

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК  
ТОМСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА**

**ХИМИЯ**

**Tomsk State University Journal of Chemistry**

*Научный журнал*

---

2021

№ 22

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 А.И. Лелюор; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 09.12.2021 г. Формат 70x108<sup>1/16</sup>. Печ. л. 4,1. Усл. печ. л. 5,3. Тираж 50 экз. Заказ № 4883.

Цена свободная. Дата выхода в свет 17.12.2021 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](mailto: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. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

## EDITORIAL BOARD

**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 Kzhyskowska** (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 17.12.2021. Format 70x108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Printed sheets 4,1. Conventional printed sheets 5,3.

Circulation – 50 copies. Order N 4883.

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

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

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Михеева Н.Н., Мамонтов Г.В.</b> Влияние соотношения SiOH/Ag на каталитическую активность Ag/SBA-15 катализаторов в реакции окисления CO .....	6
<b>Абдуллозода С.И., Назарова З.Д., Рахмонов Р.О.</b> Синтез и исследование некоторых производных сложных эфиров 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси-3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холановой кислоты .....	17
<b>Рудковский А.В., Еремина А.О., Таран О.П.</b> Брикетированные углеродные сорбенты на основе коры пихты сибирской и древесного пека .....	24
<b>Алиева К.Р., Кулиев К.А., Мамедова Ш.А., Эфендиева Н.Н.</b> 5-(4-гидроксипенцилиден)-2,4-тиазолидиндион как аналитический реагент для экстракционно-фотометрического определения кобальта(II) .....	38
<b>Гасанов А.Г., Аюбов И.Г., Гаджиева Г.Э., Гурбанова Ф.С.</b> Влияние энантиомерной формы соединений на их биологическую активность .....	49

## CONTENTS

<b>Mikheeva N.N., Mamontov G.V.</b> Effect of SiOH/Ag ratio on catalytic activity of Ag/SBA-15 catalysts in CO oxidation reaction .....	6
<b>Abdullozoda S.I., Nazarova Z.D., Rakhmonov R.O.</b> Synthesis and study of some ester's derivatives of 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -dihydroxy-3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -trihydroxy-5 $\beta$ -cholanic acid .....	17
<b>Rudkovskiy A.V., Eremina A.O., Taran O.P.</b> Briquetted carbon sorbents based on the fir bark and the wood pitch .....	24
<b>Alieva K.R., Kuliev K.A., Mamedova Sh.A., Efendieva N.N.</b> 5-(4-hydroxybenzylidene)-2,4-tiazolidindion as analytical reagent for extraction-photometric determination of cobalt(II) .....	38
<b>Gasanov A.G., Ayubov I.G., Gadzhieva G.E., Gurbanova F.S.</b> Influence of the compounds enantiomeric form on their biological activity .....	49

УДК 541.128:546.57,661.857.455,544.723.3  
DOI: 10.17223/24135542/22/1

**Н.Н. Михеева, Г.В. Мамонтов**

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

## **Влияние соотношения SiOH/Ag на каталитическую активность Ag/SBA-15 катализаторов в реакции окисления CO<sup>1</sup>**

*Исследовано влияние температуры предобработки носителя SBA-15 на каталитическую активность Ag/SBA-15 катализаторов в реакции окисления CO. Катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости. Предварительно была проведена прокалка носителей при 500, 700 и 900°C. Катализаторы и носители исследовались методами низкотемпературной адсорбции азота, ТПД-H<sub>2</sub>O, ТПВ-H<sub>2</sub> и были протестированы в реакции окисления CO. Выявлено, что температура прокалики носителя SBA-15 влияет на характер распределения серебра и на каталитическую активность катализаторов.*

**Ключевые слова:** *серебряные катализаторы, SBA-15, окисление CO, предобработка носителя, активные центры*

### **Введение**

Серебросодержащие катализаторы на основе оксида кремния (Ag/SiO<sub>2</sub>) хорошо известны и широко используются в различных окислительных процессах [1–3]. Особенно большой интерес представляет использование такого типа катализаторов в реакции низкотемпературного окисления CO. Этот процесс имеет как большое практическое применение (очистка воздуха, решение проблемы «холодного запуска» автомобильных двигателей, защита окружающей среды от вредных выбросов и т.д.) [4–6], так и теоретическое значение, связанное с использованием реакции окисления CO в качестве модельной для исследования механизмов каталитических окислительных реакций в целом [7, 8].

Активность серебросодержащих катализаторов зависит от ряда факторов, включающих условия предобработки оксида кремния, размер частиц серебра, количество введенного серебра и способ активации катализатора. Согласно литературным данным наибольшей активностью обладают катализаторы с размером частиц серебра в диапазоне 3–5 нм, что связано с особенностями распределения активных форм кислорода на поверхности частиц серебра [9, 10]. Важнейшую роль в формировании частиц серебра играют свойства носителя. В [11, 12] было показано влияние отношения количества

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90189.

силанольных групп на поверхности силикагеля к количеству введенного серебра на характер распределения серебра и на активность катализаторов в реакции окисления CO. Отмечено, что уменьшение количества сланольных групп вследствие прокалики при высоких температурах приводит к образованию крупных агломератов серебра с повышенной дефектностью. Использование оптимального соотношения количества силанольных групп на поверхности оксида кремния и количества вводимого серебра позволяет получить высокоактивные Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторы.

SBA-15 представляет собой наноструктурированный оксид кремния с цилиндрическими пораами диаметром 6–8 нм [13]. Ранее было показано, что использование пор SBA-15 в качестве нанореакторов позволяет стабилизировать частицы серебра размером менее 5 нм [14, 15]. В настоящей работе исследуется влияние соотношения OH/Ag на образование активных частиц серебра и каталитическую активность катализаторов Ag/SBA-15 в реакции окисления CO.

### **Экспериментальная часть**

Носитель SBA-15 был синтезирован темплатным методом, описанным в [16]. В качестве темплата использовался триблоксополимер Pluronic P123. Полученный SBA-15 был подвергнут прокалике при температурах 500, 700 и 900°C, в результате чего было получено три типа носителей: SBA-500, SBA-700 и SBA-900. На основе этих носителей методом пропитки по влагеомкости были синтезированы серебрясодержащие катализаторы. В качестве пропиточного раствора использовался водный раствор AgNO<sub>3</sub>. Содержание серебра в катализаторах варьировало в пределах 5–15 мас. % Ag.

Пористая структура образцов была исследована методом низкотемпературной адсорбции азота. Измерения проводились на автоматическом газоадсорбционном анализаторе 3Flex (Micrometritics, USA). Для построения распределения пор по размерам использовали метод V<sub>N</sub>-Desorption с анализом десорбционной ветви изотермы адсорбции-десорбции азота.

Исследование свойств поверхности приготовленного SBA-15 проводились методом температурно-программированной десорбции воды (ТПД-H<sub>2</sub>O) с использованием хемосорбционного анализатора AutoChem HP. Перед экспериментом образцы дегазировали в вакууме (10<sup>-2</sup> Торр) при 200°C в течение 2 ч для удаления физически адсорбированной воды [12, 17]. Затем образцы погружали в дистиллированную воду, выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч и далее сушили при 70°C в течение ночи. Эксперимент ТПД проводился в интервале температур от 200 до 900°C при скорости нагрева 10 °C/мин в потоке He (расход 20 мл/мин). Для предотвращения конденсации водяных паров все линии аппарата нагревали до 110°C.

Особенности восстановления катализаторов исследовали методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-H<sub>2</sub>) с использованием хемосорбционного анализатора AutoChem HP. Перед экспериментом образцы окисляли в потоке воздуха (20 мл/мин) при темпера-

туре 500°C в течение 30 мин. Эксперименты ТПВ-Н<sub>2</sub> проводились в интервале температур от –50 до 700°C при скорости нагрева 10 °C/мин с использованием смеси 10% Н<sub>2</sub>/Ar (скорость потока 20 мл/мин).

Исследование каталитической активности полученных катализаторов проводилось на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA), сопряженном с квадрупольным газовым масс-спектрометром UGA-300 (Stanford Research Systems, USA) для анализа конверсии СО. Перед экспериментом образцы окисляли в потоке воздуха (20 мл/мин) при температуре 500°C в течение 30 мин. Эксперимент проводился с использованием навески 0,1 г катализатора и газовой смеси СО и О<sub>2</sub> в гелии в соотношении СО и О<sub>2</sub> как 1:7,8 (общая скорость газового потока 30 мл/мин). Нагрев осуществлялся в интервале температур от 50 до 500°C, скорость нагрева 5 °C/мин.

### Результаты и обсуждение

**Пористая структура носителей.** Пористая структура синтезированных носителей и катализаторов исследовалась методом низкотемпературной адсорбции азота. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота и соответствующие распределения пор по размерам для полученных носителей.

Все три носителя характеризуются наличием петли гистерезиса типа H1 в диапазоне относительного давления 0,55–0,72, характерной для мезопористых структур с цилиндрической геометрией пор [18]. Повышение температуры прокалики до 700 и 900°C приводит к незначительному смещению петли гистерезиса в область низких относительных давлений и уменьшению общей величины адсорбции азота, что свидетельствует об уменьшении объема пор вследствие увеличения температуры прокалики. Образец SBA-500 характеризуется узким распределением пор по размерам (см. рис. 1, б) в интервале 6,0–7,5 нм, характерном для систем типа SBA-15. При увеличении температуры прокалики происходит смещение распределения пор в сторону меньших диаметров, а также уменьшение объема пор.

В табл. 1 представлены текстурные характеристики исследуемых носителей. Видно, что носитель, прокаленный при 500°C, характеризуется высокой удельной поверхностью 717 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 0,956 см<sup>3</sup>/г. При увеличении температуры прокалики происходит уменьшение величины удельной поверхности, объема и диаметра пор, что свидетельствует об усадке структуры SBA-15 вследствие увеличения температуры прокалики.

В табл. 2 представлены данные по пористым характеристикам серебро-содержащих катализаторов. Можно заметить, что введение серебра в структуру SBA-15 приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор при практически неизменной величине диаметра пор. Это свидетельствует о распределении серебра внутри пористого пространства SBA-15, возможно, с частичным блокированием пор.

Таким образом, синтезированные образцы имеют структуру, характерную для носителей типа SBA-15. Поскольку при увеличении температуры

прокалки удельная поверхность снижается несильно, можно говорить об относительной термической стабильности полученного носителя. Введение серебра приводит к падению величин удельной поверхности и объема пор вследствие распределения серебра внутри пористого пространства SBA-15.

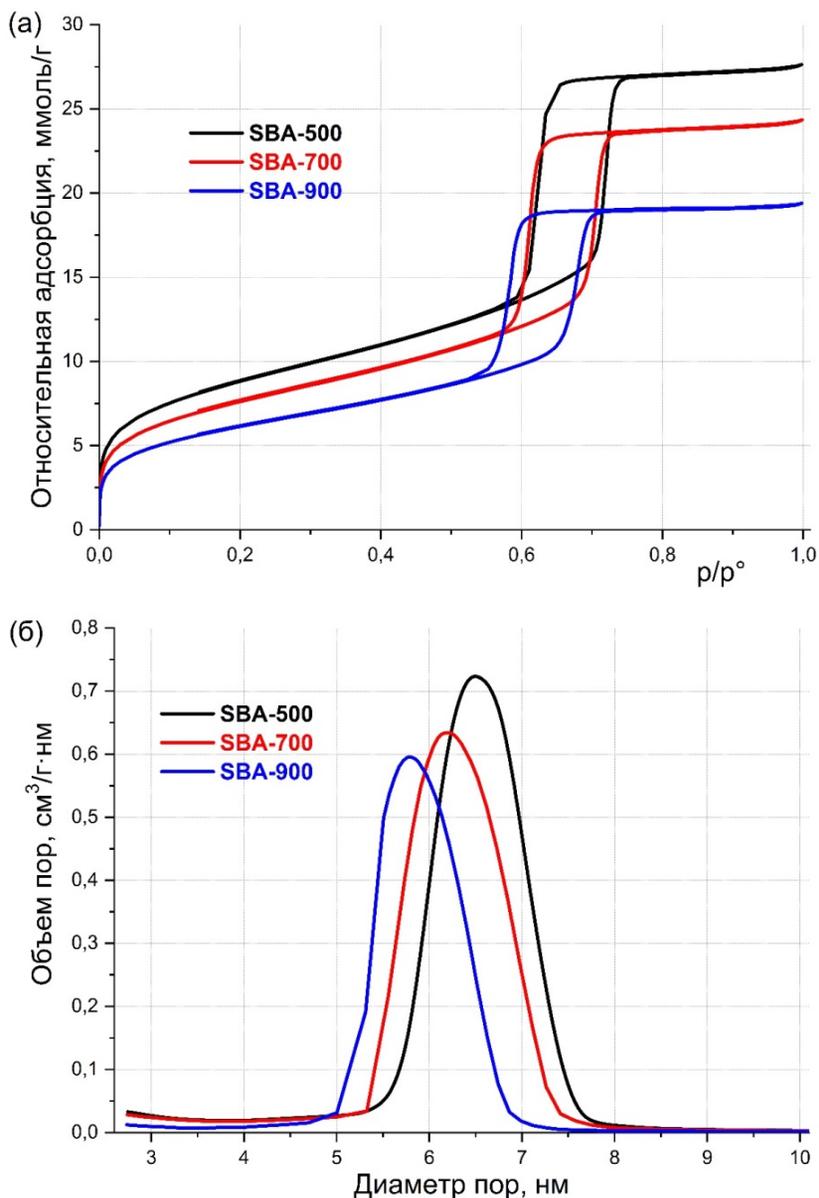


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и соответствующие распределения пор по размерам (б) для синтезированных носителей

Таблица 1

**Текстурные характеристики и содержание ОН групп на поверхности SBA-15 носителей**

Образцы	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{пор}}$ , нм	ОН/нм <sup>2</sup>	мкмоль(ОН)/г
SBA-500	717	0,956	6,6	1,45	866
SBA-700	622	0,881	6,2	1,34	692
SBA-900	501	0,716	5,8	1,17	488

Таблица 2

**Текстурные характеристики серебрясодержащих катализаторов**

Образцы	5Ag/SBA-500	5Ag/SBA-700	5Ag/SBA-900	10Ag/SBA-500	10Ag/SBA-700	10Ag/SBA-900	15Ag/SBA-500	15Ag/SBA-700	15Ag/SBA-900
$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	420	424	373	440	393	330	349	352	289
$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,762	0,728	0,575	0,786	0,676	0,501	0,631	0,613	0,443
$D_{\text{пор}}$ , нм	6,6	6,4	5,7	6,6	6,4	5,7	6,6	6,4	5,8

**Изучение количества SiOH групп на поверхности носителей.** На рис. 2 изображены профили ТПД-Н<sub>2</sub>O исследуемых образцов.

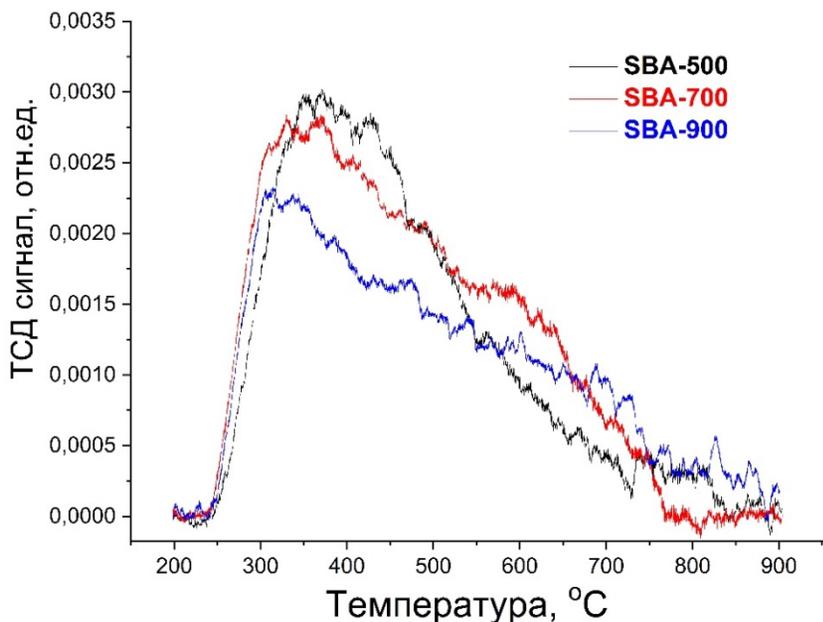


Рис. 2. Профили ТПД-Н<sub>2</sub>O исследуемых образцов носителей

Из приведенных в табл. 1 данных по количеству OH-групп на поверхности SBA-15 видно, что первичный SBA-15, прокаленный при 500°C, характеризуется концентрацией 1,45 OH-групп на 1 нм<sup>2</sup> поверхности. При увеличении температуры прокалики до 700 и 900°C количество OH-групп на поверхности SBA-15 уменьшается до 1,34 и 1,17 OH/нм<sup>2</sup> соответственно. Согласно данным, полученным методом ТПД-Н<sub>2</sub>O, и данным литературы [17], при увеличении температуры прокалики происходит дегидроксилирование поверхности SBA-15, в результате чего уменьшается количество OH-групп на поверхности, что видно по уменьшению интенсивности ТПД-Н<sub>2</sub>O пика в низкотемпературной области 250–550°C. В то же время происходит образование силоксановых групп, о чем свидетельствует появление плеча на профилях ТПД-Н<sub>2</sub>O на 550–700°C для SBA-700 и SBA-900 (см. рис. 2).

**Изучение особенностей восстановления AgO<sub>x</sub> на поверхности катализаторов.** Особенности восстановления катализаторов были исследованы методом ТПВ-Н<sub>2</sub>. Как видно из полученных данных (рис. 3), все катализаторы характеризуются наличием трех пиков поглощения водорода: при температуре 25–40°C, при температуре 75–85°C, при которых происходит восстановление центров AgO<sub>x</sub>, и при температуре 400–600°C, при которой восстанавливаются центры Ag(I), сильно связанные с поверхностью силикагеля за счет образования связи Si-O-Ag [11, 12]. При увеличении температуры прокалики происходит уменьшение интенсивности пика на 400–600°C, что свидетельствует об уменьшении количества сильносвязанных Ag(I) центров вследствие уменьшения количества силанольных групп на поверхности носителя.

**Изучение каталитической активности в реакции окисления СО.** На рис. 4 представлены данные по исследованию каталитической активности полученных катализаторов в реакции окисления СО. Для всех представленных катализаторов характерно достижение 100%-ной конверсии при температуре ниже 80°C. Для многих образцов характерно наличие двойной пиковой конверсии в интервале температур от –20 до 45°C, которая может быть связана с восстановлением активных частиц (вероятно, окисленных кластеров серебра) (см. рис. 4) [11].

Наиболее выраженной двойная пиковая конверсия является для катализаторов, нанесенных на носитель, прокаленный при 900°C, что свидетельствует о влиянии предобработки носителя на характер распределения серебра на поверхности катализатора. Как указывалось в [11], частицы серебра на поверхности оксида кремния стабилизируются силанольными группами, предотвращающими агломерацию серебра на поверхности.

Меньшее количество силанольных групп на поверхности SBA-700 и SBA-900 приводит к образованию кластеров серебра на поверхности катализаторов, о чем также свидетельствует менее выраженное падение удельной поверхности при введении серебра на SBA-700 и SBA-900 (см. табл. 1). Вследствие более дефектной структуры крупные частицы серебра способны включать большее количество атомов кислорода, что и приводит к появлению низкотемпературного пика на кривых окисления СО.

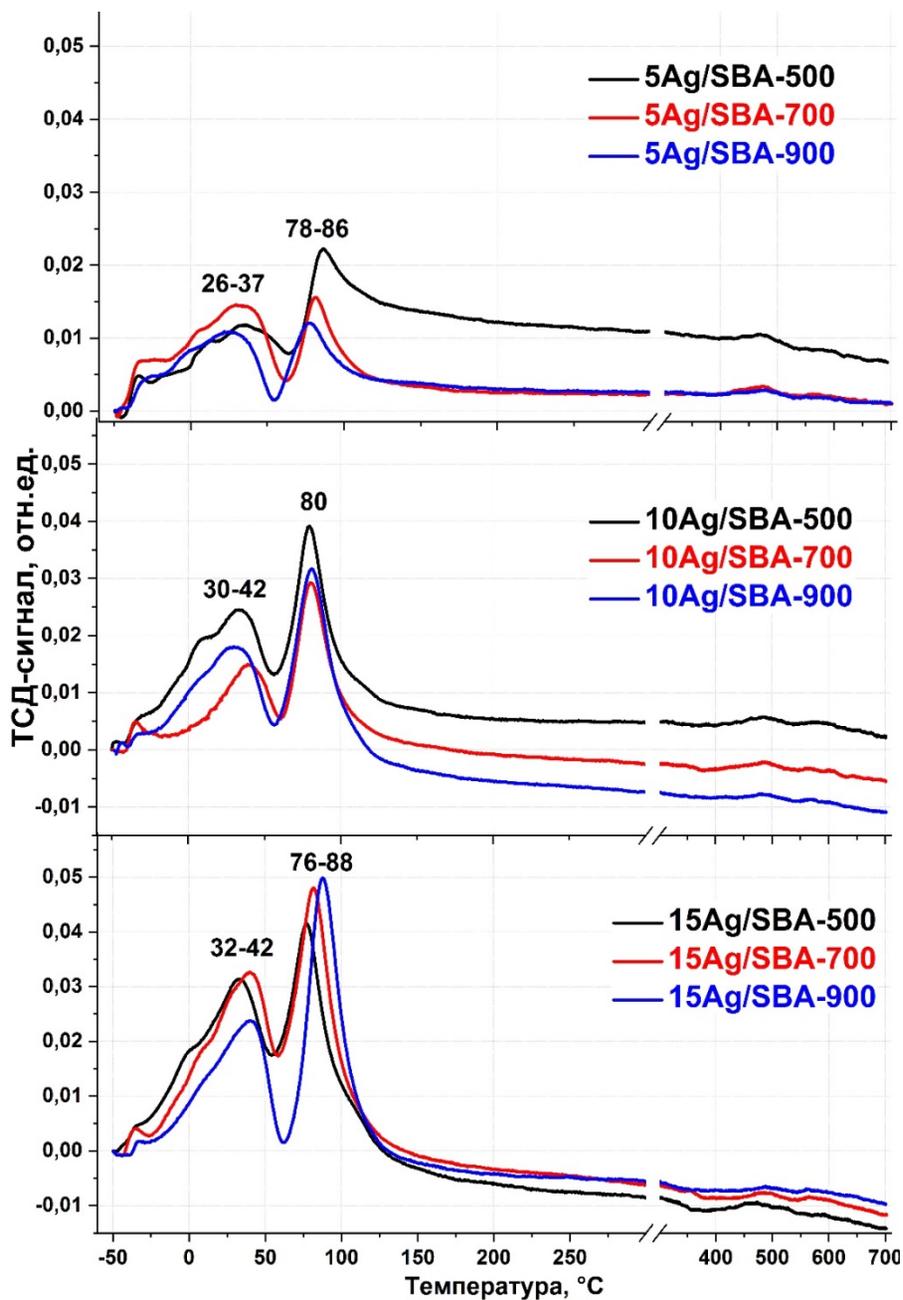


Рис. 3. Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> исследуемых катализаторов

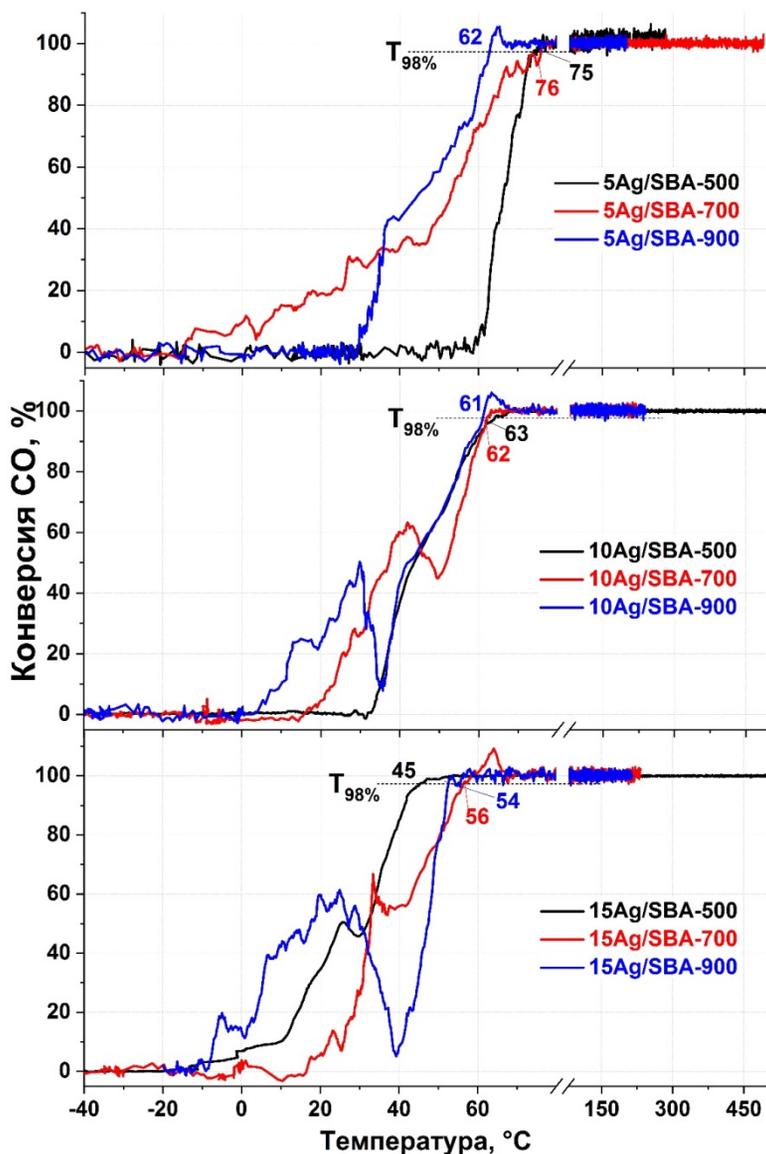


Рис. 4. Кривые каталитического окисления CO

### Выводы

Таким образом, были получены SBA-15 системы, прокаленные при 700 и 900°C и сохранившие высокую удельную поверхность. Показано влияние температуры прокали носителя на характер распределения серебра и его реакцию способность. Повышение температуры прокали приводит к уменьшению количества силанольных групп на поверхности носителя, что, в свою очередь, вызывает формирование более крупных частиц

серебра. Вследствие более высокой дефектности и способности принимать большее количество атомов кислорода эти частицы обладают более высокой реакционной способностью при низких температурах. Однако при повышенных температурах более высокой реакционной способностью обладают частицы с меньшей дисперсностью.

#### **Литература**

1. Zhang X., Qu Z., Li X., Wen M., Quan X., Ma D., Wu J. Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts // *Separation and purification technology*. 2010. Vol. 72, № 3. P. 395–400.
2. Dai W.L., Cao Y., Ren L.P., Yang X.L., Xu J.H., Li H.X., Fan K.N. Ag–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite as highly active catalyst for the formation of formaldehyde from the partial oxidation of methanol // *Journal of Catalysis*. 2004. Vol. 228, № 1. P. 80–91.
3. Alimunnisa J., Ravichandran K., Meena K.S. Synthesis and characterization of Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications // *Journal of Molecular Liquids*. 2017. № 231. P. 281–287.
4. Biemelt T., Wegner K., Teichert J., Lohe M.R., Martin J., Grothe J., Kaskel S. Hopcalite nanoparticle catalysts with high water vapour stability for catalytic oxidation of carbon monoxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. № 184. P. 208–215.
5. Kale M.J., Gidcumb D., Gulian F.J., Miller S.P., Clark C.H., Christopher P. Evaluation of platinum catalysts for naval submarine pollution control // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. № 203. P. 533–540.
6. Arunkumar S., Hou T., Kim Y.B., Choi B., Park S.H., Jung S., Lee D.W. Au Decorated ZnO hierarchical architectures: Facile synthesis, tunable morphology and enhanced CO detection at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017 № 243. P. 990–1001.
7. Pahalagedara L., Kriz D.A., Wasalathanthri N., Weerakkody C., Meng Y., Dissanayake S., Meyer R.J. Benchmarking of manganese oxide materials with CO oxidation as catalysts for low temperature selective oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. № 204. P. 411–420.
8. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Chesnokov V.V., Mishakov I.V. CO oxidation over Pd/ZrO<sub>2</sub> catalysts: role of support' s donor sites // *Molecules*. 2016. Vol. 21, № 10. P. 1289.
9. Yu L., Shi Y., Zhao Z., Yin H., Wei Y., Liu J., Wang A. Ultrasmall silver nanoparticles supported on silica and their catalytic performances for carbon monoxide oxidation // *Catalysis Communications*. 2011. Vol. 12, № 7. P. 616–620.
10. Zhang X., Qu Z., Jia J., Wang Y. Ag nanoparticles supported on wormhole HMS material as catalysts for CO oxidation: Effects of preparation methods // *Powder technology*. 2012. № 230. P. 212–218.
11. Dutov V.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I., Vodyankina O.V. The effect of support pretreatment on activity of Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts in low-temperature CO oxidation // *Catalysis Today*. 2016. № 278. P. 150–156.
12. Dutov V.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I., Liotta L.F., Vodyankina O.V. Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts: Effect of OH/Ag ratio // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. № 221. P. 598–609.
13. Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R., Yamashita H. Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12, № 21. P. 11333–11363.
14. Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Mamontov G.V. The effect of Ag and CeO<sub>2</sub> distribution on SBA-15 surface on the activity of Ag–CeO<sub>2</sub>/SBA-15 catalysts in CO and methanol oxidation // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019. Vol. 92, № 2. p. 398–407.

15. Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Larichev Y.V., Mamontov G.V. Toluene abatement on Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 catalysts: synergistic effect of silver and ceria // *Materials Today Chemistry*. 2021. № 21. P. 100530.
16. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *Journal of the American Chemical Society*. 1998. Vol. 120, № 24. P. 6024–6036.
17. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000. Vol. 173, № 1-3. P. 1–38.
18. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and applied chemistry*. 2015. Vol. 87, № 9-10. P. 1051–1069.

**Информация об авторах:**

**Михеева Наталья Николаевна**, младший научный сотрудник Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: natlitv93@yandex.ru

**Мамонтов Григорий Владимирович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: grigoriyamamontov@mail.ru

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 22, 6–16. DOI: 10.17223/24135542/22/1

---

**N.N. Mikheeva, G.V. Mamontov**

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

**Effect of SiOH/Ag ratio on catalytic activity of Ag/SBA-15 catalysts  
in CO oxidation reaction<sup>1</sup>**

*The effect of the pretreatment temperature of the SBA-15 support on the catalytic activity of Ag / SBA-15 catalysts was studied in the CO oxidation reaction. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation. The supports were preliminarily calcined at 500, 700, and 900 °C. The catalysts and supports were investigated by low-temperature nitrogen adsorption, TPD-H<sub>2</sub>O, TPR-H<sub>2</sub> and were tested in the CO oxidation reaction. It was found that the calcination temperature of the SBA-15 support affects the nature of the distribution of silver and the catalytic activity of the catalysts.*

**Keywords:** silver catalysts; SBA-15; CO oxidation; support pretreatment; active sites

**References**

1. Zhang, X.; Qu, Z.; Li, X.; Wen, M.; Quan, X.; Ma, D.; Wu, J. Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts. Separation and purification technology, 2010, 72(3), 395–400.
2. Dai, W. L.; Cao, Y.; Ren, L. P.; Yang, X. L.; Xu, J. H.; Li, H. X.; Fan, K. N. Ag–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite as highly active catalyst for the formation of formaldehyde from the partial oxidation of methanol. *Journal of Catalysis*, 2004, 228(1), 80–91.
3. Alimunnisa, J.; Ravichandran, K.; Meena, K. S. Synthesis and characterization of Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 231, 281–287.

---

<sup>1</sup> This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 19-33-90189).

4. Biemelt, T.; Wegner, K.; Teichert, J.; Lohe, M. R.; Martin, J.; Grothe, J.; Kaskel, S. Hopalite nanoparticle catalysts with high water vapour stability for catalytic oxidation of carbon monoxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 184, 208–215.
  5. Kale, M. J.; Gidcumb, D.; Gulian, F. J.; Miller, S. P.; Clark, C. H.; Christopher, P. Evaluation of platinum catalysts for naval submarine pollution control. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203, 533–540.
  6. Arunkumar, S.; Hou, T.; Kim, Y. B.; Choi, B.; Park, S. H.; Jung, S.; Lee, D. W. Au Decorated ZnO hierarchical architectures: Facile synthesis, tunable morphology and enhanced CO detection at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243, 990–1001.
  7. Pahalagedara, L.; Kriz, D. A.; Wasalathanthri, N.; Weerakkody, C.; Meng, Y.; Disanayake, S.; Meyer, R. J. Benchmarking of manganese oxide materials with CO oxidation as catalysts for low temperature selective oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204, 411–420.
  8. Vedyagin, A. A.; Volodin, A. M.; Kenzhin, R. M.; Chesnokov, V. V.; Mishakov, I. V. CO oxidation over Pd/ZrO<sub>2</sub> catalysts: role of support's donor sites. *Molecules*, 2016, 21(10), 1289.
  9. Yu, L.; Shi, Y.; Zhao, Z.; Yin, H.; Wei, Y.; Liu, J.; Wang, A. Ultrasmall silver nanoparticles supported on silica and their catalytic performances for carbon monoxide oxidation. *Catalysis Communications*, 2011, 12(7), 616–620.
  10. Zhang, X.; Qu, Z.; Jia, J.; Wang, Y. Ag nanoparticles supported on wormhole HMS material as catalysts for CO oxidation: Effects of preparation methods. *Powder technology*, 2012, 230, 212–218.
  11. Dutov, V. V.; Mamontov, G. V.; Zaikovskii, V. I.; Vodyankina, O. V. The effect of support pretreatment on activity of Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts in low-temperature CO oxidation. *Catalysis Today*, 2016, 278, 150–156.
  12. Dutov, V. V.; Mamontov, G. V.; Zaikovskii, V. I.; Liotta, L. F.; Vodyankina, O. V. Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts: Effect of OH/Ag ratio. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221, 598–609.
  13. Verma, P.; Kuwahara, Y.; Mori, K.; Raja, R.; Yamashita, H. Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications. *Nanoscale*, 2020, 12(21), 11333–11363.
  14. Mikheeva, N. N.; Zaikovskii, V. I.; Mamontov, G. V. The effect of Ag and CeO<sub>2</sub> distribution on SBA-15 surface on the activity of Ag–CeO<sub>2</sub>/SBA-15 catalysts in CO and methanol oxidation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 92(2), 398–407.
  15. Mikheeva, N. N.; Zaikovskii, V. I.; Larichev, Y. V.; Mamontov, G. V. Toluene abatement on Ag–CeO<sub>2</sub>/SBA-15 catalysts: synergistic effect of silver and ceria. *Materials Today Chemistry*, 2021, 21, 100530.
  16. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(24), 6024–6036.
  17. Zhuravlev, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 173(1-3), 1–38.
- Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 2015 87(9-10), 1051–1069.

**Information about the authors:**

**Mikheeva Natalia Nikolaevna**, Junior Researcher of the Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: natlity93@yandex.ru

**Mamontov Grigory Vladimirovich**, PhD in Chemistry, Senior Researcher, Associate Professor, Tomsk State University (Tomsk, Russia) E-mail: grigoriymamontov@mail.ru

УДК 542.91:63:547.92:54  
DOI: 10.17223/24135542/22/2

**С.И. Абдуллозода, З.Л. Назарова, Р.О. Рахмонов**

*Институт химии им. В.И. Никитина  
Национальной Академии наук Республики Таджикистан (г. Душанбе, Таджикистан)*

## **Синтез и исследование некоторых производных сложных эфиров 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси-3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси- 5 $\beta$ -холановой кислоты**

*Приведены результаты синтеза новых сложных эфиров 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси и 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холановой кислоты. На современном этапе развития науки во всем мире изыскиваются пути и методы синтеза новых эффективных лекарственных средств. В связи с этим целенаправленный синтез новых классов стероидных соединений, обладающих биологически активными свойствами, является актуальной задачей для ученых-химиков, фармацевтов, фармакологов и биохимиков. Среди синтезированных сложных эфиров холановых кислот выявлены новые литолитические, противовоспалительные, антимикробные, поликатионные амфифилы и другие практически ценные материалы.*

*Особый интерес представляют производные холановых кислот, имеющие различные функциональные группы, которые способствуют получению на их основе ряда других соединений с заданными биологическими свойствами.*

**Ключевые слова:** *синтез сложных эфиров 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси и 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холановых кислот*

### **Введение**

Стероиды – обширный класс органических соединений, значение которых в биохимии, медицине, фармацевтической промышленности и ряде других областей существенно возросло за последние десятилетия.

Благодаря широкому спектру их биологической активности, уникальным физико-химическим свойствам, особенностям строения и высокой доступности они представляют собой перспективный исходный материал для химических превращений [1].

Поскольку природные холановые кислоты сами являются потенциально возможным средством для лечения заболеваний печени и желчного пузыря, часть представленного исследования была направлена на поиск путей использования производных холановой кислоты для этих целей, а также на обнаружение взаимосвязи между строением данных соединений и их биологической активностью [2–4].

Известно, что эфиры холановой кислоты – это конъюгаты с высокими биологически активными молекулами [5–7], способствующие селективной доставке лекарственного агента к органам и тканям со сниженной токсич-

ностью; превращение гидроксильных и карбоксильных групп холановой кислоты способствует получению новых производных с широким спектром биологической активности.

Цель данной работы состоит в получении 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси-5 $\beta$ -холановой кислоты путем реакций этерификации, протекающих по карбоксильной группе, выделении сложных эфиров и установлении их строения.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры получены на приборе Perkin Elmer Spectrum 60, элементный состав определен на приборе Perkin Elmer 2400. Температура плавления определена на століке Voetius с температурным шагом 4 град./мин.

Путем реакции этерификации между одним из спиртов (метиловым, этиловым, пропиловым, изопропиловым, изобутиловым) и 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси- и 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холановой кислотами нами были получены сложные эфиры (рис. 1, таблица). Реакцию проводили при кипячении в спирте с вышеперечисленными кислотами в присутствии концентрированной серной кислоты.

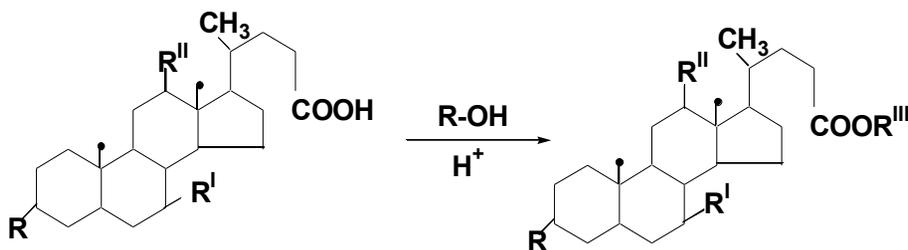


Рис. 1. Схема реакция этерификации: I. R=R<sup>I</sup>=OH, R<sup>II</sup>=H, R<sup>III</sup>=CH<sub>3</sub>. II. R=R<sup>I</sup>=OH, R<sup>II</sup>=H, R<sup>III</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. III. R=R<sup>I</sup>=OH, R<sup>II</sup>=H, R<sup>III</sup>=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. IV. R=R<sup>I</sup>=OH, R<sup>II</sup>=H, R<sup>III</sup>=i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. V. R=R<sup>I</sup>=OH, R<sup>II</sup>=H, R<sup>III</sup>=i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. VI. R=R<sup>I</sup>=R<sup>II</sup>=OH, R<sup>III</sup>=CH<sub>3</sub>. VII. R=R<sup>I</sup>=R<sup>II</sup>=OH, R<sup>III</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. VIII. R=R<sup>I</sup>=R<sup>II</sup>=OH, R<sup>III</sup>=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. IX. R=R<sup>I</sup>=R<sup>II</sup>=OH, R<sup>III</sup>=i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. X. R=R<sup>I</sup>=R<sup>II</sup>=OH, R<sup>III</sup>=i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Синтезированные новые эфиры 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси-3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холановой кислоты и их производные подтверждены методом газожидкостной хроматографии при следующих условиях: температура термостата 255 $^{\circ}$ C, испарителя 290 $^{\circ}$ C, детектора 280 $^{\circ}$ C, скорость газа-носителя 40 мл/мин, водорода 30 мл/мин, диаметр зерна на хроматоне N-AW 0,160–0,200 мм, с содержанием 3% SE-30.

Приступая к поиску более эффективного агента для 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси- и 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холановой кислоты в нашей работе, мы использовали известные данные, приведенные в работах [9–11].

В результате были синтезированы соединения I–X, выход в процентах, температура плавления и данные элементного анализа которых приведены в таблице. Видно, что выходы сложных эфиров холановой кислоты колеблются в пределах 84–95%.

**Характеристика сложных эфиров 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси-  
и 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холановой кислоты**

№ п/п	Сложные эфиры	Выход, %	t <sub>пл</sub> , °C	%C, найдено / вычислено	% H, найдено / вычислено	Брутто-формула
I	Метилловый эфир 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси-5 $\beta$ -	90	149–150	$\frac{73,84}{77,95}$	$\frac{10,28}{10,34}$	C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>
II	Этиловый эфир 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси-5 $\beta$ -	88	172–173	$\frac{74,14}{74,54}$	$\frac{10,37}{10,42}$	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>
III	Пропиловый эфир 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси-5 $\beta$ -	86	185–186	$\frac{74,36}{74,54}$	$\frac{10,56}{10,77}$	C <sub>27</sub> H <sub>47</sub> O <sub>4</sub>
IV	Изопропиловый эфир 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси-5 $\beta$ -	88	163–164	$\frac{74,36}{74,54}$	$\frac{10,56}{10,77}$	C <sub>27</sub> H <sub>47</sub> O <sub>4</sub>
V	Изобутиловый эфир 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси-5 $\beta$ -	90	190–191	$\frac{74,68}{74,72}$	$\frac{12,37}{12,45}$	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> O <sub>5</sub>
VI	Метилловый эфир 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -	85	129–130	$\frac{71,08}{71,10}$	$\frac{9,80}{9,91}$	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> O <sub>5</sub>
VII	Этиловый эфир 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -	90	156–157	$\frac{73,68}{73,72}$	$\frac{11,37}{11,45}$	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>
VIII	Пропиловый эфир 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -	91	79–80	$\frac{74,68}{74,72}$	$\frac{12,37}{12,45}$	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> O <sub>5</sub>
IX	Изопропиловый эфир 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -	86	70–71	$\frac{74,68}{74,72}$	$\frac{12,37}{12,45}$	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> O <sub>5</sub>
X	Изобутиловый эфир 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -	88	90–91	$\frac{73,68}{73,72}$	$\frac{11,37}{11,45}$	C <sub>28</sub> H <sub>56</sub> O <sub>5</sub>

Строение сложных эфиров (I–X) было подтверждено методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 в качестве примера приведены ИК-спектры метилового эфира 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холановой кислоты.

Интерпретация ИК-спектров полученных сложных эфиров демонстрирует появление в них интенсивных полос поглощения в области 1297–1167 см<sup>-1</sup>, характеризующих наличие сложноэфирных групп. В полученных соединениях обнаружены широкие полосы поглощения в области 3167–3467 см<sup>-1</sup>, которые отнесены к валентным и деформационным колебаниям ОН-группы свободной холановой кислоты. Их индивидуальность подтверждена методом газожидкостной хроматографии.

Для доказательства структуры соединений II и IX, т.е. этилового эфира 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси-5 $\beta$ -холановой кислоты и изопропилового эфира 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холановой, кислоты был использован встречный синтез (рис. 3). Для решения этой задачи нами в первую очередь была изучена реакция этерификации по гидроксильной группе этилового эфира 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси (II) и изопропилового эфира 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холановой кислоты (IX).

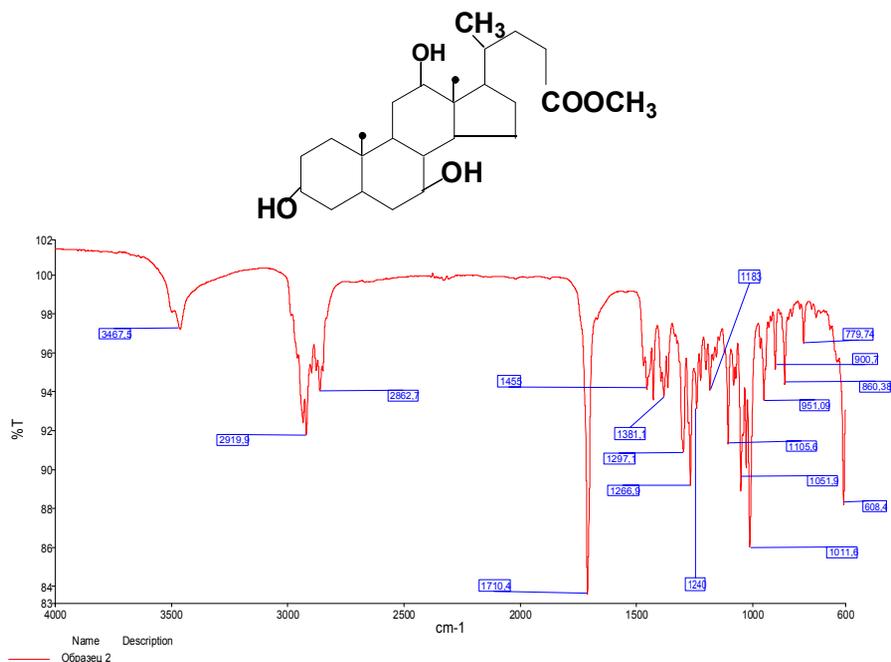


Рис. 2. ИК-спектры сложных эфиров 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холановых кислот

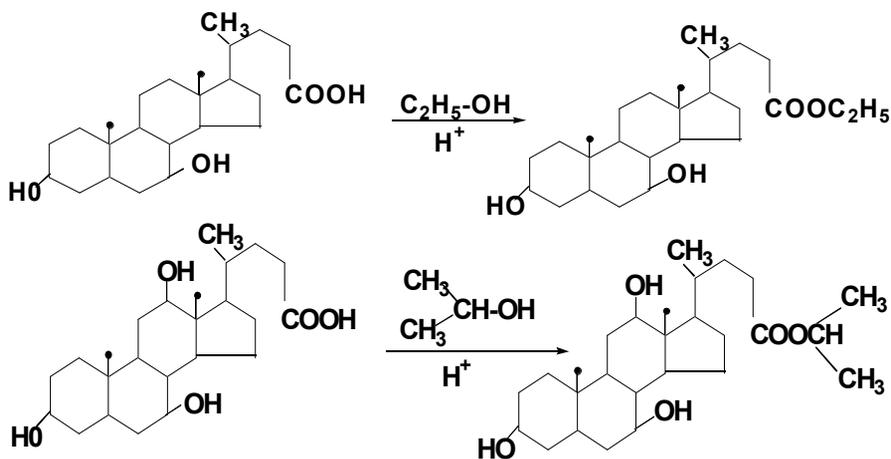


Рис. 3. Реакция образования сложных эфиров 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -дигидрокси- и 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -тригидрокси-5 $\beta$ -холановых кислот с этиловым и изопропиловым спиртами (встречный синтез)

### Заключение

Из проведенных исследований следует, что реакция с участием боковых гидроксильных групп холановой кислоты производит большое число

синтетических превращений, которые включают как модификацию нативной карбоксильной группы, приводящую к получению солей, сложных эфиров холановой кислоты, так и изменение длины боковой цепи и ее функционализацию различными превращениями.

Синтезированные сложные эфиры  $3\alpha,7\beta$ -дигидрокси- и  $3\alpha,7\beta,12\alpha$ -тригидрокси- $5\beta$ -холановой кислоты можно использовать в качестве эталонных образцов для определения содержания ряда стероидов типа холановой кислоты в биологических объектах, а также полупродуктов для синтеза литолитических, противовоспалительных, антибактериальных препаратов и для синтеза катионных амфифилов [11]. Таким образом, проведение данных исследований намечает создание новых литолитических, гипохолестеринемических, а также гепатопротективных средств на основе некоторых стероидов.

### Литература

1. Кадыров А.Х., Хайдаров К.Х., Гиёсов А.Ш. Синтез и биологическая активность некоторых производных желчных кислот. Душанбе : Хаём, 2000. С. 4–10.
2. Sinacos E. et al. Bile acid changes after high-dose ursodeoxycholic acid treatment in primary sclerosing cholangitis: Relation to disease progression // *Hepatology*. 2010. Vol. 52 (1). P. 197–203.
3. Лазурьевский Г.В., Терентьева И.В., Шамшурин А.А. Практические работы по химии природных соединений. М. : Высшая школа, 1966. 335 с. DOI: 10.1002/hep.23631
4. Björkhem I., Danielsson H. Biosynthesis and metabolism of bile acids in man // *Progress in Liver Diseases*. 1976. № 5. P. 215–231.
5. Wang P. et al. Synthesis and Biological Evaluation of New Ligustrazine Derivatives as Anti-Tumor Agents // *Molecules*. 2012. Vol. 17 (5). P. 4972–4985. DOI: 10.3390/molecules17054972
6. Banerjee S. et al. Perfluoroalkyl bile esters: a new class of efficient gelators of organic and aqueous-organic media // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. Vol. 21 (36). P. 14693–14705. DOI: 10.1039/C1JM11912E
7. Aher N.G. et. al. Synthesis and antifungal activity of 1,2,3-triazole containing fluconazole analogues // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2009. Vol. 19 (3). P. 759–763.
8. Khripach V.A. et. al. Synthesis of (24S)-Hydroxy and (24S)-24,25-Epoxysterol Analogues, Potential Agonists of Nuclear LXR Receptors // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2006. Vol. 32 (6). P. 586–594. DOI: 10.1134/s1068162006060124
9. Thi T.H.N. Synthesis of cholic acid based calixpyrroles and porphyrins // *Steroids*. 2012. Vol. 77 (8-9). P. 858–863. DOI: 10.1016/j.steroids.2012.04.008
10. Sokolova N.V. Design and synthesis of bile acid peptide conjugates linked via triazole moiety // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2011. Vol. 9 (13). P. 4921–4926. DOI: 10.1039/C0OB01188F
11. Кадыров А.Х., Муродова М.М., Хайдаров К.Х. Синтез и биологическая активность сложных эфиров холановых кислот // *Актуальные вопросы семейной медицины : материалы Республ. науч.-практ. конф. Душанбе, 2007*. С. 32–33.

### Информация об авторах:

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

**Назарова Зульфия Джалиловна**, кандидат химических наук, Институт химии им. В.И. Никитина Национальной Академии наук Республики Таджикистан (Душанбе, Таджикистан).

**Рахмонов Рахмон Охонович**, кандидат химических наук, Институт химии им. В.И. Никитина Национальной Академии наук Республики Таджикистан (Душанбе, Таджикистан).

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 22, 17–23. DOI: 10.17223/24135542/22/2

---

**S.I. Abdullozoda, Z.D. Nazarova, R.O. Rakhmonov**

*V.I. Nikitin Institute of Chemistry National Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*

**Synthesis and study of some ester's derivatives  
of 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -dihydroxy-3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -trihydroxy-5 $\beta$ -cholanolic acid**

*This work presents the results of the synthesis of new esters of 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -dihydroxy and 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -trihydroxy-5 $\beta$ -cholanolic acid. At the present stage of the development of science all over the world, ways and methods of synthesis of new effective drugs are being sought. In this regard, the targeted synthesis of new classes of steroid compounds with biologically active properties is an urgent task for chemical scientists, pharmacists, pharmacologists and biochemists. Among the synthesized esters of cholanolic acids, new litholytic, anti-inflammatory, antimicrobial, polycationic amphiphiles and other practically valuable materials have been identified.*

*Of particular interest are the derivatives of cholanolic acids, which have various functional groups, which facilitate the production on their basis of several other compounds with desired biological properties.*

**Key words:** *synthesis of esters of 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ -dihydroxy and 3 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,12 $\alpha$ -trihydroxy-5 $\beta$ -cholanolic acids.*

**References**

1. Kadyrov A.H.; Hajdarov K.H.; Giyosov A.SH. Sintez i biologicheskaya aktivnost nekotorykh proizvodnykh zhelchnykh kislot [Synthesis and biological activity of some derivatives of bile acids]. Dushanbe : Hayom, 2000, 4–10.
2. Bile acid changes after high-dose ursodeoxycholic acid treatment in primary sclerosing cholangitis: Relation to disease progression / E. Sinacos [et. al.] // *Hepatology*, 2010. V. 52. PP.197–203.
3. Lazurevsky G.V., Terentyeva I.V., Shamshurin A.A. Prakticheskie raboty po himii prirodnykh soedinenij [Practical work on the chemistry of natural compounds]. Moscow: Higher School, 1966. p. 125–126. <https://doi.org/10.1002/hep.23631>
4. Björkhem I., Danielsson H. Biosynthesis and metabolism of bile acids in man // *Progress in liver diseases*. 1976, 5, 215-231.
5. Synthesis and Biological Evaluation of New Ligustrazine Derivatives as Anti-Tumor Agents / P. Wang [et. al.] // *Molecules*. 2012. V. 17. PP. 4972–4985. <https://doi.org/10.3390/molecules17054972>
6. Perfluoroalkyl bile esters: a new class of efficient gelators of organic and aqueous-organic media / S. Banerjee [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21. PP. 14693–14705. <https://doi.org/10.1039/C1JM11912E>
7. Synthesis and antifungal activity of 1,2,3-triazole containing fluconazole analogues / N.G. Aher [et. al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2009. V. 19. PP. 759–763.

8. Synthesis of (24S)-Hydroxy and (24S)-24.25-Epoxycholesterol Analogues, Potential Agonists of Nuclear LXR Receptors / V.A. Khripach [et. al.] // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2006. V. 32. PP. 586–594. <https://doi.org/10.1134/s1068162006060124>
9. Synthesis of cholic acid based calixpyrroles and porphyrins / T.H.N. Thi // *Steroids*. 2012. V. 77. PP. 858–863. <https://doi.org/10.1016/j.steroids.2012.04.008>
10. Design and synthesis of bile acid peptide conjugates linked via triazole moiety / N.V. Sokolova // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2011. V. 9. PP. 4921–4926. <https://doi.org/10.1039/C0OB01188F>
11. Kadyrov A.H., Mypodova M.M., Hajdarov K.H. Sintez i biologicheskaya aktivnost slozhnyh efirov holanovyh kislot [Synthesis and biological activity of cholanic acid esters] // *Materialy Respublikanskoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Aktualnye voprosy semejnoy mediciny»*. Dushanbe, 2007. p. 32–33.

**Information about the authors:**

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

**Nazarova Zulfiya Dzhililovna**, PhD, V.I. Nikitin Institute of Chemistry, National Academy of Science, Republic of Tajikistan (Dushanbe, Republic of Tajikistan).

**Rakhmonov Rakhmon Okhonovich**, PhD, V.I. Nikitin Institute of Chemistry, National Academy of Science, Republic of Tajikistan (Dushanbe, Republic of Tajikistan).

УДК 665.7.032.54: 661.183.2  
DOI: 10.17223/24135542/22/3

**А.В. Рудковский, А.О. Еремина, О.П. Таран**

*Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия)*

## **Брикетированные углеродные сорбенты на основе коры пихты сибирской и древесного пека**

*Для производства гранулированных и брикетированных активных древесных углей в качестве связующего применяется каменноугольный пек. В настоящее время наблюдается нарастающий дефицит каменноугольного пека, и поиск более дешевого и доступного связующего для получения брикетированных активных древесных углей является актуальной задачей.*

*В данной работе проведено исследование процесса получения брикетированных сорбентов из коры пихты сибирской, пиролизованной при 450°C, с древесным пеком в качестве связующего. Определены условия получения прочного брикетированного активного древесного угля с хорошими сорбционными характеристиками. Исследовано влияние предварительной парогазовой активации карбонизата коры пихты на свойства брикетированных углей. Установлено, что оптимальное содержание древесного пека в исходной смеси составляет 50 мас. %. При давлении прессования не менее 20 МПа брикеты имеют максимальную прочность на истирание (до 91%) и хорошие сорбционные характеристики.*

*Показано, что брикеты на основе пиролизованной коры имеют хорошие адсорбционные характеристики по бензолу (статическая емкость по бензолу достигает 148 г/л, динамическая емкость достигает 135 г/л), по своим характеристикам соответствуют техническим требованиям для регенерационных углей АРТ, АРТ-2 и АР-3 и могут быть применены для регенерации растворителей, извлечения бензина из природного газа и очистки воздуха от органических растворителей. Экспериментально построены изотермы адсорбции бензола. Вид изотерм характерен для пористых углеродных материалов с развитой мезопористой структурой.*

*Брикеты, полученные из пиролизованной активированной коры пихты, характеризуются насыпной плотностью 560 г/дм<sup>3</sup>, удельной адсорбционной активностью по йоду 42%, а по абсолютной адсорбционной способности по йоду несколько превышают промышленные активные угли марок БАУ-А, БАУ, ДАК (насыпная плотность 220–240 г/дм<sup>3</sup>, удельная активность по йоду – 60, 45, 30% соответственно). Брикеты из пиролизованной активированной коры пихты могут заменить промышленные активные угли марок БАУ-А, БАУ, ДАК в процессах адсорбции со стационарным слоем.*

**Ключевые слова:** *кора пихты, древесный пек, брикетированные сорбенты, пиролиз, изотерма адсорбции бензола*

### **Введение**

В последнее время повышенное внимание уделяется вопросам экологической безопасности промышленных предприятий. В связи с этим разра-

ботка комплексных безотходных технологий переработки древесины для лесной и лесоперерабатывающей промышленности приобретает большое значение [1–3].

Основными отходами лесоперерабатывающих предприятий являются окорки древесины, опилки и мелкая щепа. В основном эти отходы либо сжигаются в энергетических котлах, либо складываются на открытых полигонах, что ухудшает экологическую обстановку. При этом в настоящее время существует дефицит отечественных сорбционных материалов для очистки промышленных выбросов [4], и отходы лесоперерабатывающей промышленности могут служить сырьем для производства углеродных сорбционных материалов.

В литературе имеются работы, направленные на разработку процессов комплексной безотходной переработки коры древесины хвойных пород. Заключительным этапом таких процессов является пиролитическая переработка твердых остатков после экстракции размолотой коры [5]. Значительную часть размолотой коры составляют фракции диаметром 2 мм и менее. Например, А.В. Рудковский и соавт. [6] приводят данные по размолу коры лиственницы на дезинтеграторе, где доля коры размером 2 мм и менее составляет 61,6 мас. %. Пиролитическая переработка частиц такого размера традиционными методами, такими как пиролиз в стационарном слое или во вращающихся печах, затруднена. Однако переработка возможна в щелевидных ретортах или в печах с псевдооживленным слоем [7]. При использовании таких методов получают углеродные сорбенты, которые, как показали А.О. Еремина и соавт. [8], по своим сорбционным характеристикам превосходят промышленный активный уголь марки БАУ и могут заменить его в некоторых технологиях очистки промышленных стоков. Однако получаемые сорбенты имеют низкую прочность и могут быть использованы только в порошкообразном виде. Существенным недостатком таких углей является невозможность их многократного применения.

Применять сорбенты только в одном цикле сорбции нерационально, поэтому выгоднее использовать их в качестве исходного сырья для получения формованных, гранулированных и брикетированных активных углей. Традиционным связующим в технологиях формования, гранулирования и брикетирования выступает каменноугольный пек [4, 9]. Однако каменноугольные пеки весьма востребованы для нужд алюминиевой промышленности, и в настоящее время наблюдается их нарастающий дефицит (см., напр.: [10]). Поэтому целесообразно рассмотреть возможность получения брикетированных сорбентов с использованием менее дефицитного связующего. В качестве такого связующего может выступать древесный пек.

Цель данной работы – получение брикетированных сорбентов из коры пихты сибирской с древесным пеком в качестве связующего, определение их основных физических и сорбционных характеристик, а также определение предполагаемой области применения.

### **Экспериментальная часть**

Кору пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.) отбирали на лесоперерабатывающих предприятиях в окрестностях Красноярска из свежих (не более 3 дней) отходов окорки древесины. Далее кору высушивали до воздушно-сухого состояния и измельчали на дезинтеграторе Nossen 8255 с размером сита 6 мм, классифицировали при помощи стандартного набора сит и отбирали фракцию коры с размером зерен менее 2 мм.

Получение брикетированных сорбентов из коры пихты осуществляли в два этапа. На первом этапе проводили пиролиз исходной коры. Далее активировали полученный уголь-сырец водяным паром. Полученные образцы углей – кора пиролизованная (КП) и кора пиролизованная активированная (КПА) – служили исходным материалом для получения брикетированных углей. На втором этапе проводили брикетирование углей.

**Получение активного угля из коры пихты сибирской.** Исходный уголь-сырец (образец КП) получали описанным далее способом. Отобранную фракцию коры размером зерна менее 2 мм подвергали пиролизу в реакторе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 78 мм, длиной 300 мм. Пиролиз коры проводили в атмосфере собственных летучих веществ с подъемом температуры до 450°C в течение часа и изотермической выдержкой при этой температуре 30 мин. Реактор охлаждали естественным путем до комнатной температуры и проводили разгрузку.

Далее для получения активированного угля (образец КПА) образец КП активировали водяным паром в том же реакторе при температуре 800°C в течение 30 мин.

**Древесная смола и древесный пек.** Древесную смолу получали из древесины осины обыкновенной (*Populus tremula* L.). Предварительно проводили пиролиз древесины осины в стальном реакторе при температуре 450°C. Смолу пиролиза собирали. Затем отделяли фракцию смолы с температурой кипения выше 250°C. После охлаждения она затвердевала и превращалась в твердый древесный пек. Древесная смола и древесный пек в дальнейшем были использованы в качестве связующего при получении брикетов.

**Получение брикетированных активных углей.** Брикетирование древесных углей КП и КПА проводили по описанной ниже методике. Для брикетирования полученные образцы угля-сырца (КП) и активированного угля (КПА) из коры пихты измельчали до частиц с размером менее 0,1 мм; древесный пек также измельчали до частиц с размером менее 0,1 мм. Готовили смесь древесного пека (смолы) и древесного угля в заданных пропорциях (от 30/70 до 80/20), помещали в пресс-форму и нагревали в сушильном шкафу до 120°C. Нагретую пресс-форму помещали в ручной гидравлический пресс и прессовали под давлением 20 МПа. Далее пресс-форму охлаждали до комнатной температуры и извлекали готовый брикет. Брикет имел цилиндрическую форму с диаметром 14 мм и высотой 13 мм. Затем полученные брикеты закаливали в том же реакторе при температуре 400°C

в токе азота в течение 2 ч (скорость подъема температуры составляла 1,1 °С/мин, время нагрева до заданной температуры 6 ч). Далее также в токе азота увеличивали температуру прокаливания до 800°С (скорость подъема температуры 7 °С/мин), выдерживали брикеты при данной температуре 30 мин. Активацию образцов брикетов проводили в том же реакторе при температуре 800°С водяным паром в течение 5 мин (для некоторых образцов 15 мин) без разгрузки прокаленных брикетов. После прокаливания (или активации) реактор охлаждали естественным путем до комнатной температуры и разгружали (образец брикетированная кора пиролизованная (БКП)). Так же получали образцы брикетированных активированных углей (образец брикетированная кора пиролизованная активированная (БКПА)).

По описанной выше методике были наработаны две серии опытных партий образцов в количествах, достаточных для проведения анализов. В первой серии брикетированных углей в качестве основы была использована кора пиролизованная КП. Во второй серии – кора пиролизованная активированная КПА.

Схемы термической обработки брикетов представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

**Схема термической обработки брикетов на основе коры пиролизованной (КП)**

Операция*	Продолжительность обработки, мин	Образцы брикетов		
		БКП-1	БКП-2	БКП-2а
Прокаливание, 400°С	120	+	+	+
Прокаливание, 800°С	30	–	+	+
Активация водяным паром, 800°С	5 (15)	–	–	+

\* Операции выполнялись последовательно, сверху вниз.

Таблица 2

**Схема термической обработки брикетов на основе коры пиролизованной активированной (КПА)**

Операция	Продолжительность обработки, мин	Образцы брикетов		
		БКПА-1	БКПА-2	БКПА-2а
Прокаливание, 400°С	120	+	+	+
Прокаливание, 800°С	30	–	+	+
Активация водяным паром, 800°С	5 (15)	–	–	+

Определение физико-химических и адсорбционных свойств полученных активных углей и брикетов (влажность, зольность, насыпная плотность, суммарный объем пор по воде, адсорбционная активность по йоду) проводили по общепринятым методикам, описанным в ГОСТ 6217–74 и [11]. Прочность брикетов на истирание (МИС 60–8), а также их статическую и динамическую адсорбционную емкость по бензолу определяли по [11, 12].

## Результаты и обсуждение

**Гранулометрический состав коры пихты после размола на дезинтеграторе.** Гранулометрический состав коры пихты после размола на дезинтеграторе представлен на рис. 1.

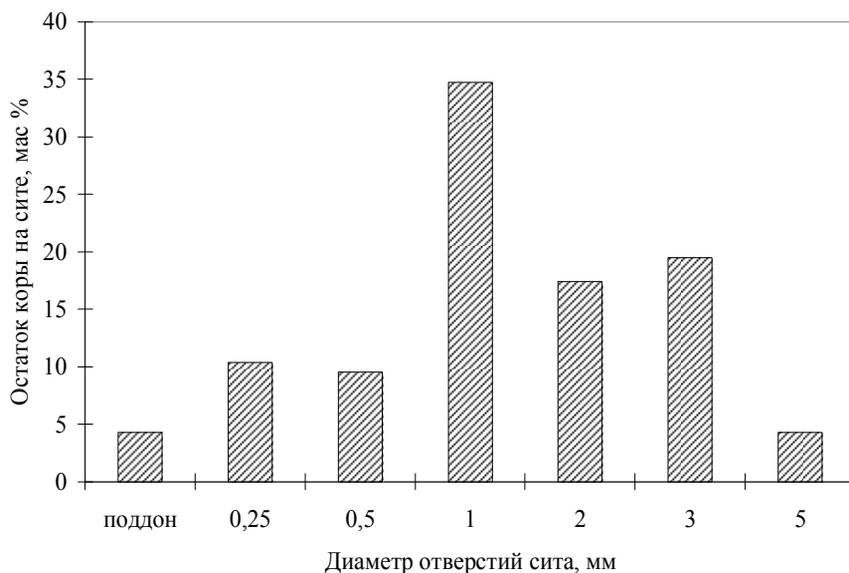


Рис. 1. Гранулометрический состав коры пихты после размола на дезинтеграторе

Из представленных данных следует, что основная фракция коры пихты (76,2 мас. %) состоит из частиц размером 2 мм и менее. Аналогичные результаты были получены авторами работы [6] для коры лиственницы.

**Активные угли из коры пихты.** По методикам, описанным в экспериментальной части, получено два образца активных углей. Характеристики полученных углей приведены в табл. 3.

Таблица 3

### Основные свойства пористых углеродных материалов из коры пихты

Показатели	Пористые углеродные материалы	
	Кора пихты пиролизованная (КП)	Кора пихты пиролизованная активированная (КПА)
Обгар, мас. %	70	60
Выход, мас. %	30	40 (12*)
Влажность, мас. %	1	1
Зольность, мас. %	10	16
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	178	168
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	0,8	1,85
Адсорбционная активность по йоду, %	9	82

\* По отношению к исходной коре.

Представленные в табл. 3 данные свидетельствуют, что пиролизованная кора пихты имеет высокую зольность (10 мас. %), низкую сорбционную активность по йоду (9%) и насыпную плотность 178 г/дм<sup>3</sup>. После активации зольность полученной активированной коры пихты повышается до 16 мас. %, сорбционная активность по йоду повышается до 82%, насыпная плотность составляет 168 г/дм<sup>3</sup>.

Несмотря на высокую активность по йоду активный уголь из коры пихты КПА не отвечает требованиям ГОСТ 6217–74 на активный древесный уголь марки БАУ по показателям зольности (16 мас. % против 8 мас. % в ГОСТе) и насыпной плотности (168 г/дм<sup>3</sup> против 240 г/дм<sup>3</sup> в ГОСТе), поэтому непосредственная замена угля марки БАУ на уголь из коры пихты невозможна.

**Брикетированные угли из коры пихты со связующим на основе древесной смолы.** Исследования по брикетированию древесной угольной пыли из коры пихты с древесной смолой пиролиза в качестве связующего не привели к положительному результату. Однако в литературе известен способ получения гранулированных активных углей марки АГ-5 (прочность на истирание 74,6%; динамическая активность по бензолу 61 мин), где В.М. Мухин и В.Н. Клушин в качестве связующего применяли смесь каменноугольной и лесохимической смол, а также лесохимическую смолу [4]. Но, в отличие от нашего исследования, эти авторы для получения гранул активных углей использовали каменноугольную пыль.

При соотношении древесной смолы пиролиза и древесного угля из коры пихты менее 40/60 брикеты не формовались вообще. Превышение содержания смолы свыше 50 мас. % приводило к выдавливанию смолы из пресс-формы, при этом брикеты (после сушки) получались непрочными и рассыпались при небольшом усилии. Поэтому в дальнейшем в качестве связующего для получения брикетов использовали только древесный пек, выделенный из исходной древесной смолы пиролиза.

**Брикетированные угли из коры пихты со связующим на основе древесного пека.** Из полученных образцов пиролизованной коры пихты (неактивированного и активированного) получены брикеты. Результаты испытания прочности полученных образцов представлены в табл. 4.

Испытания показали, что при соотношении пек / уголь менее 50/50 мас. % брикеты имеют низкую прочность на истирание. При содержании пека в смеси до 50 мас. % брикеты имеют высокую прочность, но при этом у брикетов серии БКП происходило выдавливание угольно-пековой смеси из пресс-формы в виде пасты. Увеличение доли пека в шихте свыше 50 мас. % приводит к уменьшению вязкости смеси пек / уголь и, как следствие, к еще большему выдавливанию ее из пресс-формы. При содержании пека 70 мас. % и выше из пресс-формы выдавливается более половины загруженной массы.

Для брикетов серии БКПА выдавливание пасты из пресс-формы происходит, начиная с более высокого содержания пека – 60 мас. %. По-видимому, это вызвано тем, что часть пека проникает внутрь угольных частиц.

**Зависимость прочности на истирание брикетов и статической емкости по бензолу от доли пека в исходной смеси**

Образцы угольных брикетов	Прочность брикетов на истирание (%) при содержании пека, %						Статическая емкость по бензолу (мг/г) при содержании пека, %	
	30	40	50	60	70	80	50	60
БКП-1	50	60	95	92	70	65	199	150
БКП-2	50	62	91	90	60	58	249	237
БКП-2а	40	53	77	70	57	53	309	283
БКПА-1	53	57	83	78	67	60	94	86
БКПА-2	50	53	73	68	54	52	201	180
БКПА-2а	30	43	64	60	45	30	258	223

Наиболее высокая прочность брикетов на истирание отмечена для образцов, полученных при содержании пека в исходной смеси 50 и 60 мас. %. Результаты определения статической емкости по бензолу для вышеуказанных образцов приведены также в табл. 4. По величине статической емкости по бензолу образцы можно расположить в следующий ряд: БКПА-1 < БКП-1 < БКПА-2 < БКП-2 < БКПА-2а < БКП-2а. Данная тенденция сохраняется при содержании пека в исходной смеси, равном и 50, и 60 мас. %. Повышение содержания пека (от 50 до 60 мас. %) нецелесообразно, так как при этом не только сокращаются объемы коры, используемой для получения брикетов, но и пропорционально увеличиваются затраты на древесный пек, применяемый в качестве связующего. При содержании пека 50 мас. % образцы БКПА-1 и БКП-1 имеют высокую прочность на истирание (83,95%), но в то же время самые низкие показатели по величине статической емкости по бензолу (94, 199 мг/г соответственно). Поэтому для дальнейших исследований были выбраны образцы БКП-2, БКП-2а, БКПА-2, БКПА-2а (при содержании пека в смеси пек / древесный уголь 50 мас. %).

Характеристики выбранных брикетированных сорбентов приведены в табл. 5. Представленные данные показывают, что выход брикетов после прокаливании при температуре 400°C составляет (38,5 ± 0,5) мас. % для всех образцов. При прокаливании брикетов происходит уменьшение диаметра (до 11 мм) и высоты (до 12 мм) отдельного брикета. После активации водяным паром при температуре 800°C в течение 5 мин выход образца БКП-2а составил 17,9 мас. %, а выход образца БКПА-2а – 19,5 мас. % в расчете на массу исходных брикетов.

Брикетированные активные угли, представленные в табл. 5, имеют довольно низкую адсорбционную способность по йоду (13–42%). Прокаливание брикетов при 400°C приводит к выделению летучих веществ из пека и частичному открытию доступа к порам. Последующее за этим прокаливании при 800°C также способствует выделению летучих веществ из пека, но при этом происходит коксование пека внутри брикетированного образ-

ца, а коксовый остаток закрывает доступ к микро- и мезопорам (брикеты БКП-2 и БКПА-2). По-видимому, вследствие этого указанные образцы имеют более низкую адсорбционную способность по йоду (13–30%).

Таблица 5

**Основные свойства брикетированных сорбентов из коры пихты**

Показатели	Образцы брикетов			
	БКП-2	БКП-2а	БКПА-2	БКПА-2а
Выход* брикетов после прокаливания при 400°С, мас. %	38,0	38,0	39,0	39,0
Выход* брикетов после прокаливания при 800°С, мас. %	29,4	29,4	30,6	30,6
Выход* брикетов после активации водяным паром при 800°С, мас. %	–	17,9	–	19,5
Зольность, мас. %	8	11	10	12
Кажущаяся плотность, г/дм <sup>3</sup>	800	700	825	815
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	552	494	580	560
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	0,61	0,72	0,48	0,55
Объем пор по бензолу, см <sup>3</sup> /г	0,28	0,35	0,22	0,26
Адсорбционная активность по йоду, %	13	22	30	42
Прочность на истирание (МИС 60–8), %	91	77	73	64
Статическая емкость по бензолу, г/л	137	148	101	112
Динамическая емкость по бензолу, г/л	117	135	95	110

\* В расчете на массу исходных брикетов.

Активация образцов водяным паром приводит к частичному раскрытию доступа к микро- и мезопорам вследствие реакции пекового коксового остатка с водяным паром. Максимальная адсорбционная емкость по йоду наблюдается у активированного образца БКПА-2а и составляет 42%. Однако такая величина адсорбционной активности по йоду косвенно свидетельствует о том, что микропористая структура брикетированных активных углей развита слабо.

Увеличение времени активации от 5 до 15 мин (экспериментальная часть) позволяет почти полностью удалить коксовый остаток из пор угля и получить адсорбционную активность по йоду 75%, что близко к данному показателю для исходной коры КПА (82%, см. табл. 3). Однако резко снижается выход такого сорбента – до 6 мас. %, что является неприемлемым для промышленного производства подобных сорбентов.

Брикеты из активированной коры БКПА-2 и БКПА-2а имеют низкую адсорбционную емкость по йоду – 30 и 42% соответственно. Это ниже, чем для БАУ-А (60%) в 2,0 и 1,4 раза, БАУ (45%) – в 1,5 и 1,1 раза соответственно, одинаково или превышает в 1,4 раза показатели сорбента ДАК (30%). Однако при этом образцы обладают насыпной плотностью (580 и 560 г/дм<sup>3</sup> соответственно), превосходящей насыпную плотность указанных сорбентов, в частности БАУ-А (240 г/дм<sup>3</sup>) – практически в два раза. Следовательно, адсорбционная активность по йоду активированных брикетов БКПА-2 и БКПА-2а при равных объемах загрузки будет на уровне или не-

сколько выше, чем у активного угля БАУ-А, и тем более будет превышать данный показатель для активных углей БАУ и ДАК. Это позволяет заметить вышеуказанные промышленные активные угли в адсорберах со стационарным слоем (при адсорбции примесей из растворов при очистке оборотных и сточных вод, а также для очистки парового конденсата от масла и других примесей) на брикеты БКПА-2 и БКПА-2а.

Образцы БКП-2, БКП-2а, БКПА-2 и БКПА-2а имеют суммарный объем пор по воде 0,61, 0,72, 0,48, 0,55 см<sup>3</sup>/г и объем пор по бензолу 0,28, 0,35, 0,22, 0,26 см<sup>3</sup>/г соответственно. Учитывая низкую адсорбционную активность по йоду и тот факт, что суммарный объем пор по бензолу включает в себя объем микро- и мезопор, можно с высокой долей вероятности сделать предположение, что полученные активные брикетированные угли имеют преимущественно мезопористую структуру [13].

Увеличение кажущейся плотности и вместе с ней насыпной плотности образцов брикетированных сорбентов (табл. 5) по сравнению с пиролизованной и активированной корой (см. табл. 3) связано, очевидно, с тем, что при прессовании под высоким давлением жидкий древесный пек проникает внутрь пористой структуры сорбентов и при застывании закрывает доступ к микро- и мезопорам.

Брикетированные активные угли, представленные в табл. 5, хотя и имеют довольно низкую адсорбционную способность по йоду (13–42%), но при этом обладают хорошей прочностью на истирание (64–91%) и достаточно высокими адсорбционными емкостями по бензолу (статическая емкость 101–148 г/л, динамическая емкость 95–135 г/л).

Таблица 6

**Основные технические требования для регенерационных углей АРТ, АРТ-2 и АР-3 по сравнению с приготовленными брикетированными образцами БКП-2 и БКП-2а**

Показатели	Пористый углеродный материал				
	АРТ <sup>1</sup>	АРТ-2 <sup>2</sup>	АР-3 <sup>3</sup>	БКП-2	БКП-2а
Содержание влаги, мас. %	≤ 5	≤ 5	≤ 15	1	1
Зольность, мас. %	Не регламентируется	≤ 16	Не регламентируется	8	11
Прочность (МИС 60–8), %	≥ 65	≥ 75	≥ 90 <sup>4</sup>	91	77
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	Не регламентируется	Фиксируется	Не регламентируется	552	494
Статическая емкость по бензолу, г/л	≥ 145	≥ 140	≥ 135	137	148
Динамическая емкость по бензолу, г/л	≥ 125	≥ 115	≥ 115	117	135

<sup>1</sup> По ТУ № Д2ГУ-936–66. <sup>2</sup> По ТУ № 6-16-1675–72. <sup>3</sup> По ГОСТ 8703–74. <sup>4</sup> ОСТ 40086.

Брикеты БКП-2а имеют статическую сорбционную емкость по бензолу 148 г/л, прочность на истирание 77% и насыпную плотность 494 г/л (табл. 6). По своим характеристикам данный образец соответствует техни-

ческим требованиям, предъявляемым к углям АРТ (ТУ № Д2ГУ-936–66) и АРТ-2 (ТУ № 6-16-1675–72), которые применяются для рекуперации летучих растворителей и извлечения бензина из природных газов. А образец БКП-2 благодаря высокой прочности на истирание (91%) соответствует требованиям ГОСТ 8703–74 к рекуперационному активному углю АР-3. Для удобства в табл. 6 приведены технические требования к углям АРТ, АРТ-3 и АР-3 [11].

Для полученных брикетированных образцов БКП-2 и БКП-2а построены экспериментальные изотермы адсорбции по бензолу по методике, приведенной в [12]. Форма изотерм, представленных на рис. 2, соответствует пористым углеродным материалам, которые обладают преимущественно мезопористой структурой [13].

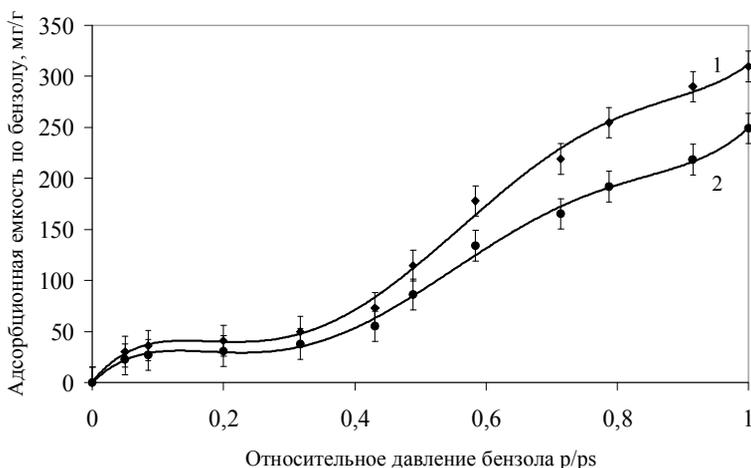


Рис. 2. Изотермы адсорбции бензола. Образцы: 1 – БКП-2; 2 – БКП-2а

Таким образом, полученные брикетированные древесные активные угли БКП-2 и БКП-2а, полученные из пиролизованной коры пихты, по своим характеристикам соответствует техническим требованиям, предъявляемым к рекуперационным углям АР-3 и АРТ, АРТ-2 и могут быть применены для рекуперации летучих растворителей, а также для извлечения бензина из природных газов. Брикетированные активные угли БКПА-2 и БКПА-2а, полученные из пиролизованной коры пихты с последующей ее активацией водяным паром, могут заменить промышленные активные угли марок БАУ-А, БАУ, ДАК в процессах адсорбции примесей из водных сред в сорбционных аппаратах со стационарным слоем.

### Заключение

Проведено исследование процесса получения брикетированных углеродных сорбентов на основе коры пихты сибирской и древесного пека из

древесины осины. Определены условия получения прочных брикетов. Установлено, что при давлении прессования не менее 20 МПа и массовой доле пека в исходной смеси пек / древесный уголь 50 мас. % брикеты после термообработки имеют высокую прочность на истирание (до 91%, МИС 60-8). Повышение доли пека выше 50 мас. % приводит к увеличению расхода пека, снижению прочности брикетов и является нецелесообразным.

Получены и исследованы брикетированные угли из пиролизованной пихтовой коры. Для брикетов, полученных из исходной пиролизованной пихтовой коры после термообработки, построены изотермы адсорбции бензола. Подобные изотермы характерны для пористых углеродных материалов с развитой мезопористой структурой. Вышеуказанные брикеты имеют достаточно высокие адсорбционные емкости по бензолу (статическая емкость 137–148 г/л, динамическая емкость 117–135 г/л). По своим характеристикам они соответствуют техническим требованиям на рекуперационные угли АРТ, АРТ-2 и АР-3 и, следовательно, могут их заменить в процессах извлечения бензина из природных газов, рекуперации растворителей и очистки воздуха от паров органических растворителей.

Получены и исследованы брикетированные угли из активированной пихтовой коры. Показано, что при брикетировании ухудшаются адсорбционные характеристики, в частности снижается адсорбционная емкость по йоду по сравнению с исходной активированной корой. Так, исходная активированная кора имеет высокую адсорбционную емкость по йоду (82%), а для брикетов этот показатель не превышает 42%, что ниже аналогичного показателя для промышленного угля марок БАУ-А (60%), БАУ (45%), но несколько выше, чем для промышленного угля ДАК (30%). При этом брикеты обладают насыпной плотностью, вдвое большей (560–580 г/дм<sup>3</sup>), чем насыпная плотность угля марок БАУ-А, БАУ, ДАК (220–240 г/дм<sup>3</sup>), а общая адсорбционная емкость для одинакового объема у брикетов несколько больше, чем у указанных промышленных углей. Следовательно, брикеты из активированной пихтовой коры могут заменить промышленные угли в адсорберах со стационарным слоем.

### **Литература**

1. Кузнецов Б.Н. Химическая переработка ископаемых углей и древесины. Красноярск : Изд-во Красноярск. гос. ун-та, 1999. 200 с.
2. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химические продукты из древесной коры. Красноярск : Сиб. фед. ун-т, 2012. 259 с.
3. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Макиевская А.И., Кузнецов Б.Н. Безотходная переработка коры пихты // Химия растительного сырья. 2000. № 4. С. 21–28.
4. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 308 с.
5. Рудковский А.В., Щипко М.Л., Головина В.В., Еремина А.О., Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. Получение активных углей из коры пихты и остатков ее экстракционной переработки // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 97–100.

6. Рудковский А.В., Фетисова О.Ю., Чесноков Н.В. Особенности парогазовой активации в реакторе с псевдоожиженным слоем коры лиственницы и твердых остатков ее экстракционной переработки // Журнал СФУ. Химия. 2016. Т. 9, № 4. С. 525–535.
7. Левин Э.Д., Денисов О.Б., Пен Р.З. Комплексная переработка лиственницы. М. : Лесная промышленность, 1978. 224 с.
8. Еремина А.О., Рудковский А.В., Соболев А.А., Таран О.П., Чесноков Н.В. Пористые углеродные материалы из отходов лиственницы сибирской и коры пихты сибирской при сорбции органических поллютантов из водных растворов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2019. № 14. С. 65–78.
9. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л. : Химия, 1984. 216 с.
10. Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М., Селина Е.А. Тенденции развития производства связующего для анодов алюминиевых электролизеров // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2012. № 5. P. 752–759.
11. Кольшшин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли : справочник. Л. : Химия, 1985. 56 с.
12. Андриянцева С.А., Бондаренко А.В., Петухова Г.А. Экспресс-метод исследования изотермы адсорбции бензола углеродными гидрофобными материалами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12, № 1. С. 114–118.
13. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М. : Химия, 1984. 592 с.

#### **Информация об авторах:**

**Рудковский Алексей Викторович**, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (Красноярск, Россия).

**Еремина Анна Олеговна**, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (Красноярск, Россия). E-mail: anna.oleg.er@mail.ru

**Таран Оксана Павловна**, доктор химических наук, директор Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (Красноярск, Россия). E-mail: taran.op@icct.krasn.ru

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 22, 24–37. DOI: 10.17223/24135542/22/3

---

**A.V. Rudkovskiy, A.O. Eremina, O.P. Taran**

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS»*

#### **Briquetted carbon sorbents based on the fir bark and the wood pitch**

*Coal tar pitch is used as a traditional binder for the production of granulated and briquetted active charcoal. Currently, there is a growing shortage of coal pitch. Hence the search for a cheaper and more available binder for briquetted active charcoal is an urgent task.*

*In this paper, the study of the process of obtaining briquetted sorbents from the bark of Siberian fir, pyrolyzed at 450 °C, with wood pitch as a binder was carried out. The conditions for obtaining strong briquetted active wood coal with good sorption characteristics were found. The influence of preliminary steam-gas activation of fir bark carbonizate on the properties of briquetted coals was investigated. It was*

showed that the best mass fraction of wood pitch in the initial mixture is 50 wt. %. The highest briquettes abrasion strength (up to 91 %) and good sorption characteristics were achieved at higher pressure than 20 MPa.

It was shown that briquettes based on pyrolyzed bark have good adsorption characteristics for benzene (static capacity for benzene reaches 148 g/l, dynamic capacity reaches 135 g/l) and its properties were the same as the technical requirements for recovery coals ART, ART-2 and AR-3 and they can be used for solvent recovery, extraction of gasoline from natural gas and air purification from organic solvents. Isotherms of benzene adsorption were experimentally obtained. The type of isotherms is typical for porous carbon materials with a developed mesoporous structure.

Briquettes obtained from pyrolyzed activated fir bark have a bulk density of 560 g / dm<sup>3</sup>, a specific adsorption activity for iodine of 42 %, and the absolute adsorption capacity for iodine is slightly higher than industrial active coals of the BAU-A, BAU, DAK (bulk density 220-240 g/dm<sup>3</sup>, iodine activity - 60, 45, 30 %). Pyrolyzed activated fir bark briquettes can replace industrial active coal BAU-A in a fixed bed adsorption processes.

**Keywords:** fir bark, wood pitch, briquetted sorbents, pyrolysis, benzene adsorption isotherm

## References

1. Kuznecov B.N. Himicheskaya pererabotka iskopaemyh uglej i drevesiny. [Kuznetsov, B.N. Chemical processing of fossil coals and wood]; Krasnoyarsk, Izd-vo KGU, 1999, 200 p. (in Russian)
2. Kuznecov B.N.; Levdanskij V.A.; Kuznecova S.A. Himicheskie produkty iz drevesnoj kory. [Chemical products from wood bark]; M-vo obrazovaniya i nauki Ros. Federacii, Sib. feder. un-t. Krasnoyarsk: SFU, 2012; 259 p. (in Russian)
3. Levdanskij V.A.; Polezhaeva N.I.; Makievskaya A.I.; Kuznecov, B.N. Bezothodnaya pererabotka kory pihty. [Non-waste processing of fir bark]. Himiya rastitelnogo syrya. 2000, 4, 21–28. (in Russian)
4. Muhin V.M.; Klushin V.N. Proizvodstvo i primeneniye ugleirodnyh adsorbentov. [Production and application of carbon sorbents]; M.: RHTU im. D.I.Mendeleeva, 2012; 308 p. (in Russian)
5. Rudkovskij A.V.; SHCHipko M.L.; Golovina V.V.; Eremina A.O.; Levdanskij V.A.; Polezhaeva N.I.; Kuznecov B.N. Poluchenie aktivnyh uglej iz kory pihty i ostatkov ee ekstrakcionnoj pererabotki [Preparation of active carbons from fir and its extractive debarking residues]. Himiya rastitelnogo syrya. 2003, 1, 97–100. (in Russian)
6. Rudkovskij A.V.; Fetisova O.YU.; CHesnokov N.V. Osobennosti parogazovoj aktivacii v reaktore s psevdoozhizhennym sloem kory listvennicy i tverdyh ostatkov ee ekstrakcionnoj pererabotki. [Features of steam-gas activation in a fluidized bed reactor of larch bark and solid residues of its extraction processing]. ZHurnal SFU. «Himiya». 2016, 9, 4, 525–535. (in Russian)
7. Levin E.D., Denisov O.B., Pen R.Z. Kompleksnaya pererabotka listvennicy. [Complex processing of larch]; M.: Lesnaya promyshlennost, 1978, 224 p. (in Russian)
8. Eremina A.O.; Rudkovskij A.V.; Sobolev A.A.; Taran O.P.; CHesnokov N.V. Poristyye ugleirodnye materialy iz othodov listvennicy sibirskoj i kory pihty sibirskoj pri sorbcii organicheskikh pollutantov iz vodnyh rastvorov. [Porous carbon materials from Larix Sibirica wastes and Abies Sibirica bark in the sorption of organic pollutants from aqueous solutions]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. «Himiya», 2019, 14, 65–78. (in Russian)
9. Kinle H.; Bader E. Aktivnye ugli i ih promyshlennoe primeneniye. [Active carbons and their commercial application]; L.: Himiya, 1984; 216 p. (in Russian)

10. Vershinina E.P.; Gildebrandt E.M.; Selina E.A. Tendencii razvitiya proizvodstva svyazuyushchego dlya anodov alyuminievykh elektrolizerov. [Trends in the production of binder for anodes of aluminum electrolyzers]. Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2012, 5, 752–759. (in Russian)
11. Kolyshkin D.A.; Mihajlova K.K. Aktivnye ugli: Spravochnik. [Active carbons. Handbook]; L.: Himiya, 1985; 56 p. (in Russian)
12. Andriyanceva S.A.; Bondarenko A.V.; Petuhova G.A. Ekspress–metod issledovaniya izotermy adsorbicii benzola uglerodnymi gidrofobnymi materialami. [Express method of investigation of benzene adsorption isotherm by carbon hydrophobic materials]. Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2012, 12, 1, 114–118. (in Russian)
13. Kelcev N.V. Osnovy adsorbcionnoj tekhniki [Background of adsorptive technique]; M.: Himiya. 1984, 592 p. (in Russian)

**Information about the authors:**

**Rudkovskiy Alexey**, PhD, researcher at the laboratory for catalytic conversions of renewable resources of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russia).

**Eremina Anna**, PhD, researcher at the laboratory for catalytic conversions of renewable resources of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: [anna.oleg.er@mail.ru](mailto:anna.oleg.er@mail.ru)

**Taran Oxana**, professor, director of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: [taran.op@icct.krasn.ru](mailto:taran.op@icct.krasn.ru)

УДК 543.42.062:546.72.2  
DOI: 10.17223/24135542/22/4

**К.Р. Алиева, К.А. Кулиев, Ш.А. Мамедова, Н.Н. Эфендиева**

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

### **5-(4-гидроксибензилиден)-2,4-тиазолидиндион как аналитический реагент для экстракционно- фотометрического определения кобальта(II)**

*Изучена возможность применения 5-(4-гидроксибензилиден)-2,4-тиазолидиндиона (L) для фотометрического определения кобальта(II). Наилучшими экстрагентами оказались дихлорэтан, хлороформ и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,6% кобальта в виде комплекса. Комплекс кобальта(II) экстрагируется в хлороформ в диапазоне pH = 4,2–5,5. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании кобальта с 5-(4-гидроксибензилиден)-2,4-тиазолидиндином наблюдается при 528 нм. Молярный коэффициент поглощения равен  $3,22 \times 10^4$ . Соотношение компонентов в комплексе составляет Co:L = 1:2. Экстракт комплекса кобальта подчиняется основному закону светопоглощения при концентрации 0,25–16 мкг/мл. На основании результатов спектрофотометрического исследования комплексообразования кобальта(II) с 5-(4-гидроксибензилиден)-2,4-тиазолидиндином разработаны методики определения кобальта в разных объектах.*

**Ключевые слова:** кобальт, 5-(4-гидроксибензилиден)-2,4-тиазолидиндион, экстракционно-фотометрический метод

#### **Введение**

Кобальт(II) является биологически активным металлом. Установлено, что избыточное «техногенное» поступление соединений кобальта в организм оказывает токсичное действие на метаболизм [1]. Избыток солей кобальта вызывает морфологические изменения в клетке и тем самым оказывает канцерогенное действие на нее. Соединения кобальта играют большую роль в биологических процессах, протекающих в организме, и являются индикатором некоторых заболеваний. Например, отсутствие кобальта в организме вызывает акабальтоз.

Подобная активность кобальта и других металлов требует проведения постоянного мониторинга техногенных загрязнителей и миграции токсичных веществ в окружающей среде и вызывает необходимость осуществления оперативного и надежного контроля содержания тяжелых металлов, обладающих токсичными свойствами.

Для фотометрического определения кобальта довольно селективными являются реагенты с о-нитрозофенольной группировкой или аналогичного

строения с оксимной группировкой [2, 3]. Широкое распространение получили методы, в которых используются органические реагенты – производные нитрозоафтолов, пиридиновые азосоединения, из которых наиболее часто применяется 4-(2-пиридилазо)-резорцин [4].

Разработан спектрофотометрический метод определения Co(II) с N-(О-гидроксibenзилиден)пиридин-2-амином. Данный метод применен для определения Co(II) в фармацевтических образцах [5]. Найдены оптимальные условия проведения эксперимента для количественной сорбции Co(II) – 4-(2-пиридилазо)резорцин. Предложенный метод использован для определения кобальта в различных пробах воды [6]. Исследованы процессы комплексообразования кобальта с дитиолфенолами и гидрофобными аминами. Предложены экстракционно-фотометрические методики для определения кобальта в разных природных и промышленных объектах [7–8].

Для экстракционно-фотометрического определения кобальта в разных природных и промышленных объектах использованы разнолигандные комплексы (РЛК) кобальта с 4-(2-пиридилазо)резорцином и 1,4-дифенил-3-(фениламино)-1Н-1,2,4-триазолом [9], с 4-(2-пиридилазо)резорцином и тетразолиевыми солями [10].

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

### **Экспериментальная часть**

**Реагенты и растворы.** Исходный раствор (1 мг/мл) Co(II) готовили растворением точной навески  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в воде, содержащей 2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и разбавляли водой до 1 л [2].

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

Ионную силу растворов, равную  $\mu = 0,1$ , поддерживали постоянной введением рассчитанного количества  $\text{KNO}_3$ . 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 рН растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры получали на спектрофотометре Spесord-M 80.

**Построение градуировочных графиков.** В мерные колбы емкостью 25 мл вводили 10–80 мкг кобальта с интервалом 10 мкг, 2 мл 0,01 М раствора L, объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, контролировали рН, разбавляли водой до метки и измеряли оптическую плотность растворов относительно воды. По полученным данным строили градуировочные графики.

### Результаты и их обсуждение

Кобальт(II) с 5-(4-гидроксibenзилиден)-2,4-тиазолидиндионом (L) образует окрашенный комплекс, который хорошо растворяется в неполярных органических растворителях. Наилучшими экстрагентами оказались дихлорэтан, хлороформ и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,6% кобальта в виде комплекса. Комплекс экстрагируется в хлороформ в диапазоне  $\text{pH} = 4,2 \div 5,5$ . С уменьшением  $\text{pH}$  водной фазы экстракция кобальта(II) постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизированной формы L, и, вероятнее всего, в растворе он находится в недиссоциированном виде (рис. 1). При  $\text{pH} \geq 9,5$  комплекс практически не экстрагируется, что, видимо, связано с гидролизом иона кобальта(II). Оптимальным условием образования и экстракции комплекса является концентрация L  $0,8 \times 10^{-3}$  моль/л.

Комплекс кобальта(II) с L устойчив в водных и органических растворителях, не разлагается в течение двух суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 мин. Комплекс устойчив при нагревании до  $80^\circ\text{C}$ . Результаты изучения соотношения  $V_{\text{в}}/V_0$  на извлечение Co(II) в виде Co-L показали, что оптимальным  $V_{\text{в}}/V_0$  является 5/5–80/5.

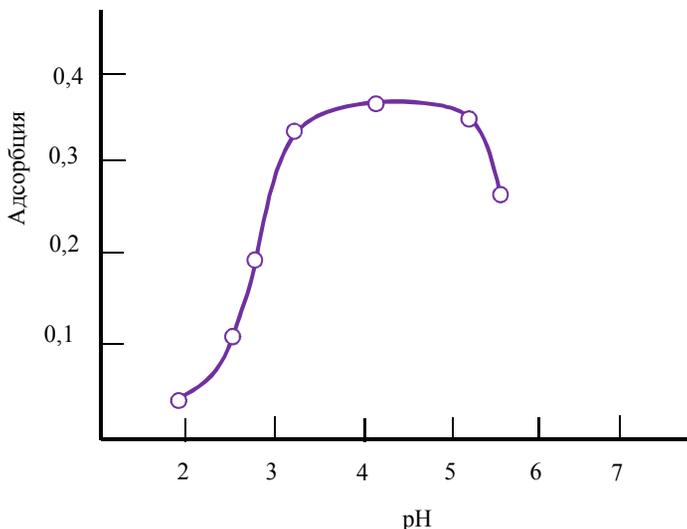


Рис. 1. Зависимость оптической плотности комплекса от  $\text{pH}$  водной фазы:  
 $C_{\text{Co(II)}} = 3,38 \times 10^{-5}$  М;  $C_{\text{R}} = 8,0 \times 10^{-4}$  М; КФК-2,  $\lambda = 490$  нм,  $l = 1$  см

Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании кобальта с L наблюдается при длине волны  $\lambda = 528$  нм, тогда как сам L максимально поглощает при  $\lambda = 256$  нм (рис. 2). Батохромный сдвиг составляет, таким образом, 276 нм. Молярный коэффициент поглощения составляет  $3,22 \times 10^4$ .

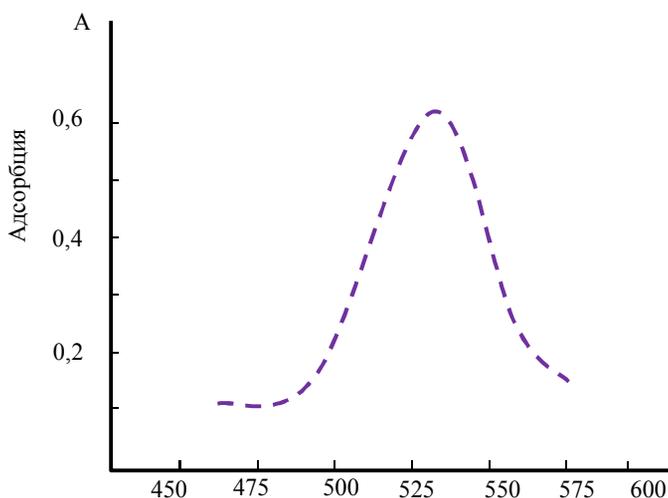


Рис. 2. Спектр поглощения комплекса:  
 $C_{\text{Co(II)}} = 3,38 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C = 8,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ; СФ-26,  $l = 1 \text{ см}$

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия, относительного выхода (метод Старика–Барбанеля) и прямой линии [11]. Все методы показали, что соотношение компонентов  $\text{Co:L}$  в комплексе составляет 1:2 (рис. 3).

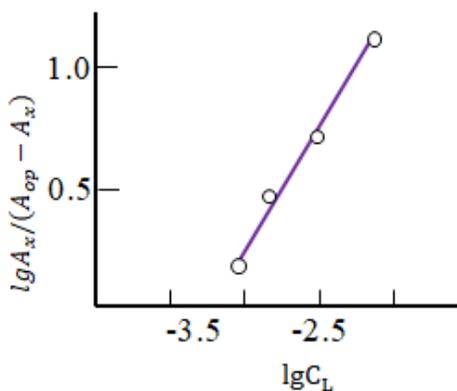


Рис. 3. Определение соотношения компонентов методом сдвига равновесия  
 для  $C_{\text{Co(II)}} = 3,38 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; СФ-26,  $l = 1 \text{ см}$

Синтезирован и исследован методами химического анализа и ИК-спектроскопии комплекс  $\text{Co(II)}$  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  $\nu_{\text{CH}}$  в ароматическом ядре.

Полосы поглощения при  $820\text{--}710\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к деформационным колебаниям C–H, полосы поглощения при  $1\ 610\text{--}1\ 450\text{ см}^{-1}$  – к валентным колебаниям фенильных колец, а полосы поглощения при  $1\ 380\text{ см}^{-1}$  – к  $\nu_{\text{CN}}$ ,  $\nu_{\text{CS}}$  наблюдается при  $685\text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_{\text{CO}}$  – при  $1\ 291\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения при  $440$  и  $573\text{ см}^{-1}$  соответствуют  $\nu$  (Co–O) и  $\nu$  (Co–N) соответственно [12, 13].

Результаты элементного химического анализа L и Co–L приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты элементного анализа L и Co–L

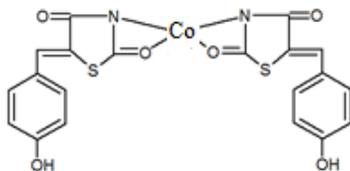
Соединение	%	C	H	N	Fe
L	Найдено	54,48	3,25	6,47	–
	Вычислено	54,29	3,19	6,33	–
Co–L	Найдено	46,83	2,62	5,67	10,95
	Вычислено	46,69	2,53	5,45	10,89

Термогравиметрическое исследование комплексов Co–L показало, что их термическое разложение происходит в три этапа. О дегидратации комплексов свидетельствует температура дегидратации ( $90\text{--}110^\circ\text{C}$ ) на кривых ДТА, что сопровождается эндотермическим эффектом (потеря веса –  $5,09\%$ ). В интервале температур  $385\text{--}450^\circ\text{C}$  наблюдается максимальная скорость потери массы, что связано с удалением L (потеря веса  $39,88\%$ ). Конечным продуктом термолиза комплекса является CoO.

Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой кобальта является  $\text{Co}^{2+}$  [14, 15]. При этом число атомов водорода, вытесняемых им из одной молекулы L, оказалось равным 1.

Произведенные расчеты показали, что разнолигандный комплекс в органической фазе не полимеризуется и находится в мономерной форме ( $\Upsilon = 1,05$ ) [16].

На основании соотношения компонентов в образующихся комплексах, числа вытесняемых протонов и ионной формы кобальта, можно представить вероятную структуру комплексов на Co–L:



Установлено, что с L окрашенные комплексы образуют также ионы Fe(III), V(IV), Cu(II), Ni(II), Mo(VI), Pt(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), Pd(II) и  $\text{UO}_2^{2+}$ . Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих реагентов или же при изменении pH среды. При использовании  $0,01\text{ M}$  раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), Fe(III) и Ni(II). Большие количества фторид-,

оксалат-, тиосульфат-, бромид-, хлорид-, тартрат-, сульфат-, ацетат- и цитрат-ионов также не мешают определению. Тиоцианат, тиомочевина и фосфат-ион мешают, даже когда присутствуют в малых количествах (табл. 2).

Таблица 2

**Влияние посторонних ионов на определение кобальта(II) с L**  
(взято 30 мкг Со(II),  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг	$S_r$
Ni(II)	50	ЭДТА	29,8	0,05
Fe(II)	50	–	29,8	0,04
Cd(II)	200	–	30,5	0,03
Al(III)	180	–	29,6	0,03
Fe(III)	50	Аскорбиновая кислота	30,2	0,05
Zr(IV)	50	–	29,8	0,05
Cu(II)	25	Тиомочевина	29,8	0,04
Hg(II)	40	–	30,4	0,05
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29,6	0,03
V(IV)	20	–	30,5	0,04
Mo(VI)	10	ЭДТА	29,8	0,05
W(VI)		–	29,8	0,03
Cr(III)	120	–	30,2	0,03
Nb(V)	50	$C_2O_4^{2-}$	29,7	0,05
Ta(V)	50	Аскорбиновая кислота	30,2	0,03
$UO_2^{2+}$	50	–	29,8	0,03
Салициловая кислота	25	–	29,8	0,05
Сульфосалициловая кислота	30	–	30,5	0,04
Аскорбиновая кислота	120	–	29,6	0,03
Винная кислота	120	–	30,2	0,03
Оксалат	48	–	29,8	0,05
Фторид	45	–	29,5	0,05
$H_3PO_4$	30	–	30,4	0,04
Тиомочевина	20	–	29,6	0,03

Произведенные расчеты показали, что комплекс в органической фазе не полимеризуется и находится в мономерной форме. Экстракт комплекса подчиняется основному закону светопоглощения при концентрации 0,25–16 мкг/мл. Данные, полученные для построения градуировочного графика, были обработаны методом наименьших квадратов [17]. На основании уравнения градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения кобальта.

В табл. 3 приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения Co(II) с L.

Т а б л и ц а 3

Условия образования и некоторые химико-аналитические свойства Co(II) с L

Параметр	Значение
Окраска	Красный
pH <sub>Образования</sub>	3,6–9,2
pH <sub>Оптимальная</sub>	4,2–5,5
$\lambda_{\max}$ , нм	528
Батохромный сдвиг	276
Молярный коэффициент поглощения	$3,22 \cdot 10^4$
Чувствительность, нг/см <sup>2</sup>	1,83
R, %	97,6
Уравнение градуировочных графиков	$0,027 + 0,28x$
Коэффициент корреляции	0,9965
Константа равновесия $K_p$	6,20
Константа устойчивости $\beta_k$	9,65
Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл	0,25–16
Предел обнаружения (ПрО) нг/ см <sup>3</sup>	12
Предел количественного определения (ПрКО), нг/ см <sup>3</sup>	40

В табл. 4 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики разработанных нами фотометрических методик определения кобальта(II) с некоторыми уже известными методиками [3, 9, 16]. Как видно из таблицы, предложенные нами методики достаточно избирательны, чувствительны, отличаются экспрессностью и позволяют определять даже малые количества ионов металла и получать воспроизводимые результаты.

Т а б л и ц а 4

Сравнительные характеристики методик определения кобальта

Реагент	pH	Растворитель	$\lambda$ , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$	Область подчинения закону бэра, мкг/ мл
1-нитрознафтол-2 [3]	$\geq 3$	Хлороформ	415	2,9	–
Нитрозо R-соль [3]	Слабокислая	–	500	1,5	–
Бромпиригаллол красный [18]	2,0	–	575	1,08	0,25–110
Пар + хлорид 2-(4-иодфенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-2h-тетразолия [9]	4,7	–	515	1,4	–
L	4,2–5,5	Хлороформ	528	3,22	0,25–16

На основании результатов спектрофотометрического исследования кобальта(II) с L разработаны методики определения кобальта в растениях, сточных водах и донных отложениях.

Определение кобальта в растениях. Навеску растений готовили по методике [19]. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряли на КФК-2 в кювете толщиной 0,5 см. Количество Co(II) и Ni(II) определено по градуировочным графикам на основании измеренного значения оптической плотности. Полученные результаты обработаны методами математической статистики. Результаты определения представлены в табл. 5.

Таблица 5  
Результаты определения кобальта (II) в растениях ( $n = 6, P = 0,95$ )

Методика		Найдено в образце, мг/кг	$S$	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Фасоль	1-нитрозофтаол-2	0,20	0,0050	0,024	$0,20 \pm 0,0053$
	8-меркаптохинолин	0,19	0,0044	0,023	$0,19 \pm 0,0050$
	<b>L</b>	<b>0,18</b>	<b>0,0034</b>	<b>0,019</b>	<b><math>0,18 \pm 0,0039</math></b>
Горох	1-нитрозофтаол-2	0,11	0,0038	0,035	$0,11 \pm 0,0040$
	8-меркаптохинолин	0,12	0,0046	0,038	$0,12 \pm 0,0048$
	<b>L</b>	<b>0,13</b>	<b>0,0056</b>	<b>0,049</b>	<b><math>0,13 \pm 0,0058</math></b>

Определение кобальта (II) в сточных водах и донных отложениях. Для анализа брали 1 л сточной воды (в случае донных отложений 250 мл), выпаривали до получения осадка, не доводя до кипения. Осадок растворяли в 5 мл концентрированной HNO<sub>3</sub>, переводили в колбу емкостью 50 мл и разбавляли водой до метки.

Таблица 6  
Результаты определения кобальта (II) в сточных водах и донных отложениях ( $n = 6, P = 0,95$ )

Объект анализа		Введено, мг/л	Найдено, мг/кг (с добавкой)	$\bar{X}$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r$
Сточная вода	Проба 1	2,0	2,48	0,48	$0,48 \pm 0,07$	0,073
	Проба 2	5,0	6,15	1,15	$1,15 \pm 0,12$	0,082
Донные отложения	Проба 1	5,0	6,26	1,26	$1,26 \pm 0,05$	0,064
	Проба 2	5,0	6,95	1,95	$1,95 \pm 0,07$	0,069

В аликвотных частях определяли содержание Co(II) с L. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряли при  $\lambda = 490$  нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,5 см. Неизвестные концентрации Co(II) определяли по градуировочному графику. Результаты определения представлены в табл. 6.

### Заключение

Предложенные нами методики определения кобальта в разных объектах избирательны, чувствительны, отличаются экспрессностью и позволяют определять даже малые количества ионов металла и получать воспроизво-

димые результаты. На основании результатов спектрофотометрического исследования комплексов кобальта(II) с L разработаны методики определения кобальта в растениях, сточных водах и донных отложениях.

#### Литература

1. Садовникова Л.К., Орлов Д.С., Лозановская И.Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. М. : Высшая школа, 2006. 334 с.
2. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М. : Мир, 1975. 286 с.
4. Пешкова В.М., Совостина В.М. Аналитическая химия никеля. М. : Наука, 1966. 200 с.
5. Makhijani R.M., Barhate V.D. Development of extractive spectrophotometric determination of cobalt(II) with [N-(O-hydroxy benzyldene)pyridine-2-amine] // International Journal of Scientific and Research Publications. 2016. Vol. 6, № 4. P. 108–111.
6. Ciftci H. Solid phase extraction method for the determination of cobalt in water samples on duolite XAD-761 resin using 4-(2-Pyridylazo) resorcinol by FAAS // Current Analytical Chemistry. 2010. Vol. 6, № 2. P. 154–160.
7. Kuliev K.A., Verdizadeh N.A., Suleymanova G.S. Spectrophotometric determination of cobalt(II) with 2, 6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // American Journal of Chemistry. 2016. Vol. 6, № 4. P. 95–103.
8. Kuliev K.A., Verdizade N.A., Mamedova Sh.A. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of Co(II) and Ni(II) using dithiolphenols and diphenylguanidine // World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 2017. Vol. 6, № 3. P. 60–76.
9. Racheva P.V., Gavazov K.B., Lekova V.D., Dimitrov A.N. Complex formation in a liquid-liquid extraction system containing cobalt(ii), 4-(2-pyridylazo) resorcinol, and nitron // Journal of Materials. Vol. 2013. Art. 897343. P. 1–7. DOI: 0.1155/2013/897343
10. Divarova V.V., Gavazov K.B., Lekova V.D., Dimitrov A.N. Spectrophotometric investigations on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and tetrazolium salts // Chemija. 2013. Vol. 24, № 2. P. 81–87.
11. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. : Химия, 1986. 432 с.
12. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. М. : Высшая школа, 1984. 336 с.
13. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск : РИО Горно-Алт. гос. ун-та, 2009. 118 с.
14. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Журнал аналитической химии. 1967. Т. 22, № 1. С. 57–64.
15. Назаренко В.А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Труды комиссии по аналитической химии АН СССР. М. : Наука, 1969. Т. 17. С. 22.
16. Ахмедли М.К., Клыгин А.Е., Иванова Л.И., Баширов Э.А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталеинами // Журнал неорганической химии. 1974. Т. 19, № 8. С. 2007–2012.
17. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М. : Высшая школа, 1991. 256 с.
18. Sharp G.A., Soomro G.A. Spectrophotometric determination of cobalt(II) as complexes with brompirogallol red in micellar media // Journal of The Chemical Society of Pakistan. 2006. Vol. 22, № 5. P. 444–447.
19. Практикум по агрохимии : учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. / под ред. В.Г. Минеева. М. : Изд-во МГУ, 2001. 689 с.

**Информация об авторах:**

**Алиева Конул Расим кызы**, научный сотрудник кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского государственного педагогического университета (Баку, Азербайджан).

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

**Мамедова Шафа Ага кызы**, Азербайджанский государственный педагогический университет (Баку, Азербайджан). E-mail: memmedova.shafa@mail.ru

**Ефендиева Нанба Насрадин кызы**, Азербайджанский государственный педагогический университет (Баку, Азербайджан). E-mail: nefendiyeva2@gmail.com

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 22, 38–49. DOI: 10.17223/24135542/22/4

---

**K.R. Alieva, K.A. Kuliev, Sh.A. Mamedova, N.N. Efendieva**

*Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan)*

**5-(4-hydroxybenzylidene)-2,4-thiazolidinedione as analytical reagent for extraction-photometric determination of cobalt(II)**

*The possibility of using 5-(4-hydroxybenzylidene)-2,4-thiazolidinedione (L) for photometric determination of cobalt(II) has been studied. The best extractants were dichloroethane, chloroform and carbon tetrachloride. With a single extraction with chloroform, 97.6% of cobalt is recovered as a complex. The cobalt(II) complex is extracted into chloroform in the pH range 4.2-5.5. The maximum analytical signal for the complexation of cobalt with L is observed at 528 nm. The molar absorption coefficient is  $3.22 \times 10^4$ . The ratio of components in the complex is Co:L = 1:2. The extract of the cobalt complex obeys the basic law of light absorption at a concentration range  $0.25 \div 16 \mu\text{g/ml}$ . Based on the results of spectrophotometric studies of cobalt(II) with L, methods for determining cobalt in different objects have been developed.*

**Keywords:** cobalt, 5-(4-hydroxybenzylidene)-2,4-thiazolidinedione, extraction-photometric method

**References**

1. Sadovnikova L. K., Orlov D. S., Lozanovskaya I. N. *Ekologiya i okhrana okruzhayushchey sredy pri khimicheskom zagryaznenii* [Ecology and environmental protection during chemical pollution]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2006. 334 p. (in Russian)
2. Marchenko Z., Baltsezhak M. K. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskom analize* [Spectrophotometry methods in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow, Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2007. 711 p. (in Russian)
3. Umland F., Yansen A., Tirig D., Vyunsh G. *Kompleksnyye soedineniya v analiticheskoy himii* [Complex compounds in analytical chemistry]. M.: Mir, 1975, 286 p. (in Russian)
4. Peshkova V. M., Sovostina V. M. *Analiticheskaya himiya nikelya* [Analytical chemistry of nickel]. M. Nauka. 1966. 200 p. (in Russian)
5. Makhijani R. M., Barhate V. D. Development of extractive spectrophotometric determination of cobalt(II) with [N-(O-hydroxy benzylidene)pyridine-2-amine] // *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2016, V. 6, № 4, pp. 108-111.
6. Ciftci H. Solid phase extraction method for the determination of cobalt in water samples on duolite XAD-761 resin using 4-(2-Pyridylazo) resorcinol by FAAS // *Current Analytical Chemistry*, 2010. V. 6, № 2, pp. 154–160.

7. Kuliev K.A., Verdizadeh N. A, Suleymanova G.S. Spectrophotometric determination of cobalt(II) with 2, 6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines. *American Journal of Chemistry*, 2016, V.6, № 4, pp. 95-103.
8. Kuliev K.A., Verdizade N. A. Mamedova Sh. A. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of Co(II) and Ni(II) using dithiolphenols and diphenylguanidine. *World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*, 2017, V. 6, № 3, pp. 60-76.
9. Racheva P. V., Gavazov K. B., Lekova V. D., Dimitrov A. N. Complex formation in a liquid-liquid extraction system containing cobalt(ii), 4-(2-pyridylazo) resorcinol, and nitron // *Journal: Materials*, V. 2013, 1-7.
10. Divarova V. V, Gavazov K. B., Lekova V. D., Dimitrov A. N. Spectrophotometric investigations on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and tetrazolium salts // *Chemija*, 2013, V. 24, №2, pp. 81–87.
11. Bulatov M. I., Kalinkin I. P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotokolorimetriceskim i spektrofotometriceskim metodam analiza* [A practical guide to photocolometric and spectrophotometric methods of analysis]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986. 432 p. (in Russian)
12. Ioffe B. V., Kostikov R. R., Razin V. V. *Fizicheskie metody opredeleniya stroeniya organicheskikh soedinenij* [Physical methods for determining the structure of organic compounds]. M.: Vysshaya shkola. 1984. 336 p. (in Russian)
13. Anisimova N. A. *Identifikaciya organicheskikh soedinenij* [Identification of organic compounds]. Gorno-Altajsk. RIO Gorno-Altajskogo gosuniversiteta, 2009, 118 p. (in Russian)
14. Nazarenko V. A., Biryuk E. A. *Issledovanie himizma reakcij ionov mnogovalentnyh elementov s organicheskimi reagentami* [Investigation of the chemistry of reactions of ions of multivalent elements with organic reagents]. *Zhurn. analit. himii*.1967, T. 22, №1, p. 57- 64. (in Russian)
15. Nazarenko V. A. *Vzaimodejstvie ionov mnogovalentnyh elementov s organicheskimi reagentami* [Interaction of ions of multivalent elements with organic reagents]. *Tr. komis. po analit. himii AN SSSR, M.: Nauka*, 1969, T. 17. p.22. (in Russian)
16. Ahmedli M. K., Klygin A. E., Ivanova L. I., Bashirov E. A. *o himizme vzaimodejstviya ionov galliya s nekotorymi sulfofhtaleinami* [on the chemistry of the interaction of gallium ions with some sulfophthaleins] // *Zhurnal neorganicheskoy himii*, 1974, v. 19, №8, pp. 2007-2012. (in Russian)
17. Dorohova E. N., Prohorova G. V. *Analiticheskaya himiya (fiziko-himicheskie metody analiza)* [Analytical chemistry (physicochemical methods of analysis)]. M.: Vysshaya shkola, 1991, p. 250. (in Russian)
18. Sharp G. A., Soomro G. A. Spectrophotometric determination of cobalt(II) as complexes with brompirogallol red in micellar media // *Journal of The Chemical Society Of Pakistan*, 2006, V. 22, № 5, pp. 444-447.
19. *Praktikum po agrohimii* [Workshop on agrochemistry]: Ucheb. posobie. - 2-e izd., pererab. i dop./ Pod red. akademika PACXH V G. Mineeva. - M.: Izd-vo MGU, 2001, 689 p. (in Russian)

#### **Information about the authors:**

**Alieva Konul Rasim kizi**, Researcher, Department of Analytical and Organic Chemistry, Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan).

**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

**Mamedova Shafa Aga qizi**, Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: memmedova.shafa@mail.ru.

**Efendiyeva Naiba Nasraddin qizi**, Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: nefendiyeva2@gmail.com

УДК 547.541.3, 547.542.7  
DOI: 10.17223/24135542/22/5

**А.Г. Гасанов, И.Г. Аюбов, Г.Э. Гаджиева, Ф.С. Гурбанова**

*Институт нефтехимических процессов Национальной Академии наук Азербайджана  
(г. Баку, Азербайджан)*

## **Влияние энантиомерной формы соединений на их биологическую активность**

*Предпосылки проблемы. Стереоспецифичность строения оптически активных соединений оказывает влияние на их биологическую активность. Установление взаимосвязи между стереостроением (энантиомерным составом) и биоактивностью молекул является важной задачей современной органической и биоорганической химии.*

*Цель – на примере синтезированных моноэфиров бицикло(2.2.1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты выявить взаимосвязь между энантиомерным составом аддуктов и их биологической активностью.*

*Методология. Синтезированные моноэфиры норборнендикарбоновой кислоты, полученные в рацемической и оптически активной формах, протестированы в качестве антимикробных и антифунгальных препаратов методом серийных разведений в отношении грамположительных и грамотрицательных патогенных микроорганизмов.*

*Научная новизна. На основании экспериментальных данных и актов испытаний, утвержденных на кафедре медицинской микробиологии Азербайджанского медицинского университета, была установлена взаимосвязь между энантиомерным составом и биологической активностью синтезированных ионоэфиров норборнендикарбоновой кислоты.*

*Полученные данные. На основе проведенных тестовых испытаний показано, что оптически активная форма (S-энантиомер) синтезированных моноэфиров норборнендикарбоновой кислоты обладает более выраженной биологической активностью в отношении патогенных микроорганизмов, чем их рацемическая форма.*

*Особенности:*

- изучена антимикробная и антифунгальная активность моноэфиров норборнендикарбоновой кислоты;*
- приведены результаты тестовых испытаний биологической активности синтезированных соединений в отношении патогенных микроорганизмов;*
- показана зависимость биоактивности полученных соединений от их энантиомерного состава.*

**Ключевые слова:** *моноэфиры норборнендикарбоновой кислоты, диеновый синтез, золотистый стафилококк, кишечная палочка, тест-культуры, метод серийных разведений*

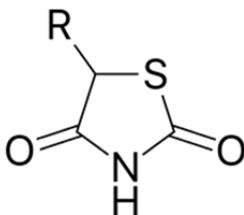
### **Введение**

Одной из ключевых проблем современной органической и биоорганической химии является определение взаимосвязи между стереоспецифиче-

ским строением соединений и их биологически активными свойствами. В представленной работе приведены некоторые результаты исследований в этой области, осуществленные в последние десятилетия, а также представлены результаты собственных исследований.

Стереохимия является одним из важнейших аспектов фармакологии, поскольку она определяет, как энантиомеры взаимодействуют с биологическими системами. Хиральность очень важна при разработке лекарств. Энантиомеры одного и того же хирального лекарственного средства могут иметь разные фармакодинамические и / или фармакокинетические свойства. В этом контексте замена некоторых существующих рацематов одинокими изомерами привела к улучшению профиля безопасности и / или эффективности различных рацематов. Использование одного энантиомера потенциально может привести к более простому и более селективному фармакологическому профилям, улучшенным терапевтическим индексам, более простой фармакокинетике из-за разной скорости метаболизма различных энантиомеров, уменьшения лекарственного взаимодействия, а фармацевтические компании все чаще используют хиральное переключение в качестве маркетинговой стратегии. Кроме того, из-за различной фармакологической активности энантиомеры хиральных препаратов могут различаться по токсичности. Причем в некоторых случаях хирального переключения сообщалось о непредсказуемой токсичности, что привело к изъятию энантиомера с рынка или остановке его разработки [1].

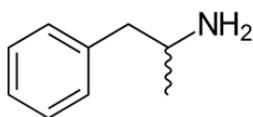
Отделение предпочтительного энантиомера от рацемических смесей, т.е. «хиральное переключение», часто улучшает эффективность и снижает токсичность. Однако эта стратегия неприменима для всех хиральных соединений, особенно для молекул с водородсодержащими хиральными центрами, которые могут быть склонны к быстрой стереоизомеризации. Включение дейтерия может стабилизировать такие хиральные центры, сохраняя при этом фармакологические характеристики исходной рацемической смеси, тем самым делая возможным их «хиральное переключение», превращая лекарство из рацемата в единственный энантиомер. В работе [2] авторы описывают «дейтериевое хиральное переключение» как средство улучшения терапевтических возможностей химически нестабильных рацемических препаратов и демонстрируют его полезность при выделении и характеристике стабильных предпочтительных энантиомеров – аналогов талидомида и тиазолидиндиона.



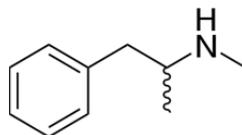
*тиазолидиндион*

Отмечается, что лекарства, содержащие один или несколько хиральных центров, существуют в стереоизомерных молекулярных формах. Чаще всего лекарства, содержащие один асимметричный атом углерода, существуют в двух энантиомерных формах, обозначенных как эутомер (более сильный) и дистомер (менее сильный). Помимо различий в эффективности и других фармакодинамических свойствах, большинство членов энантиомерных пар обычно различаются также по своим фармакокинетическим профилям. В статье [3] рассматриваются факторы, лежащие в основе различий в фармакологических свойствах энантиомеров. Также рассматривается актуальность таких различий для исследований, предназначенных для оценки биоэквивалентности продуктов, содержащих хиральные препараты.

В работе [4] сообщается об энантиомерах амфетамина и метамфетамина, являющихся мощными стимуляторами центральной нервной системы. Авторы отмечают, что в обоих случаях *D*-энантиомер обладает большей биологической активностью, чем *L*-энантиомер. Показан простой и удобный метод разделения энантиомеров указанных метаболитов на основе жидкостной хроматографии с электрораспылительной ионизацией и масс-спектрометрии.

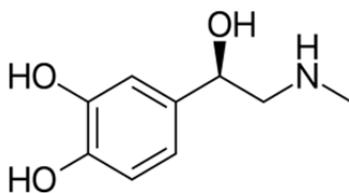


*амфетамин*



*метамфетамин*

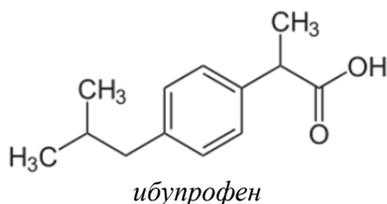
В работе [5] отмечается, что все применяемые в настоящее время в клинической практике агонисты бронходилатирующих  $\beta_2$ -адренорецепторов являются производными адреналина и доступны в виде рацематов. Хотя подавляющее большинство фармакологической и клинической документации было сделано с рацематами, есть несколько исследований с отдельными энантиомерами. Показано, что все установленные фармакологические эффекты рацемических  $\beta_2$ -агонистов находятся в (*R*)-энантиомере, при этом (*S*)-энантиомер практически неактивен. Однако в последние годы возникла версия, что (*S*)-энантиомер  $\beta_2$ -агонистов ответствен за индукцию гиперреактивности дыхательных путей.



*адреналин*

В статье [6] представлен краткий обзор различных физических, химических и ферментативных методов, используемых для энантиомерного раз-

деления ибупрофена. Он относится к классу противовоспалительных фармацевтических препаратов и до сих пор продается в виде рацемической смеси. Продукт с одним изомером имеет более высокую коммерческую ценность, чем рацемическая смесь, но производство ограничено юридическими и технологическими трудностями. Действие ибупрофена основано на том, при попадании в организм неактивный *R*-(-)-энантиомер претерпевает однонаправленную метаболическую инверсию конфигурации с образованием активного *S*-(-)-энантиомера. Другими словами, когда лекарство вводится в виде рацемата, дистомер *in vivo* превращается в эутомер, в то время как последний не изменяется. Энантиоспецифичность инверсии контролируется ферментом ацилкоэнзим-А синтетазой.

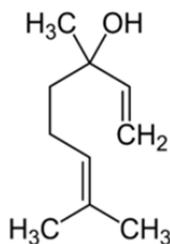


Показано, что феромоны матки муравьев *Lasius niger* необходимы для регуляции репродуктивного разделения труда у эусоциальных видов насекомых. Феромон матки муравьев *Lasius niger* был одним из первых идентифицированных феромонов маток социальных насекомых. Его основной компонент – 3-метилхентриаконтан (3-МеС<sub>1</sub>), который в относительно больших количествах присутствует на кутикуле матки и на ее яйцах и регулирует воспроизводство рабочих муравьев, подавляя развитие яичников. В работе [7] авторы протестировали биоактивность (*S*)- и (*R*)-энантиомеров 3-МеС<sub>31</sub> и обнаружили, что в то время, как оба энантиомера были эффективны в подавлении развития яичников у рабочих, (*S*)-3-МеС<sub>31</sub> оказался более эффективным в подавлении агрессивного поведения рабочих.

Отмечается, что пептид β-амилоид связывается с нейронами в виде фибриллярных кластеров на поверхности клетки, что вызывает нейродегенерацию и активирует программу гибели клеток, характерную для апоптоза [8]. Для дальнейшего изучения механизма нейротоксичности Аβ авторы синтезировали полностью D- и L-стереоизомеры нейротоксической укороченной формы Аβ (Аβ<sub>25–35</sub>) и полноразмерного пептида (Аβ<sub>1–42</sub>) и сравнили их физические и биологические свойства. Авторы сообщают, что оба энантиомера вызывают сходные уровни токсичности в культивируемых нейронах гиппокампа.

Оценена противосудорожная активность рацемата и энантиомеров линалаола [9]. Предварительная обработка мышей с (*S*)-(+)-, (*R*)-(-)- и рац-линалоолом значительно увеличили латентность конвульсии. Только рац-линалоол оказывал действие в дозе 200 мг/кг. Энантиомеры и их рацемическая смесь были эффективны в ингибировании судорожного эффекта в дозе 300 мг/кг. Линалоолы по фармакологической активности близки к диазепаму. Авторы показали, что (*R*)-(-)-линалоол и рац-линалоол про-

являли активность в дозе 200 мг/кг, но *рац*-линалоол был более сильным, чем (*R*)-(-)-линалоол; (*S*)-(+)-линалоол в этой дозе не оказал никакого действия. С другой стороны, в дозе 300 мг/кг этот энантиомер был эффективен, но менее активен, чем (*R*)-(-)-линалоол и *рац*-линалоол.

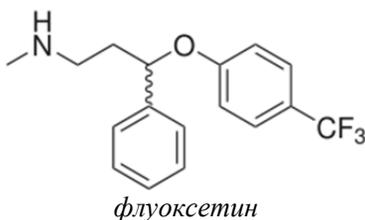


линалоол

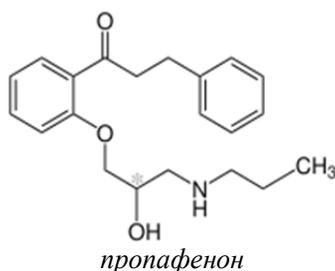
В работе [10] исследованы сборка и специфические структуры энантиомера и рацемата талидомида на поли(уретановом) покрытии с помощью ИК-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Показано, что константы сорбции для рацемата, адсорбированного на полимерном слое, были ниже, чем для (*R*)-талидомида. Кроме того, отмечается, что два энантиомера имеют двукратную разницу в их энергиях связи.

Лупанин – это токсин растений, содержащийся в сточных водах предприятий по переработке бобов люпина, который может быть использован для полусинтеза новых соединений. Различные биокатализаторы типа *P. Putida* LPK411, *R. Rhodochrous* LPK211 и *Rhodococcus* sp. LPK311 были использованы в качестве биокатализаторов для разделения рацемического лупанина [11]. Показано, что все штаммы достигли высокого энантиомерного избытка *L*-(-)-лупанина (> 95%), в то время как при использовании LPK411 53% исходного содержания рацемата не было удалено. LPK411, получавший энантиомеры лупанина в качестве отдельных субстратов, достиг 92%-ной биodeградации *D*-(+)- лупанина, тогда как *L*-(-)-лупанин не метаболизировался. Экотоксикологическая оценка показала, что энантиомеры лупанина менее токсичны для *A. Fischeri* по сравнению с рацематом, проявляющим синергетическое взаимодействие.

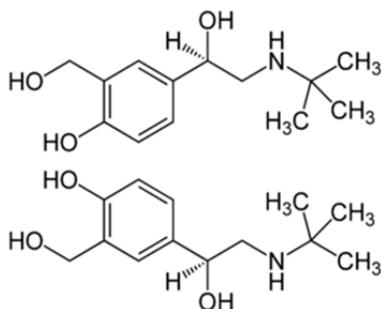
В работе [12] сообщается, что энантиомеры как оптически активные формы лекарств в настоящее время оказывают значительное влияние на большинство областей фармакотерапии. Они вызывают большой интерес в области психиатрии и особенно в лечении депрессии. Это связано с тем, что энантиомеры (хиральные формы) многих лекарств могут иметь разные фармакокинетические, фармакологические или фармакогенетические профили. Следовательно, использование одного энантиомера лекарственного средства может иметь огромные преимущества по сравнению с ранее используемыми формами и привести к значительному улучшению существующих методов лечения. Примером являются стереоселективные свойства энантиомеров психотропного препарата флуоксетина.



Терапия рацемическими соединениями дает эффекты, которые можно отнести к (*S*)- и (*R*)-энантиомерам. В работе [13] авторы проверили гипотезу о том, что энантиомер-энантиомер взаимодействие может модулировать эффекты лечения рацематом на примере антиаритмического пропafenона. Предыдущие исследования показали, что, хотя энантиомеры пропafenона обладают аналогичным действием по блокированию натриевых каналов, именно (*S*)-энантиомер вызывает  $\beta$ -блокаду; кроме того, установлено, что (*R*)-пропafenон ингибирует метаболизм (*S*)-пропafenона *in vitro*. Было исследовано сравнительное влияние (*R/S*)-, (*S*)-, (*R*)-пропafenона (150 мг каждые 6 часов в течение 4 дней) и плацебо на продолжительность  $\beta$ -блокады. Показано, что (*R*)-пропafenон ухудшает распределение (*S*)-пропafenона у людей. В результате  $\beta$ -блокирующие эффекты 150 мг рацемического пропafenона были более выраженными, чем эффекты 150 мг одного (*S*)-пропafenона. Сделано заключение о том, что эффекты рацемической лекарственной терапии не обязательно предсказываются суммированием эффектов отдельных энантиомеров.



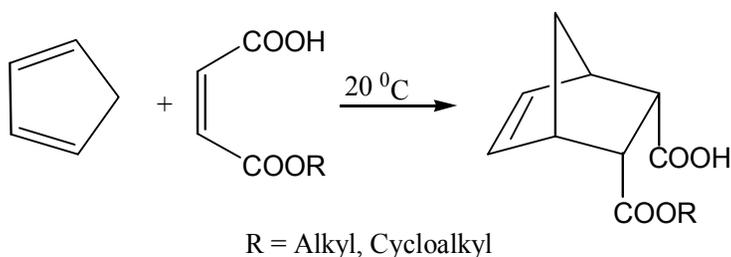
Сальбутамол состоит из рацемической смеси *R*- и *S*-энантиомеров. *R*-сальбутамол (левалбутерол) является активным бронходилатирующим энантиомером, тогда как *S*-сальбутамол считается фармакологически неактивным или оказывает неблагоприятное воздействие. В исследовании [14] авторы оценивали бронхозащитные эффекты ингаляции терапевтически релевантных доз рацемата и отдельных энантиомеров у морских свинок. Было обнаружено, что базальная реактивность дыхательных путей к гистамину аналогичным образом снижалась через 30 мин после ингаляции эквивалентных доз *R,S*- и *R*-сальбутамола; при этом подавлялась вызванная аллергеном гиперреактивность дыхательных путей. В то же время *S*-сальбутамол не влиял ни на базальную реактивность дыхательных путей, ни на гиперреактивность, вызванную аллергеном.



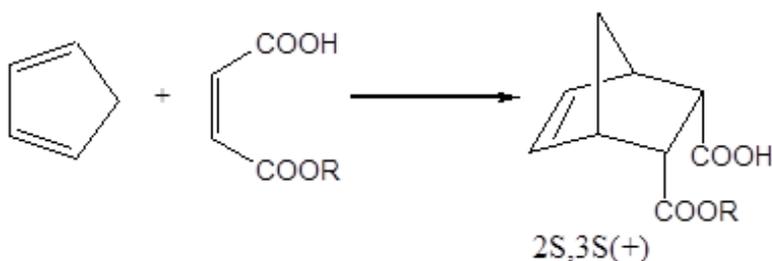
*энантимеры сальбутамола*

В работе [15] сообщается, что обычно натуральные продукты представляют собой оптически активные соединения с одним энантимером, поскольку они биосинтезируются в результате ферментативного катализа. Однако существует ряд природных продуктов, выделенных в виде рацемической смеси, т.е. в присутствии двух энантимеров. В этом обзоре представлена информация о некоторых рацемических натуральных продуктах, выделенных из биоресурсов, обсуждается биологическая активность рацемических натуральных продуктов, а также сравнивается их активность в отношении отдельных энантимеров.

В наших исследованиях [16–19] был осуществлен синтез рацемических и оптически активных алкиловых и циклоалкиловых моноэфиров норборнендикарбоновой кислоты по схеме:



Кроме того, были получены оптически активные формы моноэфиров на основе асимметрической реакции Д-А по схеме:



катализатор\* –  $\text{AlCl}_2\text{Oment}$ ; растворитель –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; температура – от  $-40$  до  $+20^\circ\text{C}$

В этих работах была подробно описана методика синтеза моноэфиров норборнендикарбоновой кислоты, условия проведения реакции, а также методика синтеза оптически активных изомеров полученных соединений.

Цель наших исследований заключалась в проведении сравнительного анализа антибактериальных и антифунгальных свойств синтезированных моноэфиров бицикло(2.2.1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты в отношении различных патогенных микроорганизмов. В качестве тест-культур использовали грамположительные (золотистый стафилококк), грамотрицательные (синегнойная палочка, кишечная палочка) бактерии, а также дрожжеподобные грибы рода Кандида.

### Методы и материалы

**Золотистый стафилококк** (*Staphylococcus aureus*) представляет собой вид шаровидных грамположительных бактерий из рода стафилококков. В настоящее время приблизительно 25–40% населения являются постоянными носителями этой бактерии, которая может сохраняться на кожных покровах и слизистых оболочках верхних дыхательных путей. *Staphylococcus aureus* может вызывать широкий диапазон заболеваний, начиная с легких кожных инфекций до смертельно опасных болезней (пневмония, менингит, остеомиелит, эндокардит, сепсис). Этот вид бактерий до сих пор является одной из четырех наиболее частых причин внутрибольничных инфекций, часто вызывая послеоперационные раневые инфекции.

**Кишечная палочка** (*Escherichia coli*) представляет собой вид грамотрицательных палочковидных бактерий, широко распространенных в нижней части кишечника человека и животных. Большинство штаммов *E. coli* являются безвредными, однако серотип O157:H7 может вызывать тяжелые пищевые отравления. Непатогенные бактерии *E. coli*, в норме в больших количествах населяющие кишечник, могут тем не менее вызвать развитие патологии при попадании в другие органы или полости человеческого тела (перитонит, кольпит и др.)

**Синегнойная палочка** (*Pseudomonas aeruginosa*) представляет собой вид грамотрицательных подвижных палочковидных бактерий. Обитает в воде, почве, условно патогенна для человека и является возбудителем некоторых инфекционных заболеваний. Лечение затруднительно ввиду ее высокой устойчивости к антибиотикам.

**Дрожжеподобные грибы рода Кандида** (*Candida albicans*) – одна из форм дрожжеподобных грибов вида диплоидного грибка, способных к спариванию, которая является возбудителем ряда инфекционных заболеваний у человека, передающихся через рот и гениталии. *Candida albicans* при нормальных обстоятельствах присутствует у 80% людей, не вызывая болезней, хотя чрезвычайное увеличение его количества вызывает кандидоз, часто наблюдающийся у пациентов с иммунодефицитом.

Изучение антимикробной активности синтезированных моноэфиров бицикло(2.2.1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты проводилось в сравне-

нии с известными бактерицидными препаратами, широко применяемыми в медицинской практике, такими как этанол, риванол, фурациллин, карболовая кислота, хлорамин.

Антимикробную активность синтезированных веществ изучали дисперсионно-контактным методом, т.е. методом серийных разведений в отношении различных вышеуказанных микроорганизмов.

Для этого 1%-ный спиртовой раствор исследуемого вещества разводили в дистиллированной воде до различных концентраций. Затем в каждую пробирку с испытуемым веществом высевали 0,1 мл тест-культуры, содержащей 900 тыс. микробных тел в 1 мл. Высевы делались через 10, 20, 30, 40, 60 мин (время экспозиции). Степень разведения соединений составляла 1:100, 1:200, 1:400, 1:800 и 1:3 200 соответственно.

В качестве питательных сред использовали МПА pH 7,2–7,4 для бактерий и среду Сабуро для грибов. Длительность инкубации в термостате для бактерий была 18–24 ч при 37°C, для грибов 1–10 дней при 28°C.

Исследования проводились на кафедре медицинской биологии Азербайджанского медицинского университета, и на основе этих исследований были получены соответствующие акты испытаний.

### Результаты и обсуждение

Для наглядного сравнения антибактериальных свойств полученных соединений и контрольных препаратов нами представлена графическая зависимость времени экспозиции от концентрации водного раствора для синтезированных соединений и контрольного препарата на примере этилового спирта в отношении золотистого стафилококка (рис. 1).

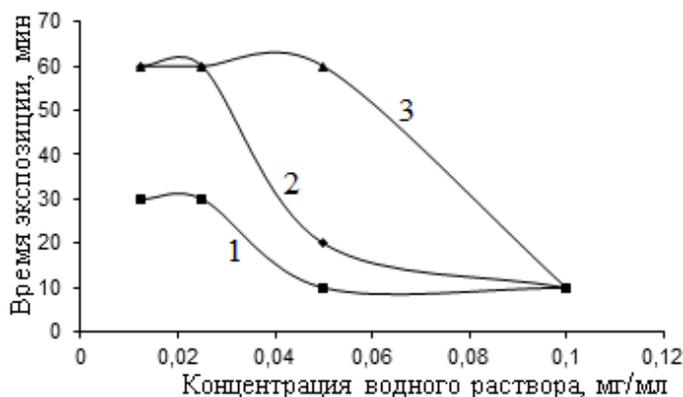


Рис. 1. Сравнение антимикробной активности оптически активного (1) и рацемического (2) н-пропилового моноэфира эндиковой кислоты и этилового спирта (3) в отношении золотистого стафилококка

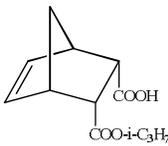
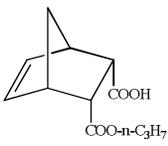
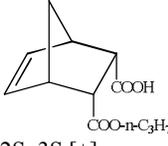
При степени разведения 1:100 активности анализируемых соединений и контрольного препарата одинаковы, и время экспозиции для всех испыту-

емых образцов составляет 10 мин. Однако с увеличением степени разведения их активности изменяются неодинаково. Так, для этилового спирта при степенях разведения 1:200, 1:400 и 1:800 время экспозиции достигает часа (60 мин), для рацемического изомера *n*-пропилового моноэфира оно составляет 20, 60 и 60 мин соответственно, а для оптически активного изомера время экспозиции равно 10, 30 и 30 мин соответственно. Таким образом, отчетливо видно преобладание антимикробной активности в отношении золотистого стафилококка у оптически активного изомера *n*-пропилового моноэфира эндиковой кислоты.

В качестве анализируемых веществ использовались изопропиловый, *n*-пропиловый и хиральный *n*-пропиловый моноэфиры. Результаты исследований представлены в табл. 1, а результаты исследований антимикробной активности приведены в табл. 2.

Таблица 1

**Изучение антимикробной активности моноэфиров  
бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты**

Соединения	Концентрация водных растворов, %	Тест-культура			
		Время экспозиции, мин			
		Золотистый стафилококк	Кишечная палочка	Синегнойная палочка	Грибы Кандида
	0,1	10	10	10	10
	0,05	10	10	10	10
	0,025	60	60	60	60
	0,0125	60	60	60	60
	0,1	10	10	10	10
	0,05	20	20	10	20
	0,0125	60	60	60	60
	0,0125	60	60	60	60
 2S, 3S [+] 	0,1	10	10	10	10
	0,05	10	10	10	10
	0,025	30	20	20	30
	0,0125	30	20	20	60

Синтезированные соединения проявляют активность в отношении не только золотистого стафилококка, но и грамотрицательных бактерий, таких как кишечная и синегнойная палочки. Для этих бактерий активности синтезированных соединений практически совпадают. Так, в отношении кишечной палочки время экспозиции для рацемического изомера *n*-пропилового моноэфира норборнендикарбоновой кислоты изменяется в соответствии с увеличением степени разбавления следующим образом:

при степени разведения 1:100 оно составляет 10 мин, при 1:200 – 20 мин, при степенях разведения 1:400 и 1:800 время экспозиции равно 60 мин. В аналогичных условиях изменение времени экспозиции с уменьшением концентрации водного раствора анализируемого соединения для оптически активного изомера *n*-пропилового моноэфира эндиковой кислоты происходит несколько иначе: при степенях разведения 1:100 и 1:200 время экспозиции составляет лишь 10 мин, а при более высоких степенях разведения – 1:400 и 1:800 – оно равно 20 мин. На основе полученных результатов можно сделать вывод о наличии высокой антимикробной активности синтезированных соединений в отношении кишечной палочки.

Таблица 2

**Изучение антимикробных свойств контрольных препаратов**

Название контрольного препарата	Степень разведения	Тест-культура																			
		Золотистый стафилококк					Кишечная палочка					Синегнойная палочка					Грибы Кандида				
		Время экспозиции, мин																			
		10	20	30	40	60	10	20	30	40	60	10	20	30	40	60	10	20	30	40	60
Этанол	1:100	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:400	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:800	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Карболовая кислота	1:100	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:200	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:400	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:800	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Хлорамин	1:100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
	1:200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
	1:400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-
	1:800	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+
Риванол	1:100	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:200	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:400	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:800	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

*Примечание.* «+» – рост; «-» – отсутствие роста.

Практически аналогичная картина наблюдается в отношении влияния синтезированных рацемического и оптически активного *n*-пропилового моноэфира эндиковой кислоты на синегнойную палочку. Очевидно, это объясняется сходством этимологической природы кишечной и синегнойной палочек, поскольку обе они входят в группу грамотрицательных бактерий. Оптически активный изомер достигает эффекта воздействия на синегнойную палочку намного раньше, чем его рацемический аналог и контрольный препарат. Время экспозиции для оптически активного изомера составляет 10, 10, 20 и 20 мин при степенях разведения соответственно 1:100, 1:200, 1:400 и 1:800.

Что касается антифунгальной активности синтезированных соединений и контрольного препарата, то можно наблюдать следующую закономер-

ность. При степени разведения 1:100 их активности практически совпадают, причем и при наивысшей в проведенных исследованиях степени разведения 1:800 времена экспозиции для этих соединений и для контрольного препарата также совпадают и составляют 60 мин. Лишь при степенях разведения 1:200 и 1:400 их активности различаются. Отметим, что при указанных степенях разведения для оптически активного изомера время экспозиции соответственно равно 10 и 30 мин, что намного меньше, чем у рацемического аналога (20 и 60 мин соответственно) и контрольного препарата (60 и 60 мин).

### **Заключение**

Анализ проведенных исследований антимикробной и антифунгальной активности синтезированных рацемического и оптически активного изомеров *n*-пропилового моноэфира эндиковой кислоты, а также контрольного препарата (этилового спирта) показывает, что синтезированные соединения намного эффективнее, чем этанол и другие контрольные препараты (за исключением хлорамина), в отношении исследованных микроорганизмов и могут быть рекомендованы для применения в качестве местных антисептиков.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что энантиомеры биологически активных соединений обладают более выраженными биоактивными свойствами, чем их рацемические формы. Однако, как показано в литературном обзоре, встречаются исключения, при которых рацематная форма более активна, чем составляющие ее энантиомеры. Эти исследования еще раз доказывают наличие взаимосвязи между биологической активностью соединений и их стереоспецифическим строением, в частности оптической изомерией соединений.

### **Литература**

1. Sekhon B. Exploiting the Power of Stereochemistry in Drugs: An Overview of Racemic and Enantiopure Drugs // *Journal of Modern Medicinal Chemistry*. 2013. Vol. 1, № 1. P. 10–36.
2. DeWitt S., Czarnik A., JaCques V. Deuterium-Enabled Chiral Switching (DECS) Yields Chirally Pure Drugs from Chemically Interconverting Racemates // *ACS Med. Chem. Lett.* 2020. Vol. 11, № 10. P. 1789–1792.
3. Lees P., Hunter R., Reeves P., Toutain P. Pharmacokinetics and pharmacodynamics of stereoisomeric drugs with particular reference to bioequivalence determination // *J. Vet. Pharmacol. Ther.* 2012. Vol. 35, № 1. P. 17–29.
4. Ting W., Baohua S., Shi Y., Xiang P. Chiral separation and determination of R/S-methamphetamine and its metabolite R/S-amphetamine in urine using LC-MS/MS // *Forensic Science International*. 2014. Vol. 246C. P. 72–78.
5. Waldeck B. Enantiomers of bronchodilating  $\beta_2$ -adrenoceptor agonists: Is there a cause for concern // *Journal of Allergy and Clinical Immunology*. 1999. Vol. 103, № 5. P. 742–748.
6. Carvalho P., Cass Q., Calafatti S., Contesini F. Review – Alternatives for the separation of drug enantiomers: ibuprofen as a model compound // *Braz. J. Chem. Eng.* 2006. Vol. 23, № 3. P. 291–300.

7. de Narbonne M., Zweden J., Bello J., Wenseleers T. Biological activity of the enantiomers of 3-methylhentriacontane, a queen pheromone of the ant *Lasius niger* // Journal of Experimental Biology. 2016. Vol. 219. P. 1632–1638.
8. Cribbs D., Pike C., Weinstein S., Velazquez P. All-D-Enantiomers of  $\beta$ -amyloid exhibit similar biological properties to all L- $\beta$ -amyloids // Journal of Biological Chemistry. 1997. Vol. 272, № 11. P. 7431–7436.
9. de Sousa D., Nobrega F., Santos C. Anticonvulsant Activity of the Linalool Enantiomers and Racemate: Investigation of Chiral Influence // Natural Product Communications. 2010. Vol. 5, № 12. P. 1847–1851.
10. Suksuvan A., Lomlim L., Dickert F., Suedee R. Tracking the chemical surface properties of racemic thalidomide and its enantiomers using a biomimetic functional surface on a quartz crystal microbalance // J. Applied Polymer Sciences. 2015. Vol. 132. P. 42309–42315.
11. Parmaki S., Tsipa A., Vasquez M., Goncalves J. Resolution of alkaloid racemate: a novel microbial approach for the production of enantiopure lupanine via industrial wastewater valorization // Microbial Cell Factories. 2020. Vol. 19 (1). P. 67–74.
12. Grodner B., Sitkiewich D. Enantiomers: a new problem in pharmacotherapy of depression // Psychiatry Pol. 2013. Vol. 47, № 3. P. 511–518.
13. Kroemer H., Fromm M., Terefe H., Buhl K. An enantiomer-enantiomer interaction of (S)- and (R)-propafenone modifies the effect of racemic drug therapy // Circulatiuon. 1994. Vol. 89, № 5. P. 2396–2400.
14. Westerhot F., Zuidhof A., Meurs H., Kok I. Effects of salbutamol and enantiomers on allergen-induced asthmatic reactions and airway hyperreactivity // Eur. Respirat. J. 2005. Vol. 25, № 5. P. 864–872.
15. Kittakoop P. Part 1: Occurrence of Racemic Natural Products and Their Biological Activities // Journal of Chulabhorn Royal Academy. 2019. Vol. 1, № 2. P. 162–167.
16. Гасанов А.Г., Алиева С.Т., Мамедов Э.Г., Аюбов И.Г. Стерео- и энантиоселективный синтез моноалкиловых эфиров норборнендикарбоновой кислоты и изучение их биологической активности // Азербайджанский химический журнал. 2005. № 1. С. 77–80.
17. Gasanov A.G., Mamedov E.G., Ayubov I.G., Babayeva R.Z. The esters of mono- and dicarboxylic acids of bicycle(2.2.1)-hept-5-ene-series and their biological activity // Processes of petrochemistry and oil refining. 2005. № 2. P. 19–22.
18. Бабаева Р.З., Гасанов А.Г., Мамедбейли Э.Г., Аюбов И.Г. Синтез и применение моноэфиров циклогексен- и бицикло(2.2.1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты // Журнал органической химии. 2008. Т. 44, № 12. С. 1782–1785.
19. Гасанов А.Г., Мамедбейли Э.Г., Аюбов И.Г., Гусейнов Н.С. Диены C<sub>5</sub> фракции пиролиза в термических и каталитических реакциях (4+2)-циклоприсоединения // Нефтехимия. 2013. Т. 53, № 1. С. 58–63.

#### **Информация об авторах:**

**Гасанов Ариф Гасан оглы**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Национальной Академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан).

**Аюбов Ильгар Гаджи оглы**, кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины», Института нефтехимических процессов Национальной Академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: ilgar.ayubov@mail.ru

**Гаджиева Гульсум Э.**, старший научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» Института нефтехимических процессов Национальной Академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан).

**Гурбанова Фидан Сахиб**, младший научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Национальной Академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан).

**A.G. Gasanov, I.G. Ayubov, G.E. Gadzhieva, F.S. Gurbanova**

*Institute of Petrochemical Processes,  
National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan)*

### **Influence of the compounds enantiomeric form on their biological activity**

*Prerequisites for the problem. The stereospecificity of the structure of optically active compounds affects their biological activity. Establishing the relationship between stereoisomerism (enantiomeric composition) and the bioactivity of molecules is an important task of modern organic and bioorganic chemistry.*

*Purpose: using the example of synthesized monoesters of bicyclo (2.2.1) -hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid to reveal the relationship between the enantiomeric composition of adducts and their biological activity*

*Methodology. The synthesized monoesters of norbornene-dicarboxylic acid, obtained in racemic and optically active forms, were tested as antimicrobial and antifungal drugs by the serial dilution method against gram-positive and gram-negative pathogenic microorganisms.*

*Scientific novelty. Based on the experimental data and test reports approved at the Department of Medical Microbiology of the Azerbaijan Medical University, a relationship was established between the enantiomeric composition and the biological activity of the synthesized monoesters of norbornene dicarboxylic acid*

*Received data. Based on the tests carried out, it was shown that the optically active form (S-enantiomer) of synthesized monoesters of norbornene dicarboxylic acid has a more pronounced biological activity against pathogenic microorganisms than their racemic form*

*Peculiarities:*

*- studied the antimicrobial and antifungal activity of monoesters of norbornene-dicarboxylic acid.*

*- the results of test tests of the biological activity of the synthesized compounds against pathogenic microorganisms are presented.*

*- the dependence of the bioactivity of the obtained compounds on their enantiomeric composition is shown.*

**Key words:** *monoesters of norbornene-dicarboxylic acid, diene synthesis, Staphylococcus aureus, Escherichia coli, test cultures, serial dilution method.*

### **References**

1. Sekhon B. Exploiting the Power of Stereochemistry in Drugs: An Overview of Racemic and Enantiopure Drugs // *Journal of Modern Medicinal Chemistry*, 2013, Vol. 1, N 1, pp. 10-36.
2. DeWitt S., Czarnik A., JaCques V. Deuterium-Enabled Chiral Switching (DECS) Yields Chirally Pure Drugs from Chemically Interconverting Racemates // *ACS Med. Chem. Lett.*, 2020, Vol. 11, N 10, pp. 1789-1792.
3. Lees P., Hunter R., Reeves P., Toutain P. Pharmacokinetics and pharmacodynamics of stereoisomeric drugs with particular reference to bioequivalence determination // *J. Vet. Pharmacol. Ther.*, 2012, Vol. 35, N 1, pp. 17-29.
4. Ting W., Baohua S., Shi Y., Xiang P. Chiral separation and determination of R/S-methamphetamine and its metabolite R/S-amphetamine in urine using LC-MS/MS // *Forensic Science International*, 2014, Vol. 246C, pp. 72-78.

- Waldeck B. Enantiomers of bronchodilating  $\beta_2$ -adrenoceptor agonists: Is there a cause for concern // *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 1999, Vol. 103, N 5, pp. 742-748.
- Carvalho P., Cass Q., Calafatti S., Contesini F. Review- Alternatives for the separation of drug enantiomers: ibuprofen as a model compound // *Braz. J. Chem. Eng.*, 2006, Vol. 23, N 3, pp. 291-300.
- de Narbonne M., Zweden J., Bello J., Wenseleers T. Biological activity of the enantiomers of 3-methylhentriacontane, a queen pheromone of the ant *Lasius niger* // *Journal of Experimental Biology*, 2016, Vol. 219, pp. 1632-1638.
- Cribbs D., Pike C., Weinstein S., Velazquez P. All-D-Enantiomers of  $\beta$ -amyloid exhibit similar biological properties to all L- $\beta$ -amyloids // *Journal of Biological Chemistry*, 1997, Vol. 272, N 11, pp. 7431-7436.
- de Sousa D., Nobrega F., Santos C. Anticonvulsant Activity of the Linalool Enantiomers and Racemate: Investigation of Chiral Influence // *Natural Product Communications*, 2010, Vol. 5, N 12, pp. 1847-1851
- Suksuvan A., Lomlim L., Dickert F., Suedee R. Tracking the chemical surface properties of racemic thalidomide and its enantiomers using a biomimetic functional surface on a quartz crystal microbalance // *J. Applied Polymer Sciences*, 2015, Vol. 132, pp. 42309-42315.
- Parmaki S., Tsipa A., Vasquez M., Goncalves J. Resolution of alkaloid racemate: a novel microbial approach for the production of enantiopure lupanine via industrial wastewater valorization // *Microbial Cell Factories*, 2020, Vol. 19, pp. 67-74.
- Grodner B., Sitkiewich D. Enantiomers: a new problem in pharmacotherapy of depression // *Psychiatry Pol.*, 2013, Vol. 47, N 3, pp. 511-518.
- Kroemer H., Fromm M., Terefe H., Buhl K. An enantiomer-enantiomer interaction of (S)- and (R)-propafenone modifies the effect of racemic drug therapy // *Circulation*, 1994, Vol. 89, N 5, pp. 2396-2400.
- Westerhot F., Zuidhof A., Meurs H., Kok I. Effects of salbutamol and enantiomers on allergen-induced asthmatic reactions and airway hyperreactivity // *Eur. Respirat. J.*, 2005, Vol. 25, N 5, pp. 864-872.
- Kittakoop P. Part 1: Occurrence of Racemic Natural Products and Their Biological Activities // *Journal of Chulabhorn Royal Academy*, 2019, Vol. 1, N 2, pp. 162-167.
- Gasnov A.G., Aliyeva S.T., Mamedov E.G., Ayubov I.G. Stereo- i enantioselektivnyi sintez monoalkilovykh efirov norbornendikarbonovoi kisloty i izuchenie ikh biologicheskoi aktivnosti [Stereo- and enantioselective synthesis of monoalkyl ethers of norbornene-dicarboxylic acid and study of their biological activity]. *Azerb. Chim. Zhurnal*. 2005. No 1. pp.77-80. (in Russian)
- Gasnov A.G., Mamedov E.G., Ayubov I.G., Babayeva R.Z. The esters of mono- and dicarboxylic acids of bicycle(2.2.1)-hept-5-ene-series and their biological activity // *Processes of petrochemistry and oil refining*. 2005. № 2. pp. 19-22.
- Babayeva R.Z., Gasnov A.G., Mamedbeili E.G., Ayubov I.G. Sintez i primeneniye monoefirov tsikloheksen- i bitsiklo(2.2.1)-hept-5-en-2,3-dikarbonovoi kisloty [Synthesis and application of monoesters of cyclohexene- and bicyclo (2.2.1) -hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid]. *Zhurnal Organicheskoi Khimii* 2008. V. 44. No 12. pp. 1782-1785. (in Russian)
- Gasnov A.G., Mamedbeili E.G., Ayubov I.G., Guseinov N.S. Dieneny  $C_5$  fraktsii piroliza v termicheskikh i kataliticheskikh reaktsiyakh (4+2)-tsikloprisoedineniya [ $C_5$  dienes of pyrolysis fractions in thermal and catalytic reactions of (4 + 2) -cycloaddition]. *Neftekhimiya*. 2013. V. 53. No 1. pp. 58-63. (in Russian)

**Information about the authors:**

**Hasanov Arif Gasan ogly**, doctor of chemical sciences, prof., Head of laboratory "Cycloolefins", Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan).

**Ayubov Ilgar Gadzhi ogly**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Leading Researcher at laboratory "Cycloolefins", Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: [ilgar.ayubov@mail.ru](mailto:ilgar.ayubov@mail.ru)

**Gadzhieva Gulsum E.**, senior researcher at laboratory "Investigation of antimicrobial properties and biological damage" of the Institute of Petrochemical Processes, Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan).

**Gurbanova Fidan Sahib**, junior researcher at laboratory "Cycloolefins", Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan).