sbornik materialov VII Vserossijskoj nauchnoj konferencii studentov i aspirantov s mezhdunarodnym uchastiem «Molodaya farmaciya – potencial budushchego». Sankt-Peterburg, 24–25 aprelya 2017 g. SPb. Izd-vo SPHFA. 2017, 520–521. In Russian
24. Alekhina E.A.; Efremov A.N.; Emelyanova O.A. Rasteniya semeystva Hydrocharitaceae - novyj istochnik dubilnyh veshchestv? [Are plants of the Hydrocharitaceae family a new source of tannins?]. Himiya rastitelnogo syrya. 2018, 3, 179–184. In Russian
25. Ushanova V.M.; Lebedeva O.I.; Repyah p.M. Issledovanie vliyaniya uslovij proizrastaniya na himicheskij sostav krapivy dvudomnoj (*Urtica dioica* L.) [Study of the influence of growing conditions on the chemical composition of stinging nettle (*Urtica dioica* L.)]. Himiya rastitelnogo syrya. 2001, 3, 97–104. In Russian
26. Lupinskaya p.M.; Orekhova p.V.; Vasileva O.G. Izuchenie BAV lipy, krapivy i dushicy, i syvorotochnyh ekstraktov na ih osnove [Study of biologically active substances of linden, nettle and oregano, and serum extracts based on them]. Himiya rastitelnogo syrya. 2010, 3, 143–145. In Russian
27. Trineeva O.V.; Slivkin A.I.; Voropaeva P.S. Razrabotka i validaciya metodiki kolichestvennogo opredeleniya flavonoidov v listyah krapivy dvudomnoj [Development and validation of a method for the quantitative determination of flavonoids in the leaves of stinging nettle]. Vestnik VGU, Seriya: Himiya. Biologiya. Farmaciya. 2014, 1, 138–144. In Russian
28. Lekarstvennoe rastitelnoe syre rastitelnogo i zhivotnogo proiskhozhdeniya. [Medicinal plant raw materials of plant and animal origin]. Farmakognosiya: uchebnoe posobie / pod red. Y.Akovleva G.P. SPb.: SpecLit, 2006. 845. In Russian
20. Temerdashev Z.A.; Frolova N.A.; Cyupko T.G.; Chuprynina D.A. Ocenka stabilnosti fenolnyh soedinenij i flavonoidov v lekarstvennyh rasteniyah v processe ih hraneniya [Evaluation of the stability of phenolic compounds and flavonoids in medicinal plants during storage]. Himiya rastitelnogo syrya. 2011, 4, 193–198. In Russian
30. Lubsandorzhieva P.B. Antioksidantnaya aktivnost ekstraktov *Calendula officinalis* L. [Antioxidant activity of extracts of *Calendula officinalis* L.]. Himiya rastitelnogo syrya. 2009, 4, 123–126. In Russian
31. Afanaseva P.V.; Kurkina A.V. Perspektivy kompleksnogo ispolzovaniya kalenduly lekarstvennoj (*Calendula officinalis* L.) [Prospects for the complex use of *Calendula officinalis*]. Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN. 2014, 14(52), 980–982. In Russian
32. Cyrendorzhieva p.V.; Hamaganova I.V. Ispolzovanie chernyh listev badana v proizvodstve pishchevyh produktov [The use of black leaves of *Bergenia* in food production]. Tekhnika i tekhnologiya pishchevyh proizvodstv. 2017, 45(2), 81–86. In Russian
33. Fedoseeva L.M. Izuchenie dubilnyh veshchestv podzemnyh i nadzemnyh vegetativnyh organov badana tolstolistnogo (*Bergenia crassifolia* (L.)), proizrastayushchego na Altai [Study of tannins of underground and aboveground vegetative organs of *Bergenia crassifolia* (L.) fitsch.) growing in Altai]. Himiya rastitelnogo syrya. 2005, 3, 45–50. In Russian
34. Aleksashina p.A.; Makarova N.V. Sravnitelnoe izuchenie antioksidantnoj aktivnosti fenolnyh soedinenij i flavonoidov cvetkov lipy serdcevidnoj, shalfeya lekarstvennogo, donnika lekarstvennogo, listev smorodiny, zemlyaniki lesnoj, vinograda, proizrastayushchih v Samarskom regione [Comparative study of the antioxidant activity of phenolic compounds and flavonoids of flowers of linden, medicinal sage, sweet clover, currant leaves, wild strawberries, and grapes growing in the Samara region]. Himiya rastitelnogo syrya. 2019, 3, 153–159. In Russian
35. Petrova V.P. Dikorastushchie plody i yagody [Wild fruits and berries]. Moskva: Lesnaya promyshlennost. 1987, 149–151. In Russian

36. Velichko V.V.; Makarova D. L. Sravnitelnyj farmakognosticheskiy analiz listev i plodov maliny obyknovennoj [Comparative pharmacognostic analysis of leaves and fruits of common raspberry]. *Medicina i obrazovanie v Sibiri*. 2015, 4, 16–19. In Russian
37. Kaznacheeva E.V. Farmakognosticheskoe izuchenie i standartizaciya lista maliny (*Rubus idaeus* L.) i suhogo ekstrakta [Pharmacognostic study and standardization of raspberry leaf (*Rubus idaeus* L.) and narrow extract]: avtoref. ... kand. farm. nauk. M. 2011, 23. In Russian
38. Dergacheva Zh.M.; Gurina N.S.; Mushkina O.V. Fitohimicheskiy analiz listev maliny obyknovennoj (*Rubi Idaeus Folia*) [Phytochemical Analysis of Raspberry Leaves (*Rubi Idaeus Folia*)]. *Recept*. 2015, 6 (104), 64–74. In Russian
39. Antonova N.P.; Kalinin A.M.; Prohvatilova P.S.; Shefer E.P.; Matveenkova T.E. Ocenka ekvivalentnosti metodov opredeleniya dubilnyh veshchestv, ispolzuemyh dlya analiza lekarstvennogo rastitelnogo syrya [Evaluation of the equivalence of methods for the determination of tannins used for the analysis of medicinal plant materials]. *Vedomosti NCESMP*. 2015, 1, 11–15. In Russian
40. Shcherbakov A.V.; Buskunova G.G.; Amineva A.A.; Ivanov p.P.; Usmanov I.Yu. Variabelnost sodержaniya vtorichnyh metabolitov u *Achillea nobilis* L. v usloviyah Yuzhnogo Urala [Variability of the content of secondary metabolites in *Achillea nobilis* L. under the conditions of the Southern Urals]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN*. 2009, 1, 198–204. In Russian

Information about the authors:

Larina Galina Vasilievna, PhD, assistant professor, Gorno-Altai State University (Gorno-Altai, Russia). E-mail: gal29977787@yandex.ru

Makaryuk Angelina Denisovna, student, Gorno-Altai State University (Gorno-Altai, Russia). E-mail: makaryuk_a09@bk.ru

УДК 544.35:678

DOI: 10.17223/24135542/21/3

Д.Р. Колтышев, М.В. Баранников, Ю.М. Базаров

*Ивановский государственный химико-технологический университет
(г. Иваново, Россия)*

Исследование процесса твердофазного дополиамидирования гранулята полиамида-6

В настоящее время весьма актуальна разработка альтернативных технологических решений по получению и подготовке к процессам переработки полиамида-6 с целью получения гранулята полимера с требуемыми физико-химическими показателями.

Для создания рационального технологического процесса получения гранулята полиамида-6, готового к процессам переработки, представляет интерес поиск принципиально новых технических и технологических решений, позволяющих при различных термодинамических параметрах синтеза полимера получать низкомолекулярные и высокомолекулярные продукты.

Используются два альтернативных способа подготовки гранулята полиамида-6 к процессам переработки:

1) В промышленности на предприятиях по производству волокнообразующего полиамида-6, таких как ПАО «КуйбышевАзот» (Тольятти), BASF (Германия), используется метод, состоящий из стадий водной экстракции низкомолекулярных соединений из гранул полиамида-6 с последующей сушкой последних и выделением низкомолекулярных соединений из экстракционных растворов методом упаривания

2) Технологический процесс, разработанный в ФГБОУ ВО «ИГХТУ», который заключается в последовательном проведении процессов дополиамидирования форполимера полиамида-6 и совмещенной сушки-демономеризации полученного гранулята полиамида-6.

Разработан процесс твердофазного дополиамидирования гранулята полиамида-6, который позволяет увеличить степень превращения капролактама в полимер до 96,5–97,5% и синтезировать высокомолекулярный полимер с преимущественно линейным строением макромолекул, что позволяет при его переработке получать изделия высокого качества: изделия пластических масс, композиционные материалы, текстильные нити, текстильные нити технического назначения, технические и кордные нити для производства резино-технических изделий, шинного корда для шин различного назначения. Для осуществления процесса твердофазного дополиамидирования была создана и введена в работу опытно-экспериментальная установка лабораторного масштаба. В ходе исследований осуществлен синтез форполимера – гранулята полиамида-6 – методом твердофазного дополиамидирования при различных временах проведения процесса.

Определены содержание низкомолекулярных соединений и относительная вязкость до и после проведения процесса твердофазного дополиамидирования. Для определения свойств гранулята полиамида-6 использовались методы экстракции, сублимации и вискозиметрии.

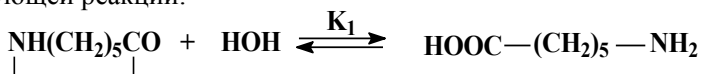
На основе анализа экспериментальных данных определены оптимальные параметры проведения процесса твердофазного дополиамидирования, в ходе

которого возможно получить гранулят, полностью отвечающий современным требованиям к грануляту, готовому к переработке в нити, волокна и изделия пластических масс.

Ключевые слова: полиамид-6, капролактамы, олигомеры, твердофазное дополиамидирование, переработка полимеров.

Введение

В настоящее время основным промышленным способом получения полиамида-6 (ПА-6) для переработки его методами экструзии, литья под давлением, формованием в нити является гидролитическая полимеризация капролактама (КЛ) [1–5]. Этот высокотемпературный (220–280°C) жидкофазный синтез является одной из стадий получения готового полиамида-6 по следующей реакции:



Высокие температуры способствуют протеканию побочных реакций и образованию нелинейных макромолекул, что, в свою очередь, отрицательно влияет на прочностные характеристики нитей, получаемых из полимера.

Одним из существенных недостатков современного высокотемпературного жидкофазного синтеза является то, что полученный расплав полимера содержит до 10–12 мас. % низкомолекулярных соединений (НМС), состоящих из мономера (капролактама), высококипящих и высокоплавких олигомеров (ОЛ) капролактама. Это приводит к неизбежности введения в технологическую схему производства ПА-6 энерго- и материалоемких стадий экстракции НМС умягченной, деаэрированной горячей водой из гранул полимера [6], сушки деомономеризованных гранул ПА-6 [7–8] и концентрирования экстракционных растворов методом ступенчатого упаривания [9].

Цель работы – исследование альтернативного процесса – твердофазного дополиамидирования гранулята полиамида-6 [10].

Процесс твердофазного дополиамидирования дает возможность увеличить степень превращения капролактама [11–12] в полимер до 96,5–97,5% и синтезировать высокомолекулярный полимер с преимущественно линейным строением макромолекул, что позволяет при его переработке получать изделия высокого качества: изделия пластических масс, композиционные материалы, текстильные нити, текстильные нити технического назначения, технические и кордные нити для производства резино-технических изделий, шинного корда для шин различного назначения.

Основными свойствами, нормируемыми при получении готового гранулята полиамида-6 и влияющими на его перерабатываемость, являются содержание водорастворимых НМС – капролактама и олигомеров – в готовом продукте и его относительная вязкость. Одной из важнейших задач при производстве гранулята полиамида-6 является получение его с таким набором свойств, которые позволят переработать его в нити и волокна [13–14] технического и текстильного назначения, композиционные материалы и пластмассы [15]. После стадии твердофазного дополиамидирования дол-

жен получаться гранулят со следующими параметрами: относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) 3,0–3,5; содержание НМС в грануляте – 2,5–3,5% [16–17].

Материалы и методы исследования

Для осуществления процесса твердофазного дополиамидирования была создана и введена в работу установка, которая состоит из двух основных частей: металлического реактора из нержавеющей стали и блока нагрева (рис. 1).

Все детали, соприкасающиеся с реакционной массой, выполнены из нержавеющей стали 1Х18Н10Т.

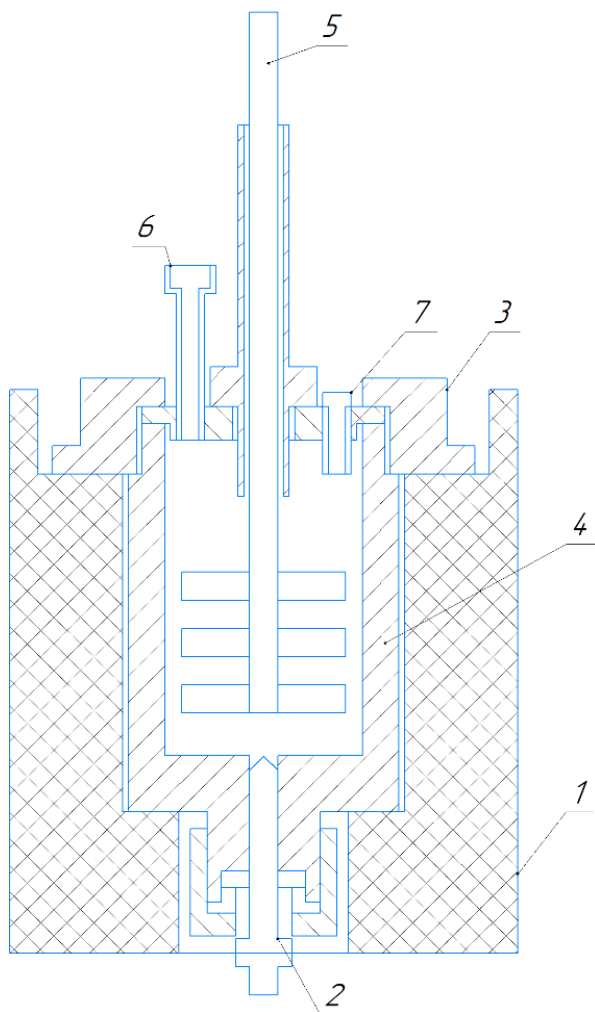


Рис. 1. Лабораторная установка твердофазного дополиамидирования гранулята ПА-6 в среде перегретого водяного пара: 1 – корпус нагревателя ; 2 – игольчатый кран; 3 – гайка; 4 – корпус реактора; 5 – мешалка; 6 – впускной клапан; 7 – гильза для термопары

Металлический реактор из нержавеющей стали 1X18H10T заполнялся на 70% гранулятом ПА-6. Реактор, снабженный тefлоновыми прокладками, проверялся на герметичность, вакуумировался до остаточного давления ~ 66 Па в течение 30 мин и продувался азотом в течение 15 мин для обеспечения инертности среды. Процесс твердофазного дополиамидирования проводился при температуре $180 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Для определения свойств гранулята ПА-6 использовались методики экстракции, сублимации, вискозиметрии [18].

Гранулят для проведения анализов сушился при температуре 40°C до постоянной массы.

Для подготовки и для определения содержания НМС образцы гранулята ПА-6 экстрагировались дистиллированной водой при $T = 95\text{--}98^\circ\text{C}$ в течение 10 ч при модуле ванны 1:100. Затем полимер высушивался до постоянной массы и по разности масс полимера до и после экстракции рассчитывалось содержание НМС.

Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}}$ раствора полимера в $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{к}}$ (концентрация 1 г ПА-6 на 100 мл кислоты) определялась в вискозиметрах с диаметром капилляра 0,99 мм при температуре $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Относительную вязкость рассчитывали как отношение времени истечения раствора полимера к времени истечения чистого растворителя.

Для определения содержания КЛ образцы гранулята ПА-6 сублимировались при остаточном давлении ~ 66 Па и температуре 150°C в течение 6 ч. Концентрация КЛ рассчитывалась по разнице массы абсолютно сухого полимера до и после сублимации.

Результаты и обсуждение

В качестве объекта исследования был использован высоковязкий гранулят полиамида-6 промышленного производства. Показатели исходного гранулята представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Свойства исходного высоковязкого гранулята ПА-6
промышленного производства**

[КЛ], %	[НМС], %	[ОЛ], %	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$	Молекулярная масса
$8,11 \pm 0,03$	$10,81 \pm 0,10$	$2,70 \pm 0,10$	2,87; 2,89	21 000

Процесс вели в металлических ампулах с предварительной подготовкой гранулята с помощью вакуумирования при остаточном давлении 66 Па в течение 30 мин.

Предварительная подготовка гранулята перед процессом твердофазного дополиамидирования имеет преимущества, одно из которых – удаление кислорода воздуха, сорбированного порами в аморфных областях, и повышение доступности азота при последующей продувке в течение 15 мин.

Процесс твердофазного дополиамидирования (ТФД) гранулята полиамида-6 проводился в течение 24 и 36 ч при температуре 180°C . Такие

параметры процесса были выбраны исходя из ранее проведенных работ по исследованию применения гранулята полиамида-6 к процессам переработки [13, 17]. Данный временной промежуток позволяет получать полимер со свойствами, представленными в табл. 2.

Таблица 2

Свойства высоковязкого гранулята ПА-6 промышленного производства после проведения процесса твердофазного дополиамидирования

τ, ч	[КЛ], %	[НМС], %	[ОЛ], %	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$	Молекулярная масса
24	4,49 ± 0,01	7,49 ± 0,01	3,00 ± 0,01	3,00	23 000
36	3,09 ± 0,02	4,47 ± 0,22	1,58 ± 0,22	3,27	26 000
36	3,27 ± 0,02	4,75 ± 0,26	1,48 ± 0,26	3,36	27 000

Исходя из общего анализа полученных данных, можно сделать вывод, что гранулят, подвергнутый ТФД в течение 24 ч, по своей вязкости удовлетворяет требованиям к грануляту, готовому к переработке в нити и волокна, но имеет достаточно высокие показатели по остаточному содержанию капролактама и олигомеров. Гранулят, подвергнутый ТФД в течение 36 ч, полностью отвечает современным требованиям к грануляту, готовому к переработке в нити, волокна и изделия пластических масс [19].

Таким образом, определены оптимальные параметры проведения процесса ТФД, в ходе которого гранулят полностью отвечает современным требованиям к грануляту, готовому к переработке в нити, волокна и изделия пластических масс: проведение процесса ТФД в течение 36 ч при 180°C.

В ходе исследований также показано, что процесс твердофазного дополиамидирования лучше вести с предварительной подготовкой гранулята, что позволяет снизить содержание воздуха перед продувкой азотом и дает меньшую окисляемость.

После процесса твердофазного дополиамидирования [20] для окончательного удаления лактама из гранулята следует проводить процесс совмещенной сушки-демономеризации [21, 22], позволяющий удалить излишнее содержание НМС, олигомеров, капролактама. Последовательное использование твердофазного дополиамидирования и совмещенной сушки-демономеризации дает возможность получать гранулят полиамида-6 необходимого качества для современной техники.

Литература

1. Мизеровский Л.Н., Базаров Ю.М., Павлов М.Г. Перспективы совершенствования технологии получения поликапроамида, используемого в производстве текстильных и технических нитей : в 2 ч. Ч. 1 // Химические волокна. 2003. № 5. С. 15–19.
2. Мизеровский Л.Н., Базаров Ю.М., Павлов М.Г. Перспективы совершенствования технологии получения поликапроамида, используемого в производстве текстильных и технических нитей : в 2 ч. Ч. 2 // Химические волокна. 2003. № 6. С. 9–14.
3. Bazarov Y.M., Khromova T.L., Sadivskii S.Y. Rational use of cyclic oligomers formed during hydrolytic polymerization of caprolactam // Fibre Chemistry. 2017. V. 48 (5). P. 375–378.

4. Mizerovskii L.N., Bazarov Yu.M., Pavlov M.G. Prospects for perfecting production technology for polycaproatamide used in production of textile and industrial fibres. Part I // *Fibre Chemistry*. 2003. Vol. 35, № 5. P. 329–335.
5. Исаева В.И., Базаров Ю.М., Мизеровский Л.Н., Захаров Е.Ю., Колобков А.С. Низкотемпературная гидролитическая полимеризация капролактама. Синтез и переработка опытных партий полимера в комплексные нити // *Химические волокна*. 2011. № 1. С. 67–71.
6. Платонов Е.К., Ступа В.И., Ступа М.В. Современные направления аппаратного оформления процессов полимеризации, экстракции и сушки поликапроамида // *Техника для химволокна : сб. материалов междунар. науч.-практ. конф. Чернигов : Химтекстильмаш, 2001. С. 170–180.*
7. Липин А.А., Липин А.Г., Кириллов Д.В. Прогнозирование рациональных режимно-технологических параметров процесса сушки гранулированного поликапроамида // *Вестник Саратовского государственного технического университета*. 2011. № 4 (4). С. 106–109.
8. Липин А.А. Математическая модель периодического процесса сушки-демономеризации полиамида-6 // *Математические методы в технике и технологиях (ММТТ)*. 2014. № 68 (9). С. 20–22.
9. Базаров Ю.М. Состав и свойства олигомеров капролактама из экстракционных вод, направляемых на регенерацию // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2016. № 59 (3). С. 65–68.
10. Мизеровский Л.Н. Твердофазный синтез полиамида-6 // *Химические волокна*. 2006. № 4. С. 40–48.
11. Пат. № 2640657 Российская Федерация, МПК, C07D223/10, C07D 201/12. Способ выделения капролактама из содержащих капролактамы и его олигомеры полимеров / Баранников М.В., Базаров Ю.М.; патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ). № 2017104999; заяв. 15.02.17; опубл. 11.01.2017. Бюллетень № 2. 6 с.
12. Фомичева К.А. Математическое моделирование процесса удаления низкомолекулярных соединений из гранул полиамида-6 // *Шестидесят восьмая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием : сб. материалов конф. Ярославль : Ярослав. гос. техн. ун-т, 2015. С. 313–316.*
13. Barannikov M.V., Bazarov Yu.M. Influence of methods of polyamide-6 preparation for conversion on the prepared product properties // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2018. № 61 (4-5). С. 72–75. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5669
14. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. СПб. : Профессия, 2008. 464 с.
15. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. 4-е изд., испр. и доп. М. : Профессия, 2014. 592 с.
16. Базаров Ю.М., Мизеровский Л.Н. Принципиальное совершенствование технологии получения полиамида-6, используемого в производстве нитей // *Энциклопедия инженера-химика*. 2008. № 9. С. 20–31.
17. Баранников М.В. Свойства полиамида-6 после его подготовки и переработки в полимерные функциональные материалы // *Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» : сб. материалов. М. : Буки Веди, 2017. С. 490–491.*
18. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров. Томск : Том. политехн. ун-т, 2008. 130 с.
19. Платонов Е.К., Ступа В.И., Ступа М.В. Современные направления аппаратного оформления процессов полимеризации, экстракции и сушки поликапроамида //

- Техника для химволокон : сб. материалов междунар. науч.-практ. конф. Чернигов, 2001. С. 170–180.
20. Колтышев Д.Р. Исследование процесса твердофазного дополиамидирования гранулята полиамида-6 // *Фундаментальные науки – специалисту нового века : всерос. школа-конф. с междунар. участием*. Иваново, 2020. С. 100.
21. Липин А.А., Липин А.Г., Базаров Ю.М., Баранников М.В., Мизеровский Л.Н. Расчетно-экспериментальное исследование совмещенного процесса сушки и демономеризации полиамида-6 в аппарате периодического действия // *Теоретические основы химической технологии*. 2017. № 51 (3). С. 315–322.
22. Липин А.А., Липин А.Г. Математическое моделирование совмещенных процессов сушки и демономеризации полиамида-6 в противоточном аппарате // *Успехи в химии и химической технологии*. 2011. № 25. № 10 (126). С. 99–103.

Информация об авторах:

Колтышев Дамир Ренатович, магистрант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений Ивановского государственного химико-технологического университета (Иваново, Российская Федерация). E-mail: damir.koltishef@gmail.com

Баранников Михаил Владимирович, канд. техн. наук, инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений Ивановского государственного химико-технологического университета (Иваново, Российская Федерация). E-mail: newmichael2014@gmail.com

Базаров Юрий Михайлович, д-р техн. наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений Ивановского государственного химико-технологического университета (Иваново, Российская Федерация). E-mail: poliamid@isuct.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 21, 32–41. DOI: 10.17223/24135542/21/3

D.R. Koltyshev, M.V. Barannikov, Y.M. Bazarov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Ivanovo, Russia)

Investigation of the process of solid-phase dopolyamidation of polyamide-6 granulate

Now the development of alternative technological solutions for the production and preparation for conversion of polyamide-6 to obtain polymer granules with the required physicochemical parameters is highly relevant.

To create a rational technological process for obtaining polyamide-6 granulate, ready for conversion it is very important to investigation for fundamentally new technical and technological solutions that allow obtaining low-molecular and high-molecular products at various thermodynamic parameters of polymer synthesis.

There are two alternative ways of preparing polyamide-6 granulate for conversion:

1) The industry at concerns to produce fiber-forming polyamide-6, such as KuibyshevAzot (Togliatti), BASF (Germany), uses a method consisting of extraction of low-molecular compounds with subsequent drying and isolation of low-molecular compounds from polyamide-6 granules by evaporation.

2) A technological process developed at ISUCT, which consists in the sequential carrying out of the processes of dopolyamidation of the prepolymer of polyamide-6 and the combined drying-demonomerization of the obtained polyamide-6 granulate.

A process developed for solid-phase dopolyamidation of polyamide-6 granulate, which makes it possible to increase the degree of conversion of caprolactam into a polymer up to 96.5-97.5% and to synthesize a high-molecular-weight polymer with a predominantly linear structure of macromolecules, which makes it possible to obtain high quality products during its conversion: plastic products, composite materials, textile fibers, textile fiber for technical purposes, technical and cord fibers for the production of rubber products, tire cord for the production of tires for various purposes. To carry out the process of solid-phase dopolyamidation, a laboratory-scale pilot plant was created and put into operation. During investigation, the synthesis of a prepolymer - granulate of polyamide-6 by the method of solid-phase dopolyamidation at various times of the process was carried out.

The content of low-molecular compounds and the relative viscosity before and after the process of solid-phase dopolyamidation have been determined. To determine the properties of polyamide-6 granulate, the methods of extraction, sublimation and viscometry were used.

Based on the analysis of experimental data, the optimal parameters of the solid phase dopolyamidation process have been determined, during which it is possible to obtain a granulate that fully meets modern requirements for a granulate ready for conversion into threads, fibers, and plastic products.

Keywords: polyamide-6, caprolactam, oligomers, solid-phase pre-polyamidation, polymer conversion.

References

1. Mizerovskij L.N.; Bazarov Yu.M.; Pavlov M.G. Perspektivy sovershenstvovaniya tekhnologii polucheniya polikaproamida, ispolzuemogo v proizvodstve tekstilnyh i tekhnicheskikh nitej. V 2-h ch. Ch.1. Himicheskie volokna [Prospects for improving the technology of obtaining polycaproamide used in the production of textile and technical threads. In 2 parts. Part 1]. 2003, 5, 15–19. In Russian
2. Mizerovskij L.N.; Bazarov Yu.M.; Pavlov M.G. Perspektivy sovershenstvovaniya tekhnologii polucheniya polikaproamida, ispolzuemogo v proizvodstve tekstilnyh i tekhnicheskikh nitej. V 2-h ch. Ch. 2. Himicheskie volokna [Prospects for improving the technology of obtaining polycaproamide used in the production of textile and technical threads. In 2 parts. Part 2]. 2003, 6, 9–14. In Russian
3. Bazarov Y.M.; Khromova T.L.; Sadivskii S.Y. Rational use of cyclic oligomers formed during hydrolytic polymerization of caprolactam. *Fibre Chemistry*. 2017, 48(5), 375–378.
4. Mizerovskii L.N., Bazarov Yu.M., Pavlov M.G. Prospects for perfecting production technology for polycaproamide used in production of textile and industrial fibres. Part I // *Fibre Chemistry*. 2003. Vol. 35, № 5. P. 329–335.
5. Isaeva V.I.; Bazarov YU.M.; Mizerovskij L.N.; Zaharov E.YU.; Kolobkov A.S. Nizkotemperaturnaya gidroliticheskaya polimerizaciya kaprolaktama. Sintez i pererabotka opytnykh partij polimera v kompleksnye niti. Himicheskie volokna [Low-temperature hydrolytic polymerization of caprolactam. Synthesis and processing of pilot batches of polymer into complex yarns]. 2011, 1, 67–71. In Russian
6. Platonov E.K.; Stupa V.I.; Stupa M.V. Sovremennye napravleniya apparaturnogo oformleniya processov polimerizacii, ekstrakcii i sushki polikaproamida. Tekhnika dlya himvolokon [Modern directions of instrumental design of polymerization, extraction and drying processes of polycaproamide. Technique for chemical fibers]: Sbornik materialov mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. Chernigov. OAO «Himtekstil mash». 2001, 170–180. In Russian
7. Lipin A.A.; Lipin A.G.; Kirillov D.V. Prognozirovanie racionalnyh rezhimno-tekhnologicheskikh parametrov processa sushki granulirovannogo polikaproamida [Predic-

- tion of rational operating and technological parameters of the drying process of granular polycaproamide]. Vestnik Saratovskogo Gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2011, 4(4), 106–109. In Russian
8. Lipin A.A. Matematicheskaya model periodicheskogo processa sushki-demonomerizatsii poliamida-6 [Mathematical model of the periodic process of drying-demonomerization of polyamide-6]. Matematicheskie metody v tekhnike i tekhnologii MMTT. 2014, 68(9), 20–22. In Russian
 9. Bazarov YU.M. Sostav i svoystva oligomerov kaprolaktama iz ekstraktsionnykh vod, napravlyayemykh na regeneratsiyu [Composition and properties of caprolactam oligomers from extraction waters sent for regeneration]. Izvestiya vuzov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2016, 59(3), 65–68. In Russian
 10. Mizerovskiy, L.N. Tverdogaznyy sintez poliamida-6 [Solid-phase synthesis of polyamide-6]. Himicheskie volokna. 2006, 4, 40–48. In Russian
 11. Pat. № 2640657 Rossiyskaya Federatsiya, MPK, C07D223/10, C07D 201/12. Sposob vydeleniya kaprolaktama iz soderzhashchikh kaprolaktam i ego oligomery polimerov [Tekst] [Method of caprolactam isolation from polymers containing caprolactam and its oligomers [Text]]/Barannikov M.V.; Bazarov YU.M.; patentoobladatel: Federalnoe gosudarstvennoe byud-zhetnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Ivanovskiy gosudarstvennyy himiko-tekhnologicheskij universitet» (IGHTU). – № 2017104999; zayavleno 15.02.17; opublikovano 11.01.2017. Byullyuten № 2. 6 p. In Russian
 12. Fomicheva K.A. Matematicheskoe modelirovanie processa udaleniya nizkomolekulyarnykh soedineniy iz granul poliamida-6 [Mathematical modeling of the process of removing low molecular weight compounds from polyamide-6 granules]. V sbornike: Shestdesyat vosmaya vserossiyskaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya studentov, magistrantov i aspirantov vysshih uchebnykh zavedeniy s mezhdunarodnym uchastiem. Sbornik materialov konferentsii. 2015, 313–316. In Russian
 13. Barannikov M.V.; Bazarov Yu.M. Influence of methods of polyamide-6 preparation for conversion on the prepared product properties. Izvestiya vuzov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2018, 61(4–5), 72–75. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5669
 14. Kryzhanovskiy V.K.; Kerber M.L.; Burlov. V.V. Proizvodstvo izdeliy iz polimer-nnykh materialov [Manufacture of products from polymer materials]. SPb.: Professiya. 2008, 464. In Russian
 15. Kerber M. L. Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoystva, tekhnologiya (4-e izdanie, ispravlennoe i dopolnennoe) [Polymer composite materials: structure, properties, technology (4th edition, revised and enlarged)]. M.; Professiya. 2014, 592. In Russian
 16. Bazarov YU.M.; Mizerovskiy L.N. Principialnoe sovershenstvovanie tekhnologii polucheniya poliamida-6, ispolzuemogo v proizvodstve nitey [Fundamental improvement of the technology for producing polyamide-6 used in the production of threads]. Enciklopediya inzhenera-himika. 2008, 9, 20–31. In Russian
 17. Barannikov, M.V. Svoystva poliamida-6 posle ego podgotovki i pererabotki v polimernye funktsionalnye materialy [Properties of polyamide-6 after its preparation and processing into polymeric functional materials]. V sbornike: Tretiy mezhdisciplinarnyy molodezhnyy nauchnyy forum s mezhdunarodnym uchastiem "Novye materialy" Sbornik materialov. 2017, 490–491. In Russian
 18. Sutyagin V.M.; Lyapkov A.A. Fiziko-himicheskie metody issledovaniya polimerov [Physicochemical methods for the study of polymers]. Tomsk: Izdanie Tomskiy politekhnicheskij universitet. 2008, 130. In Russian
 19. E.K. Platonov, V.I. Stupa, M.V. Stupa. Sovremennyye napravleniya apparaturnogo formirovaniya processov polimerizatsii, ekstraktsii i sushki polikaproamida [Modern directions of instrumental design of polymerization, extraction and drying processes of polycaproamide].

- Tekhnika dlya himvolokon: Sbornik materialov mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. CHernigov. 2001, 170–180. In Russian
20. Koltyshev D. R. Issledovanie processa tvordofaznogo dopoliamidirovaniya granu-lyata poliamida-6 [Investigation of the process of solid-phase pre-polyamidation of polyamide-6 granulate]. V sbornike: Fundamentalnye nauki – specialistu novogo veka. 2020, 100. In Russian
 21. Lipin A.A.; Lipin A.G.; Bazarov YU.M.; Barannikov M.V.; Mizerovskij L.N. Raschetno-eksperimentalnoe issledovanie sovmeshchennogo processa sushki i demonomerizacii poliamida-6 v apparate periodicheskogo dejstviya [Computational and experimental study of the combined process of drying and demonomerization of polyamide-6 in a batch apparatus]. Teoreticheskie osnovy himicheskoy tekhnologii. 2017, 51(3), 315–322. In Russian
 22. Lipin A.A.; Lipin A.G. Matematicheskoe modelirovanie sovmeshchennyh processov sushki i demonomerizacii poliamida-6 v protivotochnom apparate [Mathematical modeling of combined processes of drying and demonomerization of polyamide-6 in a counter-current apparatus]. Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. 2011, 25, 10 (126), 99–103. In Russian

Information about the authors:

Koltyshev Damir Renatovich, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Ivanovo, Russia). E-mail: damir.koltishev@gmail.com

Barannikov Michail Vladimirovich, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Ivanovo, Russia). E-mail: newmichael2014@gmail.com

Bazarov Yuri Michailovich, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Ivanovo, Russia). E-mail: poliamid@isuct.ru

УДК 542.91:63:547.92:548.735:183.3

DOI: 10.17223/24135542/21/4

С.И. Абдуллозода¹, А.А. Нурмадзода², Г.З. Пиров³

¹ *Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана
(г. Душанбе, Республика Таджикистан)*

² *Дангаринский государственный университет (п. Дангара, Республика Таджикистан)*

³ *Бохтарский государственный университет (г. Бохтар Республика Таджикистан)*

Синтез и свойства ряда производных холановых кислот и метиловых эфиров

Приведены результаты синтеза ряда холановых кислот и метиловых эфиров на их основе. Особый интерес представляют производные холановых кислот, имеющие различные функциональные группы, которые способствуют получению на их основе ряда других соединений с заданными биологическими свойствами.

В работе изучено поведение 3 α ,7 β ,12 α -дигидрокси-5 β -холановой кислоты в реакциях этерификации, протекающих по карбоксильной группе, синтезе метиловых эфиров и установлено строение образующихся продуктов.

Установлено, что реакции с участием боковой цепи холановых кислот охватывают большое число синтетических превращений, которые включают как модификацию нативной карбоксильной группы, приводящую к получению солей, сложных эфиров холановых кислот, так и изменение длины боковой цепи и ее функционализацию различными превращениями.

Ключевые слова: холановые кислоты, метанол, метиловые эфиры холановых кислот.

Введение

Стероиды представляют собой одну из наиболее интересных и широко распространенных групп природных соединений, играющую важную роль в жизнедеятельности многих живых организмов, и имеют большое значение для всех отраслей химии, биологии, медицины и сельского хозяйства.

Интерес химии к стероидам, в частности к производным желчных кислот, постоянно растет в связи с тем, что эти соединения представляют собой полупродукты для синтеза препаратов, растворяющих холестериновые камни желчного пузыря.

На современном этапе развития науки во всем мире изыскиваются пути и методы синтеза новых эффективных лекарственных средств. В связи с этим очень важен целенаправленный синтез новых классов стероидных соединений [1–2], поскольку решающее значение в этиологии желчнокаменных болезней имеет нарушение нормального метаболизма холестерина и его производных в желчные кислоты, ведь те же самые кислоты и их аналоги могут в ряде случаев служить лечебными средствами.

В качестве потенциального биологически активного вещества интерес представляют также продукты функционализации желчных кислот путем

введения по карбоксильной и гидроксильной группам остатков различных органических соединений [3–4].

Известно, что на основе холановых кислот посредством образования сложноэфирной связи синтезируют конъюгаты с биологически активными молекулами, способствующие селективной доставке лекарственного агента к органам и тканям, а также снижению токсичности исходной молекулы.

Проведение различных модификационных синтезов и превращение гидроксильных и карбоксильных групп холановых кислот способствуют получению новых производных с широким спектром биологической активности ионов, что является актуальной задачей развития биоорганической химии.

Цель исследования – изучение поведения 3 α ,7 β ,12 α -дигидрокси-5 β -холановой кислоты в реакциях этерификации, протекающих по карбоксильной группе, синтезе метиловых эфиров и установлении строения образующихся продуктов [5–6].

Целесообразность синтеза различных производных холановых кислот объясняется их широкими синтетическими возможностями, доступностью и высокой реакционной способностью. Синтезированные метиловые сложные эфиры холановых кислот можно использовать в качестве эталонных образцов для определения содержания ряда стероидов типа холановых кислот в биологических объектах, полупродуктов для синтеза литолитических, противовоспалительных, антибактериальных препаратов, а также для синтеза катионных амфифилов. В этом плане проведение данного исследования намечает создание новых литолитических, гипохолестеринемических и гепатопротекторных средств на основе некоторых стероидов типа холановых кислот [7–8].

Приступая к поиску наиболее эффективного метилирующего агента для ряда холановых кислот (рис. 1), мы использовали известные методы. При проведении реакции этерификации, исходя из метилового спирта и 3 α -гидрокси-, 3 α ,12 α -дигидрокси-, 3 α ,7 α -дигидрокси-, 3 α ,7 α ,12 α -тригидрокси-, 3 α ,7 α ,12 α -трикетто-, 3 α ,7 β -дигидрокси-, 3 α ,7 β ,12 α -тригидрокси-5 β -холановых кислот, нами был получен ряд метиловых эфиров (VIII–XIV).

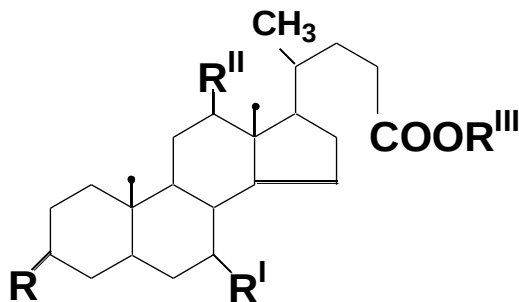


Рис. 1. Структурная формула холановых кислот

Реакцию проводили при кипячении метилового спирта с вышеперечисленными кислотами в присутствии следов концентрированной серной кис-

лоты. Перечень соединений (I–XIV), выход в процентах, температура плавления и данные элементного анализа приведены в таблице. Видно, что выходы холановых кислот и метиловых эфиров колеблются в пределах 76–95%.

Характеристика холановых кислот соответствующих метиловых эфиров

№ п/п	Холановые кислоты и их сложное эфиров	R	R ^I	R ^{II}	R ^{III}	Выход, %	T _{пл} , °C	% C, найденно, вычислено	% H найденно, вычислено	Брутто- формула
I	3α-гидрокси-	OH	H	H	H	89	184–185	<u>76,39</u> 76,46	<u>10,56</u> 10,68	C ₂₄ H ₄₈ O ₃
II	3α,12α-дигидрокси-	OH	H	HO	H	78	177–178	<u>73,31</u> 73,36	<u>10,11</u> 10,18	C ₂₄ H ₄₉ O ₄
III	3α,7α-дигидрокси-	OH	HO	H	H	76	140–141	<u>73,40</u> 73,36	<u>10,13</u> 10,18	C ₂₄ H ₄₉ O ₄
IV	3α,7α,12α-тригидрокси-	OH	HO	HO	H	89	198–199	<u>70,48</u> 70,54	<u>9,71</u> 9,79	C ₂₄ H ₄₉ O ₅
V	3α,7α,12α-трикето-	O	O	O	H	97	237–238	<u>71,57</u> 71,64	<u>8,39</u> 8,45	C ₂₄ H ₃₄ O ₅
VI	3α,7β-дигидрокси-	OH	HO	H	H	88	203–204	<u>73,22</u> 73,36	<u>10,09</u> 10,18	C ₂₄ H ₄₈ O ₄
VII	3α,7β,12α-тригидрокси-	OH	OH	OH	H	93	267–268	<u>70,48</u> 70,54	<u>9,71</u> 9,79	C ₂₄ H ₄₉ O ₅
VIII	Метиловый эфир 3α-гидрокси-	OH	H	H	CH ₃	94	129–130	<u>76,92</u> 76,78	<u>10,68</u> 10,83	C ₂₄ H ₅₀ O ₃
IX	Метиловый эфир 3α,12α-дигидрокси-	OH	H	HO	CH ₃	94	75–75	<u>73,78</u> 73,95	<u>10,25</u> 10,34	C ₂₄ H ₅₁ O ₄
X	Метиловый эфир 3α,7α-дигидрокси-	OH	HO	H	CH ₃	89	42–43	<u>73,86</u> 73,95	<u>10,49</u> 10,34	C ₂₄ H ₅₁ O ₄
XI	Метиловый эфир 3α,7α,12α-тригидрокси-	OH	HO	HO	CH ₃	90	156–157	<u>73,81</u> 73,89	<u>10,39</u> 10,34	C ₂₄ H ₅₁ O ₅
XII	Метиловый эфир 3α,7α,12α-трикето-	O	O	O	CH ₃	95	241–242	<u>72,19</u> 72,29	<u>8,15</u> 8,65	C ₂₄ H ₃₆ O ₅
XIII	Метиловый эфир 3α,7β-дигидрокси-	OH	HO	H	CH ₃	93	149–150	<u>73,78</u> 73,95	<u>10,25</u> 10,34	C ₂₄ H ₅₁ O ₄
XIV	Метиловый эфир 3α,7β,12α-тригидрокси-	OH	OH	OH	CH ₃	85	129–130	<u>73,81</u> 73,89	<u>10,39</u> 10,34	C ₂₄ H ₅₁ O ₅

Интерпретировав ИК-спектры полученных сложных эфиров, мы можем увидеть, как в них проявляются полосы поглощения в области 1 290–1 165 см⁻¹, характеризующие наличие сложноэфирных групп. В полученных соединениях были обнаружены широкие полосы поглощения в об-

ласти 3 160–3 450 см^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям ОН-группы. Строение сложных эфиров (VII–XIV) было установлено методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 в качестве примера приведен ИК-спектр метилового эфира 3 α ,7 β ,12 α -дигидрокси-5 β -холановой кислоты.

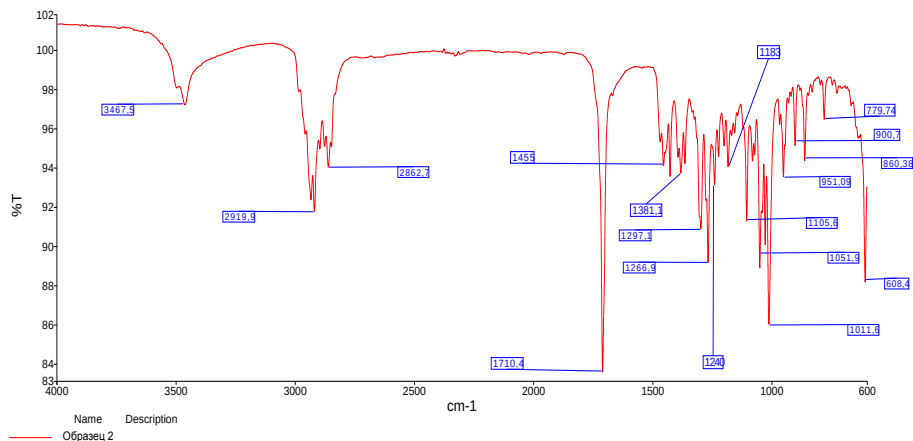


Рис. 2. ИК-спектр метилового эфира 3 α ,7 β ,12 α -тригидрокси-5 β -холановой кислоты

Индивидуальность их была подтверждена методом газожидкостной хроматографии. Синтезированные метиловые эфиры 3 α ,12 α -дигидрокси-5 β -холановых кислот хроматографировали при следующих условиях: температуры термостата 255 $^{\circ}\text{C}$, испарителя 290 $^{\circ}\text{C}$, детектора 280 $^{\circ}\text{C}$, скорости газа носителя 40 мл/мин, водорода 30 мл/мин, N-AW диаметр зернения на хроматоне 0,160–0,200 мм, содержащий 3% SE-30.

Для демонстрации структуры соединения (III), т.е. метилового эфира 3 α ,12 α -дигидрокси-5 β -холановой кислоты был использован встречный синтез, показанный на рис. 3.

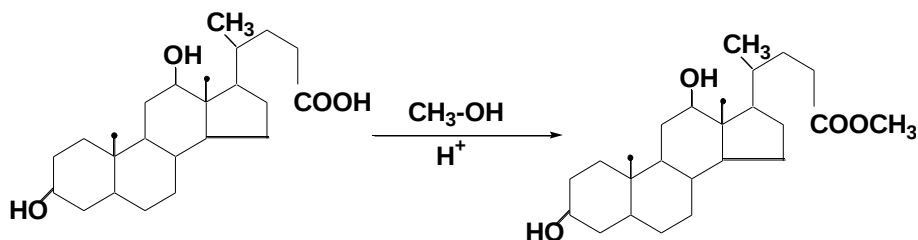


Рис. 3. Реакция синтеза метиловых эфиров 3 α ,12 α -дигидрокси-5 β -холановых кислот

Таким образом, реакции с участием боковой цепи холановых кислот охватывают большое число синтетических превращений, которые включают как модификацию нативной карбоксильной группы, приводящую к получению солей, сложных эфиров холановых кислот, так и изменение длины боковой цепи и ее функционализацию различными превращениями.

Литература

1. Муродова М.М., Кадыров А.Х., Назарова З.Д., Хайдаров К.Х. Синтез новых производных желчных кислот // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2005. Т. 48, № 2. С. 21–25
2. Кадыров А.Х., Муродова М.М., Хайдаров К.Х. Синтез и биологическая активность сложных эфиров холановых кислот // Сборник материалов 55-й ежегодной науч.-практ. конф. ТГМУ им. Абуали ибни Сино, посвящ. 75-летию Ю.Б. Исхаки «Актуальные вопросы семейной медицины». Душанбе, 2007. С. 32–33.
3. Кадыров А.Х., Хайдаров К.Х., Гиёсов А.Ш. Синтез и биологическая активность некоторых производных желчных кислот. Душанбе : Хаём, 2000. 96 с.
4. Муродова М.М. Синтез и свойства некоторых производных холановых кислот : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03. Душанбе, 2007. 22 с.
5. Султонмамадова М.П., Кадыров А.Х. Синтез на основе метиловых эфиров холановых кислот // Материалы респ. конф. «Химия: исследования, преподавание, технология», посвящ. «Году образования и технических знаний». Душанбе, 2010. С. 28–30.
6. Wang P., She G., Yang Y., Li Q., Zhang H., Liu J., Cao Y., Xu X., Lei H. Synthesis and Biological Evaluation of New Ligustrazine Derivatives as Anti-Tumor Agents // Molecules. 2012. V. 17. P. 4972–4985.
7. Banerjee S., Vidya V.M., Savyasachi A.J., Maitra U.J. Perfluoroalkyl bile esters: a new class of efficient gelators of organic and aqueous-organic media // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21. P. 14693–14705.
8. Aher N.G., Pore V.S., Mishra N.N., Kumar A., Shukja P.K., Sharma A., Bhat M.K. Synthesis and antifungal activity of 1,2,3-triazole containing fluconazole analogues // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2009. V. 19. P. 759–763.

Информация об авторах:

Абдуллозода Санавбари Исуф, исследователь Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Республики Таджикистан (Душанбе, Республика Таджикистан). E-mail: abdullozodaomina@gmail.com

Нурмадзода Амирхон Амрохон, исследователь Дангаринского государственного университета (Дангара, Республика Таджикистан). E-mail: sanavbar9797@mail.ru

Пиров Гафор Зардакович, исследователь Бохтарского государственного университета (Бохтар, Республика Таджикистан). E-mail: pirov@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 21, 42–47. DOI: 10.17223/24135542/21/4

S.I. Abdullozoda¹, A.A. Nurmadzoda², G.Z. Pirov³

¹ *V.I. Nikitin Institute of Chemistry National Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan (Dushanbe, Republic of Tajikistan)*

² *Dangaray State University (Dangaray, Republic of Tajikistan)*

³ *Bokhtar State University (Bokhtar, Republic of Tajikistan)*

Synthesis, properties of derivatives of a number of cholanic acids and methyl esters

The results of the synthesis of several cholanic acids and methyl esters based on them have been presented. Of particular interest are derivatives of cholanic acids, which have various functional groups and facilitate so the production of several other compounds with desired biological properties on their basis.

The behavior of 3 α , 7 β , 12 α -dihydroxy-5 β -cholanic acid in esterification reactions proceeding along the carboxyl group, synthesis of methyl esters has been studied, and the structure of the resulting products has been established.

The reactions involving the side chain of cholanic acids include many synthetic transformations, both the modification of the native carboxyl group, leading to the formation of salts, cholanic acids esters, and the change in the length of the side chain and its functionalization by various transformations.

Keywords: cholanic acids, methanol, cholanic acids methyl esters.

References

1. Murodova M.M.; Kadyrov A.Kh.; Nazarova Z.D.; Khaidarov K.Kh. Synthesis of new derivatives of bile acids. Dokl. AN RT. 2005, 48 (2), 21–25.
2. Kadyrov A.Kh.; Murodova M.M.; Khaidarov K.Kh. Synthesis and biological activity of cholanic acid esters. Abstracts of the 55th annual scientific-practical conference of TSMU named after Abuali ibni Sino, dedicated to the 75th anniversary of Corresponding Member of RAMS, prof. Yu.B. Iskhaki "Current issues of family medicine". Dushanbe, 2007, P. 32–33.
3. Kadyrov A.Kh.; Khaidarov K.Kh.; Giyosov A.Sh. Synthesis and biological activity of some bile acid derivatives. Dushanbe : Hayem, 2000. 96 p.
4. Murodova M.M. Synthesis and properties of some derivatives of cholanic acids: dissertation abstract for PhD in chemistry: 02.00.03. Dushanbe, 2007. 22 p.
5. Sultonmamadova M.P.; Kadyrov A.Kh. Synthesis based on methyl esters of cholanic acids. Abstracts of the Republican Conference "Chemistry: Research, Teaching and Technology" dedicated to the "Year of Education and Technical Knowledge". Dushanbe, 2010. P. 28–30.
6. Wang P.; She G.; Yang Y.; Li Q.; Zhang H.; Liu J.; Cao Y.; Xu X.; Lei H. Synthesis and Biological Evaluation of New Ligustrazine Derivatives as Anti-Tumor Agents. Molecules. 2012, 17, 4972–4985.
7. Banerjee S.; Vidya V.M.; Savyasachi A.J.; Maitra U.J. Perfluoroalkyl bile esters: a new class of efficient gelators of organic and aqueous-organic media. Journal of Materials Chemistry. 2011, 21, 14693–14705.
8. Aher N.G.; Pore V.S.; Mishra N.N.; Kumar A.; Shukja P.K.; Sharma A.; Bhat M.K. Synthesis and antifungal activity of 1,2,3-triazole containing fluconazole analogues. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2009, 759–763.

Information about the authors:

Abdullozoda Sanavbary Isuf, Applicant of the V.I. Nikitin Institute of Chemistry, National Academy of Science (Dushanbe, Republic of Tajikistan). E-mail: abdullozodaomina@gmail.com

Nurmadzoda Amirkhon Amrokhon, Applicant for the Dangaray State University (Dangaray, Republic of Tajikistan). E-mail: sanavbar9797@mail.ru

Pirov Gafor Zardakovich, Applicant for the Bokhtar State University (Bokhtar, Republic of Tajikistan). E-mail: pirov@mail.ru

УДК 543.42.062:546.72.2

DOI: 10.17223/24135542/21/5

Н.А. Вердизаде, К.А. Кулиев, К.Р. Алиева

*Азербайджанский государственный педагогический университет
(г. Баку, Азербайджан)*

5-(4-гидроксibenзилиден)-2,4-тиазолидиндион как аналитический реагент для экстракционно- фотометрического определения железа(III)

Спектрофотометрическими методами исследовано комплексообразование железа(III) с 5-(4-гидроксibenзилиден)-2,4-тиазолидиндионом. Найдены оптимальные условия образования и экстракции комплексного соединения и определены соотношения компонентов в комплексе. Установлено, что комплексное соединение образуется в слабокислой среде при оптимальном значении $pH_{opt} = 4,0-5,4$. Максимум в спектре поглощения комплексного соединения в растворе наблюдается при $\lambda = 535$ нм. Молярный коэффициент поглощения равен $\varepsilon = 3,29 \times 10^4$. На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения железа(III) в различных объектах (образцы почвы, мяса, природных вод). Предлагаемые методики характеризуются хорошей воспроизводимостью и низкими пределами обнаружения.

Ключевые слова: *железо(III), комплексообразование железа(III), экстракционно-фотометрический метод, анилин, определение.*

Введение

Поскольку ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} обладают хромоформными свойствами, в большинстве методов используют реагенты, не содержащие хромоформных групп [1]. Ионы железа образуют очень прочные координационные связи с любыми донорными атомами. Избирательными реагентами на железо(III) являются соединения, содержащие фенольные ОН-группы. Чувствительность повышается при введении еще одной фенольной ОН-группы в орто-или пери-положение, но это приводит к значительному ухудшению селективности определения [2].

Реагенты, содержащие ОН-группы и донорные атомы азота, считаются наиболее подходящими для определения железа(III) [3, 4]. Методики фотометрического определения железа(III) в виде разнолигандных комплексов с этими реагентами в присутствии третьих компонентов различного класса обладают высокой чувствительностью и избирательностью [5–7]. Одним из классических фотометрических методов определения железа(III) является роданидный метод [1].

Для фотометрического определения железа важнейшими являются ферроиновые хелатообразующие реагенты. Это объясняется прежде всего их высокой селективностью, а также более или менее хорошей чувстви-

тельностью. В основном используют 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил и 2,2',2''-трипиридил [2].

Методами спектрофотометрии исследованы разнолигандные комплексы железа(III) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты [8].

Разработаны методики фотометрического определения железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопирогаллолом в присутствии 1,10-фенантролина и α, α' -дипиридила. Разработанные методики применены для определения микроколичеств железа в различных объектах [9, 10].

Нами изучена возможность применения 5-(4-гидроксibenзилиден)-2,4-тиазолидиндиона (L) для фотометрического определения железа(III).

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Стандартный раствор железа(III), 1 мг/мл, готовили растворением точной навески $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 5 мл концентрированной серной кислоты H_2SO_4 . Рабочие растворы готовили, разбавляя исходный раствор 0,01 М серной кислотой [1].

Стандартный раствор железа(II), 1 мг/мл, был приготовлен растворением навески соли Мора в воде при подкислении 10 мл концентрированной H_2SO_4 [11]. Растворы с меньшим содержанием железа готовили, последовательно разбавляя стандартный раствор.

В работе использовали 0,01М раствор L в хлороформе. L очищали пересаживанием из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой. В качестве экстрагента применялся очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов, равную $\mu = 0,1$, поддерживали постоянным введением рассчитанного количества KNO_3 . Для создания необходимой кислотности растворов применяли ацетатный буферный раствор. Все использованные реагенты имели квалификацию ч.д.а. или х.ч.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на фотоколориметре КФК-2. Спектрофотометрические измерения в УФ и видимой областях проводили на спектрофотометре СФ-26. Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре Specord-M80.

Электролиз раствора комплекса проводили в U-образной трубке с двумя кранами при напряжении 180–200 В и силе тока 0,5–0,8 мА. Электролиз проводили на протяжении трех часов.

Результаты и их обсуждение

5-(4-гидроксibenзилиден)-2,4-тиазолидиндион синтезировали по методике [12]. Для идентификации синтезированных реагентов использовали элементный анализ и ИК-спектроскопию [13–15].

Предварительные опыты показали, что L с железом(III) образует окрашенный комплекс, который хорошо растворяется в неполярных органических растворителях.

Выбор экстрагента. Для выяснения возможности экстракции разнолигандного комплекса (РЛК) испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Экстрагируемость комплексов оценивали с помощью коэффициента распределения и степени экстракции. Наилучшими экстрагентами оказались дихлорэтан, хлороформ и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекалось 97,5% железа в виде комплекса. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание железа в органической фазе определяли фотометрическим методом с салициловой кислотой после реэкстракции, а в водной – по разности.

Влияние pH. Максимальная оптическая плотность соответствует полному переходу металла в органическую фазу. Из рис. 1 видно, как комплексы железа(III) экстрагируются в хлороформ в диапазоне pH = 3,8–5,2. Экстракция уменьшается как при уменьшении, так и при увеличении pH водной фазы.

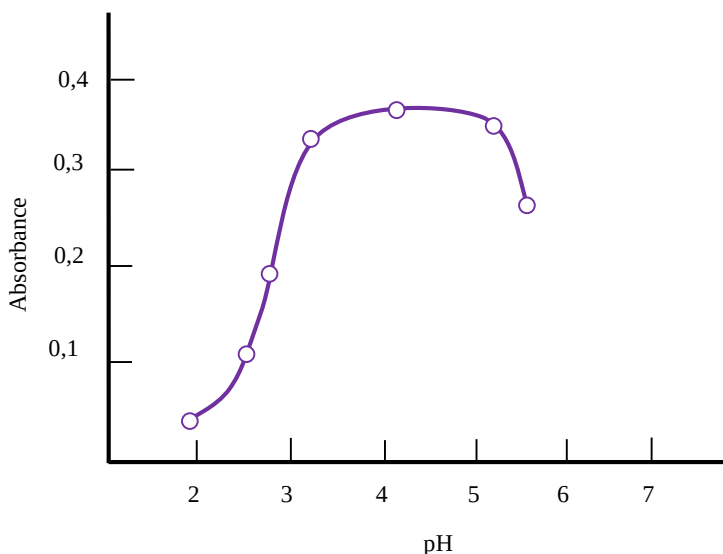


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от pH водной фазы:
 $C_{\text{Fe(III)}} = 3,57 \times 10^{-5}$ М, $C_L = 8,0 \times 10^{-4}$ М; КФК-2, $l = 0,5$ см

Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания. Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование окрашенного комплекса. Выход комплекса максимален при концентрации L $8,0 \times 10^{-4}$ моль/л.

Комплекс железа с L устойчив в водных и органических растворителях и не разлагается в течение двух суток, а после экстракции больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение пяти минут. Комплекс устойчив при нагревании до 80°C .

Степень извлечения не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале (от 5:5 до 100:5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение железа. Коэффициент концентрирования достигает 20.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании железа с L наблюдается при 535 нм (рис. 2). L максимально поглощает при 256 нм. Батохромный сдвиг составляет 279 нм. Контрастность реакций высока: исходный реагент почти бесцветен, а комплекс имеет красно-фиолетовый цвет. Молярный коэффициент поглощения составляет $\varepsilon = 3,29 \times 10^4$.

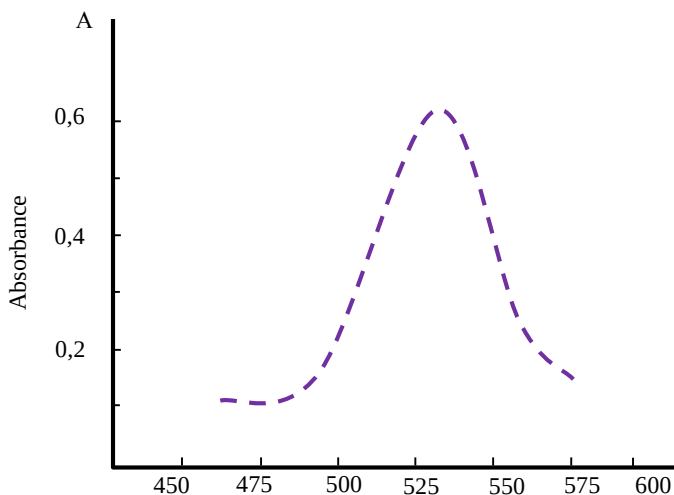


Рис. 2. Спектры светопоглощения комплексов железа:
 $C_{\text{Fe(III)}} = 3,57 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_L = 8,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; СФ-26, $l = 1 \text{ см}$

Состав комплексов и механизм комплексообразования. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой железа является FeOH^{2+} [16, 17]. При этом число атомов водорода, вытесняемых им из одной молекулы L, оказалось равным 1.

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия, по спектрофотометрическому методу относительного выхода Старика–Барбанеля и прямой линии [18]. Все методы показали, что соотношение компонентов в комплексе составляет 1:2 (рис. 3).

Синтезирован и исследован методами химического анализа и ИК-спектроскопии комплекс Fe(III) с L. ИК-спектр комплекса сравнен со спектром реагента. Наблюдаемая полоса в области $1593\text{--}1448 \text{ см}^{-1}$ соответствует ароматическому кольцу ($\text{C}=\text{C}$). В ИК-спектрах комплекса в области $3040\text{--}3020 \text{ см}^{-1}$ имеются сильные полосы поглощения, связанные с ν_{CH} в ароматическом ядре.

Полосы поглощения при $820\text{--}710 \text{ см}^{-1}$, могут быть отнесены к деформационным колебаниям C-H , полосы поглощения при $1610\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$ –

к валентным колебаниям фенильных колец, а полосы поглощения при 1380 см^{-1} – к ν_{CN} . ν_{CS} наблюдается при 685 см^{-1} , а ν_{CO} – при 1291 см^{-1} . Полосы поглощения при 440 см^{-1} и 573 м^{-1} соответствуют $\nu(\text{Fe-O})$ и $\nu(\text{Fe-N})$ соответственно [13–15].

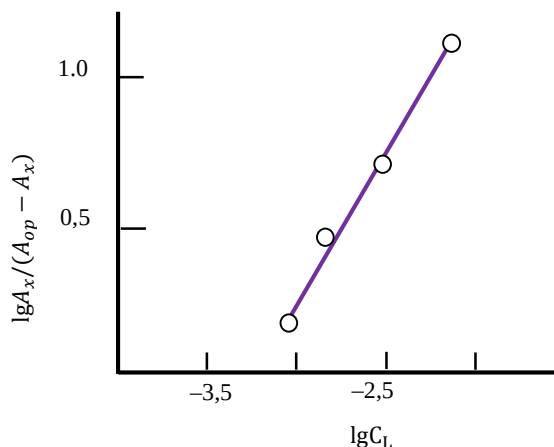


Рис. 3. Определение соотношения компонентов методом сдвига равновесия:
 $C_{\text{Fe(III)}} = 3,57 \times 10^{-5}\text{ M}$; СФ-26, $l = 1\text{ см}$

Результаты элементного химического анализа L и Fe-L приведены в табл. 1.

Произведенные расчеты показали, что разнолигандный комплекс РЛК в органической фазе не полимеризуется и находится в мономерной форме ($\Upsilon = 1,05$) [19].

Таблица 1

Результаты элементного анализа L и Fe-L

Соединение	%	С	Н	N	Fe
L	Найдено	54,48	3,25	6,47	–
	Вычислено	54,29	3,19	6,33	–
Fe-L	Найдено	46,83	2,62	5,67	10,95
	Вычислено	46,69	2,53	5,45	10,89

При электролизе раствора комплекса не наблюдалось его передвижения ни к аноду, ни к катоду даже после длительного пропуска тока, т.е. он электрически нейтрален. Опыты проводили обычным способом – в U-образной трубке с двумя кранами, при напряжении 180–200 В и силе тока 0,5–0,8 мА. Электролиз проводили на протяжении трех часов.

Учитывая молярное соотношение компонентов в составе комплекса, комплексообразующую форму центрального иона, мономерность комплекса в органической фазе, а также данные ИК-спектроскопического и химического анализа, структуру комплекса Fe(III) с L можно представить схематически (рис. 4).

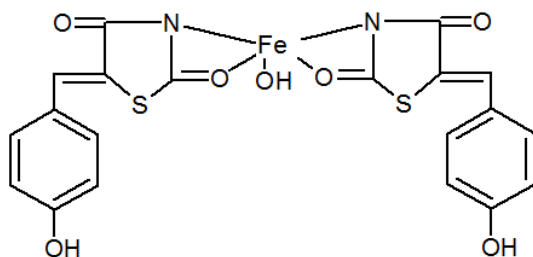


Рис. 4. Предполагаемая структура комплекса Fe(III)–L

В табл. 2 приведены некоторые химико-аналитические характеристики методик определения Fe (III).

Таблица 2

**Влияние посторонних ионов на определение железа с L;
n = 6, P = 0,95, взято 50 мкг Fe(III)**

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг	S _r
Co(II)	25	Аскорбиновая кислота	50,3	4
Ni(II)	25	–	49,7	2
Cd(II)	200	–	49,5	4
Bi(III)	200	–	50,2	2
Cu(II)	15	Na ₂ S ₂ O ₃	49,5	4
Zr(IV)	50	–	49,8	3
W(VI)	25	Щавелевая кислота	49,6	5
Hg(II)	40	Na ₂ S ₂ O ₃	50,3	5
Ti(IV)	30	–	49,8	3
V(IV)	40	H ₂ O ₂	50,4	4
Mo(VI)	25	NaF	50,2	6
Mn(II)	50	–		
Nb(V)	60	NaF	50,2	4
Ta(V)	60	NaF	49,6	6
UO ₂ ²⁺	50	–	50,5	3
Ag(I)	25	KBr	49,5	4
Катион аммония	1 000	–	50,3	5
Ацетаты	100	–	50,4	5
Тартраты	300	–	50,3	5
Сульфаты	125	–	49,8	4
Тиомочевина	25	–	49,7	5
Фториды	110	–	50,3	5
Оксалаты	50	–	49,8	3
Тиоцианаты	30	–	49,6	5
Иодиды	100	–	50,3	6
Аскорбиновая кислота	300	–	49,8	3
Нитраты	1 000	–	50,6	2
Цианиды	80	–	49,8	3
Цитраты	50	–	49,6	5
EDTA	90	–	50,3	5
Салициловая кислота	10	–	49,8	5

Влияние посторонних ионов. Изучение влияния посторонних ионов на фотометрическое определение железа показало, что определению железа с L не мешают ионы щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов, а также Al, Ga(III), Tl(III), Pb(II), Ti(IV), Nb(V), Ta(V), цитрат-ион, F⁻, Cl⁻, J⁻, Br⁻, PO₄³⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ и C₂O₄²⁻ (см. табл. 2). Влияние Mn(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) устраняли осаждением Fe(III) аммиаком.

Экстракты разнолигандных комплексов РЛК железа подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,25–16 мкг/мл.

Методом пересечения кривых [18] определен состав разнолигандных комплексов и вычислены их константы устойчивости. Данные, полученные для построения градуировочных графиков, были обработаны методом наименьших квадратов [20]. Уравнения градуировочных графиков приведены в табл. 3. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПрО) и предел количественного определения (ПрКО) железа в виде Fe–L.

Экстракционно-фотометрические методы позволяют существенно повысить избирательность и зачастую несколько повысить чувствительность определения элементов за счет концентрирования.

Таблица 3

Химико-аналитические характеристики комплекса железа (III) с L

Параметр	Значение параметра
Окраска	красный
pH образования	3,0–9,0
pH оптимальная	3,8–5,2
λ _{max} , нм	535
Молярный коэффициент поглощения	3,29 × 10 ⁴
Чувствительность, нг/см ²	1,71
R, %	97,5
Уравнение градуировочных графиков	0,032 + 0,27x
Коэффициент корреляции	0,9975
Константа равновесия K _p	6,25
Константа устойчивости β _k	9,5
Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл	0,25–16
Предел обнаружения (ПрО) нг/см ³	12
Предел количественного определения (ПрКО), нг/см ³	39

В табл. 4 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения железа с некоторыми уже известными методиками.

Таблица 4

Сравнительные характеристики методик определения железа

Степень окисления	Реагент	pH (растворитель)	λ, нм	ε·10 ⁻⁴	Литература
+3	Галловая кислота + анилин	4–5 (n-амиловый спирт)	560	0,44	[21]
+3	Сульфосалициловая кислота	1,2	528	0,38	[2]

Окончание табл. 4

Степень окисления	Реагент	pH (растворитель)	λ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Литература
+2	Фенантролин	2–9 (изоамиловый спирт)	512	1,1	[11]
+2	Батофенантролин	4–7 (хлороформ–этанол)	533	2,24	[1]
+3	L	3,8–5,2 (хлороформ)	535	3,29	

На основании результатов спектрофотометрического исследования железа(III) с L разработаны методики определения железа в различных объектах.

Определение железа в почве. Разработанные методики определения железа применены для определения его в навеске почвы светло-каштанового цвета, взятой из прикаспийской зоны.

Навеску тонко растертой в агатовой ступке почвы (5 г) прокаливали в муфельной печи в течение 3 ч. После охлаждения навеску обрабатывали и растворяли в графитовой чашке при температуре 50–60°C смесью 16 мл концентрированной плавиковой кислоты HF, 5 мл концентрированной азотной кислоты HNO₃ и 15 мл концентрированной соляной кислоты HCl. С целью удаления избытка фтороводорода три раза добавляли в раствор по 8 мл концентрированной азотной кислоты HNO₃ и выпаривали каждый раз до 5–6 мл. После этого раствор переводили в мерную колбу объемом 100 мл и доливали дистиллированную воду до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 1 М КОН до получения pH = 5 и 2,0 мл 0,01 М L. После тщательного перемешивания объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем – до 25 мл дистиллированной водой. Смесью встряхивали 3 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при 540 нм в кювете толщиной 0,5 см. Содержание железа находили по градуировочному графику. Разработанные методики определения содержания железа в почве контролировали широко применяемыми фотометрическими методами. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Определение железа в мясе. Навеску (3 г) говяжьего мяса помещали в фарфоровый тигель и высушивали до удаления влаги, после чего озоляли сначала на открытом огне, затем в муфельной печи при 500°C. Для ускорения озоления вынимали тигель из печи, охлаждали, содержимое тигля смачивали 3%-ным раствором перекиси водорода H₂O₂, подсушивали на водяной бане и в сушильном шкафу и вновь прокаливали до получения однородной массы бурого цвета. В охлажденную золу дважды прибавляли по 2 мл 2 М раствора HCl, нагревали на водяной бане, перемешивая стеклянной палочкой. Фильтровали в химический стакан, нагревали на водяной бане до 60°C, прибавляли 5 мл 1%-ного раствора алюмоаммонийных квасцов, 5 г NH₄Cl и концентрированный раствор аммиака NH₄OH. Для коагуляции осадка гидроксида железа и алюминия раствор выдержали при 60°C. Стакан и осадок промывали пять раз горячей водой с добавлением нескольких капель NH₄OH. Осадок растворяли в 10 мл 2 М HCl, фильтро-

вывали в колбу вместимостью 100 мл и доводили объем до метки дистиллированной водой. Отбирали аликвотную часть полученного раствора и в нем определяли содержание железа с L. Результаты определения представлены в табл. 5.

Таблица 5
Результаты определения железа в различных объектах; n = 6, P = 0,95

Метод	$\bar{X}$, % (10^{-2})	S (10^{-2})	S _r	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
<i>Почва</i>				
ААС	2,72	0,106	0,039	$(2,72 \pm 0,11) \times 10^{-2}$
Роданидный	2,70	0,113	0,042	$(2,70 \pm 0,12) \times 10^{-2}$
L	2,68	0,094	0,035	$(2,68 \pm 0,10) \times 10^{-2}$
<i>Мясо</i>				
Роданидный	2,92	0,134	0,045	$(2,92 \pm 0,14) \times 10^{-2}$
Сульфосалицилатный	2,95	0,127	0,043	$(2,95 \pm 0,13) \times 10^{-2}$
L	2,91	0,105	0,036	$(2,91 \pm 0,11) \times 10^{-2}$

Определение железа(III) в природных водах. 500 мл природной воды упаривали до 25 мл, выпавший осадок отфильтровывали. Фильтрат с промывными водами переносили в колбу на 100 мл и разбавляли до метки дистиллированной водой. Затем в делительную воронку отбирали аликвотную часть, вводили определенное количество железа(II) в области прямолинейности градуировочного графика и определяли содержание железа с L. Установлено, что содержание железа в природной воде составляет 0,140 мкг/мл. Среднее относительное стандартное отклонение определения – 0,03.

Литература

1. Марченко З., Бальцезак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
2. Умланд Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. М. : Мир, 1975. 286 с.
3. Упор Э., Махон М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М. : Мир. 1985. 359 с.
4. Коломиец Л.Л. и др. Использование производной спектрофотометрии для избирательного определения никеля, кобальта, меди и железа(III) 4-(2-пиридилазорезорцином) в бинарных смесях // Журнал аналитической химии. 1999. № 54 (1). С. 34–36.
5. Safavi A., Mir M., Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium // Journal Analytical Letters. 2003. № 36 (3). P. 699–717.
6. Рустамов Н.Х., Алиева А.А., Агамалиева М.М. Экстракционно-фотометрическое определение железа(III) с ароматическими диаминами и динитробензолазосалициловой кислоты // Химические проблемы. 2003. № 2. С. 83–86.
7. Алиева А.А., Мамедова М.Ф., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение железа (III) с бис-[2,3,4-тригидроксифенилазо]бензидином и гидрофобными аминами в виде разнолигандных комплексов // Вестник БГУ. 2006. № 2. С. 35–39.
8. Рустамов Н.Х., Керимова А.А. Экстракционно-фотометрическое определение железа(III) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. № 75 (5). С. 3–8.

9. Нагиев Х.Д. и др. Определение микроколичеств железа в фруктах // Аналитика и контроль. 2013. № 17 (1). С. 107–111.
10. Kuliev K.A., Verdizade N.A., Mamedova Sh.A. Development of extractive spectrophotometric methods for the determination of iron (III) with dimercaptophenole and heterocyclic diamines // Journal of the Chemical Society of Pakistan. 2019. V. 41 (6). P. 993–1003.
11. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М. : Высшая школа, 1976. 280 с.
12. Storr T.J. A tesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of PhD in the faculty of graduate studies (chemistry). The University of British Columbia. 2005. 61 p.
13. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений / пер. с англ. С.С. Юфита. М. : Мир, 1983. 703 с.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. Л.В. Христенко; под ред. Ю.А. Пентина. М. : Мир, 1991. 535 с.
15. Bellami L. Infrakrasnie spectra slojnihk molecule (The infrared spectra of complex molecules). М. : Mir, 1991. 592 p.
16. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Журнал аналитической химии. 1967. № 22 (1). Р. 57–64.
17. Назаренко В.А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР. М. : Наука, 1969. Т. 17. С. 22–27.
18. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.–Л. : Химия, 1986. 432 с.
19. Ахмедли М.К. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталейнами // Журнал неорганической химии. 1974. № 19 (8). С. 2007–2012.
20. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М. : Высш. школа, 1991. 250 с.
21. Ализаде Т.Д., Гамидзаде Г.А., Ганиева Э.М. Разнолигандные комплексы железа(III) с галловой кислотой и анилином. Экстракционно-фотометрическое определение железа // Журнал аналитической химии. 1978. № 33 (2). С. 332–335.

Информация об авторах:

Кулиев Керим Аваз оглы, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского педагогического университета (Баку, Азербайджан). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Вердизаде Наиля Аллахверди кызы, д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского педагогического университета (Баку, Азербайджан). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Алиева Конул Расим кызы, научный сотрудник кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского педагогического университета (Баку, Азербайджан). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 21, 48–59. DOI: 10.17223/24135542/21/5

N.A. Verdizadeh, K.A. Kuliev, K.R. Alieva

Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan)

**5-(4-hydroxybenzylidene)-2,4-thiazolidinedione as analytical reagents
for the extraction-photometric determination of iron(III)**

The complexation of iron (III) with 5-(4-hydroxybenzylidene)-2,4-thiazolidinedione has been studied by spectrophotometric methods. The optimal conditions for the for-

mation and extraction of the complex compound were found, and the ratios of the components in the complex have been found. It was found that the complex compound is formed in a weakly acidic environment at the optimum $pH(optimal) = 4.0-5.4$. The maximum in the absorption spectrum of the complex compound in solution is observed at $\lambda = 535 \text{ nm}$. The molar absorption coefficient is equal to $= 3.29 \times 10^4$. Based on the data obtained, photometric methods for the determination of iron (III) in various objects (samples of soil, meat, natural waters) have been developed. The proposed techniques are characterized by good reproducibility and low detection limits.

Keywords: iron (III), complexation of iron (III), extraction-photometric method, aniline, determination.

References

1. Marchenko Z.; Balczechhak M.K. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskom analize [Methods of spectrophotometry in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moskva: Binom. Laboratoriya znaniy. 2007, 711. In Russian
2. Kompleksnye soedineniya v analiticheskoy khimii [Complex compounds in analytical chemistry]. Umland F. [i dr.]. Moskva: Mir. 1975, 286. In Russian
3. Upor E.; Makhoi M.; Novak D. Fotometricheskie metody opredeleniya sledov neorganicheskikh soedinenij [Photometric methods for the determination of traces of inorganic compounds]. Moskva: Mir. 1985, 359. In Russian
4. Ispolzovanie proizvodnoj spektrofotometrii dlya izbiratel'nogo opredeleniya nikelya, kobalta, medi i zheleza (III) 4-(2-piridilazorezorczinom) v binarnykh smesyakh [Derivative spectrophotometry for the selective determination of nickel, cobalt, copper and iron (III) 4-(2-pyridylazoresorcinol) in binary mixtures]. L.L. Kolomicz [i dr.]. Zhurnal analiticheskoy khimii. 1999, 54(1), 34–36. In Russian
5. Safavi A.; Mir M.; Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium. Journal Analytical letters. 2003, 36(3), 699–717.
6. Rustamov N.Kh.; Alieva A.A.; Agamalieva M.M. Ekstrakcionno-fotometricheskoe opredelenie zheleza (III) s aromatischeskimi diaminami i dinitrobenzolzosalicilovoy kisloty [Extraction-photometric determination of iron (III) with aromatic diamines and dinitrobenzene-azosalicylic acid]. Khimicheskie problemy. 2003, 2, 83–86. In Russian
7. Alieva A.A.; Mamedova M.F.; Chyragov F.M. Spektrofotometricheskoe opredelenie zheleza (III) s bis-[2,3,4-trigidroksifenilazo]benzidinom i gidrofobnymi aminami v vide raznoligandnykh kompleksov. Vestnik BGU. 2006, 2, 35–39. In Russian
8. Rustamov N.Kh.; Keramova A.A. Ekstrakcionno-fotometricheskoe opredelenie zheleza (III) s geterociklicheskimi diaminami i azoproduktami salicilovoy kisloty [Extraction-photometric determination of iron (III) with heterocyclic diamines and azo derivatives of salicylic acid]. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. – 2009, 75(5), 3–8. In Russian
9. Opredelenie mikro-kolichestv zheleza v fruktakh [Determination of micro-amounts of iron in fruits]. Kh.D. Nagiev [i dr.]. Analitika i kontrol. 2013, 17(1), 107–111. In Russian
10. Kuliev K.A.; Verdizade N.A.; Mamedova Sh.A. Development of extractive spectrophotometric methods for the determination of iron (III) with dimercaptophenole and heterocyclic diamines. Journal of the Chemical Society of Pakistan. 2019, 41(6), 993–1003.
11. Peshkova V.M.; Gromova M.I. Metody absorbcionnoy spektroskopii v analiticheskoy khimii [Methods of absorption spectroscopy in analytical chemistry]. Moskva: Vysshaya shkola, 1976, 280. In Russian
12. Timothy J. Storr. A tesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the PhD degree in the faculty of graduate studies (chemistry). The university of British Columbia. 2005, 61.

13. Shriner R.L., Fuson R.C., Curtin D.Y., Morrill T.C. Identifikatsiya organicheskikh soedineniy [The Systematic Identification of Organic Compounds]: Per. s angl. S.S. Yufit. Moskva: Mir, 1983. In Russian
14. Nakamoto K. IK-spectr KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds]. Moskva: Mir. 1991, 536. In Russian
15. Bellami L. Infekrasnie spectra slojnykh molecule [The infrared spectra of complex molecules]. Moskva: Mir. 1991, 592. In Russian
16. Nazarenko V.A.; Biryuk E.A. Issledovanie khimizma reakcij ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [Investigation of the chemistry of reactions of ions of multivalent elements with organic reagents]. Zhurnal analiticheskoy khimii. 1967, 22(1), 57–64. In Russian
17. Nazarenko V.A. Vzaimodejstvie ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [Interaction of ions of multivalent elements with organic reagents]. Tr. komis. po analit. khimii AN SSSR. Moskva: Nauka, 1969, 17, 22. In Russian
18. Bulatov M.I.; Kalinkin I.P. Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetriceskim i spektrofotometriceskim metodam analiza [A practical guide to photolorimetric and spectrophotometric methods of analysis]. M.-L.: Khimiya, 1986, 432. In Russian
19. O khimizme vzaimodejstviya ionov galliya s nekotorymi sulfoftaleinami [On the chemistry of interaction of gallium ions with some sulfophthaleins]. M.K. Akhmedli. Zhurnal neorganicheskoy khimii. 1974, 19(8), 2007–2012. In Russian
20. Dorokhova E.N.; Prokhorova G.V. Analiticheskaya khimiya (fiziko-khimicheskie metody analiza) [Analytical chemistry (physicochemical methods of analysis)]. Moskva: Vysshaya shkola, 1991, 250. In Russian
21. Alizade T.D.; Gamidzade G.A.; Ganieva E.M. Raznoligandnye komplekсы zheleza (III) s gallovoj kislotoj i anilinom. Ekstrakcionno-fotometriceskoe opredelenie zheleza [Mixed-ligand complexes of iron (III) with gallic acid and aniline. Extraction-photometric determination of iron]. Zhurnal analiticheskoy khimii, 1978, 33(2), 332–335. In Russian

Information about the authors:

Kuliyev Kerim Avaz oglu, PhD in Chemistry, Assistant professor of the Department of Analytical and Organic Chemistry of the Azerbaijan Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Verdizadeh Nail Allahverdi kizi, Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Analytical and Organic Chemistry of the Azerbaijan Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: verdizade45@mail.ru

Alieva Konul Rasim kizi, Researcher, Department of Analytical and Organic Chemistry, Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru