

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2016

№ 2 (4)

Томский государственный университет
2016

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа СО РАН, Томский государственный университет, Томск).

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

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

E-mail: vestnik_chem@mail.ru

О.В. Бабкина (Томский государственный 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** (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенниа** (Томский государственный университет, Томск); **А.Л. Немойкина** (Томский государственный университет, Томск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск)

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Л.К. Алтунина (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (СамГТУ, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **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); **Э.В. Козлов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Поleshук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **В.М. Бузник** (Томский государственный университет, Томск; МГУ им. М.В. Ломоносова, Инновационно-технологический центр РАН «Черноголовка», Москва); **И.А. Курзина** (Томский государственный университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Institute of Transfusion Medicine and Immunology, Medical Faculty Mannheim, Heidelberg University); **Francisco Cadet Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Head of Laboratory Catalysis & Interface); **Lothar Heinrich** (Chief executive of the company marcotech oHG, Muenster, Germany); **Mayank Singh** (Tomsk State University, Tomsk)

Издательство: Издательский Дом ТГУ

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

Подписано в печать 09.12.2016. Формат 70x108^{1/16}. Усл. печ. л. 4,1. Тираж 250 экз. Заказ № 2267.

Цена свободная.

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

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

© Томский государственный университет, 2016

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Institute of catalysis of SB RAS, Tomsk State University, Tomsk).

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

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

E-mail: vestnik_chem@mail.ru

O.V. Babkina (Tomsk State University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godimchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Institute of the Oil Chemistry SB RAS, 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); **A.L. Nemoykina** (Tomsk State University, Tomsk); **Y.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physocal-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk).

EDITORIAL BOARD

L.K. Altunina (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (SamGTU Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **E.V. Kozlov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (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); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.M. Buznik** (Tomsk State University, Tomsk, MSU named after M.V. Lomonosov, Innovation-Technical centre of RAS Chernogolovka, Moscow); **I.A. Kurzina** (Tomsk State University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyskowska** (Institute of Transfusion Medicine and Immunology, Medical Faculty Mannheim, Heidelberg University); **Francisco Cadet Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Head of Laboratory Catalysis & Interface); **Lothar Heinrich** (Chief executive of the company marcotech oHG, Muenster, Germany); **Mayank Singh** (Tomsk State University, Tomsk)

PUBLISHER:

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

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

Passed for printing 09.12.2016. Format 70x108¹/₁₆. Conventional printed sheets 4,1. Circulation – 250 copies. Order N 2267.

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Мостовщиков А.В., Ильин А.П. Влияние ультрафиолетового облучения на термическую стабильность хлорида серебра	7
Ляпунова М.В., Белых С.И., Мальков В.С. Синтез 4(5)-нитроимидазола – удобного синтона для селективного получения динитроимидазолов	15
Ларина Г.В., Дайбова Е.Б., Кайгородов Е.В., Косова Н.И., Андриенко О.С. Химический состав препаратов гуминовых кислот торфа Алтайской горной области	24

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Отмахов В.И., Кускова И.С., Петрова Е.В., Краснов Е.А., Замошина Т.А., Решетов Я.Е., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е. Аналитическое сопровождение получения литийсодержащих растительных экстрактов ритмомоделирующего действия	35
--	----

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Фаустова Ж.В., Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Хроматографические исследования сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами и бензоилацетонатами РЗЭ	45
--	----

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

Козлов Э.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л. Изменение размера зерна конструкционной стали 20Х2Н4Ф под воздействием нитроцементации	54
Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю., Апаликов В.О., Леонова О.В., Засоба И.А. Шумовые пульсации формирования оксигидратных гелевых нанокластеров	61

ПОПУЛЯРИЗАЦИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

Дементьева Н.Б. Разработка индикаторной системы для контроля pH слизистых оболочек в гинекологии	70
--	----

CONTENTS

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P. The influence of the UV-radiation on the thermal stability of the AgCl	7
Lyapunova M.V., Belykh S.I., Malkov V.S. Synthesis of 4(5)-nitroimidazole – the convenient synthon for the selective production of dinitroimidazoles	15
Larina G.V., Daibova E.B., Kaigorodov E.V., Kosova N.I., Andrienko O.S. The Chemical Composition of Preparations of Humic Acids of Peat Altai Mountain Region.....	24

THEORETICAL AND APPLIED PROBLEMS ANALYTICAL CHEMISTRY

Otmakhov V.I., Kuskova I.S., Petrova E.V., Krasnov E.A., Zamoshchina T.A., Reshetov Ya.E., Rabtsevich E.S., Babenkov D.E. Analytical support to obtain lithium-containing plant extracts of the rhythm-modulating action	35
---	----

CHEMISTRY OF SOLID-PHASE MATERIALS SURFACES

Faustova Zh.V., Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A. Chromatographic studies of sorbents modified by acetylacetonates and benzoylacetate REE	45
---	----

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

Kozlov E.V., Popova N.A., Nikonenko E.L. Grain size in the type 0,2C-2Cr-4Ni-1V steel modified using carbonitriding treatment	54
Sukharev Yu.I., Apalikova I.J., Apalikov V.O., Leonova O.V., Zasoba I.A. Noise ripples of oxyhydrate gel nanoclusters' formation	61

POPULARIZATION OF RESEARCHES

Dementeva N.B. Development of the indicator system to control pH of the mucous membranes in gynecology	70
---	----

Учредитель – Томский государственный университет

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

Основные разделы журнала: синтез материалов; структура и свойства веществ и материалов; химия поверхности твердофазных материалов; биохимические аспекты твердофазных соединений.

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

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

Адрес редакции и издателя: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет

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

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

The main sections of the journal: Synthesis of materials; Structure and characteristics of substances and materials; Chemistry of solid-phase materials surfaces; Biochemical aspects of solid-phase combinations.

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

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

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК: 54-724

DOI 10.17223/24135542/4/1

А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин

Томский политехнический университет (г. Томск, Россия)

Влияние ультрафиолетового облучения на термическую стабильность хлорида серебра

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-05385).

Исследовано влияние ультрафиолетового облучения с длиной 365 нм в процессе синтеза на термическую стабильность хлорида серебра. Установлено, что термическая стабильность зависит от метода синтеза хлорида серебра. При синтезе AgCl в избытке ионов серебра энергия сублимации увеличивается в 1,8 раза в сравнении с необлученным хлоридом серебра. В то же время для хлорида серебра, синтезированного в избытке ионов хлора, термическая стабильность уменьшается почти в 2 раза. Различие в термической стабильности с тем, что в процессе ультрафиолетового облучения образцов, синтезированных в избытке ионов хлора, на поверхности частиц образуется пленка восстановленного серебра.

Ключевые слова: хлорид серебра; ультрафиолетовое облучение; термическая стабильность.

Введение

Хлорид серебра (AgCl) широко применяется как светочувствительный компонент фотографических эмульсий в фотоматериалах [1]. Кроме того, он используется в современных энергоаккумулирующих системах для изготовления аккумуляторных батарей « $\text{Cl} - \text{Ag} - \text{Zn}$ » в качестве компонента электродов в химических источниках тока и стандартных хлорсеребряных электродов в аналитической химии при определении примесей благородных металлов [2], для оценки коррозионной стойкости порошков и сплавов [3], для определения электродных потенциалов золей серебра и золота [4]. Несмотря на обширные области применения хлорида серебра до настоящего времени полностью не изучено влияние высокоэнергетических воздействий и излучении на его термохимическую стабильность. К настоящему времени установлено, что воздействие потоков ускоренных электронов, так же как и воздействие высокочастотного электромагнитного излучения, приводит к существенному изменению физико-химических свойств неорганических материалов, в частности нанопорошков металлов [5–7]. Изменение физико-химических свойств материалов можно диагностировать с помощью методов рентгенофазового (РФА) [8, 9] и рентгеноструктурного

(РСА) [10] анализов, а также метода дифференциально-термического анализа (ДТА) [11].

Для хлорида серебра, как для фоточувствительного в видимой области электромагнитного спектра материала, важно установить влияние длительного ультрафиолетового (УФ) облучения на изменение его физико-химических свойств. Причем такие методы анализа, как РФА и РСА, позволяют определить фазовые и структурные изменения в кристаллической решётке материала, но не позволяют оценить изменение термохимических свойств хлорида серебра. Таким образом, для более активного использования AgCl в современных технологиях актуальным является исследование влияния электромагнитного излучения ультрафиолетовой области спектра на изменение термохимических свойств хлорида серебра с помощью метода дифференциально-термического анализа.

Целью работы являлось определение влияния УФ-облучения на изменение термохимических параметров хлорида серебра.

Методы получения и характеристики образцов

Для проведения исследований хлорид серебра синтезировали путем смешения водных растворов NaCl и AgNO_3 . Для получения AgCl с избытком ионов Ag^+ в раствор AgNO_3 вливали раствор NaCl , для получения AgCl с избытком ионов Cl^- в раствор NaCl вливали раствор AgNO_3 . В ранних работах установлено, что основной тип разупорядоченности в кристаллической решётке хлорида серебра – дефекты Френкеля в катионной решётке.

Электронные микроскопические исследования синтезированного AgCl проводили с использованием микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol». Для микроанализа использовали рентгеновский микроанализатор фирмы «Link» (приставка EDX для растрового электронного микроскопа). Термические свойства AgCl исследовали с помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА) в Научно-аналитическом центре Томского политехнического университета, термоанализатор STD Q600. Образцы AgCl помещали в чашки Петри и устанавливали под источник УФ, время экспонирования составляло 4, 8, 12, 16, 24 ч. В качестве излучателя в работе использовали ртутно-кварцевую лампу высокого давления ПРК-2 с максимальной интенсивностью на длине волны 365(366) нм (сдвоенная полоса).

Результаты экспериментов

На рис. 1, *а* приведены микрофотографии AgCl , полученного в избытке ионов Ag^+ (обозначено AgCl-1), на рис. 1, *б* – полученного в избытке ионов Cl^- (обозначено AgCl-2).

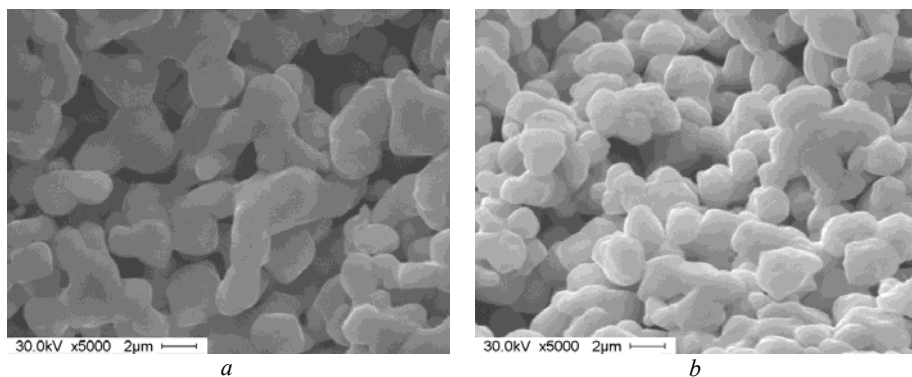


Рис. 1. Микрофотографии исходных порошков AgCl-1 (a) и AgCl-2 (b)

По данным электронной микроскопии, на микрофотографиях видно, что AgCl-2 обладает более мелкой, «рыхлой» структурой с диаметром отдельных частиц ~ 2 мкм, в то время как AgCl-1 представляет собой агломерированные структуры ~ 6 мкм длиной и диаметром ~ 4 мкм.

На рис. 2 представлены термограммы AgCl-1 (рис. 2, a) и AgCl-2 (рис. 2, b).

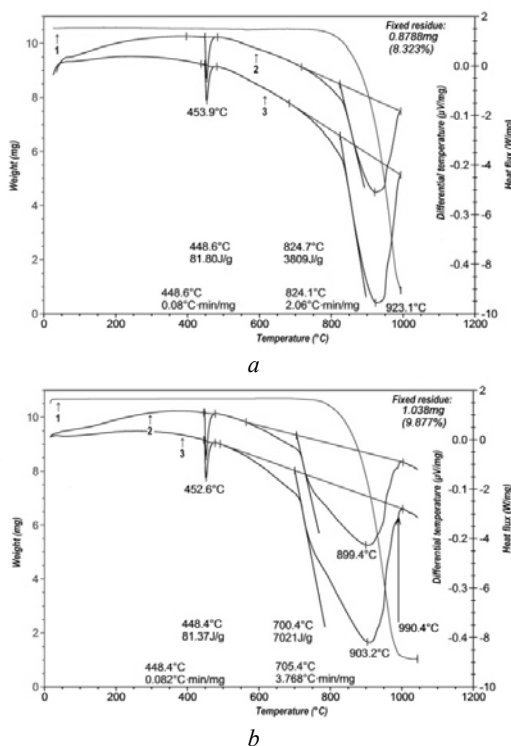


Рис. 2. Термограммы исходных порошков AgCl-1 (a) и AgCl-2 (b): 1 – зависимость массы от температуры обозначена цифрой, тепловой эффект – 2, тепловой поток – 3

Согласно данным ДТА поглощенная при сублимации энергия составляет 3 809 и 7 021 Дж/г соответственно. Согласно данным микроанализа атомное соотношение серебра к хлору (Ag:Cl) для образца AgCl-1 составляет 1,026:1, а для образца AgCl-2 – 1,007:1.

Экспериментально установлено, что заметное изменение морфологии и термических свойств объемных образцов происходило после облучения более 12 ч. При дальнейшем облучении не наблюдалось сколько-нибудь значительного изменения этих свойств. На рис. 3 представлены микрофотографии образцов AgCl после их облучения в течение 16 ч.

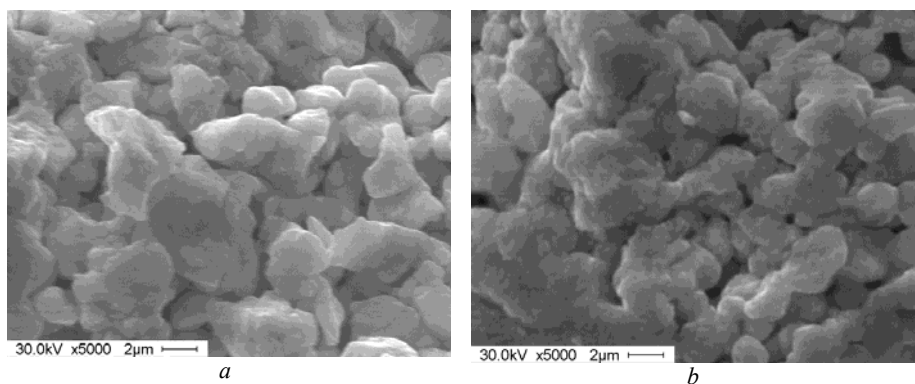
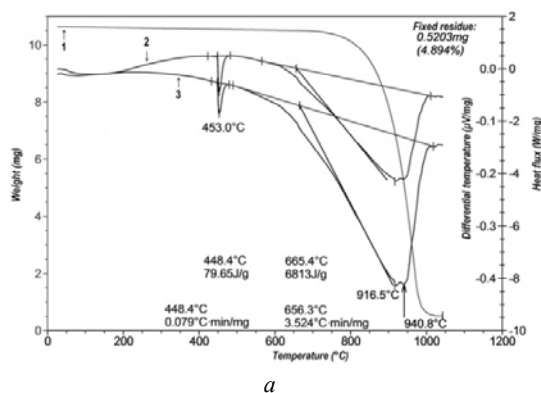


Рис. 3. Микрофотографии порошков AgCl-1 (a) и AgCl-2 (b) после УФ-облучения (16 ч)

Сравнивая микрофотографии исходных образцов (см. рис. 1) с микрофотографиями рис. 3 видно, что после облучения произошла агломерация частиц. Агломераты хлорида серебра, полученного в избытке хлорид-ионов (рис. 3, b), имеют фрагменты меньших размеров (от ~ 2 до ~ 6 мкм в диаметре) и менее четко выраженные границы между фрагментами в сравнении с агломератами хлорида серебра (от ~ 2 до ~ 8 мкм в диаметре), полученного в избытке ионов серебра (рис. 3, a). На рис. 4 приведены термограммы образцов AgCl, полученных при различных условиях, после облучения в течение 16 ч.



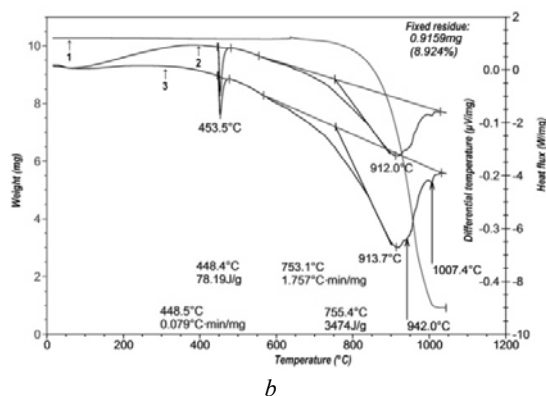


Рис. 4. Термограмма образцов AgCl-1 (a) и AgCl-2 (b) после облучения

Таким образом, теплоты сублимаций для образцов AgCl-1 и AgCl-2 до облучения составляют 3 809 и 7 021 Дж/г, а после облучения – 6 813 и 3 474 Дж/г соответственно. Согласно данным микроанализа, после облучения атомное соотношение серебра хлора (Ag:Cl) для образца AgCl-1 составляет 1,045:1, а для образца AgCl-2 – 1,029:1.

Заключение

Согласно проведенным экспериментам в зависимости от условий синтеза кристаллы хлорида серебра существенно различаются по свойствам: хлорид серебра, синтезированный в избытке ионов серебра, после облучения характеризуется теплотой сублимации 6 813 Дж/г, т.е. его теплота сублимации увеличивается примерно в 1,8 раза. В то же время хлорид серебра, синтезированный в избытке ионов хлора, характеризуется уменьшением теплоты сублимации примерно в 2 раза. Известно, что наличие хлорид-ионов в кристаллической решетке уменьшает скорость фотолиза при облучении [1]. По-видимому, за время облучения (16 ч) на поверхности полученного из избытка ионов серебра хлорида серебра сформировалась сплошная пленка металлического серебра, в то время как на поверхности полученного из избытка хлорид-ионов хлорида серебра сплошной пленки серебра не образовалось. Наличие сплошной пленки серебра, температура плавления которого близка к 960°C, препятствовало испарению хлорида серебра: если до облучения температура интенсивного испарения составляла ~800°C (см. рис. 2, a), то после облучения она понизилась до ~750°C. Температура интенсивной сублимации хлорида серебра, полученного из избытка ионов хлора, составляла ~800°C и практически не изменилась после облучения. Повышение теплоты сублимации хлорида серебра с избытком ионов серебра, вероятно, связано с дополнительными затратами энергии на сублимацию в связи с уменьшением доли поверхности, не занятой слоем серебра. Понижение теплоты сублимации хлорида серебра с избыт-

ком хлорид-ионов объясняется отсутствием сплошной пленки серебра и каталитическим действием сформированных в процессе облучения кластеров серебра.

Литература

1. Calvert J.G., Pitts J.N. Photochemistry. New York : Wiley & Sons, 1966. 899 p.
2. Oskina Y., Pakrieva E., Ustinova E., Kryazhov A. Decomposition and preconcentration methods for the determination of Pt, Pd, Re, in Raw Materials // Advanced materials research. 2014. Vol. 1040. P. 278–281.
3. Korshunov A.V. Kinetics of the oxidation of an electroexplosion iron nanopowder during heating in air // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2012. Vol. 6, No. 3. P. 368–375.
4. Perevezentseva D.O., Gorchakov E.V. Electrochemical Response of Gold Nanoparticles at a Graphite Electrode // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 1040. P. 297–302.
5. Mostovshchikov A.V., Il'in A.P., Chumerin P.Yu., Yushkov Yu.G., Vaulin V.A., Alekseev B.A. The Influence of Microwave Radiation on the Thermal Stability of Aluminum Nanopowder // Tech. Phys. Lett. 2016. Vol. 42. P. 344–346.
6. Ильин А.П., Роот Л.О., Мостовщиков А.В. Повышение запасенной энергии в нанопорошках металлов // Журнал технической физики. 2012. Т. 82, вып. 8. С. 140–142.
7. Ильин А.П., Тимченко Н.А., Мостовщиков А.В., Роот Л.О., Звягинцева Е.С., Галимов Р.М. Изучение зарождения, роста и формирования AlN при горении в воздухе нанопорошка алюминия с использованием синхротронного излучения // Известия вузов. Физика. 2011. № 11 (3). С. 307–311.
8. Il'in A.P., Mostovshchikov A.V., Timchenko N.A. Phase Formation Sequence in Combustion of Pressed Aluminum Nanopowder in Air Studied by Synchrotron Radiation // Combust. Explo. Shock. 2013. Vol. 49. P. 320–324.
9. Мостовщиков А.В., Ильин А.П., Захарова М.А. Запасание энергии нанопорошком алюминия в напряженно-деформированном состоянии кристаллической решетки // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327, № 2. С. 77–80.
10. Wendlandt W.W. Thermal Methods of Analysis. NY : John Wiley & Sons, 1974.
11. Hauffe K. Reactions in and on solids, U.S. Atomic Energy Commission : Division of Technical Information, 1962.

Авторский коллектив:

Мостовщиков Андрей Владимирович, канд. техн. наук, инженер кафедры общей химии и химической технологии Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: rasembellum@mail.ru

Ильин Александр Петрович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей химии и химической технологии Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: genchem@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 2 (4), 7–14. DOI: 10.17223/24135542/4/1

A.V. Mostovshchikov, A.P. Ilyin

Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation)

The influence of the UV-radiation on the thermal stability of the AgCl

Silver chloride is widely used as light-sensitive element of photographic emulsions in photo materials. Despite widespread use of silver chloride such important photochemical charac-

teristic as influence of ultra-violet radiation on its physicochemical characteristics is not widely explored. The work is aimed to define the influence of ultraviolet radiation on thermal stability (sublimation energy) of silver chloride.

Mercury-quartz lamp of high pressure with maximal intensity on wave-length 365 nm was used as an emitter. Samples of AgCl were placed in Petri dish and were put under the ultra-violet lamp.

According to the experiments, crystals of silver chloride were differed depending on synthesis conditions: silver chloride synthesized in excess of silver ions was characterized by heat of sublimation about 6813 J/g, what meant that its heat of sublimation rises by 1.8 times. At the same time silver chloride, synthesized in excess of chloride ions was characterized by decrease of heat of sublimation by ~ 2 times. It is known that presence of chloride ions in the lattice decreased speed of photolysis during irradiation. Apparently a solid surface film of metallic silver was formed on surface of silver chloride synthesized in excess of silver chloride during time of irradiation, while there was no film on surface of silver chloride synthesized in excess of chloride ions. The presence of the solid surface film of silver with melting temperature of 960° C obstructed evaporating of silver chloride: temperature of intensive vaporization of original sample was ~ 800 °C, while after irradiation it decreased to ~ 750 °C. Temperature of intensive sublimation of sample synthesized in excess of chloride ions was ~ 800 °C and changed insignificantly after irradiation. Growth of heat of sublimation of silver chloride with excess of silver ions is, seemingly, connected with energy expenditure on sublimation due to decrease in proportion of surface which is not covered with silver. Reduction of heat of sublimation of silver chloride with excess of chloride ions was explained by absence of the solid surface film of silver and catalytic effect of silver agglomerates formed during the process of irradiation.

Keywords: aluminum chloride; ultraviolet radiation; thermal stability.

References

1. Calvert J. G., Pitts J.N. Photochemistry. Wiley & Sons: New York; 1966. 899 p.
2. Oskina Y., Pakrieva E., Ustinova E., Kryazhov A. Decomposition and preconcentration methods for the determination of Pt, Pd, Re, in Raw Materials. *Advanced materials research*. 2014;1040:278–281.
3. Korshunov A.V. Kinetics of the oxidation of an electroexplosion iron nanopowder during heating in air. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2012;6(3):368–375.
4. Perevezentseva D.O. Gorchakov E.V. Electrochemical Response of Gold Nanoparticles at a Graphite. *Electrode Advanced Materials Research*. 2014;1040:297–302.
5. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Chumerin P.Yu., Yushkov Yu.G., Vaulin V.A., Alekseev B.A. The Influence of Microwave Radiation on the Thermal Stability of Aluminum Nanopowder. *Tech. Phys. Lett.* 2016;42(4):344–346.
6. Il'in A.P., Root L.O., Mostovshnikov A.V. Povyshenie zapasennoj energii v nanoporoshkah metallov. *Zhurnal tehnichejskoj fiziki*. 2012;82(8):140–142. In Russian
7. Il'in A.P., Timchenko N.A., Mostovshnikov A.V., Root L.O., Zvjaginceva E.S., Galimov R.M. Izuchenie zarozhdenija, rosta i formirovanija AlN pri gorenii v vozduhe nanoporoshka aljuminija s ispol'zovaniem sinhrotronnogo izlucheniya. *Izvestija vuzov. Fizika*. 2011;11(3):307–311. In Russian
8. Il'in A.P., Mostovshnikov A.V., Timchenko N.A. Phase Formation Sequence in Combustion of Pressed Aluminum Nanopowder in Air Studied by Synchrotron Radiation. *Combust. Explo. Shock*. 2013;49:320–324.
9. Mostovshnikov A.V., Il'in A.P., Zaharova M.A. Zapasanie jenerгии nanoporoshkom aljuminija v naprjazhenno-deformirovannom sostojanii kristallicheskoj reshetki. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. 2016;327(2):77–80. In Russian

10. Wendlandt W.W. Thermal Methods of Analysis. John Wiley & Sons: NY, 1974.
11. Hauffe K., Reactions in and on solids, U.S. Atomic Energy Commission: Division of Technical Information, 1962.

Information about authors:

Mostovshchikov Andrei Vladimirovich, PhD in Technical Science, Engineer, Department of general chemistry and chemical technology, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: pasembellum@mail.ru

Ilyin Aleksandr Petrovich, Dr., Prof., Department of general chemistry and chemical technology, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: genchem@mail.ru

УДК 547.781.8

DOI 10.17223/24135542/4/2

М.В. Ляпунова, С.И. Белых, В.С. Мальков

Томский государственный университет (г. Томск, Россия)

Синтез 4(5)-нитроимидазола – удобного синтона для селективного получения динитроимидазолов

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Программа «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («У.М.Н.И.К.»)).

Изучен процесс нитрования имидазола и 4(5)-нитроимидазола с использованием в качестве нитрующего агента нитрата натрия. Определены условия синтеза моно- и динитропроизводных имидазола, при которых достигается максимальный выход целевых продуктов.

Ключевые слова: нитрат натрия; нитрование; имидазол; 4(5)-нитроимидазол; 4,5-динитроимидазол; 1,4-динитроимидазол.

Введение

В настоящее время моно- и динитроимидазолы привлекают пристальное внимание исследователей благодаря ряду ценных свойств данных соединений и их производных. Так, среди них выявлены соединения, применяющиеся при лечении инфекционных и грибковых заболеваний, являющиеся промежуточными соединениями для получения эффективных препаратов, подавляющих тканевую несовместимость при пересадке органов, обладающие антибиотическими свойствами, выступающие антиэпилептическими агентами, применяющиеся в качестве пестицидов, красителей и радиосенсибилизаторов [1–4]. Кроме того, динитроимидазолы проявляют устойчивость к трению и случайным соударениям и обладают достаточной взрывной мощностью, что делает их перспективными взрывчатыми веществами и ценными компонентами ракетного топлива [5–7].

Нитроимидазолы, как правило, получают путем нитрования соответствующих имидазолов азотной кислотой в среде серной, уксусной кислот и уксусного ангидрида, причем моонитроимидазол получают при повышенных температурах (75–125)°С [8, 9], тогда как динитроимидазолы образуются преимущественно при более низких температурах (0–25)°С [10–14]. В литературе присутствуют сведения о получении 4,5-динитроимидазола из соответствующих галогензамещенных имидазолов [15].

Однако вышеперечисленные методы синтеза нитроимидазолов во многих случаях отличаются многостадийностью процесса нитрования, высокой коррозионной активностью реакционной среды, что в конечном итоге

делает их неудобными в препаративной практике. Селективное получение нитроимидазолов, предлагаемое в данной работе, основывается на методе прямого нитрования с использованием такого доступного реагента, как нитрат натрия.

Экспериментальная часть

Методика синтеза 4(5)-нитроимидазола (2). В колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 10,4 г (0,15 моль) имидазола (1) и 66,3 г (0,68 моль) 92%-ной серной кислоты. Реакционную смесь нагревают до 145°C при постоянном перемешивании. Затем присыпают 29,4 г (0,05 моль) нитрата натрия, не допуская перегрева смеси, и синтез ведут в течение 6 ч при перемешивании и поддержании постоянной температуры. После окончания реакции проводят нейтрализацию 25%-ным раствором водного аммиака до pH 10 при охлаждении до 5–10°C. При этом наблюдается выпадение осадка 4(5)-нитроимидазола (2), который отфильтровывают и сушат методом лиофилизации в течение 16 ч при –52°C и давлении 0,27 мБар до постоянной массы. Полученный продукт (2) представляет собой белый порошок. Выход целевого нитроимидазола (2) составляет 12,7 г (75%). Т. пл. 306–310°C (лит. 308–310°C [8]). ЯМР ^1H : δ 7,84 (s, 1H), δ 8,32 (s, 1H). ЯМР ^{13}C : δ 119,10, δ 135,92, δ 147,56. ИК (ν , cm^{-1}): 1380, 1558 (–C–NO₂). Элементный анализ C₃H₃N₃O₂: вычислено: C, 31,77; H, 2,82; N, 37,22; O, 28,17; найдено: C, 31,86; H, 2,65; N, 37,17; O, 28,32.

Методика синтеза 4,5-динитроимидазола (3). В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 10,0 г (0,09 моль) 4(5)-нитроимидазола (2) и 89,0 г (0,91 моль) 89%-ной серной кислоты. При постоянном перемешивании температуру реакционной смеси доводят до 120°C, после чего добавляют 15,7 г (0,18 моль) нитрата натрия. Реакционную массу выдерживают при указанных условиях в течение 4 ч, по завершении реакции смесь выливают в стакан со льдом, добавляют водный раствор бикарбоната натрия до pH 2. Затем проводят экстракцию 4,5-динитроимидазола (3) этилацетатом, экстракт упаривают с получением кристаллов желтого цвета целевого соединения (3), который сушат методом лиофилизации при –52°C и давлении 0,27 мБар до постоянного веса. Выход 4,5-динитроимидазола (3) составляет 2,8 г (20%). Т. пл. 169–170°C (лит. 166–169°C [9]). ЯМР ^1H : δ 8,00 (s, 1H), δ 13,26 (s, 1H). ЯМР ^{13}C : δ 119,09, δ 135,92, δ 147,56 (спектральные характеристики согласуются с литературными данными). ИК (ν , cm^{-1}): 846 (–C–NO₂).

Методика синтез 1,4-динитроимидазола (4). В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и термометром, загружают 13,0 г (0,13 моль) серной кислоты и 16,0 г (0,26 моль) уксусной кислоты, затем присыпают 5,0 г (0,04 моль) 4(5)-нитроимидазола (2) и перемешивают реакционную массу до образования суспензии, после чего реакционную смесь охлаждают до 20°C, добавляют к ней 7,5 г (0,08 моль) нитрата натрия, не допуская разогревания смеси свыше 45°C, и нагревают до 50°C.

Реакционную смесь выдерживают в течение 3 ч при данной температуре и постоянном перемешивании. После этого реакционную массу разбавляют холодной водой и проводят экстракцию 1,2-дихлорэтаном. Экстракт упаривают с получением белых игольчатых кристаллов продукта (4). Полученное соединение (4) сушат методом лиофилизации при -52°C и давлении 0,27 мБар до постоянного веса. Выход составляет 2 г (32%). Т. пл. $90\text{--}91^{\circ}\text{C}$ (лит. 90°C [12]). ЯМР ^1H : δ 7,65 (s, 1H), δ 8,32 (s, 1H). ЯМР ^{13}C : δ 119,03, δ 135,87, δ 147,56 (спектральные характеристики согласуются с литературными данными). ИК (ν , cm^{-1}): 1232 ($-\text{N}-\text{NO}_2$), 849 ($-\text{C}-\text{NO}_2$).

Спектры ЯМР синтезированных соединений 2–4 регистрировали на приборе «Avance-300» (Bruker) в растворах $\text{DMSO}-d_6$ (300 МГц).

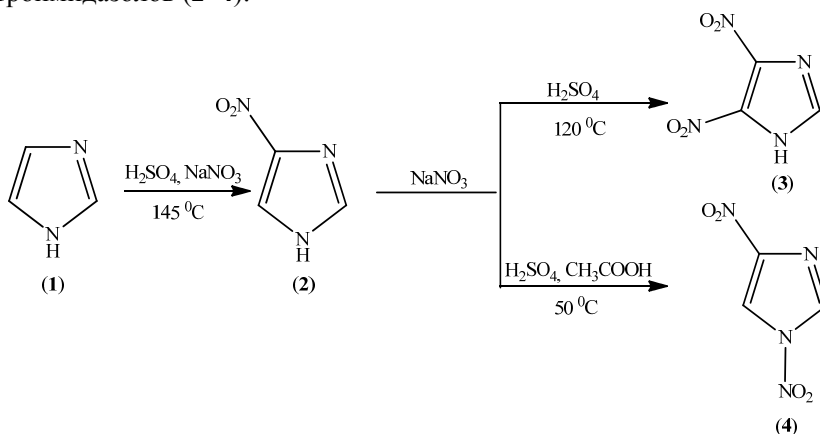
ИК-спектры были получены на спектрометре Thermo Electron Company «Nicolet 6700» с приставкой «Smart Orbit adapter».

Температуру плавления определяли на приборе «Melting Point M-560» фирмы Buchi в открытом капилляре.

Элементный анализ проводился на анализаторе «CHNS-O EuroEA-3000» с программным обеспечением Callidus 5.1.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе мы изучили влияние времени реакции нитрования соответствующих имидазолов (1, 2), температурных условий проведения реакций и количества нитрующего агента на выход целевых моно- и динитроимидазолов (2–4):



При синтезе 4(5)-нитроимидазола (2) температура реакционной смеси варьировалась в пределах $100\text{--}160^{\circ}\text{C}$ (рис. 1). Из представленных на рис. 1 данных видно, что наибольший выход продукта (2) наблюдается в температурном интервале $140\text{--}160^{\circ}\text{C}$. При дальнейшем разогревании смеси происходит небольшое уменьшение выхода нитроимидазола (2), что, возможно, связано с протеканием окислительных процессов в связи с высокими температурами и повышенными концентрациями применяемых кислот. Кроме того, при проведении синтезов по получению 4(5)-нитроимидазола

(2) варьировалось время протекания реакции. Представленные на рис. 2 данные показывают, что наибольший выход целевого нитроимидазола (2) наблюдается при выдержке реакционной массы в течение 6 ч. При несоблюдении данного условия, а именно при увеличении времени синтеза, выход целевого продукта падает, что связано с протеканием окислительных процессов, приводящих к образованию побочных продуктов неустойчивного строения.

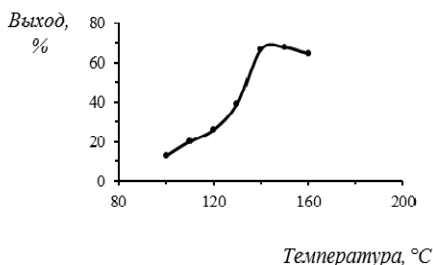


Рис. 1. Влияние температуры реакции на выход 4(5)-нитроимидазола (2)

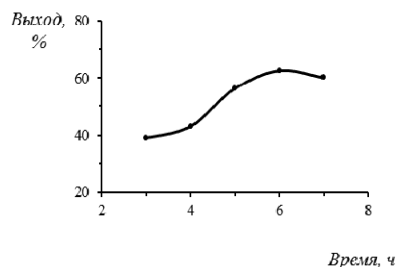


Рис. 2. Влияние времени выдержки реакционной смеси на выход 4(5)-нитроимидазола (2)

На следующем этапе исследования нами была проведена серия экспериментов по изучению влияния количества добавляемого нитрующего агента и воды (рис. 3, 4) на выход целевого имидазола (2). Так, увеличение количества добавляемого нитрующего агента – нитрата натрия – приводит к заметному росту выхода целевого гетероцикла (2), достигая максимума при двукратном избытке соли натрия в исследуемых условиях (рис. 3). При дальнейшем увеличении количества нитрующего реагента выход нитроимидазола (2) незначительно уменьшается, что объясняется увеличением интенсивности протекания побочных окислительных процессов. Аналогично на рис. 4, описывающем влияние количества воды на выход продукта (2), присутствует точка экстремума, соответствующая наибольшему выходу 4(5)-нитроимидазола (2). При увеличении содержания воды в системе в количестве, превышающем 4,8 моль, наблюдается резкое уменьшение выхода, что связано с понижением концентрации серной кислоты.

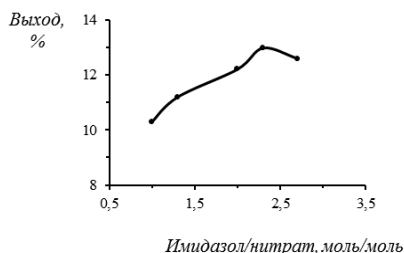


Рис. 3. Влияние мольного соотношения имидазол / NaNO_3 на выход 4(5)-нитроимидазола (2)

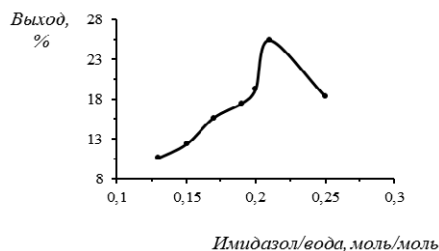


Рис. 4. Влияние мольного соотношения имидазол / вода на выход продукта (2)

При получении соединения (3) время синтеза варьировалось от 2 до 7 ч (рис. 5), откуда видно, что наиболее подходящим временем выдержки является 4 ч. Данные рис. 5 свидетельствуют о том, что увеличение времени проведения реакции приводит к заметному падению выхода соединения (3), что, очевидно, связано с протеканием побочных процессов окисления. В ходе дальнейших исследований данной реакции в диапазоне 110–150°C мы показали, что наилучшие выходы достигаются при 120°C (рис. 6). Проведение реакции при температурах выше 120°C нецелесообразно, так как это приводит к резкому снижению выхода целевого продукта (3) за счет преимущественного образования продуктов окисления.

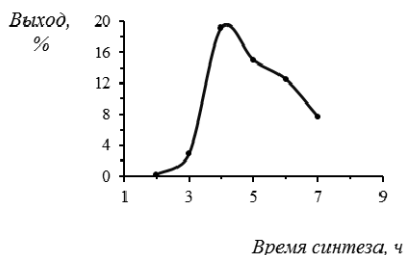


Рис. 5. Зависимость выхода 4,5-динитроимидазола (3) от времени синтеза

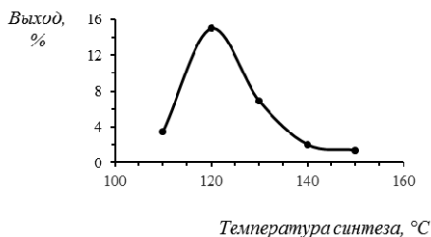


Рис. 6. Зависимость выхода 4,5-динитроимидазола (3) от температуры синтеза

Кроме того, нами проведена серия экспериментов по изучению влияния количества нитрующего агента – нитрата натрия (рис. 7). Как видно из рис. 7, влияние мольного количества нитрата натрия (0,13–0,18 моль) носит четко выраженный линейный характер (коэффициент корреляции 0,98) с достижением максимума при 0,18 моль. Скачкообразное падение выхода 4,5-динитроимидазола (3) наблюдается при дальнейшем увеличении мольного количества нитрата натрия, что вызвано увеличением концентрации окислительных реагентов, образующихся *in situ*, что приводит к превалирующему протеканию окислительных процессов. Из представленных данных видно, что на всех графиках (рис. 1–7) присутствует точка экстремума.

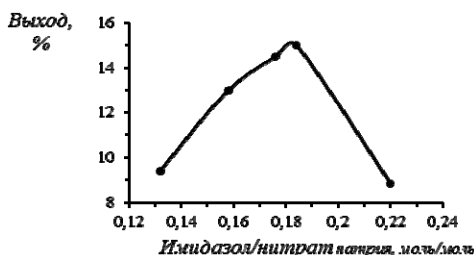


Рис. 7. Зависимость выхода 4,5-динитроимидазола (3) от количества нитрующего агента

Резюмируя вышесказанное, отметим, что выход целевых продуктов (2–4) четко зависит от температуры реакционной среды, времени реакции и количества нитрующего реагента. Предложенный метод получения нитроимидазолов (2–4) делает привлекательным их применение в препаративной практике за счет значительного упрощения синтеза благодаря селективности подобранных условий.

Заключение

В статье представлены методы синтеза 4(5)-нитроимидазола (2), 4,5-динитроимидазола (3) и 1,4-динитроимидазола (4), основанные на том, что нитрование соответствующих имидазолов (1, 2) ведут нитратом натрия в сернокислом и уксусно-кислом растворе соответственно. Выявлены закономерности процесса нитрования при получении 4(5)-нитроимидазола (2) и 4,5-динитроимидазола (3). Подтверждена возможность использования нитрата натрия в качестве нитрующего агента для синтеза моно- и динитропроизводных имидазола.

Авторы выражают благодарность А.А. Бакибаеву, д-ру хим. наук, ведущему научному сотруднику лаборатории органического синтеза научного управления ТГУ, за ценные замечания.

Литература

1. Ахтямова З.Г., Шарнин Г.П., Фаляхов И.П., Фассахов Р.Х., Гильманов Р.З., Нестеров А.В., Сабирзянов Р.Г. Синтез и технология получения нитропроизводных имидазола // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 1, № 3. С. 150–151.
2. Breccia A., Cavalleri B., Adams G.E. Nitroimidazoles: chemistry, pharmacology and clinical application nitroimidazoles. New York : Plenum Press, 1982. Vol. 42.
3. Boyer J.H. Nitroazoles: the C-nitro derivatives of five-membered N- and N,O-heterocycles (Organic nitro chemistry) // VHS Publishers. 1986. Vol. 1.
4. Nair M.D., Nagarajan K. Nitroimidazoles as chemotherapeutic agents // Progress in Drug Research. 1983. Vol. 27. P. 163–255.
5. Su X., Cheng X., Meng C., Yuan X. Quantum chemical study on nitroimidazole, polynitroimidazole and their methyl derivatives // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 161, Is. 1. P. 551–558.
6. Cho S.G., Cheun Y.G., Park B.S. A computational study of imidazole, 4-nitroimidazole, 5-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole // Journal of Molecular Structure (Theochem). 1998. Vol. 432. P. 41–53.
7. Bracuti A.J. Crystal structure of 2,4-dinitroimidazole (24DNI) // Journal of Chemical Crystallography. 1995. Vol. 25, № 10. P. 625–627.
8. Novikov S.S., Khmel'nitskii L.I., Lebedev O.V., Sevastyanova V.V., Epishina E.V. Nitration of imidazoles with various nitrating agents // Chemistry Heterocyclic Compounds. 1970. Vol. 6, № 6. P. 465–469.
9. Katritzky A.R., Singh S., Kirichenko K., Smiglak M., Holbrey J.D., Reichert W.M., Spear S.K., Rogers R.D. In search of ionic liquids incorporating azolate anions // Chemistry – A European Journal. 2006. Vol. 12, Is. 17. P. 4630–4641.

10. Bhaumik K., Akamanchi K.G. 2,4-Dinitroimidazole: microwave assisted synthesis and use in synthesis of 2,3-dihydro-6-nitroimidazo[2,1-*b*]oxazole analogues with antimycobacterial activity // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2004. Vol. 41, Is. 1. P. 51–53.
11. Cho J.R., Cho S.G., Kim K.J., Kim J.K. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI) // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2002. № 39(1). P. 141–147.
12. Sudarsanam V., Nagarajan K., George T., Shenoy S.J., Iyer V.V., Kaulgud A.P. *Nitroimidazoles: Part XI. Some halonitro- & dinitroimidazoles* // *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic chemistry including medicinal chemistry*. 1982. Vol. 21b, № 11. P. 1022–1026.
13. Patent US 5387297 A. 2,4-Dinitroimidazole – a less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1,4-dinitroimidazole / R. Damavarupu, K. Jayasuriya, J. Cho. Заявлено 24.09.1992; опублик. 26.11.1993.
14. Patent US 8119679 B2. Method for preparation of 2,4-dinitroimidazole which is an intermediate for insensitive meltcastable molecular explosive / J. Kim, S. Kim, J. Cho. Заявлено 8.03.2011; опублик. 10.11.2011.
15. Novikov S.S., Khmel'nitskii L.I., Lebedev O.V., Epishina L.V., Sevostyanova V.V. The nitration of iodoimidazoles // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1970. Vol. 6, Is. 5. P. 614–618.

Авторский коллектив:

Ляпунова Мария Вячеславовна, аспирант, м.н.с. лаборатории органического синтеза научного управления Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: Lyapunova.mari@mail.ru

Белых Софья Игоревна, магистрант, лаборант лаборатории органического синтеза научного управления Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: sonyacream@gmail.com

Мальков Виктор Сергеевич, канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии химического факультета Томского государственного университета, заведующий лабораторией органического синтеза научного управления Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: malkov.vics@gmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 2 (4), 15-23. DOI: 10.17223/24135542/4/2

M.V. Lyapunova, S.I. Belykh, V.S. Malkov

Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)

**Synthesis of 4(5)-nitroimidazole – the convenient synthon
for the selective production of dinitroimidazoles**

The results of investigation of imidazole and its derivative 4(5)-nitroimidazole nitration by sodium nitrate as nitration agent are represented. The conditions for selective preparation of 4(5)-nitroimidazole, 4,5- and 1,4-dinitroimidazole are determined. Reactions of nitration were carried out with sulfuric acid solution in the case synthesis of mononitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole, while acetate solution was used for synthesis the 1,4-dinitroimidazole. In this paper sodium nitrate is proposed for the first time as a nitration reagent to obtain the dinitroimidazoles. This makes the method more technological as compared with the known methods of nitration of imidazoles using concentrated nitric acid and acetic anhydride.

It was determined that synthesis of 4(5)-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole occurs advantageously at high temperatures (100-160°C), while the obtaining of 1,4-dinitroimidazole occurs at a temperature near 50°C. The influence of the reaction time of

imidazoles nitration, the temperature conditions of the reaction and the amount of nitrating agent on yield of base mono- and dinitroimidazoles were investigated. Optimal conditions of nitration processes to corresponding nitroimidazole maximum yield were determined. The graphs of dependence of yields the base products from conditions are constructed. It was founded that the dependence of the yield of 4,5-dinitroimidazole from amount of sodium nitrate in certain interval of the graph has pronounced linear character. Deviation from optimal conditions leads to decreasing of main product yield which induced by oxidative processes to produce different substances with unascertained structure. Synthetic methods proposed in the present work does not require special additional equipment, simply reproduce in preparative practice and are characterized by good selectivity.

In the experimental part of this paper the detailed methods of synthesis of 4(5)-nitroimidazole, 4,5- dinitroimidazole and 1,4-dinitroimidazole are described. The characteristics of the synthesized compounds reported in the experimental part have agreement with literature data.

The resulting products were identified by physical-chemical methods such as IR-spectroscopy, NMR-spectroscopy, elemental analysis, melting point measurement. The effect of temperature conditions, the time of the reaction, the amount of added components to yield the appropriate mono- and dinitroimidazoles were studied.

Preparative methods of synthesis of nitroimidazoles suggested in this work can be used to develop technologies for their production, which are attractive for a potential industrial partner. Moreover, designed methods C- and N-nitration of imidazoles can be used for obtaining another nitroderivatives diazaheterocycles.

Keywords: sodium nitrat; nitration; imidazole; 4(5)-nitroimidazole; 4,5-dinitroimidazole; 1,4- dinitroimidazole.

References

1. Akhtyamova Z.G., SHarnin G.P., Falyakhov I.P., Fassakhov R.KH., Gilmanov R.Z., Nesterov A.V., Sabirzyanov R.G. Synthesis and technology of production of nitro derivatives of imidazole. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal - Russian Chemical Journal (Russian Chemical Society Journal of them. Mendeleev)*. 2006;L(3):150–151. In Russian
2. Breccia A., Cavalleri B., Adams G.E. Nitroimidazoles: chemistry, pharmacology and clinical application nitroimidazoles. New York: Plenum Press. 1982;42.
3. Boyer J.H. Nitroazoles: the C-nitro derivatives of five-membered N- and N,O-heterocycles. Organic nitro chemistry: VHS Publishers.; 1986. Vol. 1.
4. Nair M.D., Nagarajan K. Nitroimidazoles as chemotherapeutic agents. *Progress in Drug Research*. 1983;27:163–255.
5. Su X., Cheng X., Meng C., Yuan X. Quantum chemical study on nitroimidazole, polynitroimidazole and their methyl derivatives. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(1):551–558.
6. Cho S.G., Cheun Y.G., Park B.S. A computational study of imidazole, 4-nitroimidazole, 5-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. 1998;432:41–53.
7. Bracuti A.J. Crystal structure of 2,4-dinitroimidazole (24DNI). *Journal of Chemical Crystallography*. 1995;25(10):625–627.
8. Novikov S.S., Khmel'nitskii L.I., Lebedev O.V., Sevastyanova V.V., Epishina E.V. Nitration of imidazoles with various nitrating agents. *Chemistry Heterocyclic Compounds*. 1970;6(6):465–469.
9. Katritzky A.R., Singh S., Kirichenko K., Smiglak M., Holbrey J.D., Reichert W.M., Spear S.K., Rogers R.D. In search of ionic liquids incorporating azolate anions. *Chemistry – A European Journal*. 2006;12(17):4630–4641.

10. Bhaumik K., Akamanchi K.G. 2,4-Dinitroimidazole: microwave assisted synthesis and use in synthesis of 2,3-dihydro-6-nitroimidazo[2,1-*b*]oxazole analogues with antimycobacterial activity. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2004;41(1):51–53.
11. Cho J.R., Cho S.G., Kim K.J., Kim J.K. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI). *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2002;39(1):141–147.
12. Sudarsanam V., Nagarajan K., George T., Shenoy S.J., Iyer V.V., Kaulgud A.P. *Nitroimidazoles: Part XI. Some halonitro- & dinitroimidazoles. Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic chemistry including medicinal chemistry*. 1982;21b(11):1022–1026.
13. Patent US 5387297 A. 2,4-Dinitroimidazole – a less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1,4-dinitroimidazole. Damavarupu R., Jayasuriya K., Cho J. Filing 24.09.1992; is. 26.11.1993.
14. Patent US 8119679 B2. Method for preparation of 2,4-dinitroimidazole which is an intermediate for insensitive meltcastable molecular explosive / Kim J., Kim S., Cho J. Filing 8.03.2011; is. 10.11.2011.
15. Novikov S.S., Khmel'nitskii L.I., Lebedev O.V., Epishina L.V., Sevostyanova V.V. The nitration of iodoimidazoles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1970;6(5):614–618.

Information about authors:

Lyapunova Maria V., post-graduate student, junior researcher of the laboratory of organic synthesis, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: Lyapunova.mari@mail.ru

Belykh Sofya I., master's degree student, assistant of the laboratory of organic synthesis, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: sonyacream@gmail.com.

Malkov Victor S., Ph.D., associate professor, department of organic chemistry, Tomsk State University, laboratory of organic synthesis chief, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: malkov.vics@gmail.com.

УДК 543.641

DOI 10.17223/24135542/4/3

**Г.В. Ларина¹, Е.Б. Дайбова^{1,2},
Е.В. Кайгородов¹, Н.И. Косова^{2,3}, О.С. Андриенко³**

*¹Горно-Алтайский государственный университет
(г. Горно-Алтайск, Республика Алтай, Россия)*

*²ФАНО Сибирский научно-исследовательский институт
сельского хозяйства и торфа – филиал СФНЦА РАН (г. Томск, Россия)*

³Томский государственный университет (г. Томск, Россия)

Химический состав препаратов гуминовых кислот торфа Алтайской горной области

Работа выполнена в Проблемной лаборатории биогоресурсов
естественно-географического факультета Горно-Алтайского государственного университета
при финансовой поддержке Минобрнауки РФ. Гос. задание № 01201458966.

Исследован групповой состав органического вещества торфа Горного Алтая, сформированного в разных климатических условиях. В работе впервые представлены результаты исследования состава и структурных фрагментов гуминовых кислот (ГК) горного торфа. Установлены снижение выхода гумусовых кислот и увеличение количества негидролизующего остатка в составе органического вещества низкогогорного и высокогорного торфа. Элементный состав препаратов ГК низинного осокового и древесно-осокового торфа характеризуется соотношениями Н/С, большими единицы. Исследуемые препараты ГК имеют схожие спектры ЯМР ядер ¹³С ГК. Характерным признаком является наличие развитой алифатической части макромолекулы и ароматических фрагментов в составе ГК. Проведенное исследование показывает, что препараты гуминовых кислот торфа Алтайской горной области могут быть использованы в качестве перспективного материала для получения натуральных лекарственных препаратов для бальнеологических, медицинских и ветеринарных целей.

Ключевые слова: торф; органическое вещество; гуминовые кислоты; биологически активные гуминовые материалы.

Введение

При химической переработке торфа можно получать разнообразный спектр продукции для промышленности, сельского хозяйства и охраны окружающей среды. В настоящее время интенсивно развиваются химическая переработка и модификация торфяного сырья для медицины, бальнеологии и ветеринарии [1–5]. Ценность торфа как сырья для химической переработки во многом определяется его органической частью. Особенно торфа как органического сырья для химической переработки является зависимость его состава и свойств от природных условий его формирования. Исходной стадией исследования торфа в качестве сырьевого источни-

ка является количественное определение в нем содержания основных органических компонентов – группового состава органического вещества торфа [6].

Получение гуминовых материалов на основе переработки торфа требует детального изучения химического состава и молекулярной структуры различных органических компонентов торфа, в частности гуминовых кислот. Знание состава и структурных особенностей препаратов гуминовых кислот торфа является актуальным, так как позволяет управлять их свойствами в технологических процессах и целенаправленно использовать региональную торфяную базу. Гуминовые препараты, получаемые на основе переработки торфа, могут являться натуральными ингредиентами для ветеринарных, медицинских препаратов, продуктов функционального питания и биологически активных добавок. Гуминовые кислоты, представляющие собой природные высокомолекулярные системы нерегулярного строения, являются носителями биологической активности препаратов, получаемых из торфа [7–9]. Согласно исследованиям [10, 11], гуминовые препараты, полученные из торфа Северо-Восточной Алтайской провинции (Республика Алтай, Россия), проявили четко выраженную биологическую активность.

Целью работы являлось исследование группового состава органического вещества представительных видов торфа горного региона, выявление особенностей элементного и фрагментного состава препаратов гуминовых кислот осокового торфа близкой степени разложения и различных условий формирования в пределах Алтайской горной области, различающихся по абсолютной высоте над уровнем моря, геоморфологии, местным мезо- и микроклиматическим характеристикам [12].

Экспериментальная часть

Отбор проб. Пункты отбора торфяных проб выбирали в генетических центрах типовых участков. Образцы торфа отбирали торфяным буром ТБГ-1 через каждые 0,25 м на всю глубину торфяного профиля, до подстилающих пород. Каждый торфяной образец был составлен из 5 индивидуальных образцов. Индивидуальные пробы отбирали с участка площадью 5 м² с определенной глубины залегания. Из объединенного образца методом квартования был получен средний образец торфа для каждой из провинций № 1–3. Предварительно в результате проведенных экспедиционных исследований торфяно-болотных экосистем Баланака, Айгулакской и Южно-Чуйской было проведено послойное обследование торфяных профилей, установлены ботанический состав торфов и степень разложения. Отбор проб торфа проводился торфяным буром ТБГ-1. Ботанический состав торфа Восточной и Юго-Восточной Алтайских провинций определен канд. биол. наук И.И. Волковой, зав. лабораторией биогеоценологии НИИ ББ Томского государственного университета.

Аппаратура и материалы. Групповой анализ органического вещества торфа определен по методу Инсторфа [6].

Регистрацию спектров ГК торфа проводили на ИК-Фурье спектрометре «Nikolet 5700» с Raman модулем (Thermo Electron, США) в таблетках с KBr при соотношении 1:300 соответственно в интервале значений частоты от 400 до 4 000 см⁻¹ с компенсацией сигналов адсорбированной воды.

Элементный состав ГК определяли методом сжигания С, Н, N на анализаторе «Carlo Erba Strumentazione», модель 1106 (Италия).

Количественная характеристика фрагментного состава ГК определена методом ядерного магнитного резонанса ¹³С спектроскопии [9, 13]. Регистрацию спектров осуществляли на ЯМР-спектрометре DRX-500 фирмы Bruker с использованием Фурье-преобразования с накоплением. Статистическую обработку данных проводили согласно методике [14].

Результаты и их обсуждение

В качестве объектов исследования выбраны образцы представительного вида регионального торфа – осокового – разных физико-географических провинций Алтайской горной области с близкой степенью разложения (табл. 1).

Таблица 1

Ботанический состав и общетехнические характеристики торфа Алтайской горной области

№	Ботанический состав образцов торфа	Глубина залегания, см	Степень разложения R, %	Зольность А, %	pH
Северо-Восточная Алтайская провинция					
1	Торфяно-болотная экосистема (ТБЭС) Баланах. Низинный осоковый торф: Осока – 65%; Древесина – 10%; Хвощ – 15%; Вахта – 10%	225–250	40	44,8	5,8±0,1
Восточная Алтайская провинция					
2	Айгулакская ТБЭС. Низинный осоковый торф: Осока – 60%; Зеленые мхи – 15%; Древесина – 10%; Остатки трав – 10%	125–150	35	7,5	5,5±0,1
Юго-Восточная Алтайская провинция					
3	Южно-Чуйская ТБЭС. Низинный древесно-осоковый торф: Осока – 55%; Древесные остатки – 20%; Кустарнички – 15%; Остатки трав – 10%	80–105	35	6,2	4,3±0,1

Установленный ботанический состав исследуемых образцов торфа и их общетехнические характеристики представлены в табл. 1.

Установлено, что на химический состав и свойства торфа оказывают влияние подстилающие породы, рельеф, химический состав болотных вод, гидротермический режим и другие факторы [15]. Воздействие местных природных факторов оказывает влияние на интенсивность и направленность процессов гумификации, что проявляется в изменении группового состава органического вещества торфа исследуемых провинций (табл. 2). С изменением вертикальной поясности горного региона проявляется четкое снижение количества гуминовых кислот в составе органического вещества торфа – от 37,0% Северо-Восточной Алтайской провинции до 17,3% в торфе Юго-Восточной Алтайской провинции (Республика Алтай, Россия). В указанном направлении в составе торфа снижается содержание трудногидролизуемых веществ (преимущественно целлюлозы) и резко возрастает количество негидролизуемого остатка (в основном лигнина).

В этом же направлении наблюдаются уменьшение коэффициента увлажнения, при значительном положительном тренде наблюдаемых изменений температуры приземного воздуха, а также увеличение степени аридизации экосистем [12, 16].

Таблица 2

Групповой состав торфа Алтайской горной области

Образцы торфа	Процентное соотношение на органическое вещество торфа					
	Битумы	Водорастворимые вещества, легкогидролизуемые вещества	Гуминовые кислоты	Фульвовые кислоты	Трудногидролизуемые вещества	Негидролизуемый остаток
Северо-Восточная Алтайская провинция (низкогорная)						
ТБЭС Баланак	1,0	28,0	37,0	12,0	8,0	14,0
Восточная Алтайская провинция						
Ай-гулакская ТБЭС	3,0	33,9	35,6	11,3	3,5	12,7
Юго-Восточная Алтайская провинция						
Южно-Чуйская ТБЭС	3,4	29,8	17,3	8,3	1,4	39,8

Установлен элементный состав препаратов ГК, выделенных из торфа (табл. 3). Процентное содержание С, Н и N укладывается в пределы, определенные для гуминовых веществ [16, 17]. Повышенная насыщенность азотом проявляется для ГК высокогорного торфа (Юго-Восточной Алтайской провинции), что, возможно, связано с замедленным процес-

сом гумификации растений-торфообразователей в условиях Юго-Восточного Алтая [12].

Препараты ГК имеют отношение Н/С больше единицы (указанное также справедливо для других исследованных ГК горного торфа, $n = 30$), что свидетельствует о развитой алифатической части макромолекул ГК [9, 18]. Указанное подтверждается данными ЯМР-спектров ядер ^{13}C исследуемых ГК.

Таблица 3

Элементный состав препаратов ГК торфа Алтайской горной области

ГК торфа, №	Элементный состав, % на беззольную, безводную пробу				Отношение	
	С	Н	N	O	H/C	C/N
1 ($n=3$)	48,91	5,34	2,85	42,27	1,30	20,41
2 ($n=3$)	54,08	5,43	2,88	36,88	1,20	21,28
3 ($n=3$)	54,41	6,64	3,89	34,66	1,45	16,13

Согласно данным ИК-спектроскопии ГК торфа Северо-Восточной Алтайской провинции, в препаратах ГК осокового торфа ТБЭС Баланака проявляются наиболее интенсивные полосы $1\,150\text{--}1\,000\text{ см}^{-1}$ (C–O валентные и –ОН деформационные колебания спиртовых групп, алифатических простых эфирных группировок), полоса при $3\,420\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям групп –ОН, связанных межмолекулярными связями, полосы валентных колебаний алифатических групп при $2\,920\text{ см}^{-1}$ (группы –CH₃) и $2\,850\text{ см}^{-1}$ (группы –CH₂–). Наличие этих же групп подтверждается полосами деформационных колебаний при $1\,454$ и $1\,385\text{ см}^{-1}$.

Несколько меньшей интенсивности проявляется полоса при $1\,630\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям C=C сопряженных групп в ароматических структурах. В качестве плеча выделена полоса при $1\,700\text{--}1\,725\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания группы C=O в ГК торфа, преимущественно –COOH групп). Относительные количества функциональных групп в составе ГК характеризуют спектральные коэффициенты, определяемые по отношению оптических плотностей полос поглощения [18, 19]. В структуре ГК осокового торфа Северо-Восточной Алтайской провинции преобладают спиртовые, эфирные группировки: $A_{1030}/A_{2920} = 1,69$ и гидроксильные группы: $A_{3400}/A_{2920} = 1,47$ относительно алифатических фрагментов.

Спиртовым и эфирным группировкам в ЯМР ядер ^{13}C ГК соответствует интервал (90–65 м.д.), который в ГК верхового торфа представлен № согласно литературным данным, как правило, углеводными фрагментами [9, 13]. В исследуемых препаратах ГК низинного осокового торфа (ТБЭС Баланака) из данных ИК-спектроскопии и ЯМР ^{13}C спектроскопии следует, что в составе ГК доминируют спиртовые и эфирные группировки. С использованием методов одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C в работе [9] было установлено, что отсутствие «углеводных» корреляций в COSY-спектре ГК низинного тростниково-

осокового торфа согласуется с видом HSQC-спектра, в котором в «карбогидратной» области химических сдвигов наблюдаются только корреляции метиловых спиртов. Поэтому большая часть спектральной интенсивности, наблюдаемая в 1D ^{13}C ЯМР спектрах ГК низинных торфов в диапазоне, относимом к НСО группам, обусловлена присутствием большого количества метиловых эфиров [9].

Алифатические и ароматические фрагменты в составе макромолекул ГК представлены фактически в одинаковой степени: $A_{1630}/A_{2920} = 1,05$; в меньшем количестве присутствуют карбоксильные группы относительно алифатических фрагментов – $A_{1710}/A_{2920} = 0,86$. Указанные особенности состава препаратов ГК Северо-Восточной Алтайской провинции находят подтверждение в спектрах ЯМР ядер ^{13}C ГК (табл. 4). Спектроскопия ЯМР в жидкой фазе является информативным методом структурного исследования гуминовых веществ. Метод ЯМР-спектроскопии ядер ^{13}C позволяет количественно оценить содержание различных ароматических и алифатических структурных фрагментов ГК [20, 21].

Таблица 4

Относительное содержание атомов углерода в структурных фрагментах препаратов гуминовых кислот по данным ЯМР ^{13}C (% от С общ.)

Образцы препаратов ГК	С карбоксильный (180–160 ppm)	С ароматический (160–90 ppm)	С спиртовых и эфирных фрагментов, «углеводный» (90–65 ppm)	С алифатический (65–0 ppm)
Северо-Восточная Алтайская провинция				
№ 1	17	35	10	38
Восточная Алтайская провинция				
№ 2	13	40	14	34
Юго-Восточная Алтайская провинция				
№ 3	13	41	14	32

Фрагментный состав исследуемых препаратов ГК горных торфов характеризуется хорошо развитыми алкильными группировками – химический сдвиг (ХС) при 24–31 ppm, и концевыми метильными группами – ХС при 18–20 ppm. Содержание ароматического углерода и алифатического углерода приблизительно одинаково в ГК осокового низкогорного торфа (Северо-Восточная Алтайская провинция) – 35 и 38%. В препаратах ГК высокогорного осокового торфа наблюдается заметное снижение алифатических фрагментов до 34–32% при увеличении ароматических фрагментов до 40–41%.

В структуре всех трех представителей ГК хорошо выражен ароматический фрагментный состав: алкилзамещенные ароматические структуры и протонированные ароматические кольца, которым соответствует широкая полоса с двумя максимумами: 130 и 115 ppm. Область сигналов 170–187 ppm характеризует наличие в структуре препаратов ГК осокового тор-

фа –COOH групп, связанных с ароматическими кольцами ядра макромолекул гуминовых кислот C_{COOH} , и наличие арилэфирных группировок C_{COO-R} . Фактически остается неизменной доля спиртовых и эфирных фрагментов в области 90–65 ppm и доля карбоксильного углерода $C_{COO-H,R}$ (180–160 ppm) в структурных фрагментах препаратов ГК торфа.

Для гуминовых кислот торфа одного ботанического вида – осокового – в спектрах ЯМР ядер ^{13}C проявляются сигналы при одинаковых химических сдвигах. Имеется некоторое различие в интенсивности выделенных сигналов фрагментного состава ГК низкогогорного и высокогорного торфа.

Таким образом, увеличение высотной поясности, переход от гумидных условий почвообразования к аридным, изменение биоклиматических показателей указанных физико-географических провинций Алтайской горной области находит определенное отражение в особенностях фрагментной структуры препаратов ГК исследуемых осокового и древесно-осокового торфа.

Заключение

Исследован состав органического вещества низинного осокового и древесно-осокового торфа различных физико-географических провинций Алтайской горной области. Установлены снижение выхода гумусовых и фульвовых кислот и увеличение количества негидролизуемого остатка в составе органического вещества низкогогорного и высокогорного торфа. Элементный состав препаратов ГК низинного осокового и древесно-осокового торфа характеризуется соотношениями Н/С, большими единицы, что свидетельствует о наличии в указанных представителях хорошо развитых алифатических структур. Исследуемые препараты ГК имеют в целом схожие спектры ЯМР ядер ^{13}C ГК. Характерным признаком является наличие развитой алифатической части макромолекулы и ароматических фрагментов в составе ГК. В значительно меньшем количестве присутствуют карбоксильные группы, спиртовые и эфирные («углеводные») фрагменты.

Выражаем благодарность канд. хим. наук Т.В. Петренко (НИИ химии нефти СО РАН, г. Томск) за оказанную помощь в определении элементного состава исследуемых образцов гуминовых кислот; канд. хим. наук В.Д. Огородникову (НИИ химии нефти СО РАН, г. Томск) за помощь в определении фрагментного состава гуминовых кислот по данным ЯМР-спектроскопии ядер ^{13}C .

Литература

1. Бузлама А.В., Чернов Ю.Н., Сливкин А.И. Доклиническая оценка безопасности и репродуктивной токсичности солей гуминовых кислот // Научные ведомости. Сер. Медицина. Фармация. 2013. № 25 (168), вып. 24. С. 192–197.
2. Бузлама А.В. Анализ фармакологических свойств, механизмов действия и перспектив применения гуминовых веществ в медицине / А.В. Бузлама, Ю.Н. Чернов // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2010. Т. 73, № 9. С. 43–48.

3. Бамбалов Н.Н. Использование торфа в качестве органического сырья для химической переработки // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 6–12.
4. Наумова Г.В., Томсон А.Э., Радчиков В.Ф., Жмакова Н.А., Макарова Н.Л., Овчинникова Т.Ф., Козинец А.И. Эффективность использования нового консерванта плющеного зерна «Гумоплюс» // Природопользование. 2013. Вып. 24. С. 123–128.
5. Савельева А.В., Юдина Н.В., Мальцева Е.В. Получение модифицированных торфяных гуминовых препаратов, обогащенных биофильными элементами // Проблемы изучения и использования торфяных ресурсов Сибири : материалы Второй междунар. науч.-практич. конф. (18–21 августа 2014 г., г. Томск, Россия). Томск : Изд-во ООО «РГ «Графика», 2014. С. 210–214.
6. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск : Наука и техника, 1975. 319 с.
7. Dubey S., Rai L. Heavy metal toxicity in a N₂-fixing cyanobacterium, *Anabaena doliolum*: regulation of toxicity by certain environmental factors // Biomed. Environ. Sci. 1990. № 2. P. 240–249.
8. Kuhnert M., Fuchs V., Golbs S. Pharmacologic and toxicologic properties of humic acids and their activity profile for veterinary medicine therapy // Dtsch. Tierarztl. Wochenschr. 1989. № 1. P. 3–10.
9. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. М., 2000.
10. Бессонова Н., Ларина Г., Петрусева Н., Инишева Л., Шурова М. Применение природного гуминового препарата для улучшения продуктивности маралов Горного Алтая // Вестник РАСХН. 2010. № 6. С. 62.
11. Рожанская О., Инишева Л., Ларина Г. Биологическая активность гуминовых кислот низинных торфов в культуре *in vitro* // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. 2013. № 3. С. 20–26.
12. Sukhova M. Ecological and climatological potential of mountain landscape for recreation and life and activity of Altai and Sayan inhabitants // World Applied Sciences Journal. 2013. Vol. 26, № 9. P. 1252–1257.
13. Калабин Г., Каницкая Л., Кушнарев Д. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М. : Химия, 2000. 408 с.
14. Дмитриев Е. Математические методы в почвоведении. М. : МГУ, 1971. 231 с.
15. Bambalov N., Smirnova V. Physical, chemical and biological processes in soils. Poznan, 2011. P. 165.
16. Kleinhempel D. Ein beitrag zur theorie des huminstoffzusstandes // Albrecht-Thaer-Archiv. Vol. 14, № 1. 1970. S. 14.
17. Brady N., Wail R. The Nature and Properties of Soil // 13th ed. New 00458: Upper Saddle River. 2002. P. 960.
18. Orlov D. Humic acids of soil and common humification theory. Moscow : Moscow State University, 1990. P. 325.
19. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А. Методы спектрального анализа. М. : Изд-во МГУ, 1962. 509 с.
20. Preston C. Application of NMR to soil organic matter analysis: History and prospects, Soil Science. 1996. Vol. 161. P. 144–166.
21. Wilson M. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soilorganic matter // J. Soil. Sci. 1981. № 2. P. 167–174.

Авторский коллектив:

Косова Наталья Ивановна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Инновационно-технологического центра СФТИ ТГУ (г. Томск, Россия). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru

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

Кайгородов Евгений Владимирович, канд. физ.-мат. наук, доцент Горно-Алтайского государственного университета (г. Горно-Алтайск, Россия). E-mail: gazetaintegral@gmail.com

Дайбова Елена Борисовна, канд. хим. наук, заведующая Лабораторно-аналитическим центром ФАНО Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа – филиала СФНЦА РАН (г. Томск, Россия). E-mail: edaibova@yandex.ru

Андриенко Олег Семёнович, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: aos@iao.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 2 (4), 24-34. DOI: 10.17223/24135542/4/3

**G.V. Larina¹, E.B. Daibova^{1,2},
E.V. Kaigorodov¹, N.I. Kosova^{2,3,4}, O.S. Andrienko⁵**

¹*Gorno-Altai State University (Gorno-Altai, Russian Federation)*

²*Siberian Federal Scientific Centre of Agro-Bio Technologies
of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation)*

³*Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)*

⁴*Tambov State University named after G.R. Derzhavin (Tambov, Russian Federation)*

⁵*Institute of Atmospheric Optics named after V.E. Zuev, Russian Academy of Sciences
(Tomsk, Russian Federation)*

The Chemical Composition of Preparations of Humic Acids of Peat of Altai Mountain Region

A characteristic feature of peat as a raw source is the dependence of its composition and properties on the natural settings. The research on a group composition of organic matter including the representative kinds of peat of various physical and geographical provinces of Gorny Altai has been carried out. A decrease in quantity indicators of humic acids, hardly hydrolyzed substances and an increase in the composition of the non-hydrolyzed residue in high-mountainous peats were identified.

The group composition of organic substance of peat of the Altai mountains formed in different climatic conditions was investigated. Knowledge of the composition and structural characteristics of the humic acids drugs of peat is relevant, as it allows you to manage their properties in the technological processes and targeted use of regional peat base. Humic products derived from the processing of peat, can be natural ingredients for veterinary medicines, functional food and dietary supplements. Humic acids which are natural macromolecular systems of irregular structure, are carriers of biological activity of drugs derived from peat. According to studies of humic drugs produced from peat of the North-Eastern Altai province (Altai Republic, Russia), showed a pronounced biological activity. The work for the first time presents the results of a study of the composition of medicinal products of humic acids (ha) mining of peat.

The composition of organic matter sedge and wood-sedge peat of different physico-geographical provinces of Altai mountain region was studied. A reduction in the yield of humic acids (ha and FA) and the increase in the number of non-hydrolyzed residue in the composition of organic matter of lowland and highland peat. The elemental composition of the drugs of GK sedge and wood-sedge peat is characterized by the ratios H/C greater than 1 that characterizes the presence of these representatives are well developed aliphatic structures. Investigational drugs, GK are in General similar to the NMR spectra of ¹³C nuclei of GK. Characteristic features are the presence of well-developed aliphatic part and an aromatic macromolecule fragments in the composition of GK. The carboxyl groups and ether alcohol ("carbohydrate") fragments present in much smaller quantity. A reduction in the yield

of humic acids and an increase in the number of non-hydrolyzed residue balance in the composition of organic matter of lowland and highland peat were identified.

The element data analysis, IR-spectroscopy findings and NMR-spectroscopy of kernels ^{13}C of humic acids have allowed to reveal a similar basis and specific features of the structural organization of the humic acids drugs extracted from the peat of various physical and geographical provinces of the Altai mountain area.

Keywords: peat; organic matter; humic acids; humic biologically active materials.

References

1. Buzlama A.V., Chernov Yu.N., Slivkin A.I. Preclinical studies of safety and reproductive toxicity of humic acid salts. *Nauchnye vedomosti. Seriya Medicyna. Farmaciya*. 2013;25(24):192-197. In Russian
2. Buzlama A.V., Chernov Yu.N. Humic substances: pharmacological properties, mechanisms of action, and prospects for use in medicine. *Experimental and Clinical Pharmacology*. 2010;73(9):43-48. In Russian
3. Bambalov N.N. *Ispolzovanie torfa v kachestve organicheskogo syrya dlya khimicheskoy pererabotki*. Solid fuel chemistry. 2012;5:6-12. In Russian
4. Naumova G.V., Tomson A.E., Radchikov V.F., Zhmakova N.A., Makarova N.L., Ovchinnikova T.F., Kozinec A.I. *Effektivnost' ispolzovaniya novogo konservanta plushchenogo zerna "Gumoplus"*. *Prirodopolzovanie*. 2013;24:123-128. In Russian
5. Savel'eva A.V., Udina N.V., Malceva E.V. Poluchenie modifitsirovannykh torfyanikh guminovykh preparatov, obogashchennykh biofilnymi elementami [Preparation of modified peat humic substancesbiophil elements enriched]. In: *Problemy izucheniya i ispolzovaniya torfyanikh resursov Sibiri. Materialy II Mezhdunarodnoy nauch.-prakticheskoi konf. [Problems of The study and use of peat resources in Siberia. Proc.of the Inter.Sci. Conf. (Tomsk, Russia, 18-21 August, 2014)]*. Tomsk: LTD Grafika Pblisher; 2014. pp. 210-208. In Russian
6. Lishtvan I.I., Korol N.T. The main properties of peat and methods of their determination. Minsk: Scienceand Technology, 1975. P. 319.
7. Dubey S., Rai L. Heavy metal toxicityina *N2*-fixingcyanobacterium, *Anabaenadoliolum*: regulation of toxicity bycertain environmental factors. *Biomed. Environ. Sci*. 1990;2:240–249.
8. Kuhnert M., Fuchs V., Golbs S. Pharmacologic and toxicologic properties of humic acids and their activity profile for veterinary medicine therapy. *Dtsch. Tierarztl. Wochenschr*. 1989;1:3–10.
9. Perminova I.V. *Analysis, classification and prediction of the properties of humic acids* [Thesis for the degree of Droctor of Science]. Moscow; 2000. In Russian
10. Bessonova N.M., Larina G.V., Petruseva N.S., Inisheva L.I., Shurova M.V. Application of natural humic preparation for improving maral productivity in mountain Altai. *Herald of the RAAS*. 2010;6:62. In Russian
11. Rozhanskaya O.A., Inisheva L.I., Larina G.V. Biological activity of lowland peat humic acids in plant tissue cultures. *Siberian Bulletin of agricultural science*. 2013;3:20–27. In Russian
12. Sukhova M. Ecological and climatological potential of mountain landscape for recreation and life and activity of Altai and Sayanihabitants. *World Applied Sciences Journal*. 2013;26(9):1252 – 1257. In Russian
13. Kalabin G., Kanicka L., Kushnarev D. Kolichestvenaya spektroskopiya YaMR prirodnogo organicheskogo syrya i produktov ego pererabotki [Quantitative NMR spectroscopy of natural organic raw materials and products of its processing]. Moscow.: Chemistry; 2000. 408 p. In Russian

14. Dmitriev E. Matematicheskie metody v pochvovedenii [Mathematical methods in soil science]. Moscow.: MSU.; 1971. 231 p. In Russian
15. Bamalov N., Smirnova V. Physical, chemical and biological processes in soils. Poznan; 2011. 165 p.
16. Kleinhempel D. Einbeitragzurtheorie des huminstoffzusstandes. *Albrecht-Thaer-Archiv*. 1970;14(1):14.
17. Brady N., Wail R. The Nature and Properties of Soil. 13th ed. New 00458: Upper Saddle River.; 2002. P. 960.
18. Orlov D. Gumusovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikacii [Humic acids of soil and common humification theory]. Moscow: Moscow State University.; 1990. P. 325. In Russian
19. Babushkin A.A., Bazhulin P.A., Korolev F.A. Metody spectralnogo analiza [Methods of spectral analysis]. Moscow.: MGU.; 1962. P. 509. In Russian
20. Preston C. Application of NMR to soil organic matter analysis: History and prospects, *Soil Science*. 161. 1996. P.144–166.
21. Wilson M. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soilorganic matter. *Journal of Soil Science*. 1981;2:167–174.

Information about authors:

Kosova Natalia I., PhD, senior researcher, Innovation and Technology Center Siberian Phisico-Technical Institute, National research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru

Larina Galina V., PhD, Associate Professor, Gorno-Altai State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: gal29977787@yandex.ru

Kaygorodov Evgeny V., Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Gorno-Altai State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: gazetaintegral@gmail.com

Daybova Elena B., PhD, Head of the laboratory and analytical center, Siberian Federal Scientific Centre of Agro-Bio Technologies of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: edaibova@yandex.ru

Andrienko Oleg S., PhD, senior researcher, Institute of Atmospheric Optics named after V.E. Zuev, Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: aos@iao.ru

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.42:633.88
DOI 10.17223/24135542/4/4

**В.И. Отмахов¹, И.С. Кускова¹, Е.В. Петрова¹, Е.А. Краснов²,
Т.А. Замощина², Я.Е. Решетов², Е.С. Рабцевич¹, Д.Е. Бабенков¹**

¹Томский государственный университет (г. Томск, Россия)

²Сибирский государственный медицинский университет (г. Томск, Россия)

Аналитическое сопровождение получения литийсодержащих растительных экстрактов ритмомоделирующего действия

Работа выполнена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования Томского государственного университета.

*Предложен алгоритм аналитического сопровождения разработки лекарственных препаратов на основе растения *Agrimonia pilosa*. Разработаны подходы к анализу растений, водных экстрактов, фракций биологически активных веществ (БАВ) и мозговой ткани подопытных крыс. В результате проведенных исследований установлена выраженная ритмомодулирующая активность водных экстрактов, выделены группы БАВ, обогащенные литием. Выявлена перспективная группа БАВ для дальнейшего изучения.*

Ключевые слова: литий; атомно-абсорбционная спектрометрия; дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ; пробоподготовка; биологически активные вещества; фракции; ритмомодулирующая активность; репешок волосистый (*Agrimonia pilosa*).

Введение

Растения являются важными природными источниками макро- и микроэлементов. Они находятся в растениях в оптимальных соотношениях и образуют комплексные металлоорганические соединения с биологически активными веществами. Данное свойство определяет их функциональную активность и способствует лучшей усвояемости организмом человека. Микроэлементы играют важную роль в биогенезе природных веществ, их необходимо рассматривать совместно с БАВ растений, так как они в значительной мере влияют на фармакологические свойства. Так, многие элементы периодической таблицы Д.И. Менделеева, в том числе литий, проявляют разнообразную биологическую активность. Для катиона лития характерен ряд важных аспектов. В организме литий высвобождает ионы магния из клеточного депо, тем самым уменьшая скорость передачи нервных импульсов, что в конечном итоге приводит к снижению возбудимости

нервной системы. Под влиянием лития увеличивается потребление глюкозы, возрастают синтез гликогена и уровень инсулина в сыворотке крови. Катион лития накапливается в лимфоузлах, легких, костях, кишечнике, надпочечниках [1]. Выявлены ритмомодулирующие свойства и влияние солей лития на циркадианные ритмы [2]. Следует отметить, что влияние солей лития, в частности механизмы его действия на центральную нервную систему, изучены в недостаточной степени [3].

В ходе проведенных исследований выявлена способность некоторых растений избирательно накапливать литий. К числу таких растений-концентраторов лития относится репешок волосистый *Agrimonia pilosa* Ledeb (сем. Rosaceae). Растение широко применяется в народной медицине Российской Федерации и стран Востока как гепатопротекторное, противовоспалительное средство. Научной медициной установлены многочисленные виды биологической активности: гиполипидемическая, антиоксидантная, противоопухолевая, противовирусная и др. [4, 5].

Химический состав растения представлен флавоноидами (апигенин, кверцетин, лютеолин и их гликозиды), сапонинами производными урсана – урсоловая и коросоловая кислоты, дубильными веществами смешанной группы, полисахаридами, витаминами К, С, Е, макро- и микроэлементами [6].

Ранее нами установлена возможность коррекции десинхроноза ритма «сон–бодрствование» растительными комплексами лития [7]. В настоящей работе приведены результаты исследования по созданию алгоритма аналитического сопровождения разработки лекарственных препаратов на основе экстрактов растений, содержащих литий. Представленная методика предусматривает также определение сопутствующих элементов, влияющих на фармакологическое действие создаваемого препарата.

Цель настоящей работы – создание алгоритма химико-спектрального аналитического сопровождения разработки лекарственных препаратов, оценка динамики накопления лития и сопутствующих элементов в объектах растительного и животного происхождения.

Экспериментальная часть

Применяемые аппаратура, материалы. Сбор надземной части репешка волосистого (*Agrimonia pilosa*) и его корней осуществляли в смешанном лесу в июле 2013 г. в фазу цветения. Места сбора: г. Колпашево, г. Томск (Томская область), г. Абакан (Республика Хакасия). Сырье высушивали воздушным способом, фармакопейными методами определяли влажность и зольность, измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстий 2–3 мм. Содержание лития в сырье, экстракте, фракциях БАВ и в мозговой ткани животных определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра SOLAAR серии S производства «Thermoelectron» (США) с усиленной дейтериевой коррекцией фона с пламенным атолизатором в режиме эмиссии. Количественное определение макро- и микроэлементов, лития в исследуемом растении, экстрактах, их фракциях и мозговой ткани крыс

проводили методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (ДАЭС) [8, 9] с использованием комплекса «Гранд», включающего спектроаналитический генератор «Везувий-3», полихроматор «Роуланд» и многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) (НПО «Оптоэлектроника», Россия). Для исследования анионного состава зольных остатков растений был использован метод ИК-спектроскопии [8]. Определение проводили с помощью Фурье спектрометра «Nicolet 6700».

Результаты проведенных исследований и их обсуждение. Модельная схема проведения химико-аналитических исследований представлена на рис. 1. На первом этапе с помощью метода эмиссионной спектроскопии (комплекс «Гранд») осуществляли скрининговые исследования зольных остатков репешка волосистого. *Пробоподготовка:* высушенные пробы массой 0,5000 г помещали в предварительно прокаленные и взвешенные кварцевые тигли. Озоление проводили в муфельной печи до постоянной массы, постепенно повышая температуру до 450–500°C. Полученный зольный остаток разбавляли графитовым порошком (ОСЧ-6-4). Оптимальная степень разбавления при определении матричных элементов и на их фоне содержания лития составила 1:100. При этом разбавлении определяемые элементы попадают в центр калибровочного графика государственных стандартных образцов СОГ-37 (ГСО 8487-2013) [9]. Содержание калия определяли методом пламенной фотометрии (ПФ). Для учета влияния матричных элементов на содержание лития использовали атомную и ИК-спектроскопию, посредством которых устанавливали молекулярный состав зольных остатков репешка волосистого. В табл. 1 приведено содержание матричных элементов (мкг/г) в зольном остатке растения *Agrimonia pilosa*, произрастающего в различных областях. Как видно, зола растений независимо от места сбора состоит, главным образом, из следующих элементов (в порядке их убывания в пробах): K>Ca>Mg>Si>P>Fe>Zn. Причем содержание калия и кальция значительно превосходит содержание других элементов.

Таблица 1

Содержание матричных элементов и лития (мкг/г) в зольных остатках растения *Agrimonia pilosa* в зависимости от места сбора ($n=5$; $P=0,95$)

Элемент Место сбора	Li	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	Si	Zn
Томск	190 ±10	91000 ±4000	3640 ±360	186000 ±9000	22400 ±2200	2150 ±210	15300 ±800	4200 ±400	4900 ±400
Колпашево	74 ±4	124000 ±6000	8000 ±400	17400 ±800	31600 ±1500	1790 ±90	16000 ±800	28200 ±1400	1690 ±90
Абакан	80 ±4	135000 ±7000	8100 ±800	150000 ±8000	33800 ±1700	1740 ±90	12800 ±600	19700 ±800	1230 ±120

С помощью ИК-спектроскопии с использованием Фурье спектрометра «Nicolet 6700» установлен анионный состав золы (рис. 2). Основная полоса

поглощения ($1450\text{--}1410\text{ см}^{-1}$) принадлежит карбонат-анионам CO_3^{2-} . Им также соответствуют полосы поглощения 878 и 712 см^{-1} . Полоса поглощения $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ принадлежит фосфат-ионам PO_4^{3-} [8].

Таким образом, можно предположить, что основу зольного остатка растений представляют собой карбонаты калия и кальция с примесями фосфатов. В этом же виде, предположительно, находятся все остальные элементы. Поэтому для учета влияния матричных ионов на скрининг лития в растениях в состав стандартов необходимо вводить корректирующие добавки в виде карбонатов калия и кальция в строгом соответствии с содержанием их в составе пробы. Результаты анализа лития с учетом корректирующих добавок представлены в табл. 1.

Процедура проведения спектрального анализа: навески проб и стандартных образцов (СО) массой $0,015\text{ г}$ испаряли из канала анодного электрода (глубина, диаметр кратера $0,0040\text{--}0,0045\text{ м}$). Катодом служил электрод, заточенный на конус (в работе использовали графитовые электроды для спектрального анализа ОСЧ-7-4). Условия регистрации спектров: постоянный ток 13 А ; расстояние между электродами – $0,003\text{ м}$; ширина щели – $3,0 \cdot 10^{-5}\text{ м}$; диафрагма – $0,005\text{ м}$; накоплений – 160 ; длительность накоплений – 125 мс ; полная экспозиция – 20 с .

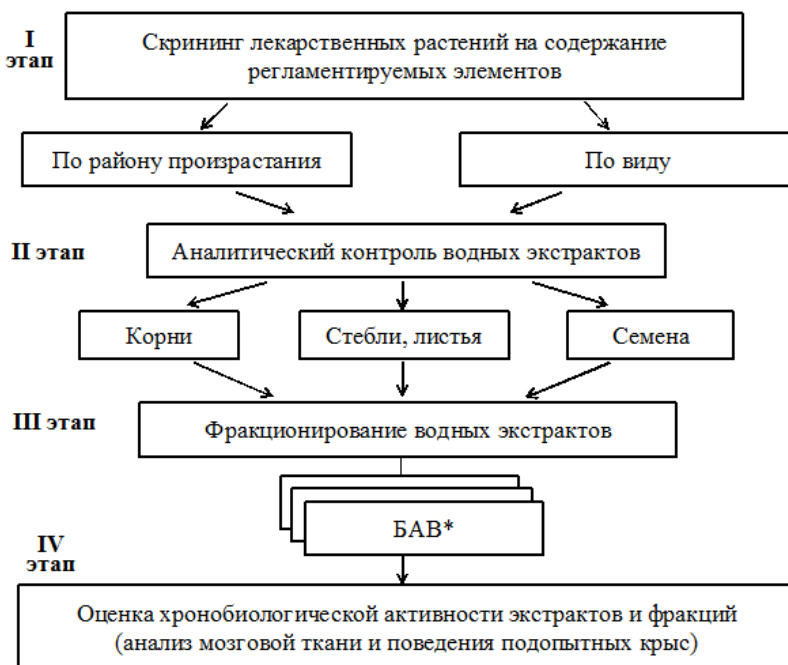


Рис. 1. Модельная схема этапов химико-аналитического контроля динамики накопления регламентируемых металлов при создании лекарственных средств на основе растений семейства розоцветных (*Биологически активные вещества)

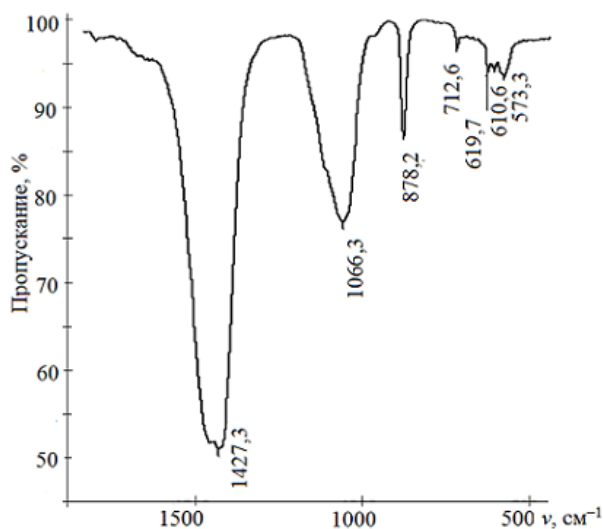


Рис. 2. ИК-спектр поглощения золы растения *Agrimonia pilosa*

Второй этап (см. рис. 1). Водный экстракт получали по следующей технологии: сухое измельченное растительное сырье заливали бидистиллированной водой в соотношении 1:20 в колбе с обратным холодильником и нагревали на водяной бане при 90°C в течение 1 ч. Извлечение фильтровали, экстракцию повторяли дважды в указанных выше условиях. Полученные извлечения объединяли, фильтровали под вакуумом и концентрировали на ротационном испарителе при $t < 50^\circ\text{C}$ до получения густого остатка. Сгущённые водные экстракты высушивали досуха методом конвективной сушки. Определение широкого ряда основных и примесных элементов, сопутствующих литию, в водных экстрактах растения *Agrimonia pilosa* проводили с помощью спектрометра «Гранд» после десятикратного разбавления сухого остатка графитовым порошком. Для установления содержания щелочных элементов сухие остатки растворяли 2–3 мл 6 М HCl при умеренном нагревании с последующим разбавлением в 2–3 раза. Полученные растворы фильтровали в мерные колбы вместимостью 25 мл, доводили до метки бидистиллированной водой и проводили измерения на спектрометре «SOLAAR серии S».

Третий этап (см. рис. 1). Выделение БАВ из экстракта осуществляли общепринятыми фитохимическими методами согласно разработанной схеме [3]. Сухие экстракты и фракции БАВ после проведения термической минерализации анализировали на содержание щелочных элементов (Li, Na, K), Ca и Mg, как указано выше. Полученные результаты представлены в табл. 2, из которых следует, что наибольшие количества лития обнаруживаются во фракциях дубильных веществ (ДВ) и водорастворимых полисахаридов (ВРПС) надземной части *Agrimonia pilosa*. Указанные фракции были выбраны для проведения биологических испытаний.

**Содержание Li, Na, K, Ca и Mg в экстрактах водных вытяжек
и фракциях БАВ растения *Agrimonia pilosa* (n=5; P=0,95)**

№ п/п	Экстракты и фракции БАВ <i>Agrimonia pilosa</i>	Содержание элемента, мкг/г сухого экстракта/фракции				
		Li	Na, $n \cdot 10^{-3}$	K, $n \cdot 10^{-3}$	Ca, $n \cdot 10^{-3}$	Mg, $n \cdot 10^{-3}$
1	Экстракт подземной части (корни)	9,3±1,0	2,9±0,3	15,8±1,5	«н.д.»	«н.д.»
2	Хлороформная (корни)	1,7±0,2	0,49±0,04	0,25±0,02	0,40±0,07	0,10±0,02
3	Этилацетатная (корни)	<0,05	0,50±0,04	0,15±0,01	0,050±0,001	0,0007±0,0002
4	Бутанольная (корни)	1,0±0,1	0,67±0,06	2,4±0,1	0,37±0,07	0,090±0,008
5	Дубильные вещества (корни)	3,4±0,3	3,5±0,2	12,1±0,6	11,0±1,0	1,7±0,3
6	Водорастворимые полисахариды (корни)	1,7±0,2	0,63±0,04	28±2	10,0±1,0	5,4±0,4
7	Кислоторастворимые полисахариды (корни)	3,2±0,3	0,32±0,02	2,8±0,2	14±2	0,68±0,07
8	Фракция пектинов (корни)	0,60±0,07	0,55±0,03	3,4±0,2	0,49±0,09	2,2±0,4
9	Экстракт надземной части (листья)	8,6±1,0	38±4	1,1±0,1	«н.д.»	«н.д.»
10	Дубильные вещества (листья)	2,8±0,3	2,6±0,3	4,2±0,2	3,9±0,7	1,4±0,2
11	Водорастворимые полисахариды (листья)	1,7±0,2	0,40±0,02	0,52±0,03	32±6	2,2±0,4
12	Кислоторастворимые полисахариды (листья)	3,7±0,3	3,4±0,2	3,7±0,2	28±5	1,7±0,3
13	Фракция пектинов (листья)	0,24±0,03	0,60±0,03	0,60±0,04	0,58±0,09	0,20±0,03

Примечание. «н.д.» – нет данных (содержание элемента не определялось).

Четвертый этап (см. рис. 1) включает проведение анализа мозговой ткани либо других органов подопытных крыс, получавших экстракты и фракции БАВ *Agrimonia pilosa*. Для этого пробы биологических тканей высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре (100±5)°C. После сухой минерализации вышеописанным способом проводили определение щелочных элементов методом пламенной фотометрии из растворов, полученных растворением 0,0100 г золы в 2 мл 6 М HCl с последующим переводом в колбу объемом 25 мл и доведением до метки бидистиллированной водой. Определение проводили методом пламенной фотометрии (ПФ) на спектрометре «SOLAAR серии S». Для количественного анализа сопутствующих элементов применяли метод ДАЭС с МАЭС.

В табл. 3 приведено содержание матричных элементов (мкг/г) в зольном остатке мозга подопытных крыс. Он состоит из следующих элементов (в порядке их убывания в пробах): K>P>Na>Mg>Ca и, главным образом,

представлен фосфатом калия (K_3PO_4). Поэтому для спектрального определения примесей, сопутствующих литию, необходимо в образцы сравнения вводить соответствующую корректирующую добавку, приводя их в строгое соответствие с составом пробы.

Таблица 3

**Содержание матричных элементов
в золе мозга подопытных крыс ($n=5$; $P=0,95$)**

Элемент	Содержание элемента (мкг/г), определенное методом	
	ДАЭС с МАЭС	ПФ
Ca	3860 ± 390	«—»
Mg	8400 ± 800	«—»
P	95000 ± 4000	«—»
Na	«—»	31900 ± 1600
K	«—»	145000 ± 8000

Примечание. «—» – содержание элемента данным методом не определялось.

Результаты анализа лития в мозговой ткани подопытных крыс с использованием в качестве статистической обработки метода «Ящик с усами» приведены на рис. 3.

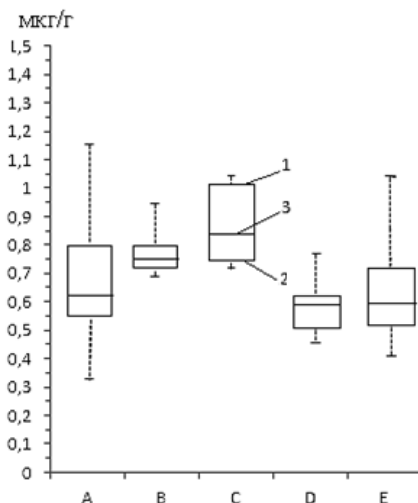


Рис. 3. Содержание лития в мозговой ткани подопытных крыс в зависимости от состава вводимых экстрактов и фракций растения *Agripmonia pilosa*: *A* – интактная группа; *B* – водорастворимые полисахариды из водного экстракта листьев; *C* – дубильные вещества из водного экстракта листьев; *D* – водный экстракт корней; *E* – водный экстракт листьев (статистическая обработка результатов анализа проведена по методу «Ящик с усами»: $n = 8$;
1 и 2 – верхний и нижний квантили соответственно; 3 – медиана)

Заключение

В результате проведённых исследований подобраны оптимальные процедуры аналитического сопровождения разработки лекарственных препаратов, заключающиеся в выборе вариантов пробоподготовки и соответствующих методов анализа. Впервые выполнено аналитическое сопровождение скрининга БАВ, обладающих ритмомодулирующим эффектом, и оценка их свойств на биомодели десинхроноза. Установлено, что фракции ВРПС и ДВ повышают содержание лития в мозговой ткани крыс на 45,09 и 82,35% соответственно, по сравнению с контрольной группой. Установлено, что фракция ВРПС оказывает тонизирующее (возбуждающее) действие на центральную нервную систему без проявления ритмомодулирующих эффектов, в то время как фракция ДВ оказывает противоположное фармакологическое действие (седативный эффект, присущий солям лития) и проявляет ритмомодулирующую активность. Подобраны оптимальные условия контроля сопутствующих литию элементов, влияние которых следует установить при проведении дальнейших исследований.

Литература

1. Литвинова Т.Н., Выскубова Н.К., Ненашева Л.В. Биогенные элементы. Комплексные соединения. Ростов-на-Дону : Феникс, 2009. 283 с.
2. Curran G., Ravindran A. Lithium for bipolar disorder: a review of the recent literature // Expert Rev. Neurother. 2014. Vol. 14, № 9. P. 1079–1098.
3. Лавренов В.К., Лавренова Г.В. 500 важнейших лекарственных растений. М. : АСТ, 2003. 510 с.
4. Шретер А.И., Валентинов Б.Г., Наумова Э.М. Природное сырьё китайской медицины. М. : Теревинф, 2004. Т. 1. 506 с.
5. Ханина М.Г., Ханина М.А. Фармакогностическое исследование репейника волосистого // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции / под ред. Е.Н. Вергейчика, Н.Н. Каревой. Пятигорск : Пятигорская ГФА, 2007. Вып. 62. С. 119–122.
6. Патент № 2493866 РФ. Средство для коррекции десинхроноза ритма сон-бодрствование / Краснов Е.А., Яценко А.И., Замощина Т.А., Иванова Е.В. Зарег. 27.09.2013.
7. Отмахов В.И. Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 3. С. 245–249.
8. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / под ред. Ю.А. Пентина. М. : Мир, 1991. 536 с.
9. ГСО 8487-2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2003.

Авторский коллектив:

Отмахов Владимир Ильич, д-р техн. наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Кускова Ирина Сергеевна, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Петрова Елена Васильевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: elena1207@sibmail.com

Краснов Ефим Авраамович, д-р мед. наук, профессор кафедры фармакологии Сибирского государственного медицинского университета (г. Томск, Россия). E-mail: krasnov.37@mail.ru

Замошина Татьяна Алексеевна, д-р биол. наук, профессор базовой кафедры фармацевтической технологии и биотехнологии Сибирского государственного медицинского университета, профессор кафедры физиологии человека и животных Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: beladona2015@yandex.ru

Решетов Ярослав Евгеньевич, магистр кафедры фармакологии Сибирского государственного медицинского университета (г. Томск, Россия). E-mail: ferroplex2013@yandex.ru

Рабцевич Евгения Сергеевна, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: evgenia882-a@mail.ru

Бабенков Денис Евгеньевич, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: denis_babenkov@list.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 2 (4), 35-44. DOI: 10.17223/24135542/4/4

**V.I. Otmakhov¹, I.S. Kuskova¹, E.V. Petrova¹, E.A. Krasnov², T.A. Zamoshchina²,
Ya.E. Reshetov², E.S. Rabtsevich¹, D.E. Babenkov¹**

¹*National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)*

²*Siberian State Medical University (Tomsk, Russian Federation)*

Analytical support to obtain lithium-containing plant extracts of the rhythm-modulating action

Plants are important natural sources of macro - and micronutrients. They are found in plants in optimal proportions in the form of complex organometallic compounds with biologically active substances. This helps their better absorption in the body and leads to a high functional activity. One of such elements is lithium. It releases the magnesium ions from the cellular depot in the body, resulting in reduced speed of transmission of nerve impulses and reduces the excitability of the nervous system. Under the influence of lithium glucose consumption, glycogen synthesis and insulin levels in the serum are increasing. The possibility of correction of DS rhythm «sleep-waking» by vegetative complex of lithium has been established.

Some plants are able to selectively accumulate lithium. In the course of study it was revealed that agrimony hairy «Agrimonia pilosa Ledeb» (fam. Rosaceae) is the hubs of lithium. The proposed algorithm of analytical support of drug development is based on the Agrimonia pilosa plant, which includes the definition of not only lithium, but also accompanying elements in objects of plant and animal origin. The approaches to the analysis of plant samples, water extracts, fractions of biologically active substances (BAS) and brain tissue of experimental rats were developed. The results of the research showed pronounced rhythm-modulating activity of aqueous extracts and groups of biologically active substances enriched in lithium have been extracted. A promising group of biologically active substances for further study and creation on their base of the drug with high biological activity has been identified.

The work was performed in an accredited Tomsk regional center for shared use (accreditation certificate no. ROSS RU.0001.517686), of National research Tomsk state University (TSU).

Keywords: *lithium; atomic absorption spectrometry; arc atomic emission spectral analysis; sample preparation; fraction of biologically active substances; rhythm-modulating activity; pilose agrimony (Agrimonia pilosa).*

References

1. Litvinova T.N., Vyskubova N.K., Nenasheva L.V. Biogennyye elementy. Kompleksnyye soedineniya [Nutrients. Complex compounds]. Rostov-na-Donu: Feniks; 2009. 283 p. In Russian
2. Curran G., Ravindran A. Lithium for bipolar disorder: a review of the recent literature. *Expert Rev. Neurother.* 2014;14(9):1079–1098.
3. Lavrenov V.K., Lavrenova G.V. 500 vazhneyshikh lekarstvennykh rasteniy [500 the most important medicinal plants]. Moscow: AST; 2003. 510 p. In Russian
4. Shreter A.I., Valentinov B.G., Naumova E.M. Prirodnoye syre kitayskoy meditsiny [Natural raw material of Chinese medicine]. Moscow: Terevinf; 2004. T.1. 506 p. In Russian
5. Khanina M.G., Khanina M.A. Farmakognosticheskoe issledovanie repeynichka volosistogo [Pharmacognosy research of Agrimonia pilosa Ledeb]. In: *Razrabotka, issledovanie i marketing novoy farmatsevticheskoy produktsii* [Development, research and marketing of new pharmaceutical products]. Vergeychika E.N., Karaevoy N.N., editor. Pyatigorsk: Pyatigorskaya GFA; 2007. Issue 62. pp. 119–122. In Russian
6. Patent № 2493866 RF. Sredstvo dlya korrektsii desinkhronoza ritma son-bodrstvovanie [Means for correction of DS rhythm sleep-wake]. Krasnov E.A., Yatsenko A.I., Zamoshchina T.A., Ivanova E.V. Zareg. 27.09.2013. In Russian
7. Otmakhov V.I. Metodologicheskie osobennosti sozdaniya metodik atomno-emissionnogo analiza razlichnykh obektov [Methodological features of creating methods of atomic emission analysis of various objects]. *Analitika i kontrol* [Analytics and monitoring]. 2005;9(3):245–249.
8. Nakamoto K. IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy [Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Pentina Yu.A., editor. Moscow: Mir; 1991. 536 p. In Russian
9. GSO 8487-2003. Standartnye obraztsy grafitovogo kollektora mikroprimesey [Standard samples of the graphite collector trace]. Komplekt SOG-37. Ekaterinburg: UGTU-UPI; 2003.

Information about authors:

Otmakhov Vladimir I., PhD, Professor, Department of Analytical Chemistry Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia Federation). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Kuskova Irina S., Postgraduate, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia Federation). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Petrova Elena V., PhD, Associate Professor, Faculty of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia Federation). E-mail: elena1207@sibmail.com

Krasnov Yefim A., Doctor of Medicine, Professor of Pharmacology the department, Siberian State Medical University (Tomsk, Russia Federation). E-mail: krasnov.37@mail.ru

Zamoshchina T., Doctor of Biological Sciences, Professor of the Department of Basic Pharmaceutical Technology and Biotechnology, Siberian State Medical University, Professor, Department of Human and Animal Physiology, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia Federation). E-mail: beladona2015@yandex.ru

Rechetov Y.E., Master of the Department of Pharmacology, Siberian State Medical University (Tomsk, Russia Federation). E-mail: ferroplex2013@yandex.ru

Rabtshevich Eugeniya S., Postgraduate, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia Federation). E-mail: evgenia882-a@mail.ru

Babenkov Denis E., Postgraduate, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia Federation). E-mail: denis_babenkov@list.ru

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 543.544.45

DOI 10.17223/24135542/4/5

Ж.В. Фаустова¹, Ю.Г. Слизов¹, М.А. Гавриленко²

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

²*Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)*

Хроматографические исследования сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами и бензоилацетонатами РЗЭ

Работа выполнена в рамках госзадания (№_{госрег.} 114051370021)
Минобрнауки РФ (проект № 1432).

Синтезированы мезопористые сорбенты с нанесенными слоями хелатных комплексов ацетилацетонатов (АА) и бензоилацетонатов (БА) церия и европия. Методом адсорбции – десорбции азота изучены их текстурные характеристики. Установлено, что нанесение комплексов на поверхность исходного сорбента приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор. В ряду ацетилацетонаты > бензоилацетонаты наблюдается уменьшение полярности модифицированных сорбентов на основе Хроматона N–AW+SiO₂ по отношению ко всем классам тестовых соединений. На основании полученных данных по коэффициентам емкости сорбентов установлено, что наибольшей селективностью по отношению к алканам обладает сорбент, модифицированный бензоилацетонатом европия. Спирты и ароматические соединения лучше разделяются на сорбентах Хроматона N–AW+SiO₂, модифицированных ацетилацетонатами церия и европия.

Ключевые слова: газовая хроматография; хелатсодержащие сорбенты; бензоилацетон; ацетилацетон.

Введение

В настоящее время поверхностно-модифицированные силикагели являются объектами изучения многих исследователей, так как они находят широкое применение в качестве высокоэффективных сорбентов в газохроматографическом анализе для концентрирования и селективного разделения сложных органических смесей. Особый интерес при этом представляют хроматографические материалы, модифицированные β-дикарбонильными соединениями, которые позволяют в широком диапазоне варьировать физико-химические и газохроматографические свойства сорбентов. Существует до-

статочное большое количество экспериментальных работ в области создания и применения различных типов адсорбентов, неподвижных жидких фаз и аналитических колонок, содержащих β -дикарбонильные комплексы 3d-металлов [1–8], однако систематического исследования хроматографических свойств силикагелей с нанесенными слоями ацетилацетонатов и бензоилацетонатов редкоземельных элементов (РЗЭ) а также их сравнительной характеристики не проводилось. В связи с этим является актуальным изучение их сорбционных свойств, исследование закономерностей взаимодействия с сорбатами различных типов в процессе хроматографирования и возможностей направленного изменения свойств сорбентов.

Цель данной работы – получение и исследование газохроматографических свойств сорбентов на основе мезопористого силикагеля, модифицированного ацетилацетонатами и бензоилацетонатами церия и европия, а также установление влияния природы модифицирующего комплекса на хроматографические и сорбционные свойства полученных материалов.

Экспериментальная часть

На поверхности диатомитового носителя Хроматона N–AW (0,14–0,25 мм) синтезировали слои мезопористого оксида кремния. Синтез проводили в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония модифицированным методом Штобера–Финка–Бона [9] при использовании тетраэтоксисилана (ТЭОС) как прекурсора кремнезема и цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) в качестве супрамолекулярного темплата. ПАВ растворяли в водно-спиртовом растворителе, затем добавляли NH_4OH и порциями раствор ТЭОС. Реакционную смесь наносили на Хроматон N–AW и высушивали на роторном испарителе при 60°C , затем прокачивали в муфельной печи от 25 до 600°C со скоростью нагрева $1,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Полученные таким образом сорбенты подвергали дальнейшему модифицированию методом нанесения ацетилацетонатов $\text{Me}(\text{AA})_n$ и бензоилацетонатов $\text{Me}(\text{BA})_n$ металлов из раствора путем постепенного испарения летучего растворителя (CHCl_3) при комнатной температуре, что позволило обеспечить достаточно равномерное покрытие поверхности сорбента.

Площадь удельной поверхности, объем пор и распределение их по размерам полученных сорбентов характеризовали методом низкотемпературной адсорбции азота при -196°C с помощью газоадсорбционного анализатора TriStar II (3020). Относительная погрешность метода составляет 10%. Хроматографические исследования выполняли на газовом хроматографе МАЭСТРО 7820 (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором. В работе использовали металлические наполненные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм.

Результаты и их обсуждение

Адсорбционные процессы с участием хроматографических сорбентов зависят от структурных свойств поверхности, ее развитости и пористости. Полученный сорбент имеет узкое распределение пор. Изотермы адсорбции для Хроматона N-AW+SiO₂ по классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга, Э. Теллера (БДДТ) относятся к изотермам IV типа и характеризуются наличием петли гистерезиса [10]. Такие изотермы имеют выпуклую форму по отношению к оси p/p^0 вблизи начала координат вследствие сильного взаимодействия адсорбат – адсорбент и точки перегиба в области высоких относительных давлений.

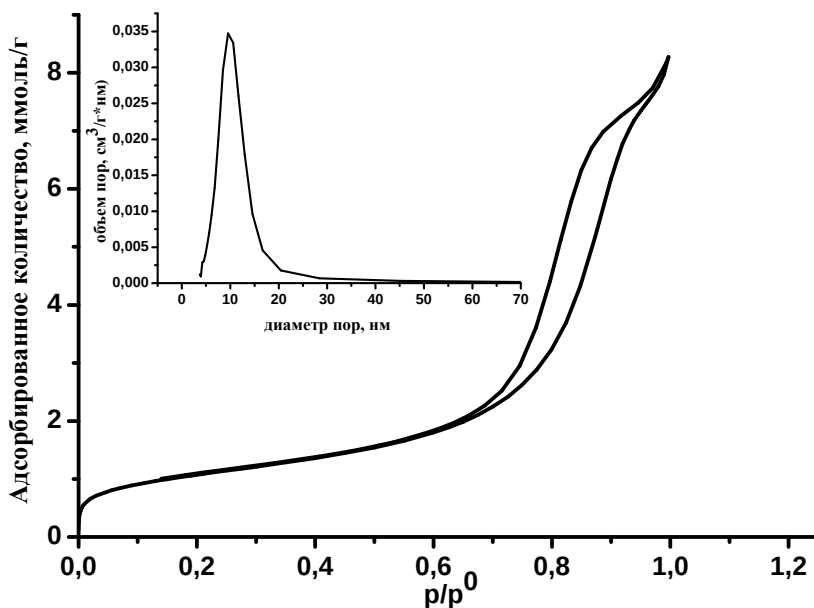


Рис. 1. Изотерма адсорбции – десорбции азота и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для Хроматона N-AW+SiO₂

Химическое модифицирование Хроматона N-AW+SiO₂ хелатами металлов приводит к изменению характеристик поверхности, о чем свидетельствуют результаты исследования площади удельной поверхности и пористости изучаемых сорбентов, представленные в табл. 1. Из таблицы видно, что нанесение на поверхность исходного носителя неподвижных фаз в виде комплексных соединений Me(AA)₃ и Me(BA)₃ приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор исходного носителя, при этом размер пор увеличивается незначительно, что может быть связано с заполнением мелких пор.

Таблица 1

**Характеристики пористой структуры и удельной поверхности
исследуемых сорбентов**

Сорбент	Суд, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Хроматон N-AW+SiO ₂	133	0,45	13
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Ce(БА) ₃	117	0,41	14
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Eu(БА) ₃	104	0,35	14
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Ce(АА) ₃	109	0,36	13
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Eu(АА) ₃	101	0,26	14

Для анализа сложных многокомпонентных смесей органических соединений различных классов необходимы адсорбенты, отличающиеся высокой полярностью, например, для определения неполярных примесей в полярной матрице, и наоборот. В этом случае используют хроматографические материалы, с помощью которых можно наиболее полно разделить компоненты смеси различной полярности. В связи с этим особое значение приобретает определение полярности и селективности хроматографических материалов по отношению к различным типам соединений. В настоящей работе количественную оценку полярности химически модифицированных кремнезёмов проводили с использованием традиционных тестовых соединений, способных к проявлению характерных межмолекулярных взаимодействий (н-алканы – дисперсионные взаимодействия, бензол – π - π -взаимодействие, спирты – образование водородных связей, бутанон-2 и нитропропан – донорно-акцепторные и ориентационные взаимодействия).

Значения индексов удерживания Ковача (I) стандартных тестовых соединений и их разница относительно исходного Хроматона N-AW+SiO₂ (ΔI) при 120°C представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Индексы удерживания Ковача (I) сорбентов и их изменения
относительно исходного Хроматона N-AW+SiO₂ (ΔI)**

Сорбент	Бензол		Этанол		Бутанон-2		Нитропропан	
	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI
Хроматон N-AW+SiO ₂)	652	–	828	–	1018	–	987	–
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Eu(БА)	646	–6	825	–3	969	–49	937	–50
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Eu(АА)	688	36	951	123	1016	–2	1063	76
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Ce(БА)	665	13	845	17	1014	–4	989	2
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Ce(АА)	622	–30	933	105	1074	56	1023	36

Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении полярности модифицированных сорбентов на основе Хроматона N-AW+SiO₂ в ряду ацетилацетонат > бензоилацетонат по отношению ко всем классам тестовых соединений. Такая закономерность в удерживании соединений объясняется строением комплексов, а также распределением электронной плотности в лигандах и его влиянием на акцепторные свойства металла. Из экспериментальных данных видно, что значительное увеличение полярности характерно для ацетилацетонатов по отношению к этанолу и нитропропану.

Величины дифференциальной свободной мольной энергии адсорбции, представленные в табл. 3, наряду с приведенными выше индексами удерживания Ковыча позволяют провести оценку полярности сорбентов как способности к различным видам межмолекулярных взаимодействий. Значения дифференциальной свободной энергии адсорбции ($-\Delta G$) свидетельствуют об уменьшении электроакцепторных свойств в ряду ацетилацетонат > бензоилацетонат. При этом также повышается способность к электростатическим взаимодействиям с такими соединениями, как этанол и нитропропан.

Таблица 3

**Дифференциальная мольная свободная энергия адсорбции (ΔG)
веществ на полученных сорбентах, кДж/моль**

Сорбент	$-\Delta G$, кДж/моль				
	Бензол	Этанол	Бутанон-2	Нитропропан	-CH ₂ -
Хроматон N-AW+SiO ₂)	9,74	13,90	17,43	16,83	2,02
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Eu(БА)	9,48	13,65	16,70	16,15	2,10
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Eu(AА)	8,57	14,32	15,54	16,85	2,25
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Ce(БА)	9,66	13,49	16,83	16,31	2,07
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Ce(AА)	8,24	14,74	17,65	16,69	2,21

Оценку селективности синтезированных сорбентов по отношению к гомологическим рядам алканов, аренов и спиртов проводили на основании углов наклона линейных зависимостей коэффициента емкости колонки $k_i(\text{эксп})$ от такой же характеристики колонки относительно немодифицированного Хроматона N-AW+SiO₂, принятой в качестве стандартной $k_i(\text{ст})$ (рис. 2). Наибольшая селективность хроматографического разделения между классами органических веществ достигается на колонках с максимальным расстоянием между корреляционными зависимостями коэффициентов емкости [11]. Сравнение угловых коэффициентов позволяет сделать вывод, что наилучшей разделительной способностью по отношению к алканам и спиртам обладает Хроматон N-AW+SiO₂, модифицированный бензоилацетонатом европия. Хроматон N-AW+SiO₂, модифицированный

ацетилацетонатом европия, характеризуется максимальными значениями коэффициентов емкости спиртов и позволяет их селективно разделять.

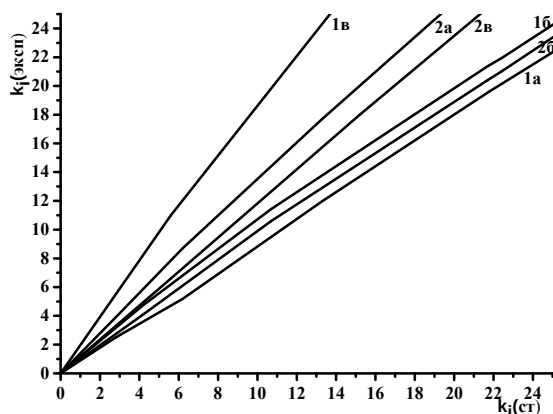


Рис. 2. Коэффициенты емкости алканов (а), аренов (б) и спиртов (в) на исходном Хроматоне N-AW+SiO₂ и модифицированном ацетилацетонатом (1) и бензоилацетонатом европия (2)

На рис. 3 представлены корреляционные зависимости коэффициентов емкости гомологических рядов алканов, аренов спиртов для ацетилацетонатов и бензоилацетонатов церия относительно немодифицированного Хроматона N-AW+SiO₂. Полученные данные позволяют заключить, что наибольшую селективность разделения хелаты церия проявляют к спиртам и ароматическим углеводородам. При этом также максимальная селективность разделения внутри гомологического ряда алканов достигается на сорбентах, модифицированных ацетилацетонатами церия.

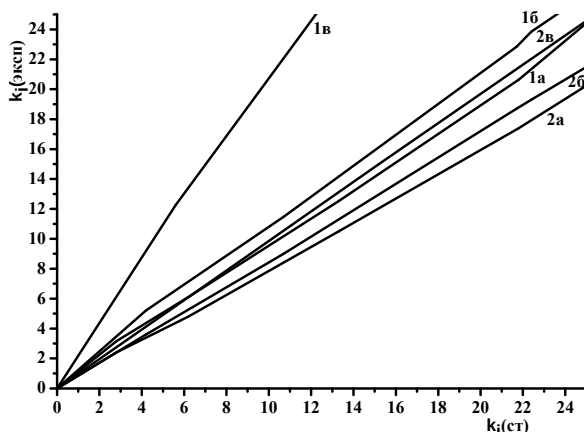


Рис. 3. Коэффициенты емкости алканов (а), аренов (б) и спиртов (в) на исходном Хроматоне N-AW+SiO₂ и модифицированном ацетилацетонатом (1) и бензоилацетонатом церия (2)

Заключение

Таким образом, модифицирование поверхности Хроматона N–AW+SiO₂ ацетилацетонатами и бензоилацетонатами РЗЭ обуславливает существенное изменение их хроматографических свойств. Варьирование природы лиганда в составе нанесенного слоя, а также распределение электронной плотности в структуре комплекса приводит к уменьшению параметров удерживания и полярности сорбентов по отношению к тестовым соединениям в ряду ацетилацетонаты > бензоилацетонаты металлов, при этом значительные изменения наблюдаются по отношению к этанолу и нитрометану. Согласно полученным данным по коэффициентам емкости сорбентов, Хроматон N–AW+SiO₂, модифицированный ацетилацетонатами европия и церия, может успешно использоваться для газохроматографического разделения спиртов и ароматических углеводов. Хроматон N–AW+SiO₂+Eu(БА)₃ наиболее селективно разделяет алканы.

Литература

1. Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии. М. : Химия, 1986. 247 с.
2. Gavrilenko M.A., Kasymova T.A., Slizhov Y.G., Faustova Z.V., Gavrilenko N.A. Sol-gel synthesis of chelate containing materials for gas chromatography // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040. P. 448–452.
3. Диденко Т.А., Вережкина О.А. Синтез и исследование свойств химически модифицированного силикагеля с привитыми аминогруппами // *Омский научный вестник*. 2013. № 3. С. 44–47.
4. Фаустова Ж.В., Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Получение мезопористых сорбентов и изучение их физико-химических свойств // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2009. Т. 52, № 12–2. С. 126–129.
5. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А., Матвеева Т.Н. Применение ацетилацетонатов металлов как нанесенной фазы на сорбентах силипор и хроматон // *Журнал прикладной химии*. 2000. Т. 73, № 8. С. 1286.
6. Wasiak W., Urbaniak W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography V. Silica chemically modified by Cu(II) complexes via amino groups // *Journal Chromatography A*. 1997. Vol. 757. P. 137–143.
7. Макарычева А.И., Слизов Ю.Г., Рыжова Г.Л. Получение и исследование физико-химических свойств модифицированного силикагеля для газовой хроматографии // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2014. Т. 57, № 7–2. С. 79–83.
8. Пахнutowa Е.А. Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β-дикарбонильных соединений : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2015. 162 с.
9. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid Interface Sci*. 1968. Vol. 26, № 1. P. 62–69.
10. Грэг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М. : Мир, 1984. 306 с.
11. Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.З. Хемометрика Л. : Химия, 1989. 296 с.

Авторский коллектив:

Фаустова Жанна Владимировна, аспирант химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: zhv.xf@mail.ru

Слизов Юрий Геннадьевич, канд. хим. наук, декан химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: decan@xf.tsu.ru

Гавриленко Михаил Алексеевич, доктор хим. наук, ведущий научный сотрудник Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: dce@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 2 (4), 45-53. DOI: 10.17223/24135542/4/5

Zh.V. Faustova¹, Yu.G. Slizhov¹, M.A. Gavrilenko²

¹*National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)*

²*National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation)*

Chromatographic studies of sorbents modified by acetylacetonates and benzoylacetone REE

The modern trend of development of the gas chromatography, as a method of qualitative and quantitative analysis of objects of natural origin, is the creation of new chromatographic materials having improved structural-sorption and analytical characteristics. The chromatographic materials modified by β -dicarbonyl compounds, which allow to vary over a wide range of physical and chemical properties and chromatographic sorbents are of particular interest. Despite the presence of a large number of works in the field of creation and application of various types of adsorbents, stationary liquid phase and analytical columns containing β -dicarbonyl complexes, the study of the properties of modified sorbents REE benzoylacetone and their comparison with acetylacetonates has not been conducted that determines the relevance of these studies.

In the work the mesoporous sorbents with coated layers of chelate complexes of acetylacetonates (AA) and benzoylacetone (BA), cerium and europium were synthesized. Their textural characteristics were studied by the method of adsorption-desorption of nitrogen. It was found that the coating of the initial sorbent surface by the complexes leads to a reduction of surface area and pore volume. Among acetylacetonates > benzoylacetone a decrease in the polarity of the modified sorbents based on Chromaton N-AW + SiO₂ with respect to all classes of test compounds is observed. On the basis of the coefficients of sorbent capacity data it was established that sorbent modified by europium benzoylacetone has the greatest selectivity to alkanes. Alcohols and aromatic compounds are better divided into sorbents Chromaton N-AW + SiO₂, modified by acetylacetonates of series and europium.

Keywords: gas chromatography; chelate containing sorbents; benzoylacetone; acetylacetone.

Reference

1. Lisichkin G.V. Modificirovannye kremnezemy v sorbicii, katalize, khromatografii [Modified silica in sorption, catalysis, chromatography]. Moscow: Chemistry; 1986. 247 P. In Russian
2. Gavrilenko M.A., Kasymova T.A., Slizhov Y.G., Faustova Zh.V., Gavrilenko N.A. Sol-gel synthesis of chelate containing materials for gas chromatography. *Advanced Materials Research*. 2014;1040:448–452.
3. Didenko T.A., Verevkina O.A. Sintez i issledovanie svoistv khimicheski modifitsirovannogo silikagelya s privityimi aminogruppami [Synthesis and study of properties of chemi-

- cally modified silica gel grafted with amino]. *Omskii nauchnyi vestnik* [Omsk Scientific Bulletin]. 2013;3:44–47. In Russian
4. Faustova Zh.V., Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A. Poluchenie mezoporistykh sorbentov I izuchenie ikh fiziko-khimicheskikh svoystv [Preparation of mesoporous sorbents and the study of their physical and chemical properties]. *Izvestiya vysshykh uchebnykh zavedenii. Fizika* [Russian Physics Journal]. 2009;52(12–2):126–129. In Russian
 5. Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A., Matveeva T.N. Primenenie acetilacetonatov metellov kak nanesennoi fazy na sorbentakh silipor I khromaton [The use of metal acetylacetonates as the application phase on sorbents Silipor and Chromaton]. *Journal of Applied Chemistry*. 2000;73(8):1286. In Russian
 6. Wasiake W., Urbaniak W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography V. Silica chemically modified by Cu(II) complexes via amino groups. *Journal Chromatography A*. 1997;757:137–143.
 7. Makaricheva A.I., Slizhov Yu.G., Ryzhova G.L. Poluchenie I issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv modifitsirovannogo silikagelya dlya gazovoi khromatografii [Preparation and research of physical and chemical properties of the modified silica gel for gas chromatography]. *Izvestiya vysshykh uchebnykh zavedenii. Fizika* [Russian Physics Journal]. 2014;57(7–2):79–83. In Russian
 8. Pahnutova E.A. Sintez i issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv gazokhromatograficheskikh sorbentov na osnove silikagelei s privityimi khelatami β -dikarbonilnykh soedinenii [Synthesis and research of physical and chemical properties of the gas chromatography sorbents based on silica gels grafted with chelates β -dicarbonyl compounds]. PhD Thesis. Russian: Tomsk; 2015. 162 P. In Russian
 9. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* 1968;26(1):62–69.
 10. Greg S., K. Singh. Adsorption, the specific surface area, porosity. Moscow: Mir; 1984. 306 P. In Russian
 11. Sharaf M.A., Illmen D.L., Kowalski B.Z. Chemometrics. L: Chemistry; 1989. 296 P. In Russian

Information about authors:

Faustova Zhanna V., post-graduate student, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: zhv.xf@mail.ru

Slizhov Yuriy G., PhD in Chemistry, Dean of the Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: decan@xf.tsu.ru

Gavrilenko Mikhail A., PhD, Leading Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: dce@mail.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 669.112.227.34
DOI 10.17223/24135542/4/6

Э.В. Козлов¹, Н.А. Попова^{1,2}, Е.Л. Никоненко^{1,3}

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

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (Томск, Россия)

³Томский государственный политехнический университет (Томск, Россия)

Изменение размера зерна конструкционной стали 20Х2Н4Ф под воздействием нитроцементации

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-48-700198
и в рамках госзадания Минобрнауки России № 3.295.2014/К и № 461.

Методом оптической микроскопии проведено исследование зеренной структуры нитроцементованного слоя конструкционной легированной стали мартенситного класса 20Х2Н4А. Определен размер зерна по мере удаления от поверхности вглубь образца и построен график. Проведено сравнение с исходным (до нитроцементации) состоянием.

Ключевые слова: сталь; нитроцементация; металлография; размер зерна.

Введение

Одним из наиболее эффективных способов повышения износостойкости деталей в промышленности является химико-термическая обработка, которая воздействует на поверхностные слои металла [1–2], т.е. на те слои, в которых концентрируются максимальные напряжения, возникают трещины, развиваются процессы износа и коррозии. В отличие от термической обработки химико-термическая обработка изменяет не только структуру, но и химический состав поверхностных слоев. Это позволяет в более широких пределах изменять свойства металлов и сплавов.

В промышленности большое распространение получил процесс нитроцементации – поверхностное насыщение стали одновременно углеродом и азотом в газовой среде. Нитроцементация приводит к существенному изменению прежде всего зеренной структуры материала в слоях, прилегающих к поверхности, на которую было оказано воздействие. Эти изменения хорошо видны уже при небольших увеличениях в металлографическом микроскопе на шлифах, сделанных перпендикулярно обработанной поверхности. Поэтому целью настоящей работы является изучение зеренной структуры и определение размера зерна в конструкционной стали

20Х2Н4А, подвергнутой нитроцементации, по мере удаления от поверхности образца.

Материал и методы исследования

Объектом исследования являлась конструкционная легированная сталь мартенситного класса 20Х2Н4А, используемая для производства нитроцементованных высоконагруженных деталей шестерен для комбайнов «К-500». Химический состав исследуемой стали, соответствующий ГОСТу 4543-71, приведен в таблице.

Химический состав стали 20Х2Н4А, вес. %

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Fe
0,22	0,43	0,23	0,012	0,01	1,35	3,45	0,17	Остальное

После гомогенизации и нормализации сталь была подвергнута высоко-температурной нитроцементации (поверхностное насыщение азотом и углеродом) при температуре 920°C. Последующая термическая обработка состояла в следующем: высокий отпуск при температуре 620°C (1 ч), затем закалка от 820°C в масло и низкий отпуск при 180°C (1 ч).

Исследования выполнены методом оптической микроскопии на микроскопе МИМ-10 при рабочих увеличениях 50, 100 и 380 крат на образцах до и после нитроцементации. Образцы после нитроцементации были вырезаны в двух направлениях: 1) перпендикулярно и 2) параллельно нитроцементованной поверхности. Поверхность образцов для просмотра в оптическом микроскопе готовилась двумя методами: 1) методом химического и 2) методом электрохимического травления. Химическое травление проводилось в 4 %-ном водном растворе азотной кислоты при комнатной температуре, электрохимическое – в 10 %-ном водном растворе соляной кислоты при температуре 20–40°C и плотности тока 0,5 А/см². Химическое травление позволило выявить нитроцементованный слой, электрохимическое – зеренную и внутриверхнюю структуру вновь образованного слоя и основного металла.

Определение средних размеров зерен проводилось методом случайных секущих по микрошлифам. Средний размер зерен в объеме материала каждого сечения образца и среднеквадратичное отклонение определяли исходя из средних размеров зерен, измеренных по отдельным изображениям микрошлифа [3]. Для каждого сечения в работе было выполнено ~150 измерений.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Изображение поверхности после травления на внутриверхнюю структуру и границы зерен стали в исходном состоянии представлено на рис. 1, а, функция распределения зерен по размерам – на рис. 1, б. Как видно из рис. 1, в исходном материале присутствует обычная полиэдриче-

ская зеренная структура. Функция распределения зерен имеет типичный для отожженного материала вид, средний размер зерен составляет величину 56 мкм, наиболее вероятный – 70 мкм, дисперсия размера зерен – 19 мкм. Функция распределения зерен – одномодальная.

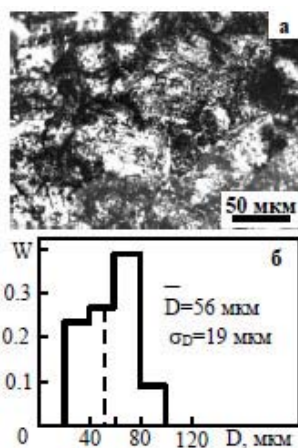


Рис. 1. Изображение микроструктуры стали 20X2H4A в исходном состоянии (а) и распределение зерен по размерам (б)

Выше мы отмечали, что нитроцементация стали приводит к созданию нитроцементованного слоя вблизи поверхности образца. Структура слоя по мере удаления от поверхности образца меняется. Изменяется и зеренная структура слоя. Схематически зеренная структура нитроцементованного слоя исследуемой стали по мере удаления от поверхности образца (перпендикулярное сечение образца) представлена на рис. 2, а, а её изображение, полученное методом оптической микроскопии, – на рис. 2, б.

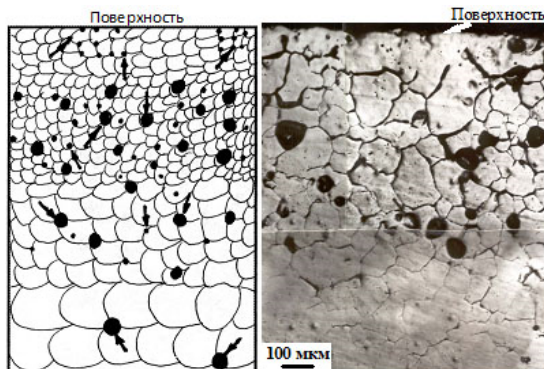


Рис. 2. Схематическое (а) и оптическое (б) изображения зеренной структуры в нитроцементованном слое стали 20X2H4A по мере удаления от поверхности в глубь образца. Стрелками (а) указаны выделения, хорошо различимые на оптических шлифах; линиями – границы зерен. Перпендикулярное сечение образца

Из рис. 2 хорошо видно, что по мере удаления от поверхности в глубь образца вид зеренной структуры изменяется. Изменяется и размер зерен. Хорошо видны также границы зерен, декорированные карбидами. Несомненно, что на всю глубину нитроцементованного слоя большой вклад дает диффузия углерода и азота по границам зерен.

Картина зеренной структуры стали после нитроцементации, полученная в оптическом микроскопе на различных расстояниях от поверхности с образцов, вырезанных параллельно нитроцементованной поверхности, представлена на рис. 3.

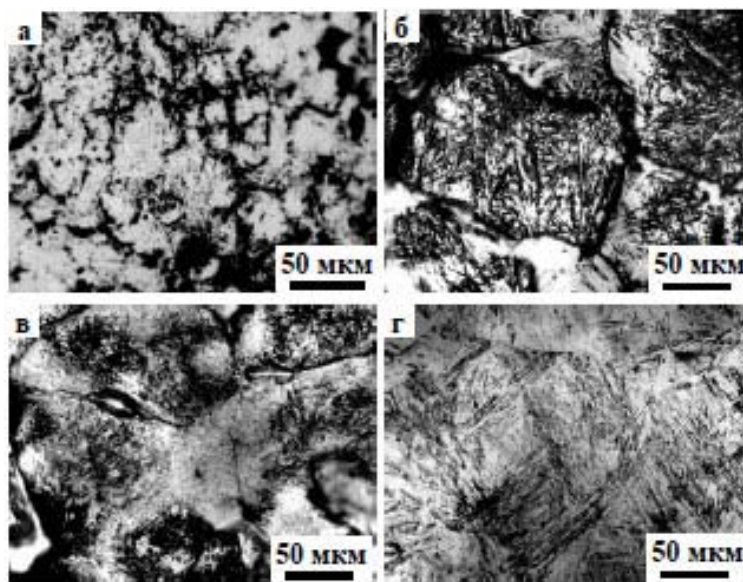


Рис. 3. Изображения микроструктуры стали 20Х2Н4А после нитроцементации на различных расстояниях от поверхности в сечении, параллельном нитроцементованной поверхности образца:
а – поверхность; б – 0,2 мм; в – 1,1 мм; г – 2,1 мм от поверхности

Как видно из представленных фотографий, размеры зерен по мере удаления в глубь материала изменяются сложным образом. Это подтверждают проведенные измерения, выполненные непосредственно в оптическом микроскопе и представленные на рис. 4, а также распределения зерен по размерам, полученные для разных расстояний от нитроцементованной поверхности (рис. 5).

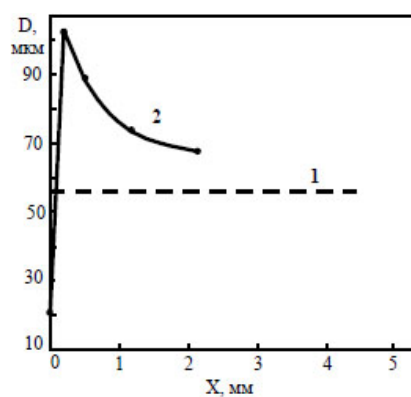


Рис. 4. Средние размеры зерен (D) на разных расстояниях (X) от нитроцементованной поверхности стали до (1) и после (2) нитроцементации

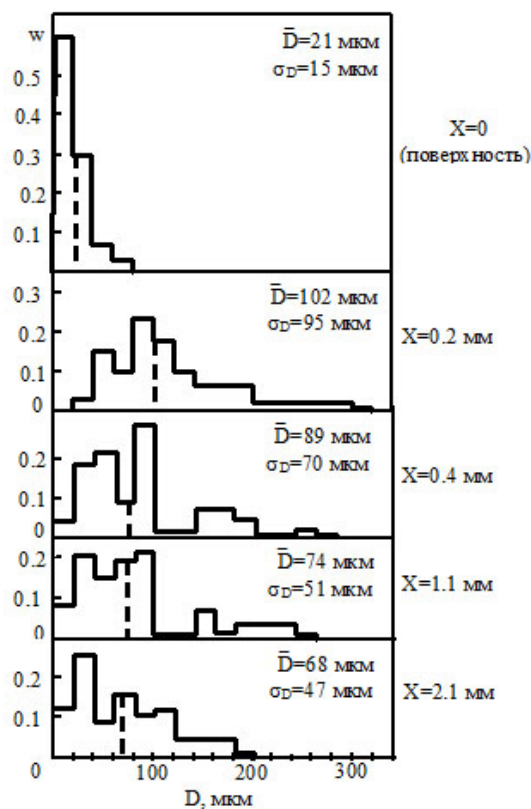


Рис. 5. Распределение зерен по размерам в стали 20Х2Н4А после нитроцементации (X – расстояние от поверхности образца)

Из рис. 4 видно, что на поверхности нитроцементованного образца средний размер зерен имеет минимальное значение, затем он быстро возрастает и на глубине ~200 мкм становится наибольшим.

После этого размер зерен убывает, и в конце слоя его значение сравнивается со средним размером зерна основного металла, приближаясь к исходному. Подобные результаты отмечались и ранее [4–5]. Отметим, что для прочностных свойств стали 20Х2Н4А [6] разнотекстурность имеет важное значение. Еще раз подчеркнем, что все изменения в зеренной структуре исследованной в работе стали 20Х2Н4А связаны с интенсивной диффузией углерода и азота по границам зерен в ходе нитроцементации.

Заключение

На основании проведенных исследований зеренной структуры в конструкционной стали 20Х2Н4А, подвергнутой нитроцементации, установлено, что нитроцементация приводит к резкому измельчению зерна вблизи поверхности образца. По мере удаления от поверхности в глубь образца средний размер зерна вначале быстро возрастает, и на глубине 0,2 мм от поверхности превышает исходное значение практически в 2 раза, затем убывает, приближаясь к исходному состоянию образца.

Литература

1. Козлов Э.В., Малиновская В.А., Попова Н.А., Сизоненко Н.Р. Формирование градиентных структурно-фазовых состояний в конструкционной стали при нитроцементации и термической обработке // Тяжелое машиностроение. 2005. № 11. С. 26–28.
2. Козлов Э.В., Малиновская В.А., Попова Н.А., Игнатенко Л.Н., Сизоненко Н.Р. Влияние нитроцементации на структуру стали 20Х2Н4А // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2, № 3. С. 85–89.
3. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970. 376 с.
4. Кальнер В.Д., Ковригин В.А., Старокожев Б.С., Юрасов С.А. Комплексное насыщение стали углеродом, азотом и кислородом // МиТОМ. 1977. № 9. С. 15–17.
5. Анащенко В.Н., Гуляев А.П. Нитридное упрочнение чистого железа и сплавов на его основе // МиТОМ. 1980. № 1. С. 5–10.
6. Виноград М.И., Ульянина И.Ю., Файвилевич Г.А. О механизме роста зерна аустенита в конструкционных сталях // МиТОМ. 1975. № 1. С. 5–11.

Авторский коллектив:

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

Козлов Эдуард Викторович, доктор физ.-мат. наук, профессор Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kozlov@tsuab.ru

Никоненко Елена Леонидовна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: vila-tomsk44@mail.ru

E.V. Kozlov¹, N.A. Popova^{1,2}, E.L. Nikonenko^{1,3}

¹Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation)

²Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS (Tomsk, Russian Federation)

³National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation)

Grain size in the type 0,2C-2Cr-4Ni-1V steel modified using carbonitriding treatment

The paper presents the results of electronic microscopy investigations of the type 0,2C-2Cr-4Ni-1V martensitic steel grained structure modified by carbonitriding treatment technique. The grain size is determined moving from the surface into the sample; the relevant dependence plot is presented herein. A comparison is given for the sample before and after carbonitriding treatment.

Keywords: steel; nitrocarburizing; metallography; grain size.

References

1. Kozlov Ye.V., Malinovskaja V.A., Popova N.A., Sizonenko N.R. Formirovanie gradientnyh strukturno-fazovyh sostojanii v konstrukcionnoi stali pri nitrocementacii i termicheskoi obrabotke [Formation of gradient structural-phase states in the structural steel with heat treatment and nitriding]. *Tjazheloe mashinostroenie* [Heavy engineering J.]. 2005;11:26–28. In Russian
2. Kozlov Ye.V., Malinovskaja V.A., Popova N.A., Ignatenko L.N., Sizonenko N.R. Vlijanie nitrocementacii na strukturu stali 20H2N4A [Effect of nitriding on the structure of the steel 20H2N4A]. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenija* [Basic Problems of Material Science]. 2005;2(3):85–89. In Russian
3. Saltykov S.A. *Stereometricheskaja metallografija* [Stereometric metallography]. Moscow: Metalurgija; 1970. 376 P. In Russian
4. Kal'ner V.D., Kovrigin V.A., Starokozhev B.S., Yurasov S.A. Kompleksnoe nasyschenie stali uglerodom, azotom i kislorodom [Complete saturation of steel with carbon, nitrogen and oxygen]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metal Science and Heat Treatment]. 1977;9:15–17. In Russian
5. Anashenko V.N., Guljaev A.P. Nitridnoe uprochnenie chistogo zheleza i splavov na ego osnove [Nitride hardening of pure iron and its alloys]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metal Science and Heat Treatment]. 1980;1:5–10. In Russian
6. Vinograd M.I., Ul'janina I.YU., Faivilevich G.A. O mehanizme rosta zerna austenita v konstrukcionnyh staljah [On the mechanism of austenite grain growth in structural steels]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metal Science and Heat Treatment]. 1975;1:5–11. In Russian

Information about authors:

Popova Natalia A. PhD in Technical Science, Senior Researcher, Department of Physics, Tomsk State Architectural University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: natalya-popova-44@mail.ru

Kozlov Eduard V. Dr. of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Tomsk State Architectural University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kozlov@tsuab.ru

Nikonenko Elena L. PhD in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Physics, Tomsk State Architectural University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: natalya-popova-44@mail.ru

УДК: 541.182644.001.5
DOI 10.17223/24135542/4/7

**Ю.И. Сухарев¹, И.Ю. Апаликова²,
В.О. Апаликов³, О.В. Леонова³, И.А. Засоба²**

¹Челябинский государственный университет (г. Челябинск, Россия)

²Филиал Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил
«Военно-воздушная академия» (г. Челябинск, Россия)

³Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск, Россия)

Шумовые пульсации формирования оксигидратных гелевых нанокластеров

Исследования нелинейных свойств гелевых оксигидратных систем обнаружили следующие особенности: колебательную дилатантность, колебательную (пульсационную) электрическую проводимость, самопроизвольный электроток гелевой самоорганизации на фоне поляризационных явлений, окрашенность гелевых систем, колебательные оптические и сорбционные свойства и многое другое. Эти свойства объясняются широким распространением периодических процессов в коллоидной химии гелевых оксигидратных систем редкоземельных элементов, а также оксидов, гидроксидов некоторых d-элементов, таких как цирконий, ниобий, титан и др. Изучение их отводится когерентной химии, т.е. химии колебательно-периодических процессов. Но при этом есть определённая сложность: в классической неорганической химии и коллоидной химии колебательная парадигма развития явлений и процессов практически не разработана и не понята. Однако эти явления уже сейчас позволяют по-новому взглянуть на кристаллографию коллоидных систем, исследовать изменение формы коллоидных кластеров во времени.

Ключевые слова: лагранжевы отображения; оксигидратные гелевые системы; коллоидные кластеры; самопроизвольный пульсационный поток; диффузный двойной электрический слой; бичастичные взаимодействия; топологический континуум; диссоциативно-диспропорциональное разрушение макромолекул; теория Уитни; геометрия каустик.

Введение

В предыдущих наших работах [1–3] показано, что оксигидратные гели в процессе синтеза и при их выдерживании во времени формируют основную структуру, как и чисто кристаллические основные соединения типа цеолитов. Это не какие-то зачатки кристаллической фазы, а полноценные структурные образования, построенные совершенно иначе, а именно по принципу кокстеровских многогранников [2, 4, 5]. Попытаемся решить задачу описания полной архитектуры гелевых оксигидратных кластеров.

Экспериментальные результаты и их анализ

Приведем некоторые экспериментально полученные и теоретически выделенные в соответствии с расчетной программой КОКСТЕР-1 [1]

остовные структуры, например, неаплицированных и аплицированных бихромат-ионами гелей оксигидратов иттрия (рис. 1, 2) [5].

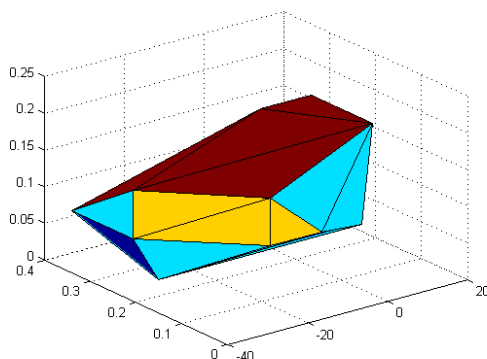


Рис. 1. Остовная структура неаплицированного геля [6] оксигидрата иттрия после 43 сут старения, время съемочной экспозиции 4 ч, эксперимент проведен в статических условиях. По осям отложены экспериментальные нанотоки:

$$I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i \text{ (ось аппликата); } I_{i+1} - I_i \text{ (ось абсцисс); } I_i \text{ (ось ординат)}$$

Оси координат – это эксприментальные нанотоки в фазовом пространстве [2, 7, 8], а именно: сама функция, её производная по времени и её вторая производная по времени, которые мы ограничиваем конечными разностями первого и второго порядка вместо производных первого и второго порядка.

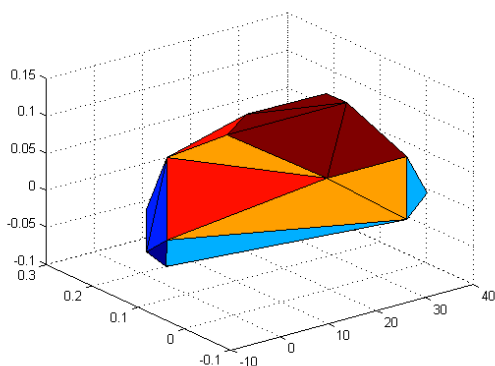


Рис. 2. Остовная структура, аплицированная бихромат-ионами геля оксигидрата иттрия после 43 сут старения ($\{m=Cr/Y\}=0,052$), время съемочной экспозиции 4 ч, эксперимент проведен в статических условиях. По осям отложены экспериментальные нанотоки: $I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i$ (ось аппликата); $I_{i+1} - I_i$ (ось абсцисс); I_i (ось ординат)

Нас интересует пространственная кластерная аура гелевой фазы оксигидрата иттрия, построенная из нанокластеров матрицеформирующих фрагментов, которые взаимодействуют с наиболее химически активными участками остовой структуры, т.е. особенностями Уитни [4, 5]. Это не что иное, как коллоидно-кластерная архитектура оксигидратных гелей.

Теория кластерной организации дисперсных сред, рассмотренная в [3, 9, 10], вводит понятие магических чисел, характеризующих формирование плотно упакованных сферических образований на основе оксо-оловых слабосвязанных матрицеформирующих единиц. Например, в [10] считаем, что такими единицами являются оксо-оловые цепные фрагменты полимерной матрицы оксигидрата.

Обычно считается [11], что структурную основу гелевых полимерных образований, например оксигидрата циркония, составляет циркониевая кислота $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (или $\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})$) или ее гидратированная форма $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или $\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$). В данных соединениях вода является валентно-связанной. Добавка следующей молекулы воды осуществляется уже в координационную сферу. Зарождение полимерной цепи можно представлять как взаимодействие пары мономерных звеньев. В данном случае следует рассматривать разные варианты взаимодействия [10]. Для оксигидратов иттрия мономерные оксигидратные фрагменты построены аналогичным образом.

Для кластеров молибдена известны такие анионные частицы $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$, $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ и даже более крупные, образующие, по крайней мере, линейные формы. Эти фрагменты должны распределяться в пространстве в соответствии с принципом плотно упакованных ядер (вероятно, сферических), число которых в ядрах подчиняется концепции магических чисел [11]. В результате исследования кластеров на основе оксидных материалов установлен следующий набор магических чисел: $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869$ и т.д. Для магических чисел кластеров металлического натрия получен такой набор: $2, 8, 20, 40, 58, 92, 138, 198, 254, 338, 440, 562, 694, 832, 1516, 1716, 2048$ и т.д. Для кластеров инертных газов и углерода характерны кластеры с магическими числами $2, 3, 4, 5, 7, 13, 35, 55, 142, 309, 561$ или $55, 147, 309, 561$ и т.д. Эти магические числа рассчитаны из предположений о характере связи при формировании тех или иных кластерных структур. Поэтому магические числа и различаются для кластеров оксидов металлов, чистых металлов или, например, углерода. То есть, вероятно, для каждого типа кластеров набор магических чисел должен быть разным.

При формировании некоторой структурной кластерной ауры оксигидратных коллоидно-химических гелей разумнее использовать магические числа, полученные экспериментально из следующих фазовых портретов образования ядерных кластеров определенной структурной организации.

Горизонтальные участки на рис. 3 соответствуют таким фазовым особенностям.

Численные значения абсцисс прочитываются на рис. 3. Фактически эти заселенности ячейки или населенности и есть набор магических чисел. На

рис. 3 приведен следующий набор магических чисел: 5, 8, 12, 15, 17, 20, 22, 28, 30, 34, 37, 40, 42, 43, 51, 55, 63, 65, 85, 93, 95.

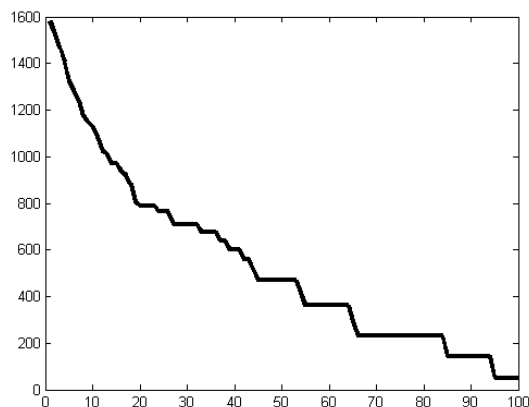


Рис. 3. Зависимость числа попаданий экспериментальных данных в ячейках определенной населенности N (ось ординат) от заселённости ячеек r (ось абсцисс). Населённость понимается как число попаданий экспериментальной точки в одну ячейку

Попытаемся количественно и пространственно проанализировать высказанные идеи.

На рис. 4 и 5 приведены расчетные фигуры гелевых кластеров, полученных на экспериментальном приборе в статических условиях и на установке с вращающимся регистрирующим электродом.

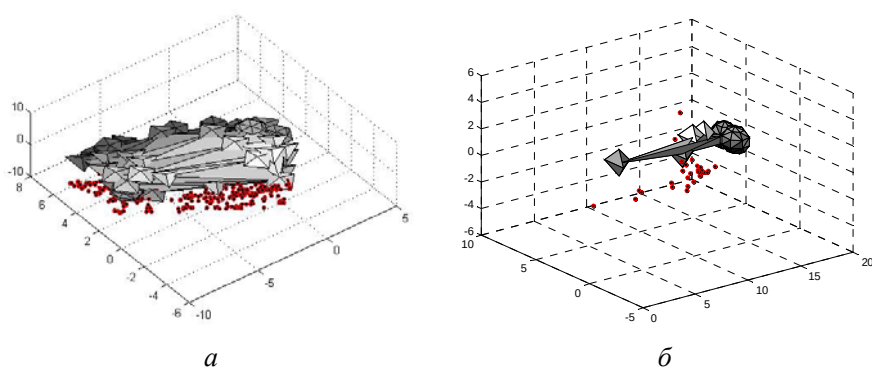


Рис. 4. Архитектура (аура) многогранника оксигидрата иттрия, апплицированного бихромат-ионами, построенная по программе КОКСТЕР-1 с использованием: а) вращающегося графитового электрода, б) графитового электрода в статике (время старения геля 19 сут). По осям отложены экспериментальные нанотоки:

$$I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i \text{ (ось аппликата); } I_{i+1} - I_i \text{ (ось абсцисс); } I_i \text{ (ось ординат)}$$

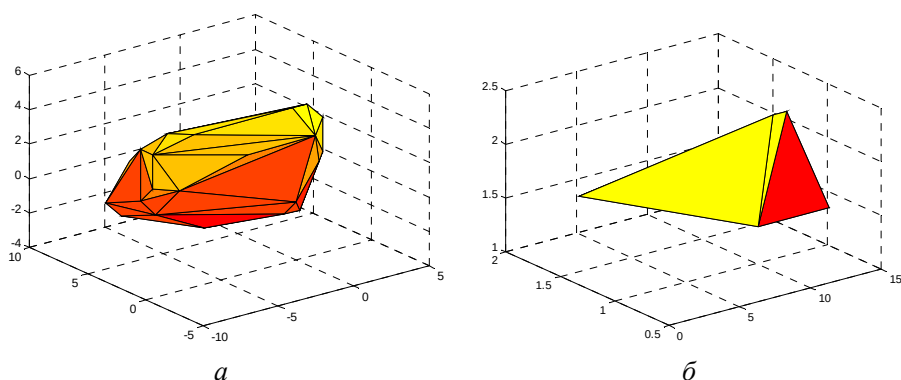


Рис. 5. Остовный многогранник апплицированного бихромат-ионами оксигидрата иттрия, построенный по программе КОКСТЕР-1 с использованием: а) вращающегося графитового электрода, б) графитовой ячейки в статике (время старения геля 19 суток).

$$I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i \text{ (ось аппликата); } I_{i+1} - I_i \text{ (ось абсцисс); } I_i \text{ (ось ординат)}$$

Анализ приведенных графических результатов на рис. 4, 5 позволяет констатировать следующее. На рис. 4, а, б часть экспериментальных точек не входит в габитус рисунка. Спрашивается, насколько отбрасывание фрагментов с относительно малым числом экспериментальных точек соответствует истинному описанию эксперимента? Для этого воспользуемся представлением о том, что экспериментальные точки – случайный процесс. Тогда вопрос об отброшенных точках – это вопрос об изменении параметров полученной нами статистики, т.е. среднего и дисперсии.

Вычислив дисперсии исходных данных и данных, отброшенных нами, мы можем судить, совпадают ли дисперсии с той или иной вероятностью. Задав значение вероятности 0,95, вычислим значение критерия по Снедекору–Фишеру [7], $F_{F-S}^{(0,95)}$, и сравним с ним полученное отношение дисперсий, $F_{real} = \frac{DX}{DX_{mod}}$. Вычисления показывают, что критерий Снедекора – Фи-

шера не будет превзойдён ни в одном из приведённых выше вычислений, следовательно, дисперсии можно считать одинаковыми.

Аналогичные рассуждения имеют место для средних величин. Следовательно, с вероятностью 0,95 мы можем считать, что отбрасывание ряда экспериментальных точек не характеризует изменение параметров статистического распределения. Отбрасываемые нами на рис. 4, а, б точки, вероятно, не отвечают парадигме магических ядерно-сферических образований, уже происшедших в геле или еще находящихся в процессе образования. Отметим, что в конкретных случаях на рис. 4, а, б из 90 000 экспериментальных точек исключается не более 1 400 точек, что составляет менее 2% общего числа данных.

Применение вращающегося графитового электрода было вызвано необходимостью повышения точности и чувствительности структурного анализа гелевых оксигидратных систем. На приведенных рисунках отчетливо

видна генетическая связь результатов, полученных в статической ячейке и в ячейке с использованием вращающегося графитового электрода. В статических условиях архитектура структуры и остовные проявления значительно менее детализированы, чем аура-архитектура и остовная структура, полученная на установке с вращающимся электродом (рис. 4, *а* и рис. 5, *а*). Складки и особенности Уитни [4, 5] на рис. 4, *а* прописаны детализированнее, чем на рис. 4, *б*. На рис. 4, *а* отмечается существенно большее количество полиэдрических ядерных образований магических кластеров, чем на рис. 4, *б*. Качественно различается и сам набор этих полиэдрических образований. На рис. 4, *б* он беднее.

Можно полагать, что описательная (физико-химическая) сущность граней гелевых каутиков определяется колебаниями нанотоков, формирующих колебательный контур, поэтому граням в соответствие можно поставить определённое дифференциальное уравнение электромагнитных колебаний. То есть грань – это электромагнитный колебательный контур, а весь многогранник – совокупность таких контуров.

В вершинах многогранника образуются магические сфероидальные кластерные конструкции, соответствующие магическому числу в данной вершине фазового многогранника. Благодаря появлению электромагнитных диполей (или граней) возникают электромагнитные колебания, отображение которых в фазовое пространство имеет одну из вершин в данной точке фазового пространства.

Заключение

Показана остовная организация гелевых оксигидратных структур на примере оксигидратов железа и иттрия. Разработаны расчетно-экспериментальные методы структурного анализа архитектуры кластеров коллоидно-химических оксигидратных систем. Показана необходимость использования для детализации анализа структур коллоидного состояния вращающихся электрохимических электродов.

Литература

1. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Шанина О.М. Новые принципы исследования несовершенных кристаллографических форм коллоидно-химических систем // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 11. С. 30–43.
2. Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю., Тарамина Е.В., Азаров М.Б. Каустики лагранжевых отображений гелевой оксигидратной магнитной жидкости железа // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 8. С. 101–116.
3. Sucharev Yu.I. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications, 2007. 433 p.
4. Арнольд В.И. Особенности каустик и волновых фронтов. М. : ФАЗИС, 1996. 334 с.
5. Арнольд В.И. Теория катастроф. 4-е изд., стереотип. М. : Едиториал УРСС, 2004. 128 с.
6. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных гелевых сорбентов. М. : Энергоатомиздат, 1987. 118 с.

7. Анищенко В.С., Астахов В.В., Вадивасова Т.Е. и др. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. Москва ; Ижевск : Ин-т компьютерных исследований, 2003. 529 с.
8. Берже П., Помо И., Видаль К. Порядок в хаосе. М. : Мир, 1991. С. 367.
9. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Крутикова О.М., Кузнецов А.Л. Форма и механизм разряда волновых стохастических кластеров вблизи углеграфитовых регистрирующих электродов // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, № 4. С. 21–38.
10. Sucharev Yu.I. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications LTD, 2010. 497 p.
11. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М. : КомКнига, 2006. 592 с.

Авторский коллектив:

Сухарев Юрий Иванович – д-р хим. наук, профессор, академик РАЕН, профессор кафедры химии твёрдого тела и нанопроцессов ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет» (г. Челябинск, Россия). E-mail: sucharev74@mail.ru

Апаликова Инна Юрьевна – канд. хим. наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин ФГКБОУ ВПО Филиала Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия» (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Апаликов Виталий Олегович – студент кафедры «Эксплуатация автомобильного транспорта» автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: apalikov74ru@yandex.ru

Леонова Ольга Владимировна – магистр группы АТ-168 кафедры «Эксплуатация автомобильного транспорта» автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: lov-62@mail.ru

Засоба Игорь Александрович – курсант группы КО-223 факультета № 2 ФГКБОУ ВПО Филиала Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия» (г. Челябинск, Россия). E-mail: koks196@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 2 (4), 61-69. DOI: 10.17223/24135542/4/7

¹Yu.I. Sukharev, ²I.J. Apalikova, ³V.O. Apalikov, ³O.V. Leonova, ²I.A. Zasoba

¹Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russia)

²Branch of Military Training and Research Center of the Air Force
"Air Force Academy" of the Ministry of Defense of the Russian Federation in Chelyabinsk
(Chelyabinsk, Russia)

³South-Ural State University (National Research University) (Chelyabinsk, Russia)

Noise ripples of oxyhydrate gel nanoclusters' formation

Study of the gel oxyhydrate systems nonlinear properties found the following features: vibrational dilatant, vibrational (fluctuating) electrical conductivity, spontaneous electric current of the gel self-organization on the background of the gel polarization phenomena, stained gel systems, vibrational optical and sorption properties and much more. These properties attributed widespread batch processes in colloidal chemistry oxyhydrate gel systems (CRP), rare earth elements, and oxides, hydroxides some d-elements such as zirconium, niobium, titanium and others. Coherent chemistry is assigned to study them, it's a chemistry of vibration- batch processes. But there is a certain complexity: in the classical inorganic chemistry and colloid chemistry development the vibrational phenomena and processes paradigm was practically not developed and understood. However, today these phenomena allow to make

new insight into the crystallography of colloidal systems, explore the change in the form of colloidal clusters in time.

The pressing question is creation of colloidal systems nanomicroscopy which has no analogue in the world. All this determines the high scientific significance of the research problem. Study investigates the influence of the "noise" on the effect of coherence resonance of inorganic liquid crystal gel systems and the application of the observed effect in research practice as a basis for creating of colloidal systems nanomicroscopy. "Noise" in excitable systems oxyhydrate plays an uncertain role. Noise can be used to increase the coherence of oscillation even without external periodic signals.

The noise-induced fluctuation peak in the spectrum of a nonlinear oscillator with low friction was revealed, the induced coherent motion of the oscillator in the model near a saddle-node bifurcation, as well as in modeling neurons was observed. In all these cases the fluctuation peak in the power spectrum had the best performance and was the most pronounced on the background noise pedestal. This phenomenon is similar to stochastic resonance called coherent resonance. Excited in the presence of the noise systems demonstrated the effect of coherent resonance. In this case there is almost oscillatory motion. There is a certain optimal noise level, whereby a sequence of spikes (splashes), for example, the current becomes more regular. Fluctuations cause the occurrence of a sequence of stochastic excitations.

If the harmonic noise is additionally introduced into the system, an "explosive" behavior in the real neurons is realized. The presence of stationary noise in excited systems leads to a new time scale – the average time of excitation of new spikes.

According to the analysis of literature and discussions at conferences and seminars of Ural Branch of Russian Academy of Sciences the prospective works have no analogues in the world.

Keywords: Lagrangian mappings; oxyhydrate gel systems; colloidal clusters; spontaneous pulsating flow, diffuse electric double layer; topological continuum; dissociative-disproportionate destruction of macromolecules; Whitney theory; geometry of caustics.

References

1. Sukharev Y.I., Markov V.A., Shanina O. Novye principy issledovaniya nesovershennykh kristallograficheskikh form kolloidno-khimicheskikh system [New principles of crystallographic studies of imperfect forms colloidal chemical systems]. *Butlerov Communications*. 2013;36(11):30–43. In Russian
2. Sukharev Y.I., Apalikova I.Y., Taramina E.V., Azarov M.B. Kaustiki lagranzhevyykh otobrazhenii gelevoi oksigidratnoi magnitnoi zhidkosti zheleza [Caustics of Lagrangian maps gel oxyhydrate magnetic fluid iron]. *Butlerov Communications*. 2012;31(8):101–116. In Russian
3. Arnold V.I. *Osobennosti kaustik I volnovikh frontov* [Features of caustics and wave fronts]. Moscow: Fizmatgiz; 1996. 334 p. In Russian
4. Arnold V.I. *Teoriya katastrof* [Catastrophe Theory. Ed. 4th, stereotypical]. Moscow: Editorial URSS; 2004. 128 p. In Russian
5. Sukharev Y.I. *Sintez i primeneniye spetsificheskikh oksigidratnykh gelevykh sorbentov* [Synthesis and application of specific oxyhydrate gel sorbents]. *Energoatomizdat*; 1987. 118 p.
6. Anischenko V.S., Astakhov V.V., Vadivasova T.E. and others *Nelineinye efekty v khaoticheskikh i stokhasticheskikh sistemakh* [Non-linear effects in the chaotic and stochastic systems]. Moscow: Izhevsk: Institute of Computer Science; 2003. 529 p. In Russian
7. Berger P., Pomo I., Vidal C., *Poryadok v khaose* [Order in chaos]. Moscow: Mir; 1991. 367 p. In Russian
8. Sukharev Y.I., Markov B.A., Krutikova O., Kuznetsov A.L. Forma i mekhanizm razryada volnovykh stokhasticheskikh klasterov vblizi uglegrafitovykh registriruyushchikh elektrodov [Shape and mechanism of discharge wave stochastic clusters near carbon and graphite electrodes recording]. *Butlerov Communications*. 2013;34(4):21–38. In Russian
9. Sucharev Yu.I. *Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates*. Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications LTD; 2010. 497 p.

10. Sucharev Yu.I. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. Switzerland. UK, USA: Trans Tech Publications; 2007. 433 p.
11. Suzdalev I.P. *Nanotekhnologiya: fiziko-khimiya nanoklastero, nanostruktur i nanomaterialov* [Nanotechnology: Physics and chemistry of nano-clusters, nanostructures and nanomaterials]. Moscow: KomKniga; 2006. 592 p. In Russian

Information about authors:

Sukharev Yuri I., professor, Academy of Natural Sciences, PhD, Professor, Department of Chemistry of Solid State and nanoprocesses, Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: sucharev74@mail.ru

Apalikova Inna Y., Associate Professor, Ph.D., department of technical disciplines, a branch of the Military Training and Research Center of the Air Force "Air Force Academy" (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Apalikov Vitaly O., student, Automotive department, South Ural State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: apalikov74ru@yandex.ru

Leonova Olga V., Master, Automotive department, South Ural State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: lov-62@mail.ru

Zasoba Igor A., student, faculty number 2, a branch of the Military Training and Research Center of the Air Force "Air Force Academy" (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: koksI96@yandex.ru

ПОПУЛЯРИЗАЦИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

DOI 10.17223/24135542/4/8

Н.Б. Дементьева

Разработка индикаторной системы для контроля рН слизистых оболочек в гинекологии

Руководитель проекта: *Н.Б. Дементьева*, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Томского государственного университета (г. Томск, Россия).

E-mail: dementevanatasha@mail.ru

Ключевые слова: индикатор; рН; разработки в гинекологии; цветные индикаторы; тест-система; визуальная идентификация.

Аннотация проекта:

Во всех биологических жидкостях здорового человека поддерживается постоянный уровень рН, изменение которого может говорить о различных патологиях, которые могут привести к тяжелым хроническим заболеваниям.

В женском организме кислотность влагалищного секрета играет очень важную роль. В норме этот показатель составляет 3,8–4,4 ед. рН. Изменение этого показателя в кислую либо щелочную сторону говорит о дисбалансе внутренней микрофлоры, появлении болезнетворных бактерий, что может привести к бесплодию, тяжелым хроническим заболеваниям, а в случае наличия беременности к тяжелому ее течению и риску развития патологий у плода.

На сегодняшний день определение рН влагалищного секрета является одной из стадий выявления нарушений бактериального биоценоза. Ввиду отсутствия удовлетворяющих диапазону определения рН тест-систем его определяют с помощью индикаторной бумаги, так как прямая рН метрия дорога и нецелесообразна при малом количестве и различной консистенции материала. Использование индикаторной бумаги для определения рН несет ряд существенных недостатков. Для измерения полоска бумаги помещается в материал, сохраняющийся на браншах при взятии мазка. Бумага плохо намокает, цвет ее определить сложно, поскольку она изначально окрашена. Также следует учитывать возможность ложноположительных результатов рН-метрии при попадании в вагинальное отделяемое цервикальной слизи, крови, спермы, поскольку эти биологические жидкости имеют более высокую по сравнению с влагалищным секретом уровень рН.

Исходя из сложившейся проблемы, создание индикаторной системы для контроля pH слизистых оболочек в гинекологии является актуальной задачей, и однозначного решения этой проблемы до настоящего времени найдено не было.

Сотрудники Томского государственного университета совместно с ЗАО «Альдомед» предложили разработку, способную решить данную проблему. В основу этой разработки легла рецептура с использованием кислотно-основных индикаторов, а также других компонентов, состав и количество которых являются производственной тайной. Тест-система представляет собой раствор, который может применяться в лабораториях лечебно-профилактических учреждений без вреда для здоровья и особых способов утилизации. Идентификация pH проводится визуально, с помощью цветовой шкалы и шагом определения 0,5 ед., что является необходимым требованием для разработки.

Продукт был опробован в медицинских лабораториях на более чем 200 реальных образцах, обратные отзывы о работе индикаторной системы без нареканий.

Работа выполнена на базе лаборатории физико-химических методов анализа Томского государственного университета при поддержке Фонда содействия инновациям по программе «УМНИК» (договор 7466ГУ2/2015 от 10.09.2015).

N.B. Dementeva

Development of the indicator system to control pH of the mucous membranes in gynecology

Project leader: *Dementeva N.B.*, junior researcher Laboratory of physical and chemical methods of analysis of the Tomsk State University (Tomsk, Russia).
E-mail: dementevanatasha@mail.ru

Keywords: light; pH; developments in gynecology; color indicators; test system; visual identity.

Abstract:

All biological fluids of a healthy person is maintained a constant pH, a change which may indicate various pathologies that can lead to severe chronic diseases.

In the female body the acidity of vaginal secretions plays a very important role. Normally, this indicator is 3,8–4,4 units of pH. Changing this parameter in an acidic or alkaline side says the imbalance of internal microflora, the emergence of pathogenic bacteria that can bring to infertility, severe chronic diseases, and in the case of pregnancy to heavy flow and its risk of abnormalities in the fetus.

Today, the definition of the pH of the vaginal secretion is one of the stages of violations bacterial biocenosis. In the absence of satisfying the definition of a range of pH test kits, it is determined by the test paper as a direct pH meters

of the road and not practical for a small number of different consistencies and material. Using indicator paper to determine the pH brings a number of significant drawbacks. To measure the strip of paper is placed in a material that lasts for at Branche smears. A piece of paper gets wet, its color is difficult to determine, since it originally painted. You should consider the possibility of false positives pH meters when released into the vaginal discharge of cervical mucus, blood, semen, since the biological liquid has higher compared with vaginal secretions pH.

Given the current problems, the creation of an indicator system for monitoring the pH of the mucous membranes in gynecology is a challenge and a unique solution to this problem, to date, has not been found.

Employees of Tomsk State University jointly with company «Альдомед» offered products are capable to solve this problem. The basis of this development lay recipe using acid-base indicators, as well as other components of the composition and quantity of which is hidden the secret of production. The test system is a solution that can be used in the laboratories of medical institutions without harm to health and special disposal methods. Identification of the pH is carried out visually, using a color scale, and 0.5 U determining step. That is a prerequisite for development.

The product was tested in medical laboratories in more than 200 real samples, check reviews of the indicator system flawlessly.