



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ФГБОУ ВО «ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»



## II СЪЕЗД ХИМИКОВ РЕСПУБЛИКИ ДАГЕСТАН

### МАТЕРИАЛЫ СЪЕЗДА

*Посвящается Международному году Периодической  
таблицы химических элементов*

Махачкала, 14-15 июня 2019 г.



Организация  
Объединенных Наций по  
вопросам образования,  
науки и культуры



• 2019  
• IYPT  
• Международный год  
• Периодической  
• таблицы химических  
• элементов

Махачкала  
Издательство ДГУ  
2019

УДК 001.83(470.67):54  
ББК 72.4(2Рос.Даг):24ж  
В 874

II съезд химиков Республики Дагестан. Материалы съезда. Махачкала: 14-15 июня 2019 г. – Махачкала, Издательство ДГУ, 2019. – 211 с.

ISBN 978-5-9913-0189-3

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Дагестанского государственного университета.

Содержание материалов конференции отражает современное состояние исследований, проводимых учеными высших учебных заведений и научно-исследовательских организаций Республики Дагестан по фундаментальным проблемам и прикладным аспектам химической науки и образования.

Материалы приводятся в авторской редакции.  
Оргкомитет не несет ответственности за содержание материалов.

Организационный комитет:

**Рабаданов М.Х.** (ДГУ, председатель), **Ашурбеков Н.А.** (ДГУ, зам. председателя), **Абдулагатов И.М.** (ДГУ, зам. председателя), **Бабуев М.А.** (ДГУ, зам. председателя), **Исаев А.Б.** (ДГУ, зам. председателя), **Магомедбеков У.Г.** (ДГУ, зам. председателя), **Рамазанов А.Ш.** (ДГУ, зам. председателя), **Абакаров Г.М.** (ДГТУ), **Абдуллаев М.Г.** (ДГУ), **Вердиев Н.Н.** (ДФ ИВТ РАН), **Гаматаева Б.Ю.** (ДГПУ), **Гасаналиев А.М.** (ДГПУ), **Гасангаджииева У.Г.** (ДГУ), **Гасанова Ф.Г.** (ДГУ), **Гасанова Х.М.** (ДГУ), **Гусейнов Р.М.** (ДГПУ), **Ибрагимов Т.А.** (ДГМУ), **Курбанисмаилов В.С.** (ДГУ), **Магомедова Д.Ш.** (ДГУ), **Мирзаева Х.А.** (ДГУ), **Рамазанова П.А.** (ДГУ), **Татаева С.Д.** (ДГУ), **Халилов Р.А.** (ДГУ), **Хидиров Ш.Ш.** (ДГУ), **Шабанов О.М.** (ДГУ).

Редакционный совет: **Магомедбеков У.Г., Бабуев М.А.**

Ответственный секретарь – **Джалаева Н.А.**

Адрес оргкомитета: 367002, Махачкала, ул. Батырая, 4, ДГУ, химический факультет

© Издательство ДГУ, 2019

## **ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ**

### **ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА – ОДНО ИЗ САМЫХ ВЕЛИКИХ ОБОБЩЕНИЙ В НАУКЕ**

**У.Г. Магомедбеков, Х.М. Гасанова**  
Дагестанский государственный университет  
E-mail: [ukhgmag@mail.ru](mailto:ukhgmag@mail.ru)

*«Границ научному познанию и предсказанию  
предвидеть невозможно»*

*Д.И. Менделеев*

В декабре 2017 года Генеральная ассамблея ООН приняла резолюция об объявлении 2019 года Международным годом периодической таблицы. Это стало возможным после того как Международный союз по теоретической и прикладной химии (IUPAC), Российская академия наук, Министерство образования и науки РФ, Министерство иностранных дел РФ, Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева, большое количество национальных академий наук и научных обществ, многие российские и зарубежные ученые провели гигантскую работу для осуществления этого события [1]. Это масштабное событие посвящено 150-летию великого открытия Менделеева, оно способствует международному признанию заслуг великого ученого и популяризации отечественной науки [2].

29 декабря 2018 года Дмитрий Медведев подписал распоряжение «О проведении в 2019 году Международного года Периодической таблицы химических элементов» и возглавил оргкомитет. В состав оргкомитета вошли руководители федеральных органов исполнительной власти, ведомств и ведущих научных организаций [1].

Церемония открытия Международного года состоялась 29 января 2019 года в штаб-квартире ЮНЕСКО (Париж). Официальное закрытие планируется провести в декабре 2019 года в Японии [1].

Периодическая система является путеводной нитью не только для химиков, но и для исследователей в самых разных отраслях естествознания, т.к. объем наших знаний существенно возрос с момента, когда Д.И. Менделеев выдвинул идею относительно систематизации химических элементов. Учеными предпринимаются целенаправленные попытки создать новые разновидности соединений с заданными необычными свойствами. Периодическая система элементов является отправной точкой для исследований, направленных на углубление понимания общих свойств материи, а также расширяющих границы наших знаний о веществе и позволяющих получать полезные для человека соединения.

Несмотря на то, что Периодический закон был сформулирован в результате обобщения наблюдений, изучения свойств простых веществ, на современном этапе развития науки исходят из рассмотрения свойств

изолированных атомов соответствующих элементов, особенно из сравнения их электронных конфигураций. Положение о том, что неисчислимы и разнообразные вещества, которыми оперирует химия, построены из сравнительно небольшого числа атомов, является краеугольным камнем современной науки и способствует ее дальнейшему развитию [3,4].

Неотъемлемой чертой систематики элементов в Периодической таблице Д.И. Менделеева является взаимосвязь между свойствами элементов и их соединений, закономерности периодического изменения и корреляции химического поведения. Необходимо подчеркнуть то обстоятельство, что Д.И. Менделеев полностью осознавал существование периодической закономерности в проявлении фундаментальных свойств элементов, а внося изменения в известную тогда последовательность размещения элементов и оставляя незанятые места в таблице, предсказал существование еще не открытых элементов, тем самым проложив путь к всеобщему признанию Периодического закона [5].

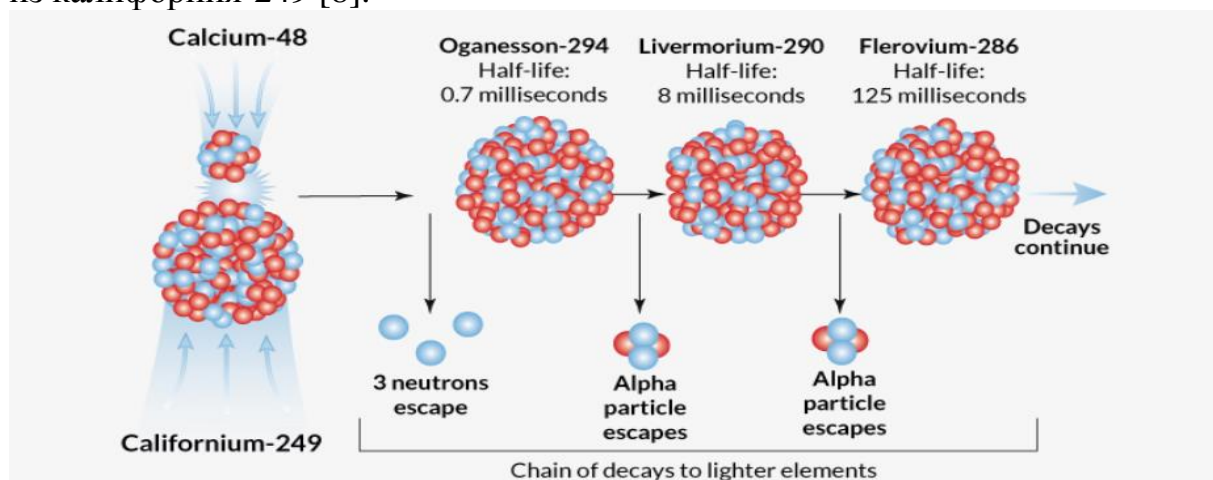
Физический смысл Периодического закона на современном этапе развития науки состоит в том, что периодическое изменение свойств элементов находится в полном соответствии с периодически возобновляющимися на все более высоких энергетических уровнях сходными электронными структурами атомов, от закономерного изменения которых зависят физические и химические свойства элементов.

В Периодической таблице, составляющей основу химии, все известные элементы располагаются в соответствии с числом протонов в ядрах их атомов. В настоящее время учеными предпринимаются попытки расширить границы таблицы, т.е. экспериментально получать более тяжелые элементы со все большим числом протонов – сверхтяжелые элементы, которые не существуют в природе, слишком нестабильны и распадаются почти сразу после формирования [5,6].

В наше время применение ядерных реакторов, циклотронов и других ускорителей электрически заряженных частиц сопровождается превращением атомных ядер. Для создания новых сверхтяжелых элементов ученые осуществляют бомбардировку ядра-мишени ускоренным ядром-снарядом и надеются, что эти два ядра сольются. Для того чтобы преодолеть силу отталкивания между двумя положительно заряженными ядрами, снаряд должен двигаться со скоростью около 10% скорости света [6-8]. При такой скорости снаряд и мишень могут приблизиться настолько, чтобы почти соприкоснуться, и тогда начинают действовать силы притяжения – сильное взаимодействие. Несмотря на сложности, исследователи достигли значительного успеха, используя такой подход. Элементы 113, 115, 117, 118 - все синтезированные таким способом - получили свои официальные названия в 2016 г. [6]. Элемент с порядковым номером 113 получил название "нихоний" (Nh) в честь Японии, 115-й элемент - "московий" (Mc) в честь Московского региона, где располагается Объединенный институт ядерных исследований, 117 внесли в периодическую таблицу под названием

"теннессин" (Ts) в честь штата Теннесси (США), а 118-й элементу, было дано официальное название "оганессон" (Og) в честь академика Российской академии наук Ю.Ц. Оганесяна за его инновационные исследования трансактиноидовых элементов. В каждом атоме оганессона в плотном центре помещается колоссальное количество протонов – 118. Группа исследователей из России и США осуществляла бомбардировку мишени из тяжелых атомов миллионами триллионов ионов кальция, используя ускоритель частиц в Дубне. После 1080 часов эксперимента ученым удалось создать три атома этого нового сверхтяжелого вещества [6,8].

В качестве иллюстрации метода синтеза тяжелых элементов можно привести схему получения оганессона бомбардировкой кальция-48 мишени из калифорния-249 [8]:



Каждый протон увеличивает положительный заряд ядра, вызывая отталкивание других протонов, и чем больше таких частиц, тем больше вероятность, что ядро распадется. Однако ученые полагают, что некоторые, еще не открытые атомы могут противостоять этой тенденции, приобретая устойчивость за счет особого расположения протонов и нейтронов, занимающих, как предполагается, «оболочки» внутри ядра, каждая из которых содержит особенное число частиц. Оболочка наиболее стабильна, когда заполнена целиком, поэтому число протонов и число нейтронов, необходимые для заполнения оболочки, называются магическими числами. К ним относятся магические числа 2, 8, 20, 50, 82, 114, 126, 164 для протонов и 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 184, 196, 228, 272, 318 для нейтронов [7,8].

Теория предполагает, например, что 114 протонов и 184 нейтрона вместе могли бы быть магическими числами («дважды магическое» ядро), но пока не создан атом с такой комбинацией. Если это удастся, он мог бы стать частью «острова стабильности», где сверхтяжелые элементы становятся долгоживущими [7,8].

Несмотря на то, что новые виды атомов распадаются мгновенно, ученые совершили прорыв и могут проводить эксперименты в течение короткого периода жизни таких атомов и изучать их свойства.

Ученые научились обращаться с электронной оболочкой атомов; результат этого – множество важных и сложных химических реакций,

которые ранее считались неосуществимыми. Дело теперь за тем, чтобы по-настоящему научиться управлять атомным ядром [8].

Предсказанные «островки стабильности» наводят ученых на мысль о новой загадке Периодического закона: его строгость заметно коррелирует с устойчивостью атомных ядер [7,8].

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева в современной интерпретации представляет собой классификацию химических элементов, устанавливающую зависимость различных свойств элементов от заряда атомного ядра. Первоначальный вариант таблицы был разработан Д. И. Менделеевым в 1869–1871 годах и включал 63 элемента. За последние 50 лет периодическая таблица Менделеева пополнилась 17 новыми элементами (порядковые номера 102-118). Российскими учеными из Объединенного института ядерных исследований было открыто девять элементов, в том числе пять сверхтяжелых элементов за последние 10 лет [8]. Седьмой период таблицы Менделеева теперь полностью завершен. В ближайшее время ученые намериваются приступить к синтезу 119 и 120 элементов, которые должны стать первыми в восьмом периоде Периодической системы элементов.

Периодический закон лежит в основе решения современных задач химической науки, промышленности и материаловедении. С учетом Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева ведутся работы по получению новых нанокompозитов, полимерных и полупроводниковых материалов, веществ с программируемыми свойствами и жаропрочных сплавов, по мирному использованию ядерной энергии, проводят исследования земной коры и космоса, объектов Вселенной и т.д. [9].

Величие научного подвига Менделеева не только не уменьшается со временем, но и продолжает расти. И невозможно предсказать, будет ли когда-нибудь исчерпано до конца все содержимое одного из величайших открытий человечества – Периодического закона Д.И. Менделеева.

Сообщение можно завершить пророческими словами гениального ученого: ***«Периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройкой и развитием обещает».***

#### Литература:

1. Мустафин Д.И. Химики готовятся отпраздновать юбилей таблицы Менделеева. / Новости сибирской науки. <http://www.sib-science.info/ru/institutes>. 23.03.2018
2. 2019 год – Международный год Периодической таблицы химических элементов // Наука и жизнь. 2019. № 5. <https://www.nkj.ru/info/35438/>
3. Кульша А.В. Есть ли граница у таблицы Менделеева? [primefan.ru>stuff/chem/ptable/ptable.pdf](http://primefan.ru/stuff/chem/ptable/ptable.pdf)
4. Трифонов Д. Где конец системы Менделеева. Ч 1,2,3. <http://www.poznavayka.org/himiya>

5. Морозов Е. 150 лет таблице Менделеева - как сейчас открывают новые элементы? 2019. <https://www.iguides.ru/main/other>
6. 4 новых элемента внесли в периодическую таблицу Менделеева. <https://aftershock.news/?q=node/697535&full> (Источник [Extreme elements push the boundaries of the periodic table](#))
7. Максимчук А. «Остров стабильности» среди химических элементов <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2011/>
8. Блок М., Дюльман К. Остров тяжелых элементов // В мире науки, 2018. № 05/06. С.76-82
9. Д. И. Менделеев и Периодический закон. <http://www.hintfox.com/>. 2015-03-23

## **КРИТЕРИИ ВЫБОРА И КЛАССИФИКАЦИЯ РАСПЛАВОВ – ТЕПЛОАКОПИТЕЛЕЙ**

**<sup>1</sup>Т.Ш. Гаматаев, <sup>1</sup>Б.Ю. Гаматаева, <sup>1</sup>А.М. Гасаналиев, <sup>2</sup>Д.З. Маглаев, <sup>1</sup>М.А. Омарова,  
<sup>1</sup>У.О. Гаматаева, <sup>3</sup>М.Т. Тагзирова**

<sup>1</sup>Дагестанский государственный педагогический университет

<sup>2</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет

<sup>3</sup>ПО АНО «Энергетический колледж»

E-mail: [gamataeva.bariyat@mail.ru](mailto:gamataeva.bariyat@mail.ru)

Многообразие областей применения теплоаккумуляторов соответственно определяют многочисленные требования к их физико-химическим свойствам и рабочим характеристикам. Известно, что тепловые аккумуляторы (ТА) могут отличаться как по методам и способам аккумуляции, так и по конструктивному исполнению. При выборе типа аккумулятора необходимо учитывать многие факторы, такие, как способ подвода и отвода энергии, объем запасаемой энергии, уровни температур, длительность хранения, интенсивность теплопереноса, капитальные затраты и эксплуатационные расходы, требования к надежности и безопасности работы [1-3]. Обосновать правильный выбор типа аккумулятора можно на основе сопоставления теплофизических и технико-экономических показателей.

При проектировании ТА первоочередной задачей является поиск теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), от свойств которых зависят большинство вышеуказанных факторов. Выбор их диктуется прежде всего уровнем рабочей температуры теплового аккумулятора и количеством тепловой энергии, которую необходимо аккумулировать. Поэтому особое значение для расплавов - теплоаккумуляторов имеют [4-5]: температура; значение удельного теплового эффекта; высокие значения удельной теплоемкости, теплопроводности, плотности; низкие значения вязкости в жидкой фазе и коэффициента теплового расширения; химическая стабильность в рабочем диапазоне температур; малая упругость паров; распространенность в природе; минимальная стоимость; тепловой эффект

реакции; объемная плотность запасенной энергии; эксплуатационным требованиям, как безопасность использования, легкость поглощения и выделения тепла, стабильность физико-химических свойств при многократном повторении рабочих циклов, нетоксичность и неагрессивность по отношению к конструкционным материалам; низкий уровень переохлаждения (ниже температуры фазового перехода) и от проявления расслоения фаз (сегрегации); наличие равновесной точки кристаллизации, когда жидкая фаза переходит в твердую, минуя метастабильное переохлажденное состояние.

Для того чтобы создать более эффективные ТАМ, нужно владеть методами оптимизации, с помощью которых находится компромиссное решение, максимально удовлетворяющее требованиям к рабочим характеристикам в процессах зарядки и разрядки. Эти требования состоят в стремлении аккумулировать максимально возможное количество энергии за время зарядки и более полно использовать его в период разрядки.

При классификации ТАМ нами учитываются следующие основные факторы: цикличность работы материала; способ накопления и отдачи тепла; процесс, за счет которого аккумулируется тепловая энергия; химический состав материала; фазовая композиционность; температурный режим. На схеме 1 приведена классификация ТАМ, проведенная в соответствии с основными требованиями, определяющими пригодность для целей аккумулирования.

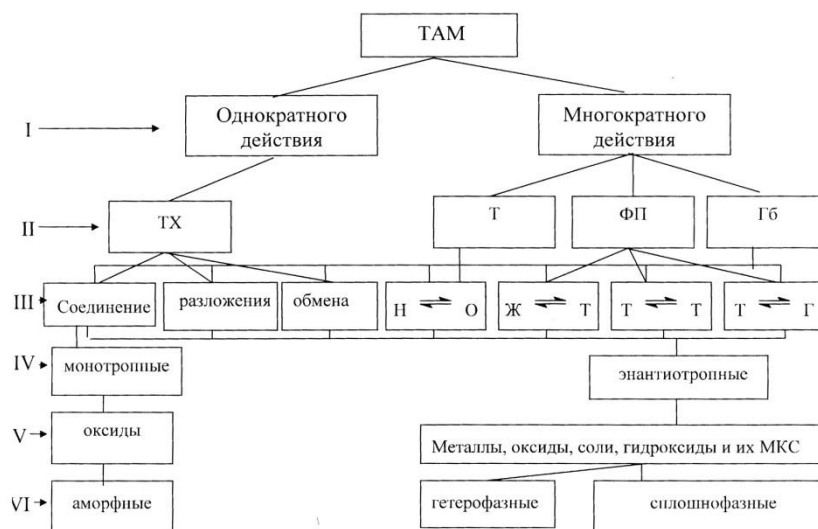


Схема 1. Классификация расплавов – теплонакопителей из БНВ

В зависимости: *I* - цикличности работы; *II* - способа аккумулирования; *III* - физико-химического процесса (реакции) ( $H \rightleftharpoons O$ -нагревание  $\rightleftharpoons$  охлаждение,  $Ж \rightleftharpoons Т$ -жидкость  $\rightleftharpoons$  твердое тело,  $Т \rightleftharpoons Т$  - полиморфное превращение в твердой фазе,  $Т \rightleftharpoons Г$  - переход из твердого в газообразное состояние т.е. сублимация  $\rightleftharpoons$  конденсация), *IV* - ее обратимости и *V* - химического состава; *VI* - фазовой композиционности.



В зависимости от способа аккумулирования тепловой энергии различают три основные группы ТАМ из БНВ [1-5]: теплоемкостные (ТТАМ) - аккумулирование тепла которыми происходит за счет теплоемкости вещества, путем простого нагревания; фазопереходные (ФП ТАМ) - накопление тепла которыми происходит за счет фазовых переходов; термохимические (ТХ ТАМ) - накопление и отдача тепла за счет химических превращений.

По температурному режиму работы ТАМ делят на 2 группы [5]: изотермические - аккумулирующие тепло при постоянной температуре, которой соответствуют температуры только фазовых переходов; неизотермические - накапливающие энергию при переменной температуре т.е. при нагревании от  $t_1$  до  $t_2$  (где  $t_1$  и  $t_2$  - начальная и конечная температура нагревания), что характерно для химических реакций и накоплению физического тепла за счет теплоемкости.

В зависимости от обратимости рабочего процесса различают: монотропные, основанные на необратимых процессах, и энантиотропные, в основе которых лежат обратимые процессы.

Учет всех вышеуказанных факторов позволяет облегчить, конкретизировать и ускорить работу разработчиков ТАМ.

#### Литература:

1. Резницкий Л.А. Теплоаккумулирующие вещества и процессы. //ЖНХ, 1998, Т. 43, № 8, С. 1288-1298.
2. Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Методологические основы теплового аккумулирования с использованием расплавов. СПб, 48 с. Деп. ВИНТИ 21.06.99. № 1969-В99.
3. Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Теплоаккумулирующие свойства расплавов. //Успехи химии. 2000. Т. 69, № 2. С. 192-200.
4. Гаматаева Б.Ю. Теплоаккумулирующие материалы на основе пятерной взаимной системы Li, Na, K, Sr//Cl, NO<sub>3</sub>. Кан. дисс. Москва, ИОНХ, 1995. 108 с.
5. Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М. Расплавы –теплонакопители: способы аккумулирования, методологии и методы дизайна. Махачкала: ДГПУ, АЛЕФ. 2016. Ч.1. – 124с.

# SUPERCRITICAL FLUIDS THEIR THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES AND TECHNOLOGICAL APPLICATIONS- REVIEW

<sup>1,2</sup>I.M. Abdulgatov, <sup>3</sup>N.G. Polikhronidi, <sup>3</sup>R.G. Batyrova.

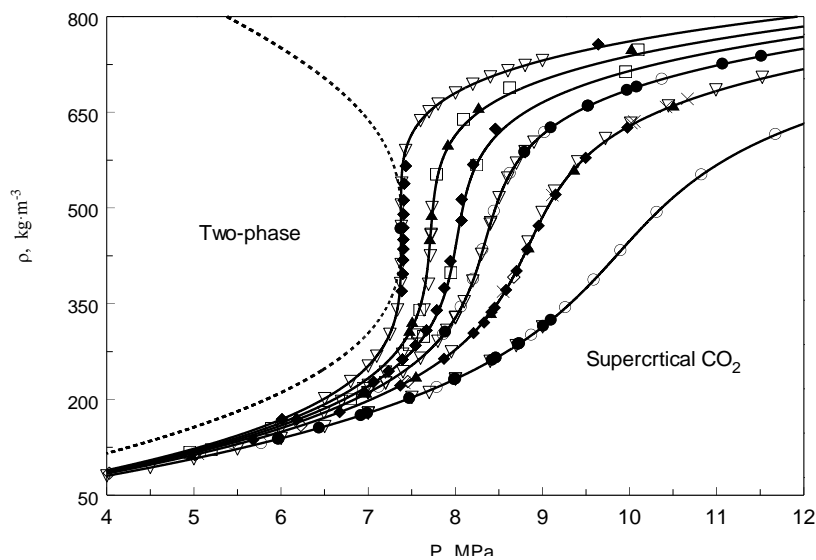
<sup>1</sup>Dagestan State University

<sup>2</sup>Geothermal Research Institute of the RAS

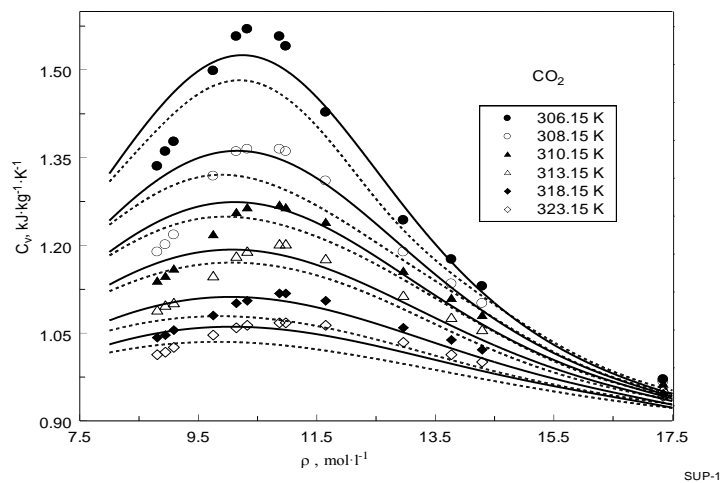
<sup>3</sup>Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center of the RAS

E-mail: [ilmutdina@gmail.com](mailto:ilmutdina@gmail.com)

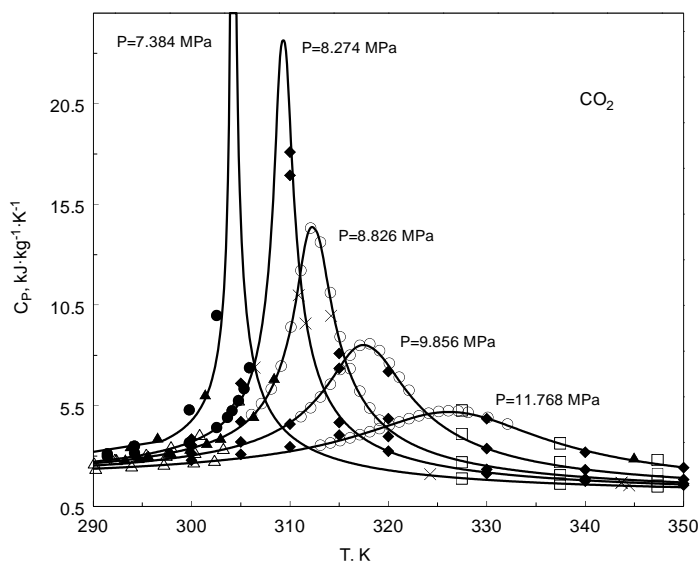
During the past years, interest in using supercritical fluids (particularly CO<sub>2</sub>) has increased because of its advantageous thermodynamic and transport properties in supercritical conditions (see Figs. 1 to 5) and their environmental impact.



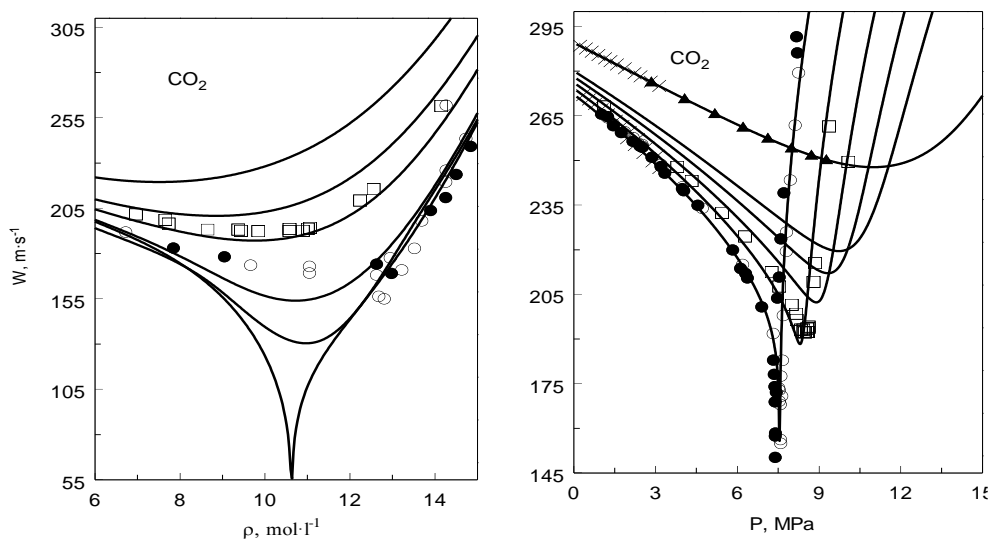
**Fig. 1.** PVT phase diagram of supercritical carbon dioxide.



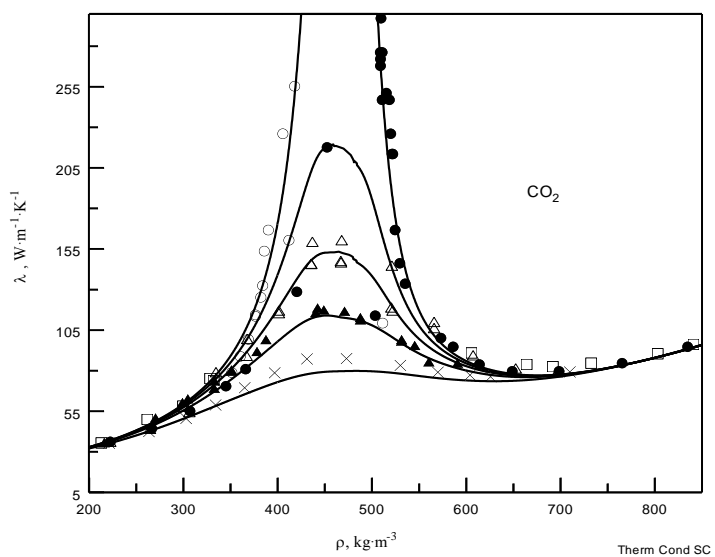
**Fig. 2.** Isochoric heat capacity of supercritical carbon dioxide.



**Fig. 3.** Isobaric heat capacity of supercritical carbon dioxide.



**Fig. 4.** Speed of sound of supercritical carbon dioxide.



**Fig. 5.** Thermal conductivity of supercritical carbon dioxide.

Deeply understanding of the properties of supercritical fluids is important from both the fundamental and the technological point views. Supercritical fluids have a large range of potential in the various technological applications. A deeper understanding of the microstructure, thermodynamic and transport properties behavior of supercritical fluids and CO<sub>2</sub> containing mixtures will lead to marked improvements in industrial applications of the supercritical technologies for environmental, mechanical, chemical, biological, and geothermal industries, and new studies of the properties of supercritical fluids are of great consequence [1-4]. Supercritical CO<sub>2</sub> (SC CO<sub>2</sub>) has attracted much interest worldwide as a novel heat transmission fluid in recent years [1,2]. The CO<sub>2</sub> exists unique feature, in areas with scarce water resources using CO<sub>2</sub> as an alternative to water as a working fluid [5]. Carbon dioxide capture at supercritical conditions and geologic sequestration is considered as one of the most promising technology to mitigate atmospheric emissions of CO<sub>2</sub> from large-scale fossil fuel usage. The storage of CO<sub>2</sub> at supercritical conditions in deep geologic formations (or geologic CO<sub>2</sub> sequestration technology) is widely considered a feasible approach to reducing industrial loadings of greenhouse gases to the atmosphere [6-8]. Large volumes of CO<sub>2</sub> may be geologically stored by injecting supercritical and thus pressurized CO<sub>2</sub> into saline formations or depleted oil and gas reservoirs. One of the conditions which must be met for successful sequestration in formations is temperature and pressure conditions must be such that CO<sub>2</sub> will be supercritical. As well-known, carbon capture and storage technologies are expected to play a key role in strategies to mitigate climate changes, by ensuring large reductions in the rising CO<sub>2</sub> emissions from the continued use of fossil fuels. Key areas like methodologies to identify and assess safe underground storage sites and their monitoring, during and after CO<sub>2</sub> injection or the risks to health, ecosystems and atmosphere due to CO<sub>2</sub> leakages are still poorly known and highly relevant. Furthermore, storing CO<sub>2</sub> deep below the earth's surface or saline aquifers stands as one of the most promising approaches and the knowledge of the CO<sub>2</sub> behavior in the surrounding environment stands as highly relevant to the proper long-term environmental safe storage. Although CO<sub>2</sub> sequestration plays a vital role in reducing global CO<sub>2</sub> emissions, there is a high risk associated with the process, as the injected CO<sub>2</sub> may back-migrate into the atmosphere sometime after injection. In compare with the other CO<sub>2</sub> sequestration approaches, long-term storage of CO<sub>2</sub> in deep saline aquifers has more advantages and has also been identified as a safe, practical and economically attractive approach to store captured CO<sub>2</sub>. This technique is the most technically feasible approach with no negative environmental impacts and have the largest storage capability (up to 10 000 Gt CO<sub>2</sub> could be storied in worldwide aquifers). However, the method has major drawback in compare with two previous techniques (depleted oil and gas reservoirs and unmineable coal seams) which is no economic benefits. Therefore, the present study was focused on this CO<sub>2</sub> sequestration method.

As well-known, supercritical fluids provide an attractive media for chemical reactions. Carbon dioxide at the supercritical condition has surprising properties as a reaction medium in its supercritical state [9-11]. Due to the large compressibility under supercritical conditions, small changes in pressure can produce substantial changes in density which, in turn, affects diffusivity, viscosity, dielectric, and solvation properties, thus dramatically influencing the kinetics and mechanisms of chemical reactions in supercritical CO<sub>2</sub>. The physical and transport properties of supercritical fluids lie between those of a gas and those of a liquid and may provide a reason to consider supercritical fluids as the reaction media. Thus, accurate thermodynamic and transport properties data for near- and supercritical CO<sub>2</sub> are needed for deeply understanding of the microscopic nature of the industrial applications process in supercritical CO<sub>2</sub> and other fundamental scientific and technological applications. From a technological point of view, SC CO<sub>2</sub> is an attractive medium for conducting chemical reactions because one can adjust the reaction environment (e.g., solvent properties) by manipulating temperature and pressure. Therefore, chemical reaction rates can be easily controlled by small changes in *T* and *P*. Thus, the remarkable properties of supercritical SC CO<sub>2</sub> (see Figs. 1 to 6) make it an unusual and very reactive medium which is very well adapted to many other technological applications such as processing of ceramics, crystal growth, thin film deposition, the extraction of pollutants or additives from dense matrix, etc.

Technological applications of the supercritical fluid mixtures containing CO<sub>2</sub>

Carbon dioxide has a mild (304.13 K) critical temperature, it is nonflammable, nontoxic, and especially when used to replace freons and certain organic solvents, environmentally friendly. Moreover, it can be obtained from existing industrial processes without further contribution to the greenhouse effect. Carbon dioxide is fairly miscible with a variety of organic solvents, and is readily recovered after processing owing to its high volatility. It is a small linear molecule and thus diffuses more quickly than bulkier conventional liquid solvents, especially in condensed phases such as polymers. Finally, carbon dioxide is the second least expensive solvent after water. The remarkable anomalous properties of supercritical fluids and fluid mixtures are widely used in industry. Supercritical fluids and fluid mixtures are of fundamental importance in geology and mineralogy (for hydrothermal synthesis), in chemistry, in the oil and gas industries (e. g. in tertiary oil recovery), and for some new separation techniques, especially in supercritical fluid extraction. Carbon dioxide is also commonly used in industrial processes such as the processing of petroleum products and enhancement of viscous oil recovery (in tertiary oil recovery and new separation techniques). Supercritical carbon dioxide has been used also as a miscible flooding agent to miscible displacement of hydrocarbons from underground reservoirs. To improve our understanding of the mechanism of the process of miscible displacement of reservoir oils by carbon dioxide injection and control those processes, knowledge of model systems would be helpful. SC CO<sub>2</sub> has a

large range of potential in the various technological applications, for example, in oil and gas industry which can be applied to enhanced oil recovery (EOR). EOR processes can be used to recover trapped heavy oil left in reservoirs after primary and secondary recovery methods. Primary and secondary oil recovery methods produce only 15 % to 30 % of the original oil in reservoir. SC CO<sub>2</sub> can help to accelerate recovery of heavy hydrocarbons and stimulation fluids from oil and gas reservoirs. SC CO<sub>2</sub> is needed to make EOR economical in harsh environments. SC CO<sub>2</sub> widely used to improve the EOR processes.

Fuel crisis is a major problem in the world. Today most energy is provided by burning oil. As all fossil resources the quantity of oil is limited and will not last forever. The reserve of the oil in the world is reducing rapidly. Depletion of world petroleum reserves leads to the search new efficient technologies of the residual oil recovery. Also continuously rising of the oil price triggered an interest in developing more efficient enhanced oil recovery technologies. Petroleum reservoir fluids are naturally occurring mixtures of natural gas and crude oil that exist in the reservoir at elevated temperatures and pressures. Reservoir-fluid compositions typically include hundreds or thousands of hydrocarbons and a few non-hydrocarbons, such as nitrogen, CO<sub>2</sub>, and hydrogen sulfide. The composition, phase behavior (*P-T* phase diagram) of the hydrocarbon mixtures under pressure (reservoir conditions), and their thermodynamic properties are key inputs to development production technologies of gas condensates. The phase behavior and thermodynamic properties of the mixtures depend primarily on composition, temperature and pressure conditions. Gas-condensate and oil reservoirs exhibit complex phase and flow behaviors during the depletion of the reservoir (Abbasov and Fataliev [12]). This is related with a loss of the valuable condensate fluid in the reservoir. In order to control and predict the performance of gas condensate reservoir a deep understanding of the effect of phase behavior and composition changes of the reservoir fluid during the depletion are required. As oil and gas are produced, reservoir pressure decreases and the remaining hydrocarbon mixtures change in composition, volumetric properties, and phase behavior. Gas injection also may change reservoir-fluid composition and properties.

Industry continues to widely exploit the anomalous properties of supercritical fluids [13-16]. As well-known, supercritical fluids are of fundamental importance in the oil and gas industries, and for some new separation techniques, especially in supercritical fluid extraction. Also, critical phenomena plays crucial role in a variety of natural processes, for example, in study retrograde condensation, enhanced oil recovery, coal conversion, *etc.* Since n-decane is a typical component of petroleum, and is available as a high-purity ambient-temperature liquid, it makes a good choice for a model system. Heavy hydrocarbons components, like n-decane, entrapped in tight sand condensate reservoirs are usually recovered by high pressure injections of a miscible gas (CO<sub>2</sub> at supercritical condition, for example) at high pressures into the reservoir (Manssori and Savidge [17]). CO<sub>2</sub> + n-decane mixture is of interest in enhanced-

oil-recovery applications where  $\text{CO}_2$  is used as a miscible flooding agent to displace oil from a reservoir (interfacial tension IFT, low-IFT displacement), *i.e.*, miscible displacement of reservoir oil by  $\text{CO}_2$  injection at supercritical conditions. Volumetric, ( $PVT_x$ ) and phase boundary ( $P-T$ ) properties (including VLE data) of  $\text{CO}_2+n$ -decane are required for simulation of petroleum reservoir and for design separation processes.  $\text{CO}_2$  is using as a driving gas in low temperature reservoirs and its mixture with crude oil exhibit liquid phase at temperatures slightly above the critical temperature of  $\text{CO}_2$ . The efficiency of oil displacement by  $\text{CO}_2$  depends on phase behavior generated during the displacement; details of the phase behavior of  $\text{CO}_2$  with crude oil near the critical point should be known (Orr and Taber [18] and Larsen et al. [19]). Phase behavior of the naturally occurring complex reservoir fluids (complex gas-condensate system) is qualitatively similar to those for binary mixtures,  $\text{CO}_2 +n$ -decane, for example. Despite the growing interest in supercritical fluid technologies, the fundamental physical behavior of  $\text{CO}_2$ +hydrocarbon binary mixtures near the critical point of pure  $\text{CO}_2$  and near the cricondentherm, cricondenbar, and in the retrograde regions, the details of the phase behavior are still less understood.  $\text{CO}_2+n$ -decane is the key binary mixture to develop thermodynamic models for prediction the properties of natural gas (Voulgaris et al. [20]). The thermodynamic behavior of key reservoir mixture, like  $\text{CO}_2+n$ -decane, can be generalized for more complicated multicomponent natural gas. The systems  $\text{CO}_2+n$ -alkane (especially heavy  $n$ -alkane) are interest in enhanced oil recovery technologies (see, for example, Refs. [18-20]). The used of supercritical  $\text{CO}_2$  as a solvent is rapidly increasing such important areas as enhanced oil recovery [21-24]. The thermodynamic properties of  $\text{CO}_2 + n$ -alkane mixtures (especially high  $n$ -alkanes) are of interest to the petroleum and natural gas industry, primarily because of the growing interest in the extraction of viscous, low volatility compounds with supercritical  $\text{CO}_2$  in tertiary oil recovery and new separation techniques. Near-critical and supercritical carbon dioxide has been used as a miscible flooding agent that promotes miscible displacement of hydrocarbons from underground reservoirs (Doscher and El-Arabi [22]). To improve our understanding of the mechanism of the process of miscible displacement of reservoir oils by carbon dioxide injection (oil recovery enhancement) and control those processes, a better knowledge of model systems would be helpful. In our previous several publication [25-27] we have studied volumetric ( $PVT_x$  and phase boundary,  $P-T$  properties) and calorimetric ( $C_vVT_x$ ) properties of the binary  $\text{CO}_2+n$ -decane mixture near the critical, supercritical and retrograde condensation regions. In these works we have provided comprehensive thermodynamic (thermal, caloric, phase boundary, critical curves properties) studies of the binary  $\text{CO}_2+n$ -decane mixtures under critical supercritical and retrograde condensation regions. Previously, we also reported the isochoric heat capacity and saturated curve data ( $T_s, \rho_s$ ) of the pure components  $\text{CO}_2$  (Abdulagatov et al. [28,29]) in the near-critical and supercritical regions.

Carbon dioxide is one of the components of the natural gas. Therefore, knowledge of the critical and supercritical properties data for the CO<sub>2</sub>+hydrocarbon mixtures has potentially important industrial applications such as petroleum and natural gas engineering, for rational design of chemical reactors and high pressure extraction and separation equipment. As is well-known, supercritical CO<sub>2</sub> as a solvent offers many potential advantages over conventional organic solvents [30-32]. Therefore, supercritical CO<sub>2</sub> has the potential to replace harmful organic solvents in industrial applications.

Examples of the applications of supercritical CO<sub>2</sub> in the pharmaceutical industry can be found for controlling particle size [33-36]. The use of supercritical CO<sub>2</sub> for environmental cleanup and associated processing is presently the focus of considerable research attention. Environmental applications of the supercritical CO<sub>2</sub> include regeneration of activate carbon, soil remediation, and clean up of aqueous wastes streams [37-43]. The main commercial successes of supercritical CO<sub>2</sub> have been in the food processing industry. Over a few 1000 varieties of seeds, roots, leaves, flowers, fruits and barks have been successfully extracted with supercritical CO<sub>2</sub> [44]. Supercritical carbon dioxide is widely used also as a solvent in supercritical fluid extractions and supercritical fluid chromatography [45-48].

It is well-known that the addition of a polar co-solvent to a supercritical CO<sub>2</sub> often leads to an enhancement in the solubility of a solute and improving the selectivity of CO<sub>2</sub>. Alcohols used as modifiers for CO<sub>2</sub> in supercritical fluid extraction. The use of alcohols (for example methanol and ethanol) as a co-solvent can improve both solubility and selectivity as a powerful separation technique. Small amounts of co-solvents (for example, 3 to 5 mol % of methanol or acetone in CO<sub>2</sub>), which are referred to as modifiers or entrainers, may be added to modify the polarity and solvent strength of the primary supercritical fluid to increase the solute solubility and selectivity and to minimize operating costs in a extraction processes. The co-solvents (basically alcohols, hydrocarbons, acetone *etc.*) are commonly polar or non-polar organic compounds which are miscible with supercritical carbon dioxide. The addition of a small amount of co-solvent into a primary supercritical solvent (CO<sub>2</sub>) tends to change the critical properties ( $T_c, P_c, \rho_c$ ) of the resulting solvent mixture (CO<sub>2</sub>+co-solvent). It is important to choose the right co-solvent because the mixture critical parameters ( $T_c$  and  $P_c$ ) and phase behavior can be different from those of the primary solvent, affecting the operating conditions. For example, the addition of 4.9 mol % hexane to CO<sub>2</sub> increased the mixture critical temperature by 4 % and the critical pressure by 15 %. Thus, for the supercritical fluid technology very important the possibility of introduce polar or non-polar features in order to regulate interactions of the fluid with a specific compound, or to manipulate the critical properties of the mixtures. Understanding of the phase and critical properties behavior of CO<sub>2</sub>+solute will facilitate design and efficient operation of supercritical extraction reactors. Phase equilibria and critical properties data are provide the guidelines for system



operation that could avoid problems caused by these substances are important in determining the treatability of these materials. The fundamental thermodynamic behavior of CO<sub>2</sub>+solvent binary mixtures is not understood well enough to allow supercritical fluid chromatography and supercritical fluid extractions to be conducted without the possibility of encountering serious phase behavior problems. Prediction can result in considerable error for the critical curves of mixture estimation which may lead to inadvertent operation in a two-phase (L-V) region of a phase diagram.

### **Acknowledgment**

This work was supported by Russian Foundation of Basic Research (RFBR) grants №16-08-00536 and №18-08-00500.

### **References:**

1. Pruess K., Azaroual M. In: Proc. 31th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, January 30-February 1, 2006, SGP-TR-179.
2. Brown D.W. In: Proc. Twenty-Fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, January 24-26, 2000 SGP-TR-165, 233 (2000)
3. Cyun-Jie Huang, Jui-Ching Hsieh, David T. W. Lin, Jenn-Kun Kuo, Yuh-Chung Hu, MATEC Web of Conferences 6004010 (2016).
4. Supercritical CO<sub>2</sub> Power Cycle Symposium, The Power Industry's Next Phase Shift, May 24-25, 2011, U.S. Department of Energy, Boulder, CO USA.
5. Pan L., Freifeld B., Doughty C., Zakem S., Sheu M., Cutright B., Terrall T., Geothermics, 2015, vol.53. p.100.
6. Herzog H.J. Environmental Science & Technology, 2001, vol.35. 148A-153A.
7. Benson S.M., Cole D.R. Elements, 2008, vol.4. 325-331.
8. Harvey O.R. Environmental Science & Technology, 2012, vol. 47. 23-36.
9. Kaupp G., Angewandte Chemie International Edition in English, 1994, vol.33, 1452-1455.
10. Savage P.E., American Institute of Chemical Engineering Journal, 1995, vol.41. 1723-1778.
11. Clifford T., Bartle K., Chemical reactions in supercritical fluids, Chemical Industry, 1996, vol.17. 449-469.
12. Abbasov Z.Y., Fataliev V.F., In: Proc. Azerbaijan Academy of Sciences, Section Sciences of Earth, 2015, vol.3, 60-66.
13. Wilson I.D., Davis P., Ruane R.J., In: Application of Supercritical Fluids in Industrial Analysis. J.R. Dean, (ed.), CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 1993, pp.74-104.
14. Schneider, G.M., High-pressure investigations of fluid mixtures-review and recent results, Journal of Supercritical Fluids, 1998, vol.13. 5-14.
15. Kiran E., Levelt Sengers J.M.H., (eds.), Supercritical Fluids Fundamentals for Application, NATO, ASI Ser. 1993, Vol. 273.

16. Kiran E., Brennecke J.F., (eds.), *Supercritical Fluid Engineering Science*, ACS, Symp. Ser. 514, Washington, D.C., 1993.
17. Manssori G.A., Savidge J.L., SPE 19809, SPE, Inc., 1989, pp.383-398.
18. Orr F.M. Jr., Taber J.J., Annual Report to the USA DOE Report No. DOE/BC/10331-4, 1981.
19. Larson L.L., *SPE Reservoir Engineering*, 1989, 4: 105-114.
20. Voulgaris M.E., Peters C.J., de Swaan Arons J., *Int. J. Thermophysics*, 1995, vol.16(3). 629-642.
21. Orr Jr F.M., *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1983, vol. 23(02). 281-291.
22. Doscher, T.M., El-Arabi, M., *Oil Gas Journal*, 1982, vol. 80. 144-151.
23. Holm L.R.W., *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1982, vol. 22(01). 87-98.
24. Stalkup F.I., *Journal of Petroleum Technology*, 1983, vol. 1. 815-827.
25. Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., Abdulagatov I.M., *Journal of Supercritical Fluids*, 2004, vol. 33. 209-222.
26. Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., Abdulagatov I.M., *International Journal of Thermophysics*, 2006, vol.27. 729-759.
27. Abdulagatov I.M., Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, vol.125. 107-135.
28. Abdulagatov I.M., Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1994, vol. 26. 1031-1045.
29. Abdulagatov I.M., Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1994, vol.98. 1068-1072.
30. Dixon D.J., Johnston, K.P., *Supercritical Fluids*, *Encyclopedia of Chem. Technology*, 4<sup>th</sup> ed., 1997, vol. 23. 452.
31. Wang S., Kienzle F., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, vol. 39(12). 4487-4490.
32. Brennecke, J.F., *Chemistry and Industry*, 1996, vol. 21. 831-834.
33. Lenhard U., Luerken F., Boeckler T., Donnerhacu A., *Food Marketing & Technology*, 1990, 5: 56.
34. Winters M. A., *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1996, vol. 85(6). 586-594.
35. Kutson B.L., Debenedetti P.G., Tom J.W., *Microparticulate systems for the delivery of proteins and vaccines*. S. Cohen, H. Brenstein, (eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
36. Roston D.A., Sun J.J., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1997, vol. 15(4). 461-468.
37. Groves Jr F.R., *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1985, vol. 15. 237-274.
38. Akgerman A., Roop R.K., Hess R.K., Yeo S.-D., In: *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*. T.J. Bruno, J.F. Ely, (eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1991, Chap. 14.

39. De Fillipi R.P., Krukonis V.J., Model M., Environmental Protection Agency Report, No EPA-60012-80-054, 1980.
40. Eppig C.P., De Fillipi R.P., Murphy R.A., U.S. EPA Report 600/2-82-067, EPA Office of Research and Development, Research Triangler Park, NC, 1981.
41. Laitinen A., Michaux A., Aaltonen O., Soil Cleaning by Carbon Dioxide Extraction: A Review, Environmental Technology, 1994, vol. 15. 715-727.
42. Hess R.K., Erkey C., Akgerman A., The Journal of Supercritical Fluids, 1991, vol. 4. 47-52.
43. Hawthorne S.B., Miller D.J., Analytical Chemistry, 1987, vol. 59(13). 1705-1708.
44. Moyler D.A., In: Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents. M.B. King, T.R. Bott, (eds.), Glasgow: Chapman & Hall, 1993.
45. Anton K, Journal of Chromatographic Science, 1994, vol. 32(10), 430-438.
46. Salto S., The Journal of Supercritical Fluids, 1995, vol. 8(3). 177-204.
47. Lauer H.H., McManigill D., Board R.D., Analytical Chemistry, 1983, vol. 55(8). 1370-1375.
48. Schneider, G.M., Journal of Supercritical Fluids, 1998, vol. 13. 5-14.

## **ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖИРНОГО МАСЛА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА**

**А.Ш. Рамазанов, К.Ш. Шахбанов, Ш.А. Балаева**  
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»  
E-mail: [a\\_ramazanov@mail.ru](mailto:a_ramazanov@mail.ru)

В современной медицине важная роль отводится лекарственным средствам растительного происхождения, преимущество которых заключается в широком спектре биологического действия, почти полном отсутствии побочных эффектов, что позволяет использовать их для профилактики и лечения многих заболеваний.

В настоящее время значительно возрос интерес к растительным маслам, и первую очередь к маслам из семян льна, плодов расторопши и косточек винограда, так как они обладают широким спектром биологической активности: обладают выраженными лечебно-профилактическими свойствами, и используется при лечении атеросклероза, онкологических и сердечно-сосудистых заболеваний, при нарушении жирового обмена, функции печени, щитовидной железы, кишечника и желудка; оказывают ранозаживляющее и омолаживающее действие на кожу.

Возросший интерес к фармацевтическим средствам и биологически активным добавкам к пище на основе растительных масел связан с высоким содержанием в них линоленовой (омега-3), линолевой (омега-6),

арахидоновой (омега-6) кислот, составляющих комплекс не синтезируемых в организме «незаменимых жирных кислот» (витамин F) [1].

Уникальные лечебно-профилактические (антиоксидантные, противовоспалительные, регенерирующие и ранозаживляющие) свойства нерафинированных растительных масел из семян льна, плодов расторопши и косточек винограда, связаны не только с высоким содержанием в них незаменимых полиненасыщенных жирных кислот (омега-3 и омега-6), но и целого комплекса биологически активных компонентов – токоферолов, каротиноидов, флавоноидов, стероидов [2]. Попадая в организм, омега-3 и омега-6 внедряются в структуру клетки, и в дальнейшем положительно влияют на клеточную активность, на скорость передачи нервных импульсов. Именно благодаря высокому содержанию омега-3 и омега-6 масло семян льна способствует нормализации обменных процессов в организме [3].

В настоящее время в республике Дагестан отсутствуют производства, основанные на переработке местного растительного лекарственного сырья с целью получения на их основе фармацевтических препаратов, биологически активных добавок к пище.

Перспективной технологией извлечения жирного масла из растительного сырья является сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода, которая обеспечивает высокую степень извлечения масла, и при этом лишена недостатков, связанных с необходимостью отгонки токсичного растворителя [4-7]. Диоксид углерода обладает низкими значениями критических параметров [8]:  $T_{\text{крит}} = 30.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{крит}} = 72.8 \text{ атм.}$ , критическая плотность  $0.469 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{CO}_2$  не горит и нетоксичен, и позволяет осуществлять селективную и углубленную переработку сырья, варьируя параметры экстракции.

Объектами исследования являлись: косточки винограда и плоды расторопши пятнистой; жирные масла, полученные из них сверхкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода. Процесс сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода проводили с использованием лабораторной экстракционной системы модель SFE 1000M1 – 2-FMC 50 производства компании «Waters Corp.». Жирно-кислотный состав образцов масел определяли использованием газового хроматографа Agilent Technologies 7820A GC System Maestro оснащенного масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975 Series MSD. Идентификацию соединений осуществляли сравнением экспериментальных масс-спектров с библиотечными (Wiley275 и NIST98) масс-спектрами.

В результате выполненных на кафедре аналитической и фармацевтической химии исследований разработаны технологии извлечения биологически активных веществ из экологически чистого растительного сырья, произрастающего на территории Республики Дагестан [9-11].

Показано, что варьируя условия сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода из косточек винограда можно получить экстракты с различным выходом и содержанием целевых продуктов. Для получения высококачественного нерафинированного виноградного масла с высоким содержанием комплекса незаменимых жирорастворимых витаминов А, F, E можно рекомендовать давление CO<sub>2</sub> 35 МПа, температуру 30 °С и продолжительность экстракции 60 минут. При этих условиях выход виноградного масла, не содержащего восковых веществ, составляет 0.140 кг с 1 кг сырья. Проведение экстракции при давлении CO<sub>2</sub> 45 МПа, температуре 60 °С и времени 60 минут позволяет достичь полное извлечение масла (0.150 кг/ с 1 кг косточек) и получить растительный воск с выходом 0.025 кг с 1 кг сырья [10].

Процесс экстракции жирного масла из плодов расторопши пятнистой проводили при температуре 40 °С, давлении 40 МПа, скорости потока диоксида углерода 50 г/минут, времени экстракции 60 мин. Выход масла составил 0.26±0.01 кг с 1 кг сырья.

Выявлено, что основными компонентами масел, полученных сверхкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода, являются триглицериды: линолевой, олеиновой, пальмитиновой, стеариновой, арахидиновой и миристиновой кислот. Суммарное содержание незаменимых ненасыщенных жирных кислот в образцах масел из косточек винограда и плодов расторопши составляет около 88 и 85 % соответственно. Следует отметить, что такие масла будут обладать мощным естественным антиоксидантным, радиопротекторным, антиинфекционным, антиксерофтальмическим свойством [12]. Установлено, что полученные образцы масел по содержанию тяжелых металлов, мекотоксинов и пестицидов соответствуют требованиям, предъявляемым к качеству и безопасности фармацевтической и пищевой продукции.

Практическое использование полученных результатов способствовало бы решению важнейшей научно-технической задачи - разработке малоотходных технологий переработки косточек винограда и плодов расторопши, получению на их основе конкурентоспособных лекарственных и косметических средств, биологически активных добавок к пище.

#### Литература

1. Таганович А. Д. Биологическая химия. Минск: БИНОМ, 2008. 688 с.
2. Биологически активные вещества растительного происхождения. В трех томах. /Б.Н.Головкин, З.Н.Руденская, И.А.Трофимова, А.И. Шретер. М: Наука, 2001. Т. I - 350 с; Т. II -764 с; Т. III - 216 с.
3. <http://miragespb.livejournal.com/2296.html>. 15.04.19.
4. Duba K.S., Fiori,L. Journal of Supercritical Fluids 2015. Vol. 98. P. 33.
5. Могилюк В., Добровольный А. Фармацевтическая отрасль, февраль, № 1(48) 2015. С.62.

6. Stela J., Marco B., Krunoslav A., Mate B., Maja M. The International Journal of Food Science and Technology. 2016. Vol. 51. P.403.
7. Мельник Г.Е., Волков С.М., Федоров А.В. Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств». 2016, № 1. С. 3.
8. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Изд-во стандартов. 1975. 546 с.
9. Рамазанов А.Ш., Шахбанов К.Ш. Химия растительного сырья. 2018. № 1. С.75.
10. Рамазанов А.Ш., Шахбанов К.Ш. Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13, № 4. С.28.
11. Рамазанов А. Ш., Шахбанов К.Ш. Способ получения жирного масла и воска из косточек винограда сверхкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода. Заявка № 2018123871/13(037877) от 29.06.2018.
12. <https://vitaminyinfo.ru/vitaminy-i-mineraly/zhirorastvorimye-vitaminy>. 15.04.19.

## **ТРИАНГУЛЯЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ С СОЕДИНЕНИЯМИ**

<sup>1,2</sup>Н.Н. Вердиев, <sup>1</sup>З.Н. Вердиева, <sup>2</sup>У.Г. Магомедбеков, <sup>1</sup>П.А. Арбуханова,  
<sup>1</sup>Э.Г. Искендеров, <sup>1</sup>М.Ш. Зейналов

<sup>1</sup>Филиал Объединенного института высоких температур РАН  
<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет

Солевые расплавы нашли широкое применение в различных областях науки, техники и промышленности. Они используются: при обработке металлических поверхностей; получении и рафинировании металлов, неметаллов; флюсы при пайке и сварке цветных металлов; средне- и высокотемпературные теплоаккумулирующие материалы; атомная энергетика; стекловарение; выращивание монокристаллов, среды для получения монокристаллов метастабильных соединений, расплавленные электролиты химических источников тока, электролиты для извлечения антикоррозийных покрытий и проведений реакций и т.д.[1-5].

В связи с востребованностью современных технологий в новых материалах с широким спектром свойств, возникает необходимость в исследовании систем состоящих из четырех и более компонентов. Для практического использования солевых смесей исследуются фазовые равновесные состояния многокомпонентных систем (МКС) и строятся Т-х диаграммы, являющиеся основой современного материаловедения.

Исследования МКС является многоступенчатым процессом. Одним из начальных этапов исследований МКС является разбиение ее остова составов на подсистемы так, чтобы не было химического взаимодействия

между компонентами образующими исследуемый объект. Разбиение МКС без соединений осуществляется методом, предложенным В.П. Радищевым [6]. В четырехкомпонентных системах могут образоваться соединения, способствующие появлению скрытых секущих стабильного и метастабильного комплекса. Это привело к применению математического аппарата для разбиения взаимных систем, с использованием компьютерных технологий и составления программ, позволяющих упростить процесс планирования экспериментальных исследований. В настоящее время исследователи пользуются методом, предложенным в [7]. Основой используемых математических методов разбиения, является геометрический метод В.П. Радищева. В работе [8], предложено разбивать трех- и трехкомпонентные взаимные системы в фазовом аспекте, при отсутствии данных по энтальпиям образования соединений, а в [7] методика выявления скрытых секущих. При наличии информации о скрытых секущих и разбиении трех- и трехкомпонентных взаимных систем, триангуляция МКС не представляет особой сложности. Для выявления сингулярной звезды методом предложенным [7], формируют произвольную и рациональную матрицы инцидентий, далее составляют логическое уравнение, решением которого получают набор графов метастабильного комплекса исследуемой системы. Выписав из этих графов недостающие вершины, выявляются все составляющие сингулярной звезды, из которых составляют фазовое древо системы.

Недостатком применяемых в настоящее время методов является: рассматривание разбиения взаимных систем изолировано от обменных химических процессов; использование результатов решения логического уравнения только для выявления фазового древа.

В данной работе предлагается метод разбиения МКС на основе матрицы ионных индексов, позволяющий выявлять помимо сингулярной звезды и все обменные стехиометрические реакции соответствующие точкам, линиям и фигурам конверсий исследуемой взаимной системы.

Входной информацией для реализации предлагаемого нами метода разбиения многокомпонентных взаимных систем с соединениями и выявления обменных химических процессов, является данные о разбиении трехкомпонентных, трехкомпонентных взаимных и скрытых секущих четырехкомпонентных взаимных систем.

Рассмотрим предлагаемый метод на примере пятикомпонентной взаимной системы  $A^+, B^+, C^{2+}, D^{2+} // X^-, Y^{2-}$  с пятью двойными соединениями:  $A_4X_2Y$ ;  $ABY$ ;  $B_3XY$ ;  $BCX_3$ ;  $B_2DY_2$  (рис.).

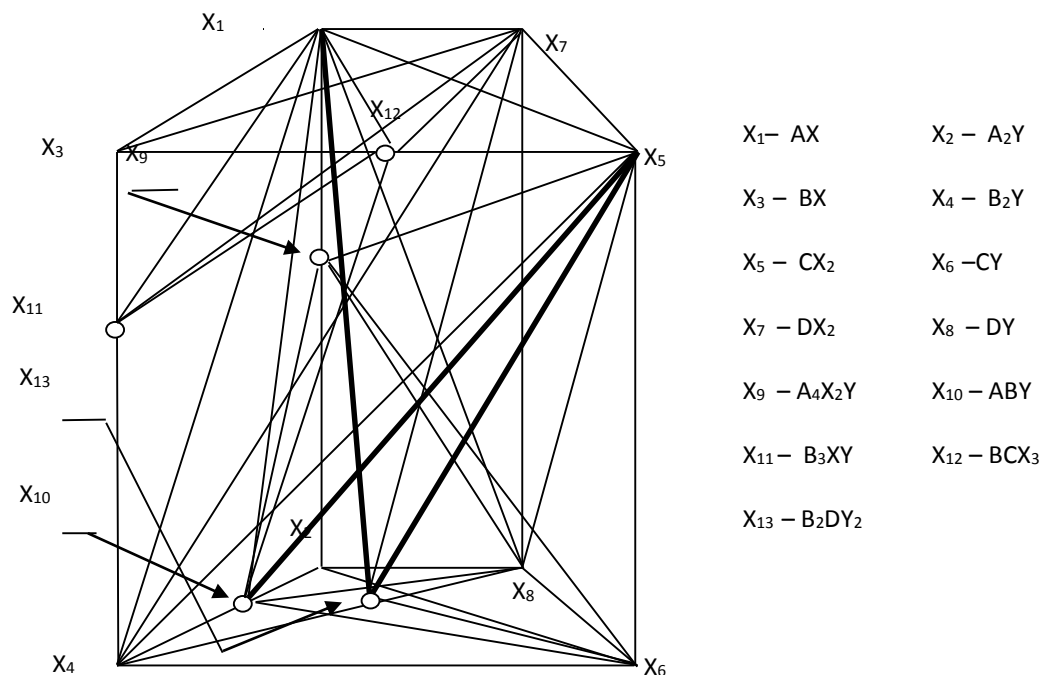


Рис. 1 Диаграмма составов, стабильный секущий комплекс, обозначения кристаллизующихся фаз и скрытые секущие:  $X_5 - X_{13}$ ;  $X_1 - X_{13}$ ;  $X_5 - X_{10}$  пятикомпонентной взаимной системы  $A^+$ ,  $B^+$ ,  $C^{2+}$ ,  $D^{2+}$ //  $X^-$ ,  $Y^{2-}$ .

Взяв за основу данные о разбиении элементов ограничения низшей мерности и наличии скрытых секущих – выявленных, методом, предложенным в [6], строится матрица ионных индексов (табл.1).

Из компонента возглавляющего строку ( $A_2Y$  или  $X_2$ ) и компонентов столбцов, которым соответствуют ионные индексы «3; 4; 5», правой части матрицы, составляют сочетания по 5, так как система является пятикомпонентной взаимной, при этом все вершины формируемого симплекса должны быть смежными и в состав формируемого сочетания должны входить все ионы ( $A^+, B^+, C^{2+}, D^{2+}, X^-, Y^{2-}$ ) составляющие исследуемую систему.



Таблица.1

Матрица ионных индексов пятикомпонентной взаимной системы  
 $A^+, B^+, C^{2+}, D^{2+} // X^-, Y^{2-}$

Вершины системы A,B,C,D//X, Y	$A_2Y$	$BX$	$B_3XY$	$A_4X_2Y$	$BCX_3$	$B_2DY_2$	$CY$	$B_2Y$	$DX_2$	$DY$	$ABY$	$CX_2$	$AX$
	$X_2$	$X_3$	$X_{11}$	$X_9$	$X_{12}$	$X_1$	$X_6$	$X_4$	$X_7$	$X_8$	$X$	$X_5$	$X_1$
$A_2Y$ $X_2$				3			3			3	3		
$BX$ $X_3$	4		3		3				3				3
$B_3XY$ $X$	4				4			3	4				4
$A_4X_2Y$ $X_9$		4	4				4			4	4	4	3
$BCX_3$ $X$	<b>5</b>			4				4	4			4	4
$B_2DY_2$ $X$	<b>5</b>	4	4	<b>5</b>	<b>5</b>		4	3	4	3	4	5	5
$CY$ $X_6$		4	4		4			3		3	4	4	
$B_2Y$ $X_4$	3	3		4					4		3	4	4
$DX_2$ $X_7$	4			4			4			3		3	3
$DY$ $X_8$		4	4		<b>5</b>			3			4	4	4
$ABY$ $X_{10}$		4	4		<b>5</b>				<b>5</b>			5	4
$CX_2$ $X_5$	4	3	4										3
$AXX_1$	3						4						

В первой строке матрицы смежности одно сочетание  $X_2X_9X_6X_8X_{10}$ , где все вершины являются смежными, и сочетание содержит все ионы составляющие

пятикомпонентную взаимную систему.

Аналогичным образом, перебирая остальные строки, получены 12 пентатопов:

1.  $X_1X_3X_7X_{11}X_{12}AX-BX-DX_2-BCX_3-B_3XY$
2.  $X_1X_4X_7X_{11}X_{12}AX-B_2Y-DX_2-BCX_3-B_3XY$
3.  $X_1X_4X_5X_7X_{12}AX-B_2Y-CX_2-DX_2-BCX_3$
4.  $X_1X_4X_5X_7X_{13}AX-B_2Y-CX_2-DX_2-B_2DY_2$
5.  $X_1X_4X_5X_{10}X_{13}AX-B_2Y-CX_2-ABY-B_2DY_2$
6.  $X_4X_5X_6X_{10}X_{13}B_2Y-CX_2-CY-ABY-B_2DY_2$
7.  $X_1X_5X_7X_8X_{13}AX-CX_2-DX_2-DY-B_2DY_2$
8.  $X_1X_5X_8X_{10}X_{13}AX-CX_2-DY-ABY-B_2DY_2$
9.  $X_5X_6X_8X_{10}X_{13}CX_2-CY-DY-ABY-B_2DY_2$
10.  $X_1X_5X_8X_9X_{10}AX-CX_2-DY-A_4X_2Y-ABY$
11.  $X_5X_6X_8X_9X_{10}CX_2-CY-DY-A_4X_2Y-ABY$
12.  $X_2X_6X_8X_9X_{10}A_2Y-CY-DY-A_4X_2Y-ABY$

Учитывая, что в трех четырехкомпонентных взаимных системах:  $A^+, B^+, C^{2+} // X^-, Y^{2-}$ ;  $A^+, B^+, D^{2+} // X^-, Y^{2-}$ ;  $B^+, C^{2+}, D^{2+} // X^-, Y^{2-}$  реализуются три скрытые секущие:  $CX_2-ABY$ ;  $AX-B_2DY_2$ ;  $CX_2-B_2DY_2$ , соответственно, сингулярная звезда будет иметь три цикла, так как количество циклов равно

количеству внутренних секущих в четырехкомпонентных взаимных системах [9].

Анализ методов разбиения взаимных МКС показывает, что основой многих методов являются данные по энтальпиям образования исходных ингредиентов и расчет энергии Гиббса реакций взаимного обмена. Все эти методы приемлемы к сингулярным и необратимо взаимным системам. Однако, когда в состав МКС входит обратимо-взаимная система или образуются соединения, возможности геометрических методов ограничены. Для разбиения таких систем наиболее информативным и достоверным, является метод, предложенный в [6]. Информация о стабильном комплексе тройных взаимных систем, выявленная термодинамическими расчетами или в фазовом аспекте, является недостаточной для разбиения четырех- и более компонентных систем со скрытыми секущими.

Следует отметить, что одним из главных недостатков методов триангуляции МКС является то, что разбиение рассматривают изолированно от реакций взаимного обмена.

При наличии информации по разбиению элементов ограничения низшей мерности и скрытым секущим четырехкомпонентных взаимных систем, триангуляцию многокомпонентных систем с неограниченным числом соединений, предложенным нами методом, можно произвести с минимальными затратами. Левая часть матрицы ионных индексов служит для подбора левых частей уравнений химических реакций, соответствующих точкам, линиям, фигурам конверсий, а правая часть – для формирования правых частей уравнений химических реакций многокомпонентной взаимной системы и построения фазового древа. Таким образом, предложенный метод, позволяет, выявлять стабильный и метастабильный комплексы, а так же обменные химические процессы.

#### Литература:

1. Соболева, Л.В. Выращивание новых функциональных монокристаллов / Л.В. Соболева / Изд-во Физматлит, 2009. –248 с.
2. Алхасов, А.Б. Возобновляемая энергетика / А. Б. Алхасов. - М.: Физматлит, 2010. – 256 с.
3. Гаркушин, И.К. Функциональные материалы на основе многокомпонентных солевых систем / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, Е.И. Фролов, Е.М. Дворянова, М.А. Истомова, А.И. Гаркушин // Журн. неорганической химии, 2015. Т.60. №3. –С. 374-391.
4. Пат. РФ. №2675566, С09 К 5/06 Теплоаккумулирующий состав / Н.Н. Вердиев, З.Н. Вердиева, А.Б. Алхасов, Г.А. Рабаданов, У.Г. Магомедбеков, Э.Г. Искендеров. (Россия). № 2017146965; заявл. 28.12.2017. Опубл. 19.12.2018 Бюл. № 35.
5. Verdieva, Z.N. Phase equilibria in system  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$  / S.M. Omarova, Z.N. Verdieva., A.B. Alkhasov, U.G. Magomedbekov, P.A.

Arbukhanova, N.N. Verdiev. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2017. V. 60. N 10. P. 4-8.

6. Радищев, В.П. Многокомпонентные системы. М.: 1963. – 502 с. – Деп. в ВИНТИ АН СССР, № 15616 – 63. 502 с.

7. Сечной, А.И. Моделирование и экспериментальное исследование равновесного состояния смесей фаз в многокомпонентных физико-химических системах: дис. ... д-ра.хим. наук / Андрей Иванович Сечной. Новосибирск. 2003. – 409 с.

8. Трунин, А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем / А.С. Трунин // Самара: Сам. ГТУ, 1997. 308 с.

9. Вердиев, Н.Н. Оптимизация выявления фазового комплекса и химического взаимодействия в многокомпонентных солевых системах / Н.Н. Вердиев // Изв. ВУЗов. Сев. – Кав. регион. Естественные науки. – 2006. № 5. – С. 36 – 42.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ КИСЛОРОДА**

**А.Б. Исаев**

Дагестанский государственный университет»,  
e-mail: [abdul-77@yandex.ru](mailto:abdul-77@yandex.ru))

Азокрасители представляют собой соединения, состоящие из диазотированного амина, связанного с амином или фенолом и содержат одну или несколько азосвязей. Основными исходными соединениями для получения азокрасителей являются ароматические амины. Большинство азосоединений имеют разнообразные цвета и составляют около двух третей всех синтетических красителей и, безусловно, являются наиболее широко используемым в промышленности и структурно разнообразным классом синтетических органических красителей [1]. Азокрасители являются крупнейшим и наиболее универсальным классом красителей, на их долю приходится более 50% красителей, производимых в мире красителей.

Азокрасители являются стабильными и устойчивыми к биологическому окислению [2]. Поэтому азокрасители трудно удалить из сточных вод с использованием традиционных методов. Около 10% красителя в процессе окрашивания текстиля не связывается с волокнами и, следовательно, попадает в окружающую среду [3]. Исходя из этого, в последнее время разрабатываются эффективные и доступные способы обесцвечивания окрашенных сточных вод с целью уменьшения их воздействия на окружающую среду. Среди них можно отметить методы, основанные на процессах окисления, Такие как озонирование, обработка УФ-светом в присутствии различных окислителей, электрохимическое окисление и т.д [4].

В данной работе нами изучено электрохимическое окисление красителя хромового коричневого (ХК) в условиях образования окисляющих агентов (гипохлорита натрия и пероксида водорода) окиснорутениево-титановом аноде (ОРТА) при повышенных давлениях кислорода.

Потенциодинамические поляризационные кривые снимали со скоростью развертки  $0,01 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ . В качестве рабочего электрода использовали ОРТА и графит. Роль вспомогательного электрода выполняла платиновая пластинка, с площадью поверхности  $2,0 \text{ см}^2$ . Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы приведены относительно этого электрода.

Очищенный кислород при комнатной температуре закачивали в автоклав. Раствор тщательно перемешивали на магнитной мешалке. Измерения проводились после насыщения электролита газом.

Для характеристики эффективности протекания электрохимического окисления ХК использовали степень обесцвечивания раствора, который определяли по уменьшению оптической плотности раствора в ходе проведения электролиза. Для определения степени обесцвечивания измеряли оптическую плотность исходного и конечного растворов. Затем по градуировочной кривой определяли концентрацию красителя. В качестве анода использовали ОРТА, катодом служила графитовая ткань.

Для изучения закономерностей протекания электродных реакций в условиях электролиза под давлением кислорода в растворе  $0,1 \text{ М}$  хлорида натрия, содержащем краситель хромовый коричневый, были сняты вольтамперные анодные кривые на ОРТА и катодные на графите.

На рисунке 1 представлены анодные вольтамперные кривые, полученные на  $\text{Ti/RuO}_2$  электроде. Скорость сканирования потенциала составляла  $10 \text{ мВ/с}$ .

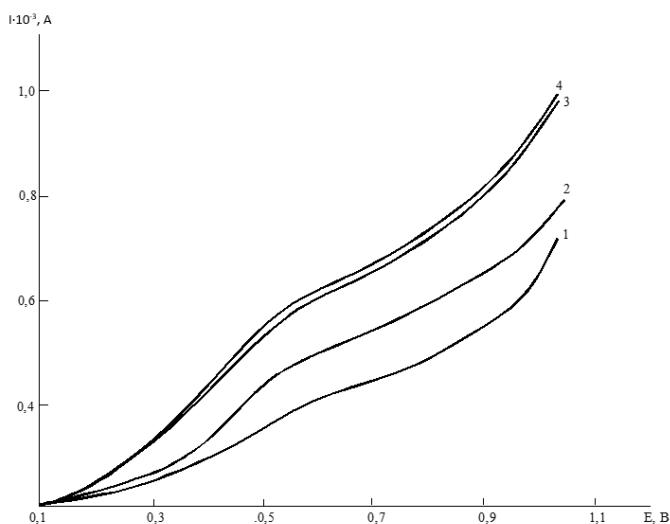


Рис. 1. Анодные вольтамперные кривые окисления хромового коричневого на ОРТА при различных давлениях кислорода (МПа):  
1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,6.

Как видно из рисунка 1, на  $Ti/RuO_2$  электроде протекают два параллельных процесса. Выделение газообразного хлора с образованием гипохлорит-иона и окисление молекул ХК в области потенциалов 0,3-0,7 В. Преимущественное выделение хлора происходит при потенциалах 0,9 –1,1 В. Образование гипохлорит иона может привести к непрямоу окислению молекул красителя ХК [5]. Увеличение давления кислорода приводит к повышению скорости протекания электрохимического процесса, что выражается ростом плотности тока при потенциалах не только прямого окисления ХК, но и при потенциалах выделения хлора. При потенциале 0,6 В плотность тока увеличивается в 1,5 раза с повышением давления кислорода от 0,1 МПа до 0,3 МПа. Дальнейшее повышение давления кислорода до 0,6 МПа не приводит к изменению скорости процесса (кривая 3 практически совпадает с кривой 4).

Давление кислорода, в данном случае, является фактором, приводящим к интенсификации электрохимического процесса. При этом, наибольший эффект давления кислорода наблюдается при давлениях 0,1-0,3 МПа. Интенсификация электрохимического окисления ХК, по-видимому, связано с изменением условий адсорбции молекул кислорода на поверхности  $Ti/RuO_2$  электроде с образованием различных кислородсодержащих активных частиц.

Проведения электрохимического окисления красителя ХК под давлением кислорода также оказывает значительное влияние на протекания катодного процесса. В этих условиях на катоде происходит восстановления кислорода до пероксида водорода также принимающего участие в окислении молекул ХК. Для исследования катодного процесса нами были получены катодные вольтамперные кривые на графитовом электроде (рис. 2).

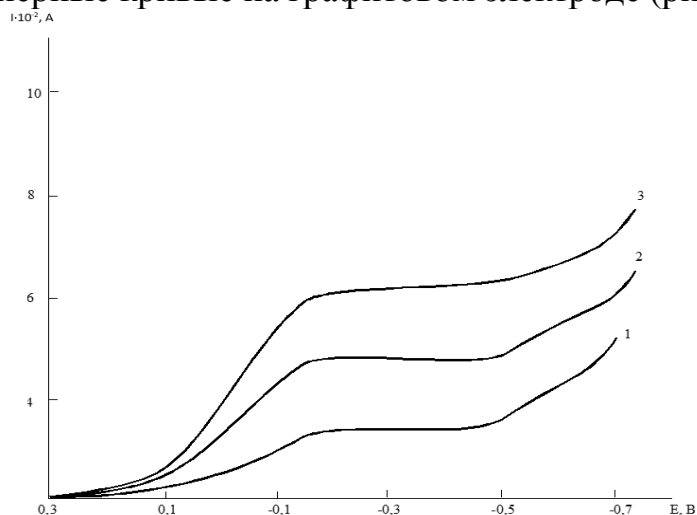


Рис. 2. Катодные вольтамперные кривые восстановления кислорода в 0,1М NaCl, содержащем 0,1 г/л ХК на графите при различных давлениях кислорода (МПа): 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,6.

На поверхности графитового электрода протекает реакция электрохимического восстановления растворенного кислорода с участием

образующихся активных частиц в окислительном процессе. Процесс восстановления кислорода протекает при потенциалах 0,2 – -0,2 В, с достижением площадки предельного тока при потенциалах -0,1 – -0,5 В.

Восстановление кислорода на углеродных материалах является достаточно подробно изученным процессом [6, 7]. В нейтральных средах восстановление кислорода протекает с образованием различных кислородсодержащих активных частиц, которые окисляют молекулы красителя в объеме раствора.



Для определения оптимальных параметров электрохимического окисления красителя ХК нами изучено влияние плотности тока, давления кислорода, количества электричества на скорость и эффективность протекания процесса.

Плотность тока не оказывает существенного влияния на эффективность обесцвечивания раствора ХК. Как видно из рис. 3, где показано влияние плотности тока на степень обесцвечивания раствора ХК при давлении кислорода 0,4 МПа. Уже при невысоких значениях анодной плотности тока степень обесцвечивания достигает примерно 99%. Это связано, что в данных условиях происходит одновременное восстановление кислорода до пероксида водорода, образование гипохлорит иона и гидроксильного радикала на аноде.

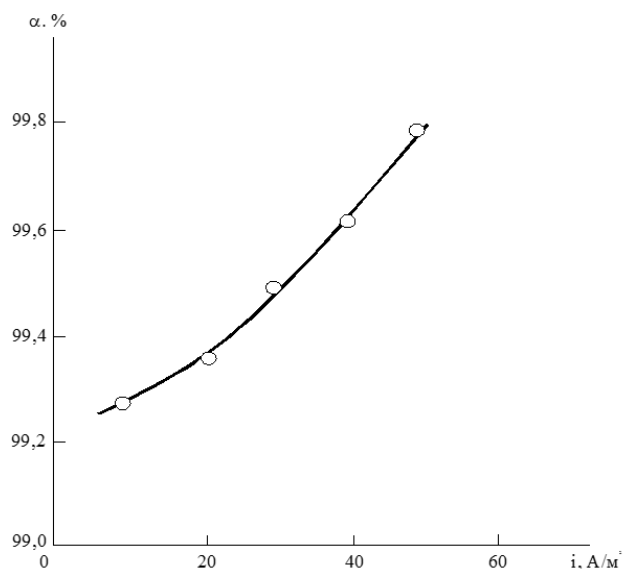


Рис. 3. Влияние анодной плотности тока на степень обесцвечивания красителя ХК при давлении 0,4 МПа (Скр. = 0,1 г/л; С(NaCl) – 0,1М; Q = 0,6 А·ч)

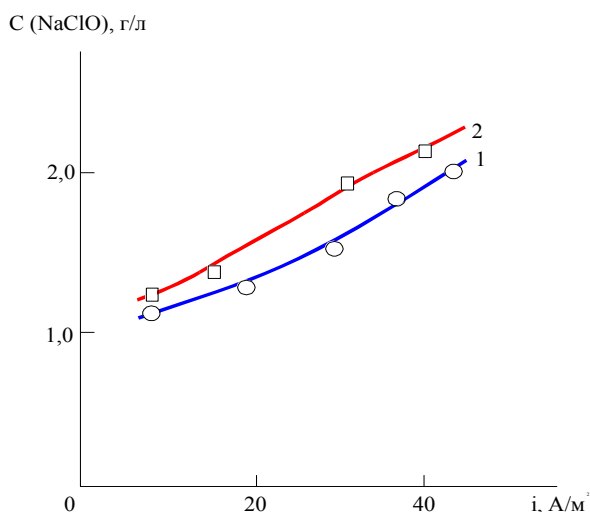


Рис. 4. Влияние анодной плотности тока на концентрацию активного хлора в растворе при различных давлениях кислорода: 1 – атмосферное давление; 2 – 0,6 МПа. ( $Q = 0,6 \text{ A}\cdot\text{ч}$ )

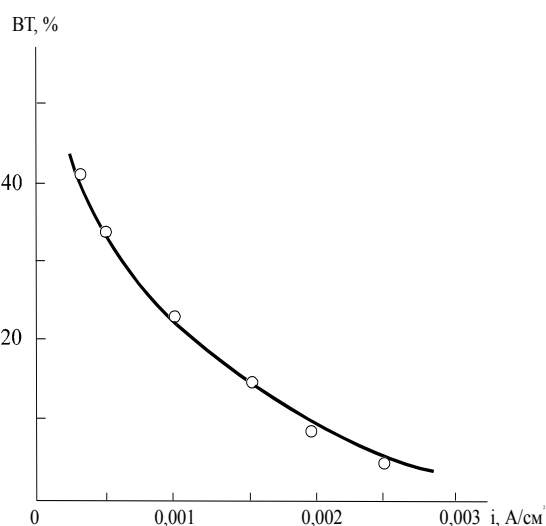


Рис. 5. Зависимость выхода по току пероксида водорода от плотности тока при давлении кислорода 0,6 МПа ( $C(\text{NaCl}) = 0,14\text{M}$ ).

Учитывая, что в окислении азокрасителя участвуют соединения, образующиеся на аноде и катоде хлор и пероксид водорода, соответственно, изучено влияние плотности тока на выход указанных продуктов при повышенных давлениях кислорода. Полученные экспериментальные данные представлены на рисунках 4 и 5.

Концентрация гипохлорит-иона в растворе с повышением анодной плотности тока увеличивается, и в пределах, исследованного диапазона плотностей тока наблюдается линейная зависимость. Давления кислорода оказывает незначительное влияние на выход гипохлорит иона. Увеличение давления кислорода до 0,4 МПа при одинаковой анодной плотности тока 40 А/м<sup>2</sup> приводит к увеличению концентрации гипохлорит иона на 40 мг/л по сравнению с электролизом при атмосферном давлении.

Для характеристики сточных вод, содержащего краситель ХК, в таблице 1. приведены показатели раствора до и после электролиза.

Таблица 1.

Показатели электрохимической очистки стоков, содержащих краситель хромовый коричневый (0,1 А/см<sup>2</sup>, 25<sup>0</sup> С, 0,5 МПа)

Показатели сточной воды	До электролиза	После электролиза
Цвет	Коричневый	Бесцветный
Цветность по разбавлению	1:210	1:10
Прозрачность по шрифту	0,32	15
рН	7	8
Оптическая плотность	0,346	0,007
Запах	красителя	запах гипохлорита

Электрохимически обработанная сточная вода с использованием в качестве анода  $Ti/RuO_2$ , обладает относительно хорошими органолептическими показателями. Сточная вода практически обесцвечивается, достигая цветности по разбавлению 1:10, прозрачность по шрифту при этом составляет 15 см. К недостаткам обработанной сточной воды можно отнести наличие значительного запаха гипохлорита натрия. Однако, при сбросе в городскую канализацию остаточных гипохлорит натрия будет играть положительную роль, окисляя загрязняющие вещества, содержащиеся в городских сточных водах.

#### Литература:

1. Mock GH, Freeman H. Dye Application, Manufacture of Dye Intermediates and Dyes. In Kent and Riegel's, Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, 11th ed. Chapter 13. 2007. P. 449-590.
2. Тимофеева С.С. // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. С. 555.
3. Киселев А.М. // Росс. Хим. Журнал. 2002, Т. XLVI. С. 20.
4. Грушенко Я.И., Тимофеева С.С. // Гигиена и санитария. 1983. С. 75.
5. Яковлев С.В., Ласков Ю.М. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности. – М.: Стройиздат, 1972 – 113 с.
6. Do J-S., Yen W-S. // J. Appl. Electrochem. 1998. V. 28. P. 703.
7. Marcos J., Yeager E. // Electrochim. Acta. 1970. V. 15. P. 953.



**Секция 1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ**

**ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ И ПОЛОЖЕНИЯ  
ЗАМЕСТИТЕЛЯ В 2Н-ХРОМеновой ЧАСТИ СПИРОПИРАНОВ  
НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ФОРМ**

<sup>1</sup>А.С. Козленко, <sup>1</sup>А.Д. Пугачев, <sup>1</sup>М.Б. Лукьянова, <sup>1,2</sup>Б.С. Лукьянов,

<sup>1</sup>И.В. Ожогин, <sup>1</sup>В.И. Малай, <sup>3,4</sup>В.В. Ткачев, <sup>1</sup>Н.И. Макарова

<sup>1</sup>НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета

<sup>2</sup>Донской государственной технической университет

<sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН

<sup>4</sup>Институт физиологически активных веществ РАН

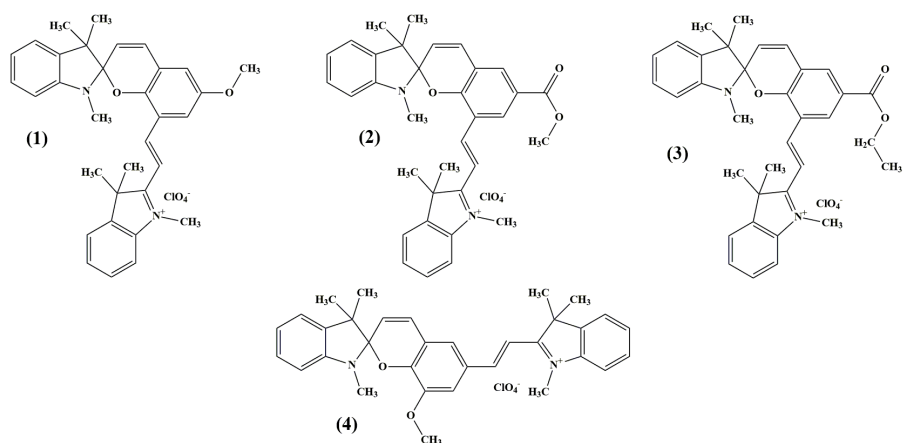
E-mail: [lab811@ipoc.sfedu.ru](mailto:lab811@ipoc.sfedu.ru)

Спиропираны представляют собой перспективный класс органических веществ, обладающих динамическими характеристиками. Структура и свойства их молекул могут обратимо изменяться под воздействием различных внешних факторов, таких как электромагнитное излучение, температура, кислотность, электромагнитное поле, наличие катионов металлов и т.д. На основе этих соединений разработано множество интеллектуальных материалов и молекулярных переключателей [1].

Внедрение спиропиранов в структуру материалов ранее осуществлялось исключительно путем ковалентного связывания молекул фотохрома с основой. Таким образом было получено множество фото- и механохромных полимерных материалов [2]. Однако последнее время значительный интерес вызывает возможность создания гибридных динамических органически-неорганических структур, включающих в себя молекулы катионных спиропиранов. Подобные материалы могут проявлять нелинейные оптические свойства [3], представлять собой молекулярные фотомагнетики [4] либо мультифотохромные системы [5].

Практическую значимость в большинстве случаев имеют спиропираны, характеризующиеся достаточно продолжительным видом фотоиндуцированной формы и длинноволновым максимумом поглощения мероцианинового изомера. Данные характеристики могут быть получены при увеличении длины цепи сопряжения в молекуле. Также широко известно, что основным преимуществом спиропиранов по сравнению с другими органическими фотохромными системами является возможность тонкой настройки свойств путем введения в молекулу заместителей различной природы.

В связи с этим был получен ряд соединений **1-4**, содержащих сопряженный катионный индолиевый фрагмент и иные заместители в 2Н-хроменовой части.



Структура всех синтезированных соединений была подтверждена методом ЯМР спектроскопии. По результатам исследования было выявлено, что соединения **1** и **3** в растворе находятся в спироциклической форме, а **2** и **4** в виде смеси циклической и открытой форм. При этом соотношение их различно – 5:1 и 2:1 соответственно.

Структуры соединений **1** и **4** также были исследованы методом РСА (Рис.1.). При этом соединение **1** в кристаллах находится в циклической форме, а **4** – в открытой, что коррелирует с результатами ЯМР спектроскопии и также указывает на относительную стабильность форм соединений.

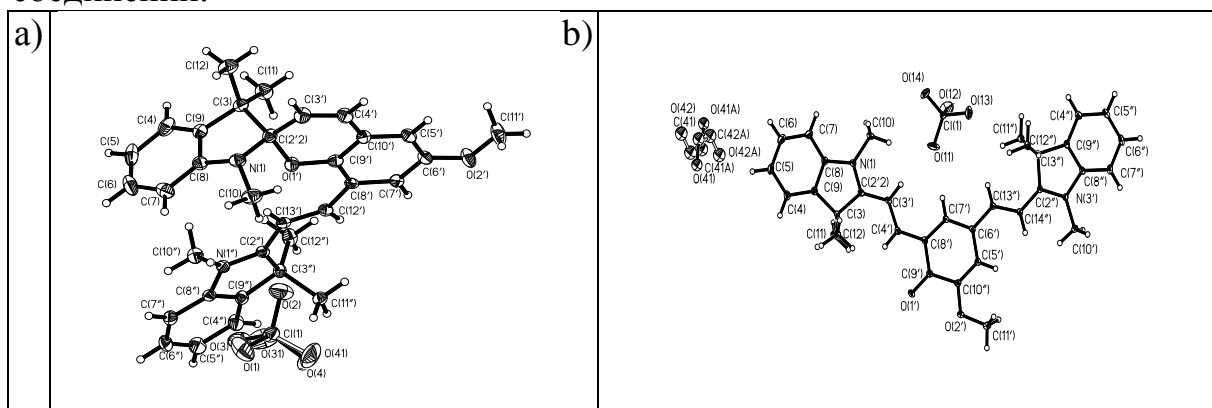


Рис.1 – Рентгеноструктурный анализ соединений **1** (a) и **4** (b).

Для всех синтезированных соединений были проведены спектрально-кинетические исследования (Таб. 1.). При этом соединение **1** не проявило фотохромных свойств, **2** и **3** характеризовалось прямым фотохромным эффектом, а **4** – обратным фотохромно. При этом соединение **3** характеризуется аномально большим временем жизни открытой формы, а соединение **2** термически обесцвечивается не полностью.

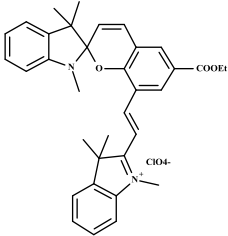
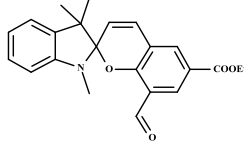
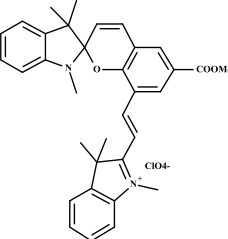
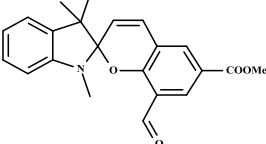
Таблица 1. – Результаты спектрально-кинетических исследований соединений **1-4**.

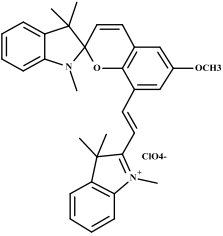
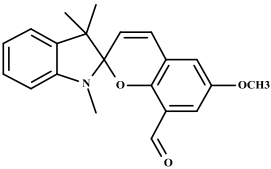
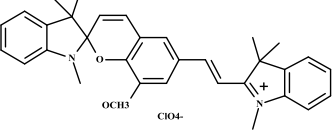
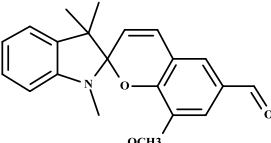
№	Форма	$\lambda_{\max}$ , нм	$\tau_{1/2}$ , с
1	A	206; 246 ; 271*; 297; 387; 490	Не фотохромен
	B	–	
2	A	204; 247; 288; 384; 434*	Термически обесцвечивается не полностью
	B	642	
3	A	203; 220*; 248; 286; 383; 425	4250.3
	B	643	
4	A	249; 466	118.6
	B	668	

Согласно вышесказанному, стабильность открытой формы соединений возрастает в ряду **1–4–3–2**.

С целью выявления влияния катионного заместителя на спектрально-кинетические свойства были синтезированы и изучены спиропираны, содержащие формильную группу в положениях, соответствующих катионному заместителю в соединениях **1–4** (см. Таб.2.). В большинстве случаев введение катионного заместителя способствовало батохромному сдвигу максимума поглощения открытой формы соединений, что обусловлено увеличением длины цепи сопряжения.

Таблица 2. – Сравнение спектрально-кинетических характеристик солевых спиропиранов и аналогичных структур, содержащих формильную группу.

Структура	$\lambda_{\max}$ , (МС) нм	$\tau_{1/2}$ , с	Структура	$\lambda_{\max}$ , (МС) нм	$\tau_{1/2}$ , с
	643	4250.3		566	1130.5
	642	Равнове сие		566	Фото- деструкци я

	-	Не фотохромо-мен		650	6.3
	668	118.6 (обратн.)		573	22.7

В результате проведенных исследований можно заключить, что:

- Введение катиона индолия вызвало батохромный сдвиг максимума поглощения открытой формы;
- Введение донорного заместителя в положение 6' 2Н-хроменовой части ухудшает фотохромные свойства соединений;
- По мере увеличения силы акцепторного заместителя в положении 6' 2Н-хроменовой части увеличивается стабильность открытой формы соединений.

#### Литература:

1. R. Klajn, “Spiropyran-based dynamic materials,” *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, № 1. pp. 148–184.
2. M. Li, Q. Zhang, Y. Zhou, and S. Zhu. *Prog. Polym. Sci.*, 2018, vol. 79, pp. 26–39.
3. O. Oms, P. Mialane, I. Ledoux, L. Ruhlmann, D. Lorcy, and A. Dolbecq, “Anderson-Type Polyoxometalates Functionalized by Tetrathiafulvalene Groups: Synthesis, Electrochemical Studies, and NLO Properties,” *Inorg. Chem.*, 2017.
4. Sophie Bènard, Eric Rivière. *Chem. Mater.*, 2001, vol. 13, № 14, pp. 159–162.
5. Clotilde Menet, Hélène Serier-Brault, Olivier Oms, Anne Dolbecq, Jérôme Marrot, Ali Saad, Pierre Mialane, Stéphane Jobic, “Influence of Electronic vs. Steric Factors on the Solid-State Photochromic Performances of New Polyoxometalate / Spirooxazine and Spiropyran Hybrid Materials,” *RSC Adv.*, 2015.

## ДИМЕРНЫЕ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И ИХ РАСПАД

А.А. Абдуллаев, Г.А. Рабаданов

Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН

E-mail: [ramadan01@mail.ru](mailto:ramadan01@mail.ru)

Хорошо известно, что образование водородной связи между молекулами воды значительно меняет расстояние разноимённых зарядов в спариваемых молекулах, деблокируя влияние электронного заряда на ядро атома водорода в молекуле, при этом осуществляется переход ядра (протона) в зону влияния соседней молекулы. Поэтому имеет смысл попытаться использовать возможные изменения структуры воды для фиксирования управления процессами формирования и распада различных форм ассоциаций молекул и их зависимость от внешних факторов (температуры  $T$  и внешнего магнитного поля  $H$ ). Обозначенный выше круг вопросов в определённой мере уже рассматривался нами [1, 2].

Другой важный параметр  $H$ -связи осуществляет перенос по  $H$ -связи деформационного заряда  $Q_{e_0} = e_0(2\alpha - 1)$ . Его зависимость от внешнего фактора (температуры) определяется равенством

$$Q_{e_0} = e_0 \left( \frac{T-T_0}{T+T_0} \right); \quad (1)$$

В оценочных расчётах как независимый параметр удобно использовать также поляризуемость  $\alpha_n$   $H$ -связи, которая коррелирована с её деформационным зарядом равенством

$$\alpha_n + \frac{1}{e_0} Q_e = \alpha.$$

Зависимость поляризуемости  $\alpha_n$  от температуры определяется равенством

$$\alpha_n(T) = \frac{T_0}{T+T_0}. \quad (2)$$

Выяснилось, что число деблокированных ядер атомов молекул водорода связано с избыточной энергией  $H$ -связей [2]. Следует подчеркнуть, что различные виды энергии в ассоциациях молекул появляются за счёт высокой внутренней энергии воды и воздействия внешних факторов. Так, к примеру, давно было замечено, что при формировании  $H$ -связей выделяется не вся ожидаемая энергия: часть этой энергии сохраняется в образующейся структуре в виде конфигурационной или стабилизационной энергии. Иногда избыточная энергия  $H$ -связи проявляется в форме энергии резонанса [3].

О существовании взаимодействия  $H$ -связей между собой известно давно. Однако его эффективный и конкретный вид ещё не найден. Это связано со сложностью структуры взаимодействия  $H$ -связей. В работе [2] была сделана попытка представить взаимодействие  $W_{HH}$  в виде произведения поля резонансных сил  $\alpha$  одной  $H$ -связи на переносимый заряд  $Q_e$  другой  $H$ -связи, т.е. в виде

$$W_{HH} = \alpha \cdot Q_e = e_0 \alpha (2\alpha - 1).$$

Энергию движения отдельной Н-связи естественно можно представить в виде избыточной энергии отдельной Н-связи  $\varepsilon_H = \varepsilon_0 \alpha (1 - \alpha)$ . В таком случае энергия системы двух взаимодействующих Н-связей может быть представлена в виде

$$I(\alpha) = 2\alpha(1 - \alpha) - \alpha(2\alpha - 1) + n\alpha^2. \quad (3)$$

В равенстве (3) параметр  $n$  представляет собой число деблокированных ядер атомов водорода взаимодействующих между собой Н-связей.

В случае отсутствия свободных деблокированных ядер водорода во взаимодействующих Н-связях равенства (3) энергоёмкость системы можно записать в виде

$$I(\alpha) = 3\alpha - 2\alpha^2. \quad (4)$$

Используя обычную процедуру нахождения экстремума, можно показать, что в точке  $\alpha = 0,75$  энергоёмкость системы двух взаимодействующих Н-связей имеет максимум:

$$I(\alpha = 0,75) = 1,125. \quad (5)$$

Однако сделать объединения Н-связей между собой хотя бы относительно стабильными не удаётся из-за роста взаимодействия с увеличением унитарного параметра  $\alpha$ . Действительно, при преобладании взаимодействия Н-связей над избыточной энергией отдельной Н-связи объединение Н-связей стабильно только при низких значениях внешних параметров ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ).

При больших значениях внешних факторов установление в ассоциированной воде режима димерного ассоциирования молекул было показано как с использованием метода канонических преобразований переменных в модели резонансного взаимодействия атомов разных молекул [12], так и метода димеризации мономерных молекул на опытной основе использования физической информации.

По-видимому, можно полагать, что димеры совершают совместные валентно-деформационные колебания и обладают единичным ядерным спином. Кроме того, димер можно наделить значением переносимого деформационного заряда  $Q_e$  и поляризуемостью

$$\alpha_n = 1 - \alpha.$$

Как систему двух взаимодействующих Н-связей его можно охарактеризовать энергоёмкостью  $I(\alpha)$ .

Димерно ассоциированная вода как поток димеров при температуре  $T = 49,8^\circ\text{C}$  имеет максимальную энергоёмкость. Димер в целом представляет собой соединение двух молекул, одна из которых совершает валентные колебания со спином, а другая – деформационные. Переносимый по Н-связи димера деформационный заряд  $Q_e$  инициирует в нём электрический диполь, заряды которого по величине равны переносимому деформационному заряду. С ростом безразмерного параметра  $\alpha$  резонансного взаимодействия атомов разных молекул деформационный заряд растёт по формуле

$$Q_{e_0} = e_0(2\alpha - 1).$$

Димеры как объекты движения и взаимодействия должны удовлетворять определённым ограничениям. Так, для существования Н-связей с линейной конфигурацией необходимо, чтобы передачу энергии возбуждения при резонансном взаимодействии атомов разных молекул осуществляла деформационно колеблющаяся молекула, а переход протона к другой молекуле димера происходил от валентно колеблющейся молекулы. Важно также отметить, что димер, как и мономерная молекула, является электрическим диполем, однако димер представляет собой электрический диполь, индуцированный переносом по Н-связи деформационного заряда. Как уже отмечалось выше, возможность «димеризации» молекул воды впервые была показана [1] с помощью канонических преобразований Боголюбова - Валатина в рамках модели резонансного взаимодействия разных молекул.

Факт установления в воде димерных ассоциаций молекул  $H_2O$  обусловлен относительно высокой энергоёмкостью  $I(\alpha)$  и термостойкостью  $49,8^\circ C \leq T < 66,4^\circ C$ . По данным расчёта димеры могут распадаться на отдельные молекулярные ионы по схеме

$$D(0,5) = \mu_d^- + \mu_v^+. \quad (6)$$

Так как деформационный заряд димера составляет  $0,5e_0$ , а по схеме разрыва межионной связи под влиянием внешнего фактора (температуры  $T = 66,4^\circ C$  или постоянного магнитного поля  $332 \frac{\kappa A}{m}$ ) деформационный заряд становится равным  $0,6e_0$ . «Избыточный» (над зарядом диполя) заряд равен  $0,1e_0$  и представляет собой ядра атомов водорода, входящие в состав деформационного заряда  $0,1e_0$ . Их доля составляет 20% от димерного водорода. Разумеется, что это только расчётный результат и поэтому необходимы дальнейшие исследования.

Таблица

Свойства димерных ассоциаций молекул

Унитарный параметр водородной связи, $\alpha$	0,72	0,75	0,78
Поляризуемость одиночной водородной связи (димера), $\alpha_H$	0,28	0,25	0,22
Диэлектрическая проницаемость димерной воды, $\epsilon$	4,52	4,14	3,76
Магнитная восприимчивость ( $\chi \cdot 10^3$ ) димерной воды	25	29,85	34,77
Магнитная проницаемость, $\mu$	314	374,92	436,71
Температура димерной системы, $^\circ C$	42	49,8	58,85
Постоянное магнитное поле, $\frac{\kappa A}{m}$	318,8	327,6	336
Переносимый по Н-связи деформационный заряд, $Q_e$	0,44	0,5	0,6
Ядерный спин димера		1	

Данные таблицы и их анализ показывают, что димерное ассоциирование молекул воды на основе отдельного ассоциирования молекул растворителя и ионов растворённых веществ может в десятки раз уменьшить минерализацию опресняемых вод за счёт уменьшения растворяющей способности димерного растворителя.

Литература:

1. Абдуллаев А.А. Ядерная физика, 1968, №6, С.1339.
2. Абдуллаев А.А., Рабаданов Г.А. Химическая физика, 2018, №3.
3. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: Мир, 1960, 662 с.

## ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННОГО ЛИГНИНА

93

<sup>1,2</sup>Н.С. Шабанов, <sup>1</sup>М.М. Гафуров, <sup>1</sup>М.А. Ахмедов, <sup>1</sup>К.Ш. Рабаданов, <sup>2</sup>А.Б. Исаев

<sup>1</sup>Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет

[shabanov.nabi@yandex.ru](mailto:shabanov.nabi@yandex.ru)

В последние десятилетия наблюдается заметный интерес к системам хранения "чистой" энергии, для удовлетворения растущих потребностей в использовании прерывистых возобновляемых источников энергии, таких как ветер, солнечная энергия и морские волны. Перезаряжаемая литий-ионная батарея (ЛИБ) считается одним из важных устройств накопления энергии за счет высокого выходного напряжения, большой удельной емкости и более длительного срока службы, чем в альтернативных устройствах [1-3]. Литий-ионные батареи состоят из четырех основных компонентов, таких как положительный и отрицательный электрод, разделительная мембрана и жидкий электролит. Использование жидкого электролита в устройствах хранения вызывает серьезные проблемы, включающие утечку растворителя, пожаро- и взрывоопасность. Для решения этих проблем и повышения стабильности (ЛИБ) были созданы твердые и псевдожидкие электролиты, такие как полимерный электролит (ПЭ) [4-6] и гель-полимерный электролит (ГПЭ) [7-9]. В частности, в настоящее время большинство устройств представленных на рынке наряду с сепаратором и жидким электролитом используют в качестве электролита системы на основе полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ), которые относятся к труднорастворимым полимерам, что в итоге приводит к так называемому «белому загрязнению» окружающей среды.

Создание полимерного электролита на основе лигнина, являющегося вторым распространенным биополимером на Земле, [10-12] позволила бы снять нагрузку на окружающую среду и обеспечить устройства хранения и



преобразования энергии дешевым и легкодоступным сырьем. Лигнин является трехмерным полимером, состоящим из 9-углеродных фенолпропановых звеньев, связанных между собой различными типами связей (алкиларильные, алкилеалкильные и ариларильные эфирные связи). Как природный биополимер лигнин более предпочтителен, чем синтетические материалы, для применения в различных областях благодаря его более высокой биосовместимости. Кроме того, полимер лигнина как один из видов побочного продукта в процессах многотоннажного производства целлюлозной массы в настоящее время является легкодоступным, дешевым и недостаточно используемым биополимером [13]. Ежегодно во всем мире производится около 50 миллионов тонн лигнина, но используется только менее 10% [14]. Поэтому проведение обширных исследований для поиска устойчивого применения лигнина является актуальным научным направлением. Соответственно, конечная задача, стоящая перед экологически чистой энергетикой, заключается в достижении баланса между снижением затрат, превосходными эксплуатационными характеристиками устройств и использованием экологически чистых материалов. Таким образом, настоящее исследование направлено на:

1. Изучение природного биополимера лигнина в качестве твердого электролита для ЛИБ.

2. Расширение применения многотоннажного отхода в области накопителей энергии.

Для проведения работ предварительно был получен лигнин из древесных опилок лиственной породы путем добавления к 10 г опилок 50 мл 72%-ной  $H_2SO_4$  с выдержкой в термостате при температуре 24 - 25°C в течение 2,5 ч при периодическом осторожном помешивании. Затем смесь перенесли в коническую колбу вместимостью 500 мл и добавляли 200 мл дистиллированной воды. Разбавленную смесь кипятили с обратным холодильником на электрической плитке в течение 1 ч, в процессе чего образовавшимся частицам лигнина дают укрупниться и осесть. Затем лигнин отфильтровывают промывают деионизированной водой и сушат. Полученный, таким образом, лигнин подвергается дальнейшей модификации путем последовательного сульфирования и хлорирования биополимера согласно методикам, описанным в литературе [15,16]. Далее полученную хлорлигносульфоновую кислоту (ХЛСК) нейтрализовали гидроксидом лития с образованием хлорлигносульфоната лития (ХЛС-Li). Соль ХЛС-Li в виде порошка прессовали под давлением 2 тонн/см<sup>2</sup> с выдержкой в течении пяти минут для получения таблетки диаметром 6 мм и толщиной 2 мм. На плоскости цилиндрической таблетки была нанесена серебряная паста для обеспечения омического контакта, при измерении электрических характеристик.

На рисунке 1 приведены результаты импедансной спектроскопии ХЛС-Li, полученные при комнатной температуре в диапазоне частот 25Гц - 1МГц.

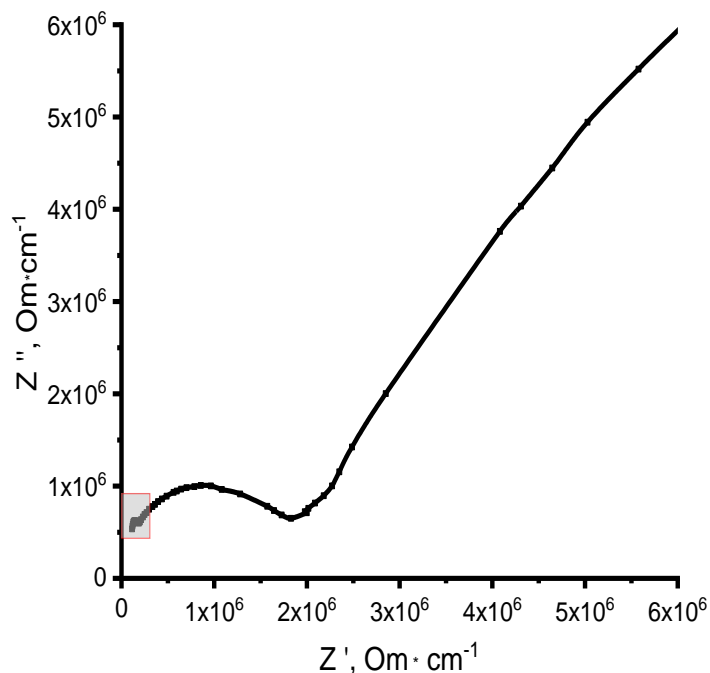


Рис.1. Годограф импеданса системы ХЛС-Li, при температуре 25°C.

Как видно из рисунка годограф представлен низкочастотной (справа) и высокочастотной (слева) участками разделенными минимумом с координатами (Z':Z'') - 1830: 650 МОм·см<sup>-1</sup>, который соответствует частоте 2кГц. В низкочастотной области с уменьшением частоты увеличивается емкостное сопротивление, представляя собой прямолинейный участок, который отражает процесс накопления заряда на границе электрод - электролит и увеличения емкости двойного электрического слоя. С увеличением частоты в системе не успевают протекать процессы накопления заряда и при достижении значений 2кГц преобладают процессы массопереноса в объеме электролита удельное сопротивление которого, как указывалось выше, составляет 1,83 МОм. Однако, объем полимерной матрицы, как правило, не является однородной средой и представляет собой систему из макромолекул, объединенных в надмолекулярные структуры, так называемые сферолиты, которые в свою очередь объединяются в общую полимерную матрицу [17]. Поэтому при более детальном рассмотрении высокочастотной области выделенной на рисунке 1 можно обнаружить еще один минимум с координатами (Z' : Z'') 187 : 598 МОм·см<sup>-1</sup>, представленный на рисунке 2.

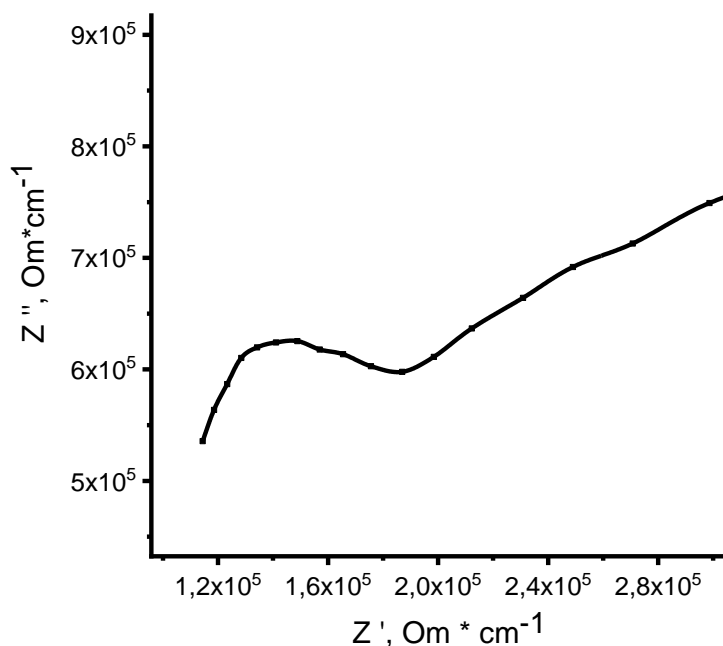


Рис.2. Годограф импеданса системы ХЛС-Li, при температуре 25°C (высокочастотная область).

При этом емкостная составляющая минимума практически не изменилась, тогда как на порядок снижено значение активного сопротивления, отражающее массоперенос носителей заряда.

Таким образом, в частотной развертке от 1МГц до 25Гц можно обнаружить три наиболее характерных для полимерных систем процессов:

1. Массоперенос заряда в межсферолитной области полимерной матрицы с сопутствующими поляризационными процессами.
2. Массоперенос заряда внутри сферолитной области полимерной матрицы с сопутствующими поляризационными процессами.
3. Процесс поляризации на электродах.

Исходя из вышеописанного можно заключить, что объем полимерной матрицы ХЛС-Li преимущественно состоит из сферолитных надмолекулярных структур и в меньшей степени из межсферолитной области, однако, последняя отличается большей ионной проводимостью, что можно объяснить менее плотноупакованной структурой чем в объеме сферолитов, что обеспечивает условие для свободного протекания заряда.

#### Литература:

1. Zuo X., et. al. J. Mater. Chem., 2012, vol. 22. P. 22265–22271.
2. Zuo X., et. al. Power Sources, 2013, vol. 239. P. 111–121.
3. Armand M., Tarascon J.-M. Nature, 2008, vol. 451. P. 652–657.
4. Abraham K. M. Jiang Z., Electrochem. Soc., 1996, vol. 143. P. 1–5.
5. Thurston C. G., Owen J. R., Hargreaves N. Power Sources, 1992, vol. 39, P. 215.
6. Pantaloni S., et. al. Electrochim. Acta, 1989, vol. 34. P. 635–640.

7. Kim D.W. Power Sources, 1998, vol. 76. P. 175–179.
8. Appetecchi G. B., et. al. Electroanal. Chem., 1999, vol. 463, P. 248–252.
9. Morita M. Solid State Ionics, 2002, vol. 113–115, P. 117–122.
10. Ge Y., Xiao D., Li Z., Cui X. J. Mater. Chem. A, 2014, vol. 2. P. 2136–2145.
11. Шабанов Н.С., Алиев З.М., Алафердов А.Ф. Естественные и технические науки, 2010, Т.47. С. 48-50.
12. Шабанов Н.С., Алиев З.М., Харламова Т.А. Естественные и технические науки, 2011, Т.54. С. 93-95.
13. Guigo N., et. al.. Eur. Polym. J., 2010, vol. 4. P.1016–1023.
14. Li Z., Ge Y. Int. J. Biol. Macromol., 2012, vol. 51. P. 1116–1120,.
15. Гоготов А.Ф., и др. Химия растительного сырья. 2014, №4, С. 225-234.
16. Богомоллов Б.Д. и др. Переработка сульфатного и сульфитного шелоков. М: Лесная промышленность, 1989, 360 с.
17. Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров. Владимир: Вл. ГУ, 2001, 345 с.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПЭО-ПТК-LiClO<sub>4</sub>

<sup>1,2</sup>Н.С. Шабанов, <sup>1</sup>М.А. Ахмедов, <sup>1</sup>Гафуров М.М., <sup>1</sup>К.Ш. Рабаданов,  
<sup>2</sup>Исаев А.Б.

<sup>1</sup>Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет

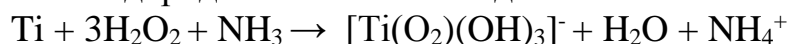
[shabanov.nabi@yandex.ru](mailto:shabanov.nabi@yandex.ru)

Растущий спрос на литий-ионные батареи, применяемые в различных приложениях, начиная с мобильных телефонов и электрооптических устройств и заканчивая гибридными электромобилями, порождает большой интерес исследователей к разработке ионопроводящих твердых электролитов [1-3]. Для повышения срока службы и термической стабильности литий-ионных батарей, производители все чаще приходят к необходимости замены жидких на твердые полимерные электролиты, которые отличаются рядом преимуществ, такими как отсутствие утечки электролита, малый вес, гибкая геометрия, простота изготовления рулонов и повышенная безопасность [2]. Полимерные электролиты на основе высокомолекулярного поли (этиленоксида) (ПЭО), содержащие соли лития, представляют особый интерес благодаря образованию литий полимерных комплексов с высокой подвижностью ионов лития [1-4]. Так, для систем ПЭО – LiX (X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> и т. д.) опубликовано большое количество работ, в которых подробно исследованы электрические, термические и оптические свойства электролитов [5-9]. Однако, основным недостатком ПЭО является их

тенденция к кристаллизации при температуре окружающей среды, что приводит к низкой ионной проводимости [10, 11] поскольку локальная релаксация и сегментарное движение полимерной цепи, допускающая транспорт ионов  $\text{Li}^+$ , возможен только в аморфном состоянии. Для снижения кристалличности полимерно-солевых комплексов на основе ПЭО применяют такие подходы как включение инертных наполнителей на основе  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и пластификаторов в виде апротонных, полярных, высококипящих растворителей в полимерную матрицу. Пластификация является одним из традиционных способов снижения кристалличности и увеличения содержания аморфной фазы в полимерных электролитах. Среди, исследованных ранее, наполнителей, материалы на основе диоксида титана является наиболее оптимальными в качестве добавки для увеличения ионной проводимости [5,9].

В данной работе представлены результаты исследования влияние перексотитанового комплекса (ПТК) в качестве наполнителя и диметилсульфоксида (ДМСО) в качестве пластификатора на электрические свойства полимерного электролита ПЭО –  $\text{LiClO}_4$ .

Перексотитановый комплекс представляет собой продукт реакции титана с перекисью водорода в аммиачной воде:



При высушивании, ярко желтый раствор, проходит этапы димеризации с образованием олигомеров и дальнейшей самоконденсацией комплекса в виде желтой гелеобразной массы [12,13]. Использование подобных соединений и протекающих с ними процессов позволит добиться равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице ПЭО путем получения гомогенного раствора с последующей конденсацией олигомеров перексотитанового комплекса в матрице полиэтиленоксида.

Получение полимерного электролита проводилась согласно следующей схеме:

1. В стакане объемом 100 мл к 1г. порошкообразного титана приливали 10мл аммиака и 50мл 30% перекиси водорода. Состав выдерживали при  $5^\circ\text{C}$  в течение 12ч. В результате чего образуется раствор перексотитанового комплекса с ярко желтым окрасом.

2. В стакане объемом 50 мл готовили раствор полиэтиленоксида (6000) в диметилсульфоксиде путем растворения 5г ПЭО в 30мл ДМСО. К полученному раствору прибавляли 0,01 г  $\text{LiClO}_4$  и тщательно перемешивали раствор до образования гомогенной массы.

3. На третьем этапе формирования электролита, полученные растворы приливали в общую емкость и перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 2 часов в результате чего образовался густой и не прозрачный композиционный раствор конденсированного ПТК в ПЭО.

Далее раствор приливали в цилиндрические формы диаметром 12 мм на высоту 7 мм и последовательно высушивали при температуре 90°C под атмосферным давлением и вакуумом. Полученные, таким образом, таблетки с предварительно нанесенной на параллельные плоскости серебряной пастой, подвергались электрометрическому исследованию с помощью RLC измерителя в частотном диапазоне 25Гц - 1МГц, при напряжении 1В.

На рисунке 1 представлены результаты импедансной спектроскопии при комнатной температуре. Как видно из рисунка годограф представлен двумя минимумами при частотах 100кГц (слева) и 700 Гц (справа) отражающие процесс переноса заряда на различных участках полимерного электролита.

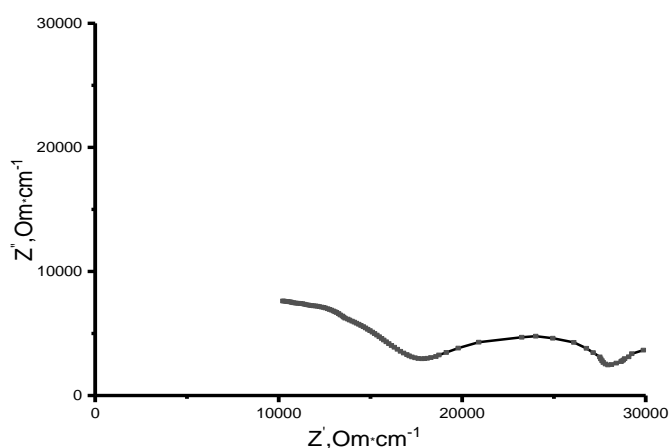


Рис.1 Годограф импеданса системы ПЭО-ПТК- $\text{LiClO}_4$  при температуре 25°C.

Если предположить, что неоднородная полимерная матрица состоит из областей с меньшей и большей ионной проводимостью, то можно описать следующие физические процессы, протекающие в электролитической ячейке.

При сверхвысоких частотах (выше 1МГц) ионы лития совершают лишь локальные колебания, не встречая на своем пути заметного сопротивления. Уменьшение частоты приводит к миграции носителей заряда, которые на границах с неоднородностью образует двойной диэлектрический слой, что проявлено максимумом полуокружности в высокочастотной области. Дальнейшее уменьшение частоты увеличивает длину миграции ионов, который выходит за рамки локальной неоднородности и проявляется на импедансной зависимости как первый минимум при частоте 100кГц, отражающий процессы переноса заряда сквозь неоднородную ион-проводящую систему. Поскольку в переносе заряда участвуют не только катионы лития, но и перхлорат анионы, то полуокружность в диапазоне 100кГц-700Гц может быть следствием поляризации анионов на электродах, с сопровождающейся ионизацией атомов серебра и как следствие процессом миграции, образовавшихся

катионов в полимерный электролит, отраженный на рисунке минимумом при частоте 700Гц.

Таким образом, можно заключить, что процессы в электролитической ячейке включают в себя перенос заряда в объеме электролита с конечным сопротивлением  $17,5 \text{ кОм} \cdot \text{см}^{-1}$  и диффузией, ионизированных перхлорат анионом, атомов серебра в объем электролита.

#### Литература:

1. Croce F., Sacchetti S., Scrosati B. Power Sources, 2006, vol. 162. P. 685–689.
2. Manuel Stephan A., Nahm K.S. Polymer (Guildf), 2006, vol. 47. P. 5952–5964.
3. Ahmad S., et al. Power Sources, 2006, vol. 159. P. 205–209.
4. Lin C.W., et al. Power Sources, 2005, vol. 146. P. 397–401.
5. Croce F., et al. Nature, 1998, vol. 394. P. 456–458.
6. Liu Y., Lee J.Y., Hong L. Appl. Polym. Sci. 2003. vol. 89. P. 2815–2822.
7. Pitawala H.M.J.C. et al. Solid State Electrochem. 2008. Vol. 12, № 7–8. P. 783–789.
8. Kim Y.W., Lee W., Choi B.K. Electrochim. Acta, 2000, vol. 45. P. 1473–1477.
9. Plichta E. et al. Power Sources, 2002, vol. 97–98. P. 644–648.
10. Pitawala H.M.J.C., Dissanayake M.A.K.L., Seneviratne V.A. Solid State Ionics, 2007, vol. 178, P. 885–888.
11. Syzdek J., et al. Electrochim. Acta. 2010, vol. 55. P. 1314–1322.
12. Schwarzenbach G., et al. Inorg. Chem., 1970. vol.9, P. 2381–2390.
13. Shabanov N.S., et al. J. Colloid Interface Sci., 2017, vol. 498. P.306-312

## **МОДЕЛЬ ФРУМКИНА-МЕЛИК-ГАЙКАЗЯНА В РЕЖИМАХ ЛИНЕЙНОЙ РАЗВЕРТКИ ТОКА И ПОТЕНЦИАЛА**

**Р.М. Гусейнов, Р.А. Раджабов, У.М. Магомедова, З.И. Салпагарова**

Дагестанский государственный педагогический университет,

e-mail: [rizvanguseynov@mail.ru](mailto:rizvanguseynov@mail.ru); [radjab67@mail.ru](mailto:radjab67@mail.ru)

[Карачаево-Черкесский государственный университет](http://www.karachevo-cherkesskiy.ru)

### Введение

Импеданс электрода в случае адсорбции электрохимически индифферентного вещества в электролите, содержащем поверхностно-активное вещество, был рассмотрен впервые в работах Фрумкина и Мелик-Гайказяна [1,2,3]. В рассматриваемой модели заряд электрода зависит не только от потенциала, но и от количества адсорбированных ионов или молекул, электрические заряды которых перераспределяются между ними и поверхностью металлического электрода. Что касается фарадеевского

процесса, то следует иметь в виду, что в определенной области потенциалов поверхностно-активное вещество не может электрохимически окисляться или восстанавливаться на электроде [3]. Сообщенное электроду количество электричества тратится на зарядку двойного электрического слоя (ДЭС) [1,2]. Именно такая модель границы электрод – раствор органического электролита и получила название модели Фрумкина и Мелик-Гайказяна.

Изучение явления адсорбции органических соединений на металлах платиновой группы особенно интенсивно началось в связи с проблемой использования органических веществ в качестве электрохимического горючего при работе топливных элементов [3]. В этом именно состояла одна из проблем прикладной электрохимии, основной задачей которой было применение топливных гальванических элементов в электромобилях [3]. Эквивалентная электрическая схема модели Фрумкина и Мелик-Гайказяна предложена впервые Графовым Б.М. и Укше Е.А. в работе [4] (см. рис.1).

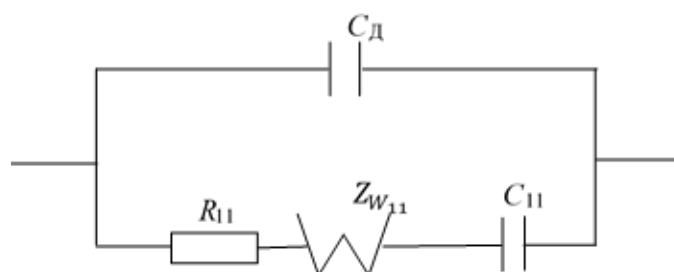


Рис.1. Эквивалентная электрическая схема Фрумкина и Мелик-Гайказяна.

Структурные элементы на рис.1 означают:  $R_{11}$  и  $C_{11}$  – активное сопротивление и дополнительная емкость двойного электрического слоя, связанные с адсорбцией-десорбцией поверхностно-активного вещества в электролите;  $Z_{W_{11}}$  – диффузионный импеданс Варбурга, обусловленный замедленной диффузией частиц поверхностно-активного вещества (ПАВ);  $C_d$  – «истинная» емкость электрода, отвечающая постоянному значению адсорбции.

В работах [1,2] авторы исследуют механизм кинетики адсорбции органических веществ на металлическом электроде при двух предельных случаях контроля электродного процесса: диффузии и процесса адсорбции-десорбции. В настоящей же работе мы попытаемся анализировать поведение модели Фрумкина и Мелик-Гайказяна в гальванодинамическом и потенциодинамическом режимах функционирования электрохимической системы.

### Теоретический анализ

#### 1. Метод линейной развертки тока

Операторный импеданс эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис.1, может быть представлен в виде соотношения

$$Z(p) = \frac{R_{11}C_{11}p + W_{11}C_{11}\sqrt{p} + 1}{p(R_{11}C_{11}C_D p + W_{11}C_{11}C_D\sqrt{p} + C_D + C_{11})} = \frac{np + m\sqrt{p} + 1}{p(ap + b\sqrt{p} + k)}, \quad (1)$$



где  $a = R_{11}C_{11}C_D$ ;  $C_{11}C_DW_{11} = b$ ;  $C_D + C_{11} = k$ ;  $R_{11}C_{11} = n$ ;  $W_{11}C_{11} = m$ .  
 где  $W_{11}$  – диффузионная постоянная Варбурга, а  $p$  – комплексная переменная.

В гальванодинамическом режиме (в методе линейной развертки тока)  $I(t) = I_0 + \vartheta t$  (где  $I_0$  – первоначальное значение тока, а  $\vartheta$  – скорость линейной развертки тока) при условии  $I_0 = 0$  оператор Лапласа от функции  $I(t)$  равен  $I(p) = \vartheta/p^2$  [5].

Поскольку  $E(p) = I(p) \cdot Z(p)$ , то для операторного потенциала получим соотношение

$$E(p) = \frac{\vartheta(n'p+m'\sqrt{p}+l)}{p^3(p+b'\sqrt{p}+k')}, \quad (2)$$

где  $n' = n/a$ ;  $m' = m/a$ ;  $l = 1/a$ ;  $b' = b/a$ ;  $k' = k/a$ .

Выражение (2) как дробно-рациональное может быть разложено на сумму простейших дробей

$$E(p) = \frac{\vartheta(n'p+m'\sqrt{p}+l)}{p^3(p+b'\sqrt{p}+k')} = \frac{d_1}{p^3} + \frac{d_2}{p^2} + \frac{d_3}{p} + \frac{d_4}{\sqrt{p}+x_1} + \frac{d_5}{\sqrt{p}+x_2}, \quad (3)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  - корни характеристического уравнения второй степени

$$p + b'\sqrt{p} + k' = 0,$$

равные  $x_1 = -102.229$  и  $x_2 = -39,101$ ;

Величины корней квадратного уравнения найдены при следующих значениях параметров эквивалентной электрической схемы:

$$W_{11} = 707 \text{ Ом.см}^2 \cdot \text{/с}^{1/2}; R_{11} = 5 \text{ Ом.см}^2; C_D = C_{11} = 100 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2, V = 5 \cdot 10^{-6} \text{ А /с}.$$

Для вычисления пока неизвестных коэффициентов  $d_1 \dots d_5$  приведем соотношение (3) к виду (4)

$$\begin{aligned} E(p) &= \frac{d_1(p + \sqrt{p}(x_1 + x_2) + x_1x_2) + d_2p(p + \sqrt{p}(x_1 + x_2) + x_1x_2) + d_3p^2(p + \sqrt{p}(x_1 + x_2) + x_1x_2) + d_4p^3(\sqrt{p} + x_2) + d_5p^3(\sqrt{p} + x_1)}{p^3(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)} \end{aligned} \quad (4)$$

Путем приравнивания коэффициентов при одинаковых степенях  $p$  в выражении (4) слева и справа получим следующие уравнения [7]

$$\left. \begin{aligned} d_1x_1x_2 &= \vartheta l; \\ d_1(x_1 + x_2) &= \vartheta m'; \\ d_1 + d_2x_1x_2 &= \vartheta n'; \\ d_2(x_1 + x_2) &= 0; \\ d_2 + d_3(x_1x_2) &= 0; \\ d_3(x_1 + x_2) &= 0; \\ d_3 + d_4x_2 + d_5x_1 &= 0; \\ d_4 + d_5 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Из системы уравнений (5) найдем значения коэффициентов  $d_1 \dots d_5$  в виде соотношений (6):

$$\left. \begin{aligned} d_1 &= \vartheta l / x_1 x_2; & d_2 &= [\vartheta n' - d_1] / x_1 x_2; & d_3 &= -d_2 / x_1 x_2; \\ d_4 &= d_3 / (x_1 - x_2); & d_5 &= -d_4 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

С помощью таблиц обратного преобразования Лапласа [6] для потенциала межфазной границы электрод-электролит получим следующее соотношение

$$E(t) = \frac{d_1 t_2}{2} + d_2 t + d_3 + d_4 x_1 \exp(x_1^2 t) \operatorname{erfc}(x_1 t^{1/2}) - d_5 x_2 \exp(x_2^2 t) \operatorname{erfc}(x_2 t^{1/2}), \quad (7)$$

В таблице 1 приведены данные зависимости потенциала межфазной границы от времени, вычисленные в соответствии с соотношением (7) при следующих значениях параметров эквивалентной электрической схемы:

$$R_{11} = 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; \quad W_{11} = 707 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 / \text{с}^{1/2}; \quad C_D = C_{11} = 100 \cdot 10^{-6} \text{ Ф} / \text{см}^2; \quad \vartheta = 5 \cdot 10^{-6} \text{ А} / \text{с}.$$

Основной вклад в  $E - t$ -зависимость в соотношении (7) вносит четвертый член. Как следует из уравнения (7), и как видно из таблицы 1, зависимость потенциала межфазной границы от времени имеет характер экспоненты. Значения остальных членов из соотношения (7) на несколько порядков величин меньше значения четвертого члена в соотношении (7).

Таблица 1.

Зависимость потенциала межфазной границы электрод – индифферентный электролит в гальванодинамическом режиме функционирования ячейки в модели Фрумкина и Мелик-Гайказяна

t, $10^{-3}$ с миллисекунда	E, Мв
1	0,14 Мв
1,5	20 Мв
1,8	620 Мв
2,0	3270 Мв

Таким образом, экспоненциальный характер зависимости потенциала межфазной границы от времени может служить очевидным доказательством выполнения эквивалентной электрической схемы для модели Фрумкина и Мелик-Гайказяна.

## 2. Метод линейной развертки потенциала

В потенциодинамическом режиме (методе линейной развертки потенциала)  $E(t) = E_0 + \vartheta t$  (где  $E_0$  – первоначальное значение потенциала, а  $\vartheta$  – скорость линейной развертки потенциала) при условии  $E_0 = 0$  изображение по Лапласу от функции  $E(t)$  равно  $E(p) = \vartheta / p^2$ . Но поскольку

$I(p) = E(p)/Z(p)$ , то подставляя в последнее соотношение значения  $E(p)$  и  $Z(p)$ , получаем для операционного тока следующее выражение

$$I(p) = \frac{\vartheta(ap+b\sqrt{p}+k)}{p(np+m\sqrt{p}+1)} \quad (8)$$

В выражение (8) введены следующие обозначения:  $a = R_{11}C_{11}C_D$ ;  $b = C_{11}C_DW_{11}$ ;  $n = R_{11}C_{11}$ ;  $k = C_D + C_{11}$ ;  $m = W_{11}C_{11}$ .

В выражении (8) все члены разделим на множитель  $n$  и тогда оно принимает вид соотношения (8а)

$$I(p) = \frac{\vartheta(a'p+b'\sqrt{p}+k')}{p(p+m'\sqrt{p}+l)}, \quad (8a)$$

где

$$a'=a/n; \quad b'=b/n; \quad k'=k/n; \quad m'=m/n; \quad l=1/n$$

Выражение (9а) как дробно-рациональное может быть разложено на сумму простейших дробей

$$I(p) = \frac{\vartheta(a'p+b'\sqrt{p}+k')}{p(p+m'\sqrt{p}+l)} = \frac{d_1}{p} + \frac{d_2}{\sqrt{p}+x_1} + \frac{d_3}{\sqrt{p}+x_2}, \quad (9)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – корни (нули) характеристического уравнения второй степени  $p + m'\sqrt{p} + l = 0$ , равные  $x_1 = -72,36$ ;  $x_2 = -27,64$ .

Значения корней квадратного уравнения найдены при следующих значениях параметров эквивалентной электрической схемы:

$$W_{11} = 250 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 / \text{с}^{1/2}; \quad R_{11} = 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; \quad C_D = C_{11} = 100 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2.$$

Используя описанную в разделе 1 настоящей статьи методику вычислений, найдем следующие четыре уравнения для вычисления коэффициентов

$d_1, d_2$  и  $d_3$ :

$$\left. \begin{aligned} d_1 x_1 x_2 &= \vartheta k' \\ d_1 + d_2 x_2 + d_3 x_1 &= \vartheta a' \\ d_1 (x_1 + x_2) &= \vartheta b' \\ d_2 + d_3 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Из системы уравнений (10) найдем значения коэффициентов  $d_1, d_2$  и  $d_3$  в виде соотношений:

$$d_1 = \vartheta k' / x_1 x_2; \quad d_2 = (\vartheta a' - d_1) / (x_2 - x_1); \quad d_3 = -d_2.$$

С помощью таблиц обратного преобразования Лапласа [6] можно выполнить по членный переход соотношения (9) в пространство оригиналов, в результате чего получим следующее выражение для тока, протекающего через ячейку

$$I(t) = d_1 + d_2 \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi t}} - x_1 \exp(x_1^2 t) \operatorname{erfc}(x_1 t^{1/2}) \right] + d_3 \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi t}} - x_2 \exp(x_2^2 t) \operatorname{erfc}(x_2 t^{1/2}) \right] \quad (11)$$

С учетом равенства  $d_2 + d_3 = 0$  соотношение (11) упрощается до выражения

$$I(t) = d_1 + d_2 x_1 \exp(x_1^2 t) \operatorname{erfc}(x_1 t^{1/2}) - d_3 x_2 \exp(x_2^2 t) \operatorname{erfc}(x_2 t^{1/2})$$

(12) Численные величины коэффициентов  $d_1$ ,  $d_2$  и  $d_3$ , вычисленные при указанных выше значениях параметров эквивалентной электрической схемы, равны:

$$d_1 = 999,9 \cdot 10^{-6} \text{ мкА/см}^2; d_2 = -11,158 \cdot 10^{-6}; d_3 = 11,158 \cdot 10^{-6};$$

В таблице 2 представлены данные зависимости тока, проходящего через ячейку, от времени, полученные в соответствии с уравнением (12), при указанных выше значениях параметров  $R_{11}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_D$  и  $W_{11}$  и скорости развертки потенциала  $\vartheta = 1 \text{ В/с}$ .

Таблица 2.

Зависимость тока, проходящего через ячейку от времени  $t$ , полученная в соответствии с уравнением (12) в потенциодинамическом режиме функционирования модели Фрумкина и Мелик-Гайказяна.

t, мс миллисекунда	i(t), мА/см <sup>2</sup>
1	1,0
2	1,06
3	16,94
4	1996

Как видно из таблицы 2, зависимость тока, проходящего через ячейку в случае выполнения схемы Фрумкина и Мелик-Гайказяна, от времени также является экспоненциальной функцией.

#### Заключение

Графоаналитическим путем выявлены два существенных признака, подтверждающие наличие в электрохимической системе схемы или модели Фрумкина и Мелик-Гайказяна. Это, с одной стороны, подчинение временной зависимости потенциала межфазной границы металлический электрод- индифферентный электролит экспоненциальному уравнению в гальвано-динамическом режиме функционирования электрохимической ячейки.

С другой стороны, подчинение зависимости тока, проходящего через ячейку, от времени также экспоненциальной функции в потенциодинамическом режиме функционирования электрохимической ячейки.

#### Литература:

1. Фрумкин А.Н. Избранные труды. Электродные процессы. Статья в книге: «Определение кинетики адсорбции органических веществ по измерениям емкости и проводимости границы электрод- раствор переменным током». - М.: Наука, 1987.С.291-295.

2. Фрумкин А.Н., Мелик-Гайказян В.И. Доклады АН СССР, 1951.Т.77, №5, С.855-858.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.:Высшая школа, 1975.-С.143.
4. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973.С.28-32.
5. Конторович М.И. Операционное исчисление и процессы в электрических цепях. М.: Советское радио, 1975.- 320 с.
6. Справочник по специальным функциям. Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. М.: Наука, 1979.- С810.
7. Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. М.: Наука, 1965.- 287.

## **КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ СОЕДИНЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО КЛАСТЕРА С КАТИОНАМИ $\text{Ca}^{2+}$ И $\text{Sr}^{2+}$**

**<sup>1</sup>Д.А. Свешникова, <sup>1,2</sup>С.И. Сулейманов**

<sup>1</sup> Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН

<sup>2</sup> Дагестанский государственный университет

E-mail: [jannet49@yandex.ru](mailto:jannet49@yandex.ru)

Введение. Известно, что одним из наиболее перспективных методов извлечения различных соединений из водных растворов и аналитического концентрирования микропримесей является сорбционный метод. Из большого количества сорбентов, как органического, так и неорганического происхождения, широкое распространение получили сорбенты на основе углеродных материалов, в частности, активированные угли (АУ), что связано с их химической устойчивостью, дешевизной, возможностью получать материалы с широким спектром физико-химических и адсорбционных свойств.

Перспективным является использование активированных углей в качестве сорбентов для неорганических ионов. Так в [1-3] было показано, что АУ при соответствующей модификации поверхности могут стать достаточно эффективными сорбентами ионов щелочноземельных металлов. В работах [2, 3] в качестве сорбента для адсорбции ионов щелочноземельных металлов использовался активированный уголь КМ-2, характеризующийся высоким содержанием поверхностных функциональных групп кислотного характера [4]. Было установлено, что ионы щелочноземельных металлов адсорбируются главным образом на карбоксильных группах [2].

С целью выяснения механизма адсорбции ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  на активированном угле проведена квантово-химическая оценка устойчивости соединений кислородсодержащего углеродного кластера с данными катионами.

Методика. Вычисления проводились с помощью программы HyperChem, полуэмпирическим методом PM3. Отличительной особенностью метода PM3 является то, что он удовлетворительно воспроизводит строение и энергетику соединений. Для всех исследуемых соединений была задана самая минимальная спиновая мультиплетность. Спиновое состояние рассчитывалось ограниченным методом Хартри-Фока. Для увеличения скорости сходимости расчетов была использована процедура «Accelerate convergence» (Прямое инвертирование подпространства итераций).

Результаты и обсуждение. В табл. 1 приведены рассчитанные методом PM3 энергетические параметры соединений участвующих в реакциях хемосорбции кислородсодержащего углеродного кластера с элементарными и гидратированными катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

На рис. 1 представлено пронумерованное молекулярное строение углеродного кластера с включенными атомами кислорода в форме группировок карбонильного ( $> \text{C}=\text{O}$ ) типа, а также фенольных ( $-\text{OH}$ ), карбоксильных ( $-\text{COOH}$ ) и альдегидных ( $-\text{CHO}$ ) групп.

Таблица 1.

Полная энергия и теплота образования реактантов по данным метода PM3

Реактанты	Полная энергия, ккал/моль	Теплота образования, ккал/моль
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3$	-301415.24	1430.45
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2^-$	-301102.77	1389.34
$\text{H}_2\text{O}$	-7492.69	-53.46
$\text{H}_3\text{O}^+$	-7627.25	165.56
$\text{OH}^-$	-7103.17	-17.52
$\text{Ca}^{2+}$	0.00	433.25
$\text{Sr}^{2+}$	0.00	332.83
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	-7580.70	291.79
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	-7525.68	246.38
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}^+$	-301756.89	1168.47
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}^+$	-301362.92	1462.01
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$	-309215.10	1149.49
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	-308883.63	1380.54
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{CaOH}$	-308970.51	1040.50
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{SrOH}$	-308604.27	1306.32
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$	-316520.73	929.51
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$	-316134.08	1215.74

На рис. 2 представлены геометрические параметры химических связей функциональной группы –COOH в молекуле углеродного кластера  $C_{98}O_5H_3$  по данным метода РМЗ.

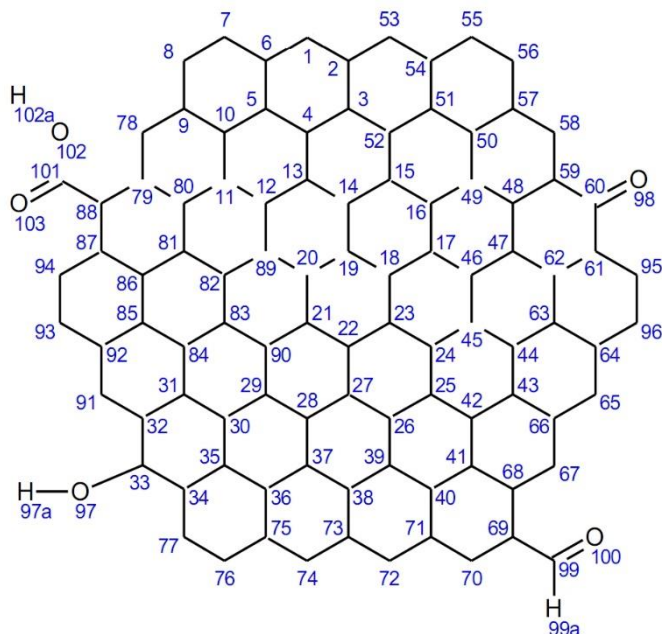


Рис. 1. Типичное молекулярное строение кислородсодержащего углеродного кластера  $C_{98}O_5H_3$  (атомы пронумерованы)

Рассчитанные полуэмпирическим методом РМЗ заряды на атомах кислородсодержащего углеродного кластера представлены в табл. 2, в которой указаны номера атомов и их тип (нумерация атомов на рис. 1).

Таблица 2.

Распределение зарядов на атомах кислородсодержащего углеродного кластера  $C_{98}O_5H_3$  по данным метода РМЗ

№ атома	Тип атома	Заряд на атоме
97	O (–OH)	-0.130
97a	H (–OH)	0.216
98	O (> C=O)	-0.246
99	C (–CHO)	0.206
99a	H (–CHO)	0.155
100	O (–CHO)	-0.030
101	C (–COOH)	0.445
102	O (–COO*H)	-0.287
102a	H (–COOH)	0.231
103	O (–CO**OH)	-0.365

Электронные, геометрические и энергетические характеристики соединений, оптимизированных методом РМЗ, кислородсодержащего углеродного кластера с катионами  $Ca^{2+}$ ,  $[Ca(H_2O)]^{2+}$ ,  $CaOH^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $[Sr(H_2O)]^{2+}$

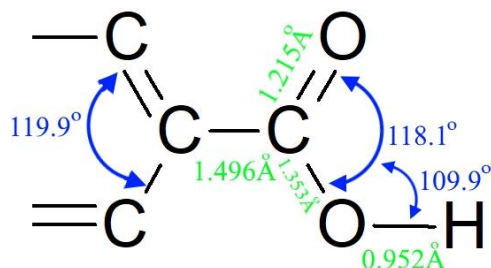


Рис. 2. Геометрические параметры функциональной группы –COOH в молекуле углеродного кластера  $C_{98}O_5H_3$  (синим цветом – углы, зеленым – длины связей)

и  $\text{SrOH}^+$  приведены в табл. 3 ( $\Delta E_S$  – энергия гидратации, пересчитанная на 1 моль молекул воды).

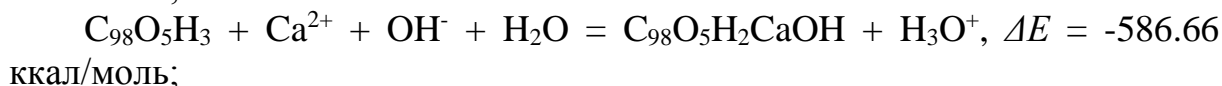
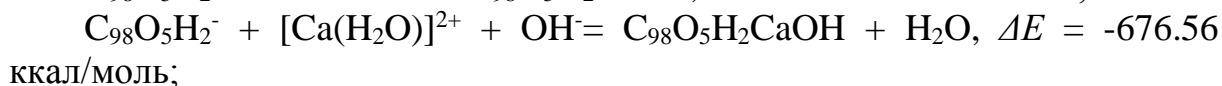
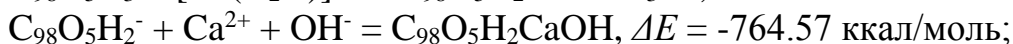
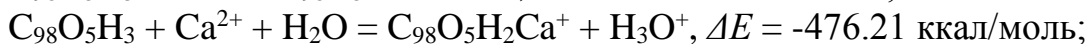
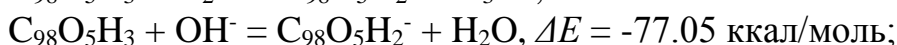
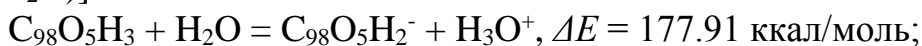
Таблица 3.

Электронные, геометрические и энергетические характеристики соединений кислородсодержащего углеродного кластера с катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  рассчитанные методом РМЗ

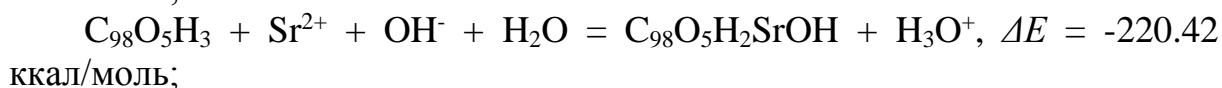
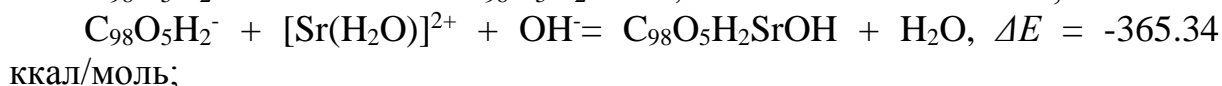
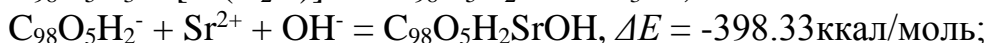
Реактанты	$q(\text{Me})$	$q(\text{O}^*)$	$l(\text{Me}-\text{O}^*),$ Å	$l(\text{Me}-\text{H}_2\text{O}),$ Å	$\Delta E_S,$ ккал/моль
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}^+$	0.755	-0.560	2.23	–	–
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}^+$	1.547	-0.563	2.96	–	–
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$	0.867	-0.660	2.10	2.24	-34.48
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	1.526	-0.572	3.11	2.95	-28.02
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{CaOH}$	0.756	-0.573	2.20	–	–
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{SrOH}$	1.467	-0.553	3.06	–	–
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$	0.742	-0.620	2.21	2.42	-57.53
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$	1.404	-0.661	2.85	3.02	-37.12

\* атом кислорода гидроксильной группы в карбоксильной группе

Рассчитанные по данным табл. 1, наиболее вероятные термохимические уравнения реакции хемосорбции с катионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  и  $\text{CaOH}^+$ :



Рассчитанные по данным табл. 1, наиболее вероятные термохимические уравнения реакции хемосорбции с катионами  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  и  $\text{SrOH}^+$ :





Заклучение. Сравнение распределения зарядов, геометрических и энергетических характеристик соединений кислородсодержащего углеродного кластера с элементарными и гидратированными катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  показывает:

1. Соединения кислородсодержащего углеродного кластера с элементарными и гидратированными катионами  $\text{Ca}^{2+}$  более устойчивы, чем соответствующие соединения с катионом  $\text{Sr}^{2+}$ , что подтверждается и экспериментальными исследованиями [2].
2. С энергетической точки зрения наиболее стабильны соединения  $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{CaOH}$  и  $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{SrOH}$ , они образуются с большей вероятностью при хемосорбции на кислородсодержащем углеродном кластере.

#### Литература:

1. Caccin M., Giacobbo F., Da Ros M. et al. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2013, V. 297. P. 9-18.
2. Абакаров А.Н., Свешникова Д.А., Дрибинский А.В., Гафуров М.М. Журн. физ. химии, 1993, Т. 67. С. 1444-1448.
3. Свешникова Д.А., Абакаров А.Н. Химия и технология воды, 1993, Т. 15. С. 250-254.
4. Свешникова Д.А., Абакаров А.Н., Дрибинский А.В. и др. Журн. физ. химии, 1993, Т. 67. С. 1439-1443.

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ Sb и Bi НА СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ CdS и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$

86

<sup>1</sup>М.М. Хамидов, <sup>1</sup>У.Г. Магомедбеков, <sup>1</sup>М.Х. Рабаданов., <sup>1</sup>А.М. Исмаилов,  
<sup>2</sup>Н.Н.Магомедов

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет,

<sup>2</sup>Дагестанский государственный технический университет,

[hamidov06@mail.ru](mailto:hamidov06@mail.ru)

Оптоэлектронные свойства широкозонных полупроводников, в основном обусловлены образованием в запрещенной зоне глубоких энергетических уровней, как следствие собственных или же специально введенных примесных дефектов, так и их комплексов [1,2]. Оптическая активность этих центров зависит от природы и их структуры. Кроме того, структура образованных центров зависит от технологических факторов, что в результате отражается на интенсивности, энергетических параметрах и температурной зависимостей наблюдаемых спектров поглощения и излучения и фотопроводимости[2].

В данной работе, приведены результаты исследования влияния примесей висмута на фотоэлектрические свойства кристаллов CdS и CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>

Методика эксперимента. Кристаллы CdS и CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> исходно имели темновая проводимость  $G \cong 10^{-1} - 10^0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Легирование их примесями Bi или Sb производилась в процессе активирующего отжига ( $T=920 \text{ К}$ ,  $t=20-60 \text{ мин}$ ) образцов с в предварительно откачанных ампулах. Отжиг приводит к переходу кристаллов в высокоомное ( $G_T \cong 10^{-9} - 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и фоточувствительное ( $G_\phi / G_T \cong 10^3 - 10^5$ ) состояние.

Фотоэлектрические свойства полученных образцов исследовались на многофункциональной спектральной установке на основе МДР-41, которая работает в широком спектральном - (0,2-10мкм) и температурном - (80 - 400К) интервалах.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Спектры примесной фотопроводимости при комнатной температуре, в исследованных кристаллах CdS легированных примесями Bi или Sb, имели вид представленной на рис.1а. При воздействии постоянной дополнительной подсветки, наблюдается оптическое гашение собственной фотопроводимости со спектром, представленным на рис.1б.

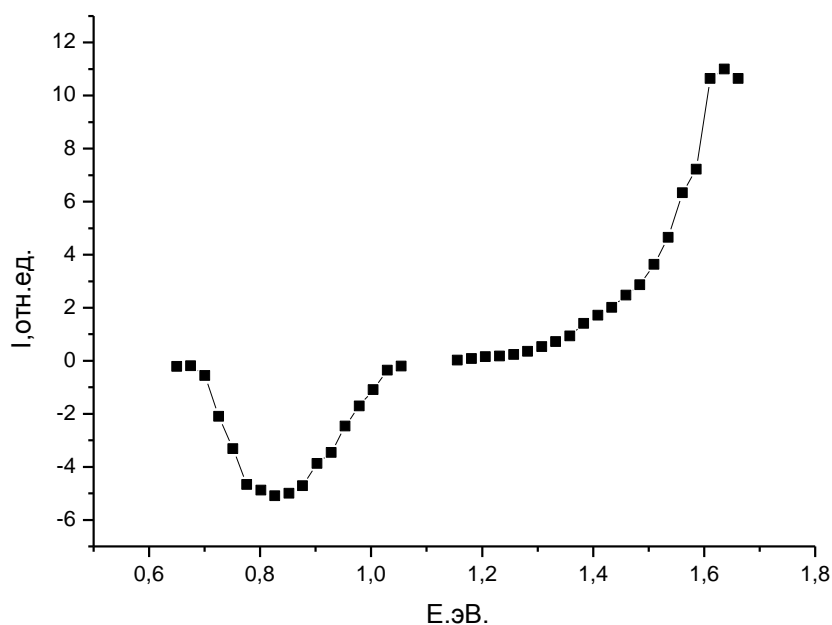


Рис.1 Спектр примесной фотопроводимости и оптического гашения в кристаллах CdS:Sb (Т ком)

При низких температурах  $T = 80\text{К}$  наблюдаются спектры примесной фотопроводимости рис.2 и 3, интенсивность которых растет с ростом уровня дополнительного освещения светом из области собственного

поглощения, но при этом не наблюдается ИК-гашение собственной фотопроводимости, характерное для высоких температур.

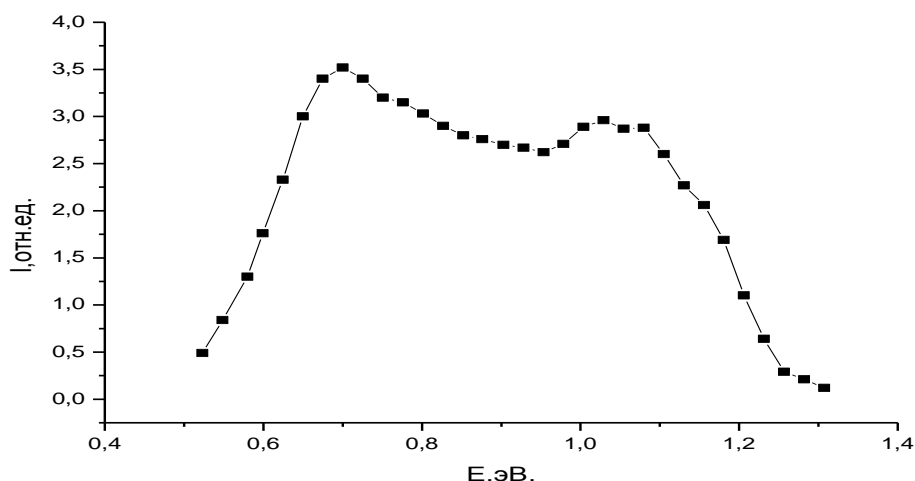


Рис.2 Спектр примесной фотопроводимости в кристаллах CdSSe:Sb (T = 80K)

Как видно из рис. 2 и 3 спектры примесной фотопроводимости имеют сложный характер, как следствие наложения нескольких элементарных полос, обусловленных оптической ионизацией энергетических уровней E- 0,5; 0,7 и 0,9 эВ.

Примеси висмута и сурьмы, в зависимости от положения занимаемой в структуре решетки, могут привести к появлению в запрещенной зоне как акцепторных, так и донорных уровней. Донорные уровни возникают тогда, когда эти примеси занимают междоузельные позиции или же в исследованных кристаллах замещают ионы кадмий.

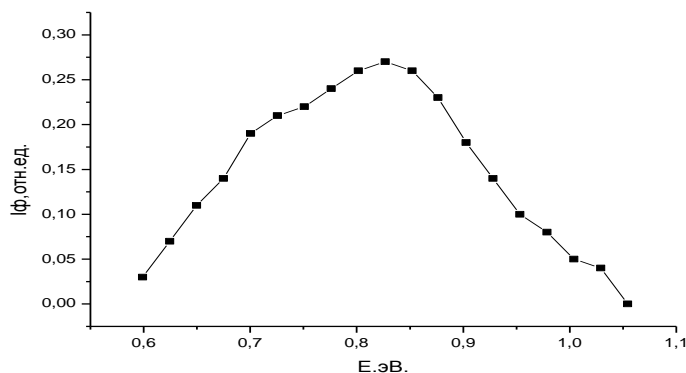


Рис.3. Спектр примесной фотопроводимости в кристаллах CdS:Bi (T = 80K)

На основе анализа наблюдаемых спектров, можно допустить связь спектральной полосы оптического гашения с акцепторным центром с энергетической глубиной  $E_V + 0,68$  эВ, и образованный примесью  $Sb_{Cd}$ , а

полоса примесной фотопроводимости с красной границей 1,4 эВ, оптическим освобождением электронов с этого же ионизированного акцепторного центра. Такое предположение основано на том, что сечение захвата центра  $S=10^{-21}\text{см}^2$ , вычисленное по данным кинетики примесной фотопроводимости, характерна для отрицательно заряженных центров - ионизированных акцепторов. Отсутствие ИК-гашение фотопроводимости при низких температурах, по всей вероятности связано с тем, что при этих условиях невозможно термооптические переходы дырок с основного акцепторного уровня в валентную зону, а следовательно и последующая их рекомбинацией с электронами из зоны проводимости.

**Заключение.** Примеси  $\text{Bi}$  и  $\text{Sb}$  усиливает фоточувствительность кристаллов сульфоселенида кадмия как в собственной, так и в примесной областях. ИК-гашение фотопроводимости есть следствие термооптического характера освобождения дырок с акцепторных уровней.

#### Литература:

1. Физика соединений  $\text{A}^2\text{B}^6$  // (Под редакцией Георгобиани А.Н., Шейнкмана М.К.).- М.: Наука. - 1986. - 320 С.
2. Aven M., Prener J.S. Physics and Chemistry of II-VI Compounds / Amsterdam.- 1967. (Перевод под ред. С.А. Медведева - Физика и химия соединений  $\text{A}^2\text{B}^6$ .М.: Мир. - 1970.)
3. Хамидов М.М., Рабаданов М.Х., Магомедбеков У.Г., Магомедов Н.Н., Гаджиев Г.М., Насрулаев Н.Д. Фото- и термостимулированные процессы в кристаллах  $\text{CdS} < \text{Rb}$ . / Матер. IX Всерос. конф. ФЭ-2016. с. 238-242.
4. М.М. Хамидов У.Г. Магомедбеков, М.Х. Рабаданов, Н.Н. Магомедов. Фотоэлектрические свойства кристаллов  $\text{CdS}$ , легированных примесями  $\text{Sb}$  и  $\text{Bi}$ . Материалы X Всероссийской конференции ФЭ-2018, с.254-258

## ОПТИЧЕСКАЯ СТИМУЛЯЦИЯ И ГАШЕНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CdS}$ С ПРИМЕСЯМИ $\text{Se}$ , $\text{Sb}$ .

<sup>1</sup> М.М. Хамидов, <sup>1</sup>У.Г. Магомедбеков, <sup>1</sup> М.Х. Рабаданов, <sup>1</sup> А.М. Исмаилов,  
<sup>2</sup> Г.М. Гаджиев

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет, <sup>2</sup>Институт физики ДНЦ, <sup>3</sup>Дагестанский  
государственный технический университет.

[hamidov06@mail.ru](mailto:hamidov06@mail.ru)

В настоящей работе приведены результаты исследования особенностей примесной фотопроводимости (ПФ) и оптического гашения (ОГФ) в кристаллах  $\text{CdS}$  легированных примесями  $\text{Se}$  и  $\text{Sb}$ . Образцы для исследования были получены отжигом чистых не фоточувствительных и относительно низкоомных ( $\sigma=10^{-7}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) кристаллов в парах  $\text{Se}$  и  $\text{Sb}$  при

температуре  $T=1000\text{K}$  в течении 8 ч. После отжига кристаллы становились высокоомными ( $\sigma=10^{-9}\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$ ) и фоточувствительны ( $\sigma_{\phi}=10^{-5}\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$ ).

В исследованных кристаллах при комнатной температуре и в одной и той же спектральной области (рис. 1а), наблюдались ИК-стимуляция и гашение проводимости.

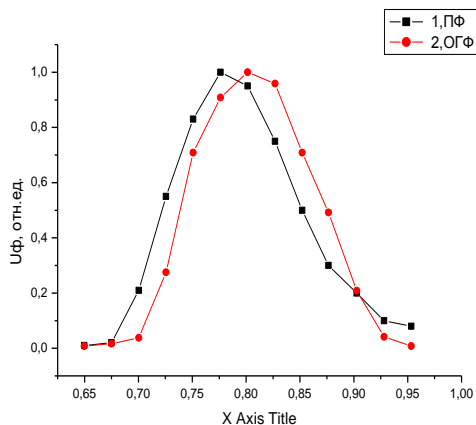


Рис. 1. Нормированные спектры ОГФ при  $T=300\text{K}$

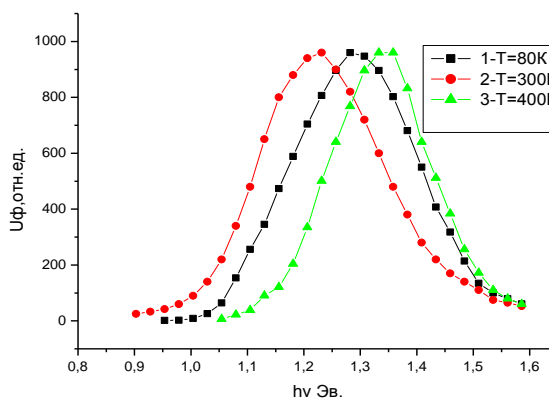


Рис. 2. Нормированные спектры ПФ при различных температурах

Наблюдаемое при комнатной температуре переключение ИК стимуляция на гашение фототока скорее всего связано с тем, что в исследованных кристаллах проявляется эффект инверсии типа проводимости с ростом уровня дополнительной собственной подсветки. На это указывает аномально сложный характер кинетики проводимости, особенностями которой можно управлять изменением уровня подсветки из области собственного поглощения.

В исследованных кристаллах наблюдается и более высокоэнергетическая полоса ПФ, которая, как видно из рис.2, испытывает значительный спектральный сдвиг и изменение полуширины с ростом температуре. Этот температурный сдвиг, скорее всего, обусловлен тем, что центр ответственный за данную полосу ПФ образован сложными комплексами типа донорно-акцепторных пар, степень заполнения, системы уровней которых сильно зависит от температуры.

#### Литература:

1. М.М. Hamidov, U.G. Magomedbekov, M.Kh. Rabadanov, N.N. Magomedov. Impurity features photos and thermo stimulated conductivity in crystals of  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}\langle\text{Rb}\rangle$  // Norwegian Journal of development of the International Science, 2017, № 8, P. 66 – 69.
2. М.М. Хамидов, У.Г. Магомедбеков, М.Х. Рабаданов, Н.Н. Магомедов. Фотоэлектрические свойства кристаллов CdS, легированных примесями Sb и Bi. / Матер. X Всерос. конф. ФЭ-2018. С.254-258

# АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ ГОМОГЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИСТЕИНА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИГЕНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II) С ДИСАЛИЦИЛИДЕНФЕНИЛЕНДИАМИНОМ И ЦИТОЗИНОМ

У.Г. Магомедбеков, С.С. Етмишева, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова, Г.М. Омаров

Дагестанский государственный университет  
E-mail: ukhgmag@mail.ru

Нами установлено [1], что процесс гомогенного окисления цистеина ( $C_{ys}$ ,  $R$ ) в присутствии в качестве катализатора ( $cat$ ) координационных соединений кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином (ДСФДА), цитозином ( $C_{yt}$ ) и молекулярным кислородом протекает в колебательном режиме. В настоящем сообщении приведены результаты по обоснованию и анализу математической модели кинетических закономерностей возникновения химических осцилляций в указанной системе.

Математическую модель кинетики сложной химической реакции представляют в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих отдельные элементарные стадии общего химического механизма исследуемого процесса [2-4]. При обосновании кинетического механизма в качестве основных реакций были использованы стадии, приведенные в [5,6].

Для установления возможности возникновения критических явлений и определения особенностей эволюции протекающих процессов необходимо провести качественный анализ системы из девяти нелинейных дифференциальных уравнений. С целью уменьшения числа дифференциальных уравнений в системе было сделано ряд упрощений математической модели следующим образом. На основе применения подходов по реконструкции динамики исследуемой системы по временным рядам получено [1], что размерность фазового пространства соответствует пяти следовательно, и число дифференциальных уравнений в анализируемой системе уменьшается до пяти. Наряду с этим, используя принцип квазистационарности Боденштейна – Темкина, сделано предположение, что концентрации некоторых компонентов реакционной среды будут постоянными. Все это позволяет представить математическую модель в виде:

$$\begin{aligned}\frac{dC_x}{dt} &= k_1(C_a - C_x)C_b - k_3C_xC_y + k_2(C_a - C_x)C_y + k_4C_y - k_5C_x + 2k_6 \\ \frac{dC_y}{dt} &= k_1(C_a - C_x)C_b - k_3C_xC_y - k_2(C_a - C_x)C_y - k_4C_y + k_5C_x - k_7C_yC_y\end{aligned}\quad (1)$$

где  $t'$  - время,  $C_x = [RS^{\cdot-}]$ ,  $C_y = [HO_2^{\cdot}]$ ,  $C_a = C_{RSH_2(ucx)}$ ,  $C_b = C_{cat(ucx)}$   
При введении новых обозначений:

$x = \omega C_x, y = \eta C_y, z = \gamma C_z, t = \delta t', a = C_a, b = C_b, \omega = k_3/k_2, \eta = k_2/k_1, \delta = k_2$   
система уравнений (1) приводится к виду:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt'} &= \frac{\omega}{\delta} \left[ k_1 \left( a - \frac{x}{\omega} \right) b + k_2 \left( a - \frac{x}{\omega} \right) \frac{y}{\eta} - k_3 \frac{x}{\omega} \frac{y}{\eta} + k_4 \frac{y}{\eta} - k_5 \frac{x}{\omega} + 2k_6 \right] \\ \frac{dy}{dt'} &= \frac{\eta}{\delta} \left[ k_1 \left( a - \frac{x}{\omega} \right) b - k_2 \left( a - \frac{x}{\omega} \right) \frac{y}{\eta} - k_3 \frac{x}{\omega} \frac{y}{\eta} - k_4 \frac{y}{\eta} + k_5 \frac{x}{\omega} - k_7 \left( \frac{y}{\eta} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (2)$$

Чтобы полученные уравнения имели наиболее простой вид положим:

$\varepsilon = k_3 k_1 / k_2^2, \mu = k_2 / k_3, \rho = k_4 / k_2, \varphi = k_7 k_1 / k_2^2, \gamma = k_6 / k_1, \sigma = k_5 k_2 / k_3 k_1$ . Тогда, проведя соответствующие преобразования, математическую модель можно записать в следующем безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt'} &= [(a - \mu x)b + (a - \mu x)y - xy + \rho y - \sigma x + 2\gamma]\varepsilon; \\ \frac{dy}{dt'} &= (a - x\mu)b - (a - \mu x)y - xy - \rho y + \sigma x - \varphi y^2. \end{aligned} \quad (3)$$

С целью установления особенностей динамики и эволюции рассматриваемого сложного химического процесса нами проведен качественный анализ обсуждаемой математической модели.

По существующей процедуре [7-9] при проведении качественного анализа левые части дифференциальных уравнений в системе (3) приравниваем нулю и получаем следующую систему алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} [(a - \mu x)b + (a - \mu x)y - xy + \rho y - \sigma x + 2\gamma] &= 0 \\ (a - x\mu)b - (a - \mu x)y - xy - \rho y + \sigma x - \varphi y^2 &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Можно показать, что данная система имеет неподвижную точку (стационарное состояние) с координатами  $\bar{x} = \frac{ab + 2\gamma}{\mu b + \sigma}; \bar{y} = 0$ .

Анализ устойчивости стационарного состояния проводили используя матрицу Рауса – Гурвица, которая для обсуждаемого случая имеет вид:

$$A = \begin{vmatrix} (-\mu b - \delta) - \lambda & a - \mu x - x + \rho \\ -\mu + \sigma & -(a - \mu x) - x - \rho - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (5)$$

и характеристическое уравнение, при этом, представляется в виде:

$$\lambda^2 - T\lambda^2 + \Delta\lambda = 0, \quad (6)$$

$$\text{где } T = \left[ (\mu b + \sigma + a + \rho + \frac{ab + 2\gamma}{\mu b + \sigma}) - \mu \frac{ab + 2\gamma}{\mu b + \sigma} \right], \quad (7)$$

$$\text{и } \Delta = 2a\mu b + 2\mu b\rho + \frac{(2\sigma - 2\mu^2 b)(ab + 2\gamma)}{\mu b + \sigma}. \quad (8)$$

При  $T^2 - 4\Delta < 0$ , решения уравнения (6) в обозначениях  $T$  и  $\Delta$  отображается в виде:

$$\lambda_1 = \frac{T}{2} + \frac{\sqrt{T^2 - 4\Delta}}{2}i \text{ и } \lambda_2 = \frac{T}{2} - \frac{\sqrt{T^2 - 4\Delta}}{2}i. \quad (9)$$

В том случае, когда решение представляется в виде  $\lambda_2 = \frac{T}{2} - \frac{\sqrt{T^2 - 4\Delta}}{2}i$ , возможна реализация неустойчивого состояния с особой точкой типа неустойчивый фокус. Из этой особой точки возможна бифуркация типа Андронова-Хопфа в предельный цикл, что является свидетельством возможности реализации в исследуемой системе автоколебательного режима [9].

Таким образом, результаты проведенного качественного анализа показывают, что в целом предложенная математическая модель удовлетворительно описывает процессы каталитического окисления цистеина в колебательном режиме, что в свою очередь свидетельствует о правомочности использования рассматриваемой модели для описания химических осцилляций в исследуемой системе.

#### Литература

1. Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г. Нелинейная динамика флуктуационных процессов при гомогенном окислении цистеина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином и цитозином // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 8. С. 40-46
2. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД, 2011. 400 с.
3. Магомедбеков У.Г. Окисление биосубстратов в колебательном режиме. Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2002. 132 с.
4. Мазуров М.Е. Идентификация математических моделей нелинейных динамических систем. М.: ЛЕНАНД, 2019. 284 с.
5. Торчинский Ю.М. Сульфгидрильные и дисульфидные группы белков. М.: Наука, 1971. 228 с.
6. Общая органическая химия / Под ред Д. Бартона и У.Д. Уиллиса. Т. 5. Соединения фосфора и серы М.: Химия, 1983. С.130-163
7. Немыцкий В.В., Степанов В.В. Качественная теория дифференциальных уравнений М.: ЛЕНАНД, 2017. 552 с.
8. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х. Нелинейная (флуктуационная) динамика и математическое моделирование процессов гомогенного окисления биосубстратов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2009. Т. 56. № 6. С. 74-83.
9. Кольцова Э.М., Третьяков Ю.Д., Гордеев Л.С., Вертегел А.А. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии. М.: Химия, 2001. 408 с.

*Работа выполнена на базе Научно-образовательного центра ДГУ «Нелинейная химия» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитическая спектроскопия».*



# НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА ФЛУКТУАЦИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ В СИСТЕМЕ КОФЕРМЕНТ Q<sub>10</sub> – КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА (II) С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ, БЕНЗИМИДАЗОЛОМ И МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

У.Г. Магомедбеков, М.Г. Штанчаева, У.Г. Гасангаджиева,  
Х.М. Гасанова, З.М. Гаджибалаева  
Дагестанский государственный университет  
E-mail: ukhgmag@mail.ru

Сообщение посвящено анализу и интерпретации экспериментальных данных по концентрационным колебаниям, возникающих в гомогенной системе убихинон (кофермент Q<sub>10</sub>) – смешаннолигандные координационные соединения кобальта (II) с диметилглиоксимом (ДМГ), бензимидазолом (БИА) и молекулярным кислородом. Выбор объекта исследований обусловлен тем, что при протекании окислительно-восстановительных процессов с участием убихинона и молекулярного кислорода, возможно образование интермедиатов в виде радикалов и ион-радикалов окисленных и восстановленных форм реагента, а также радикалов типа OH·, HO<sub>2</sub>·, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, и O<sub>2</sub><sup>-</sup> за счет восстановления связанного в комплекс и растворенного молекулярного кислорода. Взаимодействие между этими частицами по разным направлениям может привести к процессам самоорганизации в виде реализации химических осцилляций [1-3].

Характер протекания окислительно-восстановительных процессов, в системе кофермент Q<sub>10</sub> – оксигенированные комплексы кобальта (II) в колебательном режиме изучали потенциометрическим методом. В качестве индикаторного был использован точечный платиновый электрод, а электродом сравнения служил хлорсеребряный. По изменению потенциала от времени можно установить особенности протекания окислительно-восстановительных процессов в колебательном режиме в системах рассматриваемого типа [2,3].

График изменения потенциала ΔE в зависимости от времени t при концентрациях реагента C<sub>R</sub> = 1,0·10<sup>-3</sup> и катализатора C<sub>cat</sub> = 6·10<sup>-5</sup> (моль/л), pH 9,66 и температуры T = 323 К (t = 50 °C), (R - реагент, cat – катализатор) представлен на рис. 1.

Нами получено, рассматриваемый окислительно-восстановительный процесс протекает в колебательном режиме при следующих пределах проведения эксперимента: C<sub>R</sub> = (0,7 ÷ 1,2)·10<sup>-3</sup> и C<sub>cat</sub> = (5,0 ÷ 7,7)·10<sup>-5</sup> моль/л, соответственно, pH 9,3 ÷ 9,8 и T = (318 ÷ 328) К (45 ÷ 50 °C).

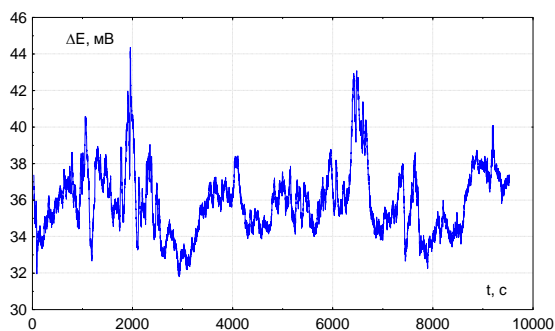


Рис. 1. Зависимость изменения потенциала от времени

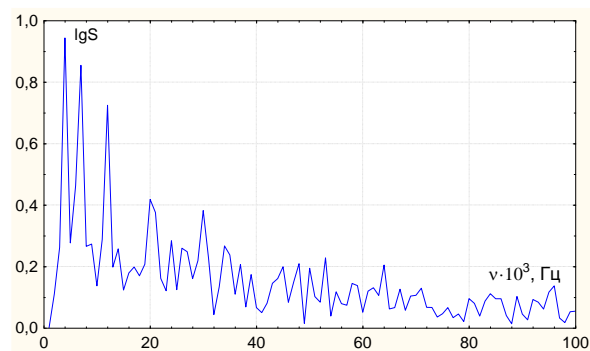


Рис.2. Спектр мощности

Выявление особенностей динамики обсуждаемых окислительно-восстановительных колебательных процессов, полученные экспериментальные зависимости в виде временных рядов (рис. 1) были интерпретированы при помощи Фурье-спектрологии в варианте дискретного преобразования Фурье (ДПФ), реконструкции динамики по временным последовательностям данных с определением размерностей фазового пространства и аттрактора, а также вычисления спектра показателей Ляпунова.

Спектр мощности временной последовательности данных (рис. 2), свидетельствует о том, что выделить отдельные частоты не представляется возможным, что, свою очередь, позволяет сделать заключение о реализации хаотического режима при протекании колебательных реакций в рассматриваемой системе.

Следует отметить, что для разных условий проведения эксперимента спектры Фурье носят дискретный характер, и они имеют различный вид. Данный факт свидетельствует о том, что наблюдаемые флуктуации непосредственно связаны с нелинейными изменениями концентраций, следовательно, они указывают на детерминированный характер протекающих процессов.

При интерпретации результатов, полученных экспериментально, использован метод реконструкции динамики сложных систем по временным рядам [4,5]. В соответствии с этим подходом построены зависимости (фазовые портреты) в координатах  $\Delta E_{t+2\tau} - \Delta E_{t+\tau} - \Delta E_t$  ( $t$  – время, а  $\tau$  – шаг дискретизации) (рис. 3).

Вид трехмерного фазового пространства, представленного на рис. 3, свидетельствует, что фазовые траектория сходятся к определенному подмножеству точек фазового пространства. Этот результат указывает на наличие аттрактора, а это обстоятельство, в свою очередь, свидетельствует о детерминированном характере протекания колебательных процессов в рассматриваемой системе.

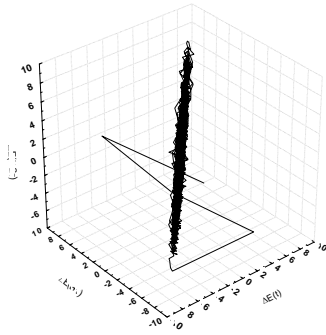


Рис. 3. Фазовый портрет в координатах  $\Delta E(t+2\tau)-\Delta E(t+\tau)-\Delta E(t)$

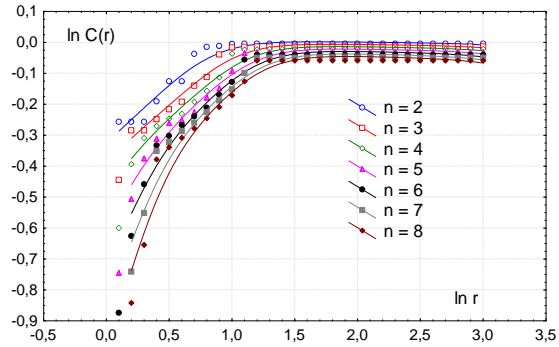


Рис. 4. Зависимость  $\ln C(r)$  от  $\ln r$

Определение размерности аттрактора проводили на основе вычисления интегральной корреляционной функции [4,5]:

$$C(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} (1/N^2) \sum_{i,j=1}^N \theta(r - |X_i - X_j|),$$

где  $(X_i$  и  $X_j$  – координаты соответствующих точек на фазовой траектории,  $\theta$ - функция Хевисайда, которая по определению представляется в виде:  $(\theta(x) = 0$  при  $x < 0$  и  $\theta(x) = 1$  при  $x > 0$ .

При сравнительно малых  $r$  корреляционная функция можно представить в виде  $\ln C(r) = d \ln r$ , где  $d$  – размерность аттрактора.

Определение размерности аттрактора  $d$  осуществляют по тангенсу угла наклона линейной части зависимости логарифма корреляционной функции  $\ln C(r)$  от логарифма расстояния  $r$  между точками  $X_i$  и  $X_j$ .

График зависимости  $\ln C(r)$  от  $\ln r$  для значений размерностей фазового пространства  $n = 2 \div 8$  представлен на рис. 4, а зависимость в координатах размерность аттрактора ( $d$ )– размерность фазового пространства ( $n$ ) приведена на рис. 5.

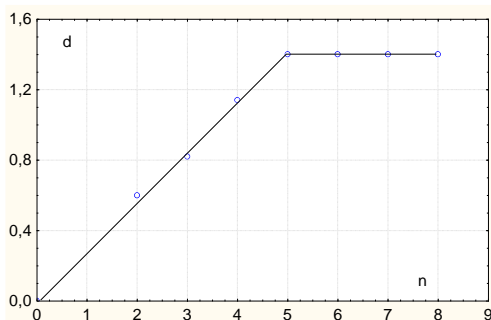


Рис. 5. Зависимость  $d$  от  $n$

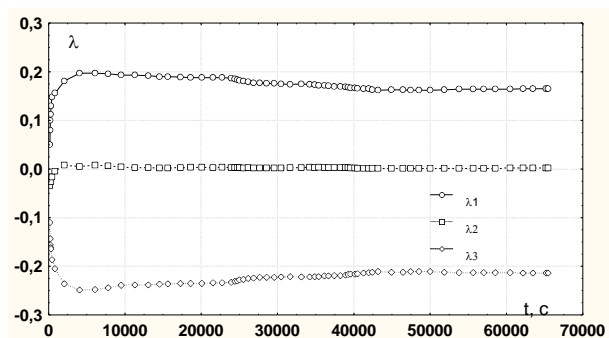


Рис. 6. Зависимость показателей Ляпунова от длины временного ряда

Данные рис. 5. показывают, что размерность аттрактора не меняет своего значения при размерности фазового пространства или больше 5 ( $n \geq 5$ ). Отсюда следует, что что размерность фазового пространства соответствует пяти, а это, в свою очередь, указывает что при

математическом моделировании кинетики протекающих процессов в рассматриваемом случае необходимо учитывать число степеней свободы (количество компонентов), равное пяти.

Важным является и то обстоятельство, что размерность аттрактора принимает дробное значение ( $d = 1,35$ ). Полученный результат указывает, что аттрактор рассматриваемой динамической системы является странным, что также подтверждает сделанное ранее заключение о реализации в исследуемой системе детерминированного хаоса.

Наряду с указанными подходами, для выяснения характера динамики протекающих процессов нами использован метод оценки характеристических показателей Ляпунова ( $\lambda_i$ ). По значениям характеристических показателей Ляпунова можно судить о реализации того или иного режима колебаний, и сделать заключение о динамических и геометрических свойствах системы. Признаком реализации динамического хаоса, как известно, является наличие в спектре положительных показателей Ляпунова [6]. На самом деле, как видно из зависимости показателей Ляпунова от длины временного ряда (рис. 6),  $\lambda_1 > 0$ ,  $\lambda_2 = 0$  и  $\lambda_3 < 0$ . Отсюда следует, что система обладает диссипативностью и хаотичностью, а топологическим инвариантом аттрактора является фрактальная размерность. Все эти факты являются свидетельством реализации в исследуемой системе детерминированного (динамического) хаоса.

#### Литература:

1. Магомедбеков, У.Г. Окисление биосубстратов в колебательном режиме Махачкала: Изд-во ДГУ, 2002. 132 с.
2. Магомедбеков У.Г. Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х. Нелинейная (флуктуационная) динамика и математическое моделирование процессов гомогенного окисления биосубстратов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2009. Т. 56. № 6. С. 74-83
3. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М. Математическая модель химических осцилляций, возникающих в гомогенной системе цистеин – оксигенированные комплексы железа (II) // Вестник Моск. ун-та. Сер.2. Химия, 2013. Т.54. №6. С. 330-341.
4. Grassberger P., Procaccia I. Characterization of strange attractors // Phys. Rev. Lett., 1983. Vol.50, P. 346-349.
5. Малинецкий Г.Г. Потапов А.Б. Современные проблемы нелинейной динамики. М.: УРСС, 2002. 358 с.
6. Ляпунов, А.М. Общая задача об устойчивости движения. Черновцы: Меркурий ПРЕСС: 2000. 386 с.

*Работа выполнена на базе Научно-образовательного центра ДГУ «Нелинейная химия» с использованием оборудования Центра коллективного пользования ДГУ «Аналитическая спектроскопия».*

# КИНЕТИКА СВЯЗЫВАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА – 8-АНИЛИНО-1-НАФТАЛИНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ ЛАКТАТДЕГИДРОГЕНАЗОЙ МОЗГА КРЫС В НОРМЕ И ПРИ ГИПОТЕРМИИ

Р.А. Халилов, А.М. Джафарова, В.Р. Абдуллаев  
Дагестанский государственный университет, Махачкала  
E-mail: albina19764@mail.ru

Лактатдегидрогеназа (ЛДГ) является ключевым ферментом гликолитического пути окисления углеводов, который осуществляет взаимопревращение пирувата в лактат и восстановленной формы никотинамидадениндинуклеотида (НАДН) в окисленную (НАД<sup>+</sup>) [1]. Регулируя соотношение НАД<sup>+</sup>/НАДН ЛДГ может принимать участие не только в анаэробном гликолизе, но и выполнять ряд неклассических функций, связанных с клеточным циклом, с транскрипцией генов, контролирующих метаболизм и циркадные ритмы [2]. Столь важная роль ЛДГ в клетке предполагает необходимость изучения механизмов его функционирования при различных физиологического состояния животных, в частности при гипотермии. Ранее нами было показано, что при умеренной кратковременной гипотермии активность ЛДГ в мозге существенно повышается [3] и предположено, что изменениями активности фермента связаны с модификациями его структуры и пространственной конфигурации. Одним из наиболее информативных методов исследования структурно-конформационных свойств белковых молекул является метод флуоресцентного зондирования с применением флуоресцентного зонда 1-анилинонафталин-8-сульфата (АНС) [4]. Известно, что спектральные характеристики АНС определяются особенностями кинетики связывания его макромолекулами [5].

Целью данной работы явилось исследование влияния умеренной кратковременной гипотермии на кинетику связывания лактатдегидрогеназой флуоресцентного зонда - 8-анилино-1-нафталинсульфоновой кислоты (АНС)

Материалы и методы исследования. Исследования проводили на белых беспородных крысах массой 150-200 г. Гипотермическое состояние создавали, помещая животных в камеру, в рубашке которой циркулировала вода с температурой 4-6 °С. Выделение ЛДГ из мозга крыс производили методом фракционирования с помощью сульфата аммония. Очистку ЛДГ выполняли посредством хроматографии на карбоксиметилцеллюлозе (КМ-целлюлозе) и последующей аффинной элюции [6].

Флуоресценцию АНС регистрировали на спектрофлюориметре Hitachi F7000,  $\lambda$  возб. = 360 нм и  $\lambda$  эмисс. в диапазоне 400-550 нм. Исследования концентрационной зависимости флуоресценции АНС, инкубированной с

препаратом ЛДГ, проводили в диапазоне концентраций зонда 2.5-25 мкМ. Для расчета кинетических параметров связывания использовали нелинейный многомерный регрессионный анализ, применяя в опции «нелинейное оценивание» уравнение  $y = y_{\max} * [ANS] / (K_d + [ANS])$ , где  $y$  - это интенсивность флуоресценции, а  $y_{\max}$  - это максимальная интенсивность флуоресценции (величина, которая зависит от числа мест связывания зонда (N) и, таким образом, может косвенно его отражать),  $K_d$  - константа диссоциации [7].

*Статистическая обработка результатов* произведена с помощью однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) с использованием пакета СТАТИСТИКА. Достоверность различия определяли с помощью критерия Фишера на уровне значимости  $P = 0.05$ .

Результаты исследования и обсуждение. Для расчета кинетических параметров связывания АНС с ЛДГ мозга контрольных и гипотермированных крыс нами была исследована концентрационная зависимость интенсивности флуоресценции АНС. Исследование показало, что с повышением концентрации зонда интенсивность флуоресценции увеличивается, при этом происходит смещение максимума интенсивности флуоресценции в длинноволновую область. Так максимум интенсивности флуоресценции при концентрации АНС 2,5 мкМ соответствует длине волны испускания 467 нм, а при концентрации АНС 25 мкМ - 477 нм, таким образом, смещение в длинноволновую область составляет 10 нм. Это может обусловлено различиями в полярности окружения связанного с белком зонда, что, свидетельствует о гетерогенности сайтов связывания АНС на белковой молекуле.

Повышение флуоресценции АНС при ее инкубации с белком, главным образом, объясняется сорбцией зонда в гидрофобных «карманах» белка, сформированных ароматическими аминокислотами [8]. Кроме того, отрицательно заряженная сульфоновая группа АНС может электростатически взаимодействовать с положительно заряженными аминокислотными остатками (гистидином, лизином или аргинином), расположенными на периферии фермента [4]. Наличие двух типов сайтов связывания, скорее всего, является следствием связывания АНС как с гидрофобными «карманами» белка (имеющих более высокое сродство к зонду), так и с остатками положительно заряженных аминокислот (имеющих более низкое сродство к зонду).

Исследована зависимость максимума интенсивности флуоресценции АНС от его концентрации. Оказалось, что она носит нелинейный характер и представлена двумя пересекающимися прямыми, что также свидетельствует в пользу предположения о наличии как минимум двух различных участков связывания. Для каждого линейного участка графика концентрационной зависимости были вычислены  $K_d$  и N - кажущееся связывания число центров связывания зонда.

Расчеты показали, что константы диссоциации двух гетерогенных сайтов связывания АНС с ЛДГ мозга нормотермических крыс существенно отличаются:  $K_{d2}$  больше  $K_{d1}$  в 2.29 раз. Соответственно отличаются и кажущееся числа центров связывания АНС ( $N_1$  и  $N_2$ ). Так участков первого типа связывания меньше таковых второго типа на 31.9%. Возможно, что гидрофобные участки связывания создают менее полярное окружение зонду, и, имеют к нему более высокое сродство. Поэтому они быстрее насыщаются при более низких концентрациях субстрата и характеризуются относительно небольшими значениями констант диссоциации. Напротив, внешние положительно заряженные аминокислотные сайты обеспечивают более полярное окружение зонду и имеют к нему меньшее сродство.

Обнаружено, что гипотермия способствует снижению интенсивности флуоресценции АНС. При этом значения  $N$  снижаются ( $N_1$  на 21.8%, а  $N_2$  на 17.8%), а  $K_d$  увеличиваются ( $K_{d1}$  на 31.2 %, а  $K_{d2}$  на 27.8%). Это свидетельствует о том, что при гипотермии изменения претерпевают как гидрофобные, так и полярные участки связывания. Повышение обеих констант диссоциации зонда при гипотермии подтверждают это предположение.

Таким образом, обнаруженные при гипотермии снижение интенсивности флуоресценции АНС, инкубированного с ЛДГ, повышение констант диссоциации и уменьшение числа мест связывания зонда указывают на наличие структурных изменений в молекуле фермента.

Одной из наиболее вероятных причин модификации структуры ЛДГ за достаточно короткий срок достижения гипотермического состояния может стать окисление отдельных аминокислотных остатков посредством активных форм кислорода (АФК) [9]. Литературные данные свидетельствуют об интенсификации образования АФК и нарушении прооксидантно-антиоксидантного баланса в тканях гомеотермных животных при гипотермии, что стимулирует окислительную модификацию клеточных липидов и белков [10].

Снижение флуоресценции АНС, инкубированной с ЛДГ гипотермированных животных, может быть обусловлено окислением ароматических аминокислот, формирующих гидрофобные «карманы» фермента или же изменением конформации ЛДГ, например, компактизацией, изменяющей доступность АНС к гидрофобным карманам. Поскольку АНС может взаимодействовать не только с гидрофобными сайтами белка, но и положительно заряженными аминокислотами, например, гистидином, лизином или аргинином [11], модификация этих аминокислот при гипотермии может оказать существенный эффект на спектральные характеристики зонда. Окисление особо чувствительных к АФК сульфгидрильных групп цистеина может способствовать изменению пространственной конфигурации ЛДГ, что тоже может отразиться на кинетике связывания АНС.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные по кинетике связывания флуоресцентного зонда АНС с ЛДГ мозга крыс позволяют выдвинуть гипотезу о том, что одной из причин изменения активности ЛДГ при гипотермии может стать ее модификация свободными радикалами.

#### Литература:

1. Valvona C. J., Fillmore H. L., Nunn P. B., Pilkington G. J. *Brain Pathol*, 2016, v. 26. p. 3-17.
2. McClendon S., Zhadin N., Callender R. *Biophys J.*, 2005, v. 89(3). p. 2024-2032.
3. Халилов Р.А., Джафарова А.М., Хизриева С.И. *БЭБиМ*, 2017, т. 163, № 3. с. 313-317
4. Gasymov O. K., Glasgow B. J. *Biochim Biophys Acta*, 2007, 1774 (3). p. 403–411.
5. Celej M. S., Dassieb S. A., Freire E., Bianconid M. L., Fidelio G. D. *Bioch. et Bioph. Acta*, 2005, v.1750. p. 122 – 133.
6. Северин С. Е., Соловьева Г. А. *Практикум по биохимии*. М.: МГУ, 1989, 509 с.
7. Schönbrunn E, Eschenburg S., Luger K., Kabsch W., Amrhein N. *PNAS*, 2000, v. 97 (12). p. 6345-6349.
8. Collini M., D'Alfonso L., Baldini G. *Protein Sci.*, 2000, v. 9. p.1968–1974.
9. Blagojević D. Free radical biology in hypothermia. In: *Systems biology of free radicals and antioxidants* /Ed. Laher I. Berlin: Springer-Verlag, 2014, p. 376–392.
10. Эмирбеков Э.З., Кличханов Н. К. *Свободно-радикальные процессы и состояние мембран при гипотермии*. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2011, 200 с.
11. Hawe A., Sutter M., Jiskoot W. *Pharmac. Res.*, 2008, v. 25(7). p. 1487-1499.



## **Секция 2: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР**

### **НОВЫЕ ОРГАНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ**

**М. Г. Абдуллаев**

Дагестанский государственный университет

E-mail: [mahram-ivgu@rambler.ru](mailto:mahram-ivgu@rambler.ru)

Развитию методов фармацевтической химии способствуют во многом исследования в области синтеза азотсодержащих органических лекарственных веществ. Внедряются так же новые методы, которые дают начало отдельным областям современной органической и фармацевтической химии. Например, целенаправленный синтез органических азотсодержащих лекарственных веществ разнообразного строения с «атомарной точностью». В этих процессах современного органического и фармацевтического синтеза особо выделяют каталитические методы синтеза азотсодержащих органических лекарственных соединений разнообразного строения. Они позволяют получать конечные продукты с высокой эффективностью и соблюдением современных экологических требований «зеленой» химии [1-3]. Однако из всего разнообразия катализаторов наиболее эффективными являются металлсодержащие полимеры (МП). Это связано с огромным разнообразием полимерных носителей, позволяющий вести целенаправленный подбор МП для осуществления превращения конкретного субстрата. Кроме того, удается создать МП, содержащие несколько металлов различной природы (комбинированные активные центры катализаторов), что позволяет осуществлять серии последовательных каталитических превращений в пределах одного реактора без выделения и очистки промежуточных веществ.

Активностью и селективностью МП можно «управлять», воздействуя на полимерную матрицу (носитель или подложка) различными факторами, такими как растворитель, температура, размер частиц носителя и активного центра, природа и расположение функциональных групп полимерного носителя, вид и количество низкомолекулярных лигандов и пр.

Ключевая роль в катализе МП принадлежит полимерной матрице. Именно полимерный носитель привносит в катализ МП признаки «интеллектуальности» контакта, из которых необходимо отметить сложную, но воспроизводимую реакцию катализатора на внешние воздействия. Причем все наблюдаемые эффекты, например, изменения скорости процесса из-за набухания или нелинейные зависимости Аррениуса и т.д., являются обратимыми.

Своеобразная «настройка» полимерной матрицы на конкретный процесс позволяет направлять реакцию по нужному маршруту. В ряде случаев

полимерная матрица сама «отбирает» молекулы определенного вида или размера из смеси субстратов (так называемый метод молекулярных сит), в том числе и по конформациям, что применяется в целевом синтезе полипептидов. Таким образом, МП содержат в себе большинство преимуществ классических катализаторов и даже биокатализаторов [4-6].

В этой связи является актуальным изучение свойств палладийполимеров с заданными характеристиками для эффективного применения в каталитическом синтезе различных органических соединений. В работе рассмотрены теоретические и экспериментальные аспекты получения новых катализаторов на основе трехмерных полимеров анионитов и катионитов для синтеза органических азотсодержащих лекарственных веществ разнообразного строения, их свойства сопоставлены с классическими гетерогенными аналогами.

Экспериментальные аспекты получения изученных в работе катализаторов, доказательство их структуры и каталитических свойств в синтезе органических азотсодержащих лекарственных веществ, методика гидрогенизации в термостатируемом реакторе периодического действия и анализа реакционных смесей детально описаны ранее [5-14].

Полученные в работе данные позволяют сделать вывод о высокой селективности и стабильности в реакциях синтеза азотсодержащих органических лекарственных веществ новых палладийсодержащих анионитов и катионитов, хотя по активности некоторые металлополимеры уступают своим гетерогенным аналогам.

#### Литература:

1. Белецкая И.П., Анаников В.П. Почему развитая страна не может существовать без органической химии // Журнал органической химии. 2015. Т.51. вып.2. С. 159-161.
2. Белецкая И.П., Кустов Л.М. Катализ – важнейший инструмент «зеленой» химии // Успехи химии. 2010, Т. 79, № 6, С. 493-515.
3. Анаников В.П. и др. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // Успехи химии. 2014, Т. 83. № 10. С. 885-985.
4. Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Горлов А.А. Кинетика восстановления эфиров п-нитробензойной кислоты в нанореакторах на основе сульфированных сетчатых полимеров // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 388-390.
5. Abdullaev M.G. Kinetics of One-Step Mepivacaine Synthesis on Polymers Containing Pd-Nanoparticles // Pharmaceutical Chemistry Journal. - 2019. – V. 52. - [№ 10](#) – P. 865–867.
6. Abdullaev M.G., Gebekova Z.G. Synthesis of Novocainamide by Hydrogenation of 4-Nitro-N-[2-(Diethylamino)Ethyl]Benzamide on Pd-Containing Anion Exchangers // Pharmaceutical Chemistry Journal, May 2015. Volume 49. [Issue 2](#), p. 120-121.

7. Клюев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г. Способ получения катализатора гидрирования и гидроаминирования. Патент РФ №2039599, БИ №20, 1995.
8. Магдалинова Н. А., Калмыков П. А., Клюев М. В. Наноалмазы, содержащие палладий, в гидрировании и гидроаминировании // Нефтехимия. - 2012. - Т. 52. - № 5. - С. 333-338.
9. Абдуллаев М.Г., Гебекова З.Г. Кинетика получения п-ацетаминофенола и п-оксифенилсалициламида восстановительным ацилированием п-нитрофенола на палладиевых катализаторах // Вестник ДГУ. 2015. № 6. с. 205-209.
10. Абдуллаев М.Г., Гебекова З.Г. Гидрирование ароматических нитросоединений на палладийсодержащих анионитах // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. с. 166-170.
11. Abdullaev M.G., Klyev M.V., Abdullaeva Z.Sh. Palladium catalysts in the synthesis of local anesthetics (review) // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2010. - vol. 44, [Issue 8](#). - p. 446-451.
12. Абдуллаев М.Г. Кинетические характеристики одностадийного синтеза мепивакаина на палладийполимерных наночастицах // Химико-фармацевтический журнал. 2018. т. 52. № 10. с. 51-53.
13. Абдуллаев М.Г. Сравнительная оценка палладийсодержащих катализаторов гидроацилирования ароматических нитросоединений // Вестник ДГУ. Серия 1. Естественные науки. 2018. Т. 33, Вып. 1, с. 85-91.
14. Абдуллаев М.Г., Абдуллаева З.Ш., Клюев М.В., Гебекова З.Г. Кинетика и механизм синтеза новокаина в присутствии палладийсодержащих полимеров // Химико-фармацевтический журнал – 2014. – Т. 48. - № 5. – С. 43-46

## **НОВЫЕ КАТИОННЫЕ СПИРОПИРАНЫ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА С ОБЪЕМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В 2Н-ХРОМОНОВОЙ ЧАСТИ**

<sup>1</sup>А.Д. Пугачев, <sup>1,2</sup>Б.С. Лукьянов, <sup>1</sup>М.Б. Лукьянова, <sup>1</sup>А.С. Козленко, <sup>1</sup>И.В. Ожогин,  
<sup>1</sup>В.И. Малай, <sup>1</sup>Е.А. Радченко, <sup>1</sup>Н.И. Макарова, <sup>1</sup>И.А. Ростовцева

<sup>1</sup>Южный федеральный университет

<sup>2</sup>Донской государственный технический университет

E-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru

Спиропираны являются одним из наиболее перспективных классов органических фотохромных соединений. Введение спиропиранов в структуру различных материалов позволяет контролировать их характеристики при помощи воздействия электромагнитного излучения [1]. Возможность тонкой настройки свойств обуславливает широкие перспективы применения подобных материалов в различных областях, таких как биология [2], медицина [3], экология [4] и молекулярная электроника [5].

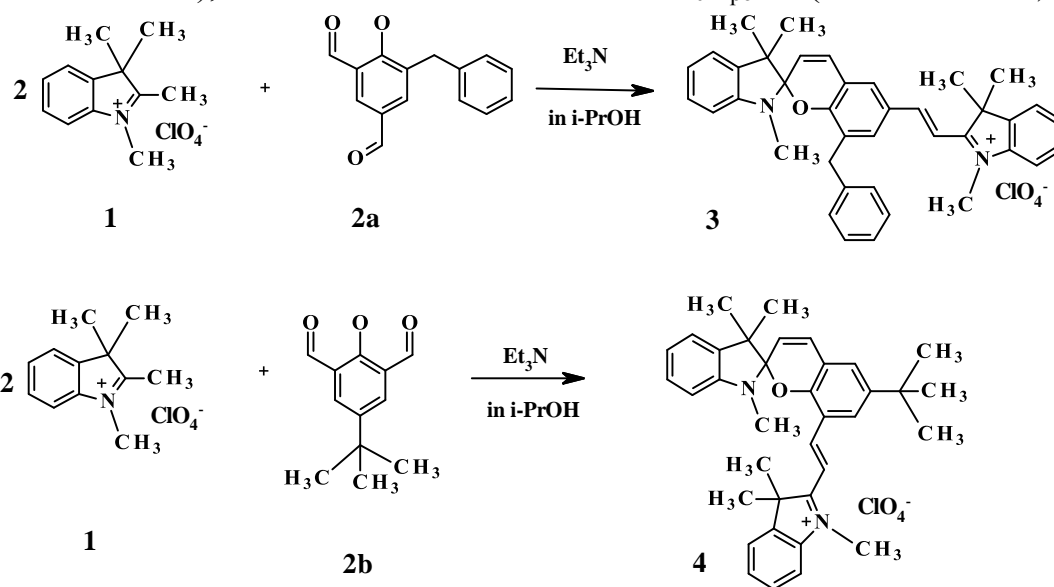
В связи с постоянно возрастающими потребностями в увеличении емкости носителей информации особый интерес вызывает возможность

применения спиропиранов в данной области. В частности, комплексные соединения, состоящие из катионсодержащих спиропиранов и сложных неорганических анионов могут применяться в качестве молекулярных магнитов[5, 6, 7]. К соединениям, которые могут быть использованы при создании подобных гибридных материалов, предъявляется ряд требований: наличие фотоактивности в твердофазном состоянии, большое значение времени жизни фотоиндуцированного изомера, возможность функционирования в ближнем ИК диапазоне.

При введении катионного заместителя в структуру спиропирана можно ожидать батохромного сдвига максимумов поглощения для открытой (мероцианиновой) и закрытой (спиропирановой) форм в связи с увеличением цепи сопряжения. Для мероцианиновых изомеров таких катионных спиропиранов справедливо предполагать отличное от нуля поглощение в длинноволновой области (более 650 нм) ввиду структурного сходства с цианиновыми красителями.

При взаимодействии двойного молярного эквивалента перхлората 1,2,3,3-тетраметилиндолия **1** с соответствующими ароматическими диальдегидами **2a** и **2b** в присутствии органического основания были синтезированы новые катионные спиропираны **3** и **4**, содержащие объемные заместители в 2Н-хроменовой части. Строение полученных соединений изучено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

На ИК-спектрах солевых спиропиранов **3** и **4** присутствуют характеристические полосы поглощения соответственно перхлорат-аниона ( $1095$  и  $1098\text{ см}^{-1}$ ), сигналы связей  $C(3')=C(4')$  ( $1607$  и  $1578\text{ см}^{-1}$ ),  $C(3'')=C(4'')$  ( $1302$  и  $1301\text{ см}^{-1}$ ), а также полоса поглощения  $C_{\text{спиро}}-O$  ( $923$  и  $936\text{ см}^{-1}$ ).



В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3** и **4** присутствует по два трехпротонных синглетных сигнала, соответствующих метильным группам при третичном и четвертичном атомах азота. Протоны гем-метильных групп

нейтрального фрагмента соединения **3** проявляются в виде двух трехпротонных синглетных сигналов, а для катионного фрагмента ввиду магнитной эквивалентности – одного шестипротонного, В случае соединения **4** наблюдается четыре синглетных трехпротонных сигнала, соответствующих гем-метильным группам. При этом магнитная неэквивалентность метильных групп катионного фрагмента в данном случае обусловлена влиянием атома кислорода пиранового цикла, вследствие того, что катионный заместитель находится в приближенном к нему положении 8'.

Т.к. в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений присутствует большое количество сложных мультиплетных сигналов, с целью точного соотнесения ароматических протонов было проведено дополнительное исследование структур методом COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (рис. 1 и 2).

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах соединений **3** и **4** наблюдается две пары характерных дублетных сигналов с константами спин-спинового взаимодействия равными 10.3 Гц и 16.5 Гц для протонов, связанных с атомами  $\text{C}(3')=\text{C}(4')$ , и протонов винильного фрагмента катионного заместителя соответственно. При этом в спектре соединения **4** сигнал протона  $\text{H}(3'')$  проявляется в составе мультиплетного сигнала ароматических протонов гетареновой части. В случае соединения **3** сигналы протонов  $\text{H}(3'')$  и  $\text{H}(4')$  проявляются в виде мультиплетного сигнала совместно с ароматическими протонами бензильного заместителя.

Результаты спектрально-кинетических исследований приведены в таблице 1. Было обнаружено, что введение катионного заместителя в структуру спиропиранов сопровождается значительным батохромным сдвигом ( $\Delta\lambda = 81 - 100$  нм) максимума поглощения открытой формы (В) по отношению к аналогичным соединениям без катионного заместителя [8]. Введение катионного заместителя в положение 6' фрагмента 2Н-хромена также способствует стабилизации мероцианиновой формы спиропиранов. Т.о., наблюдалось значительное увеличение времени жизни фотоиндуцированного изомера соединения **3** ( $\tau_{\text{в}} = 264,5$  с) по сравнению с нейтральным аналогом ( $\tau_{\text{в}} = 26,7$  с) [8]. Напротив, введение катионного заместителя в положение 8' 2Н-хроменового фрагмента снижает стабильность открытой формы.

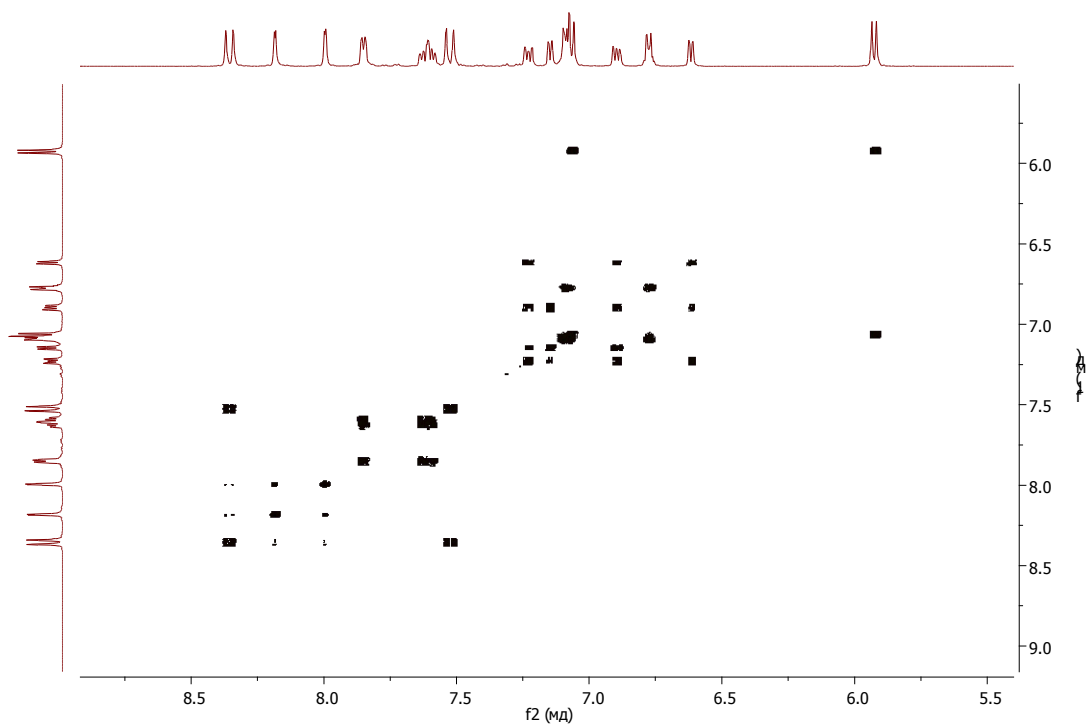


Рис.1. Спектр ЯМР COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  соединения **3**.

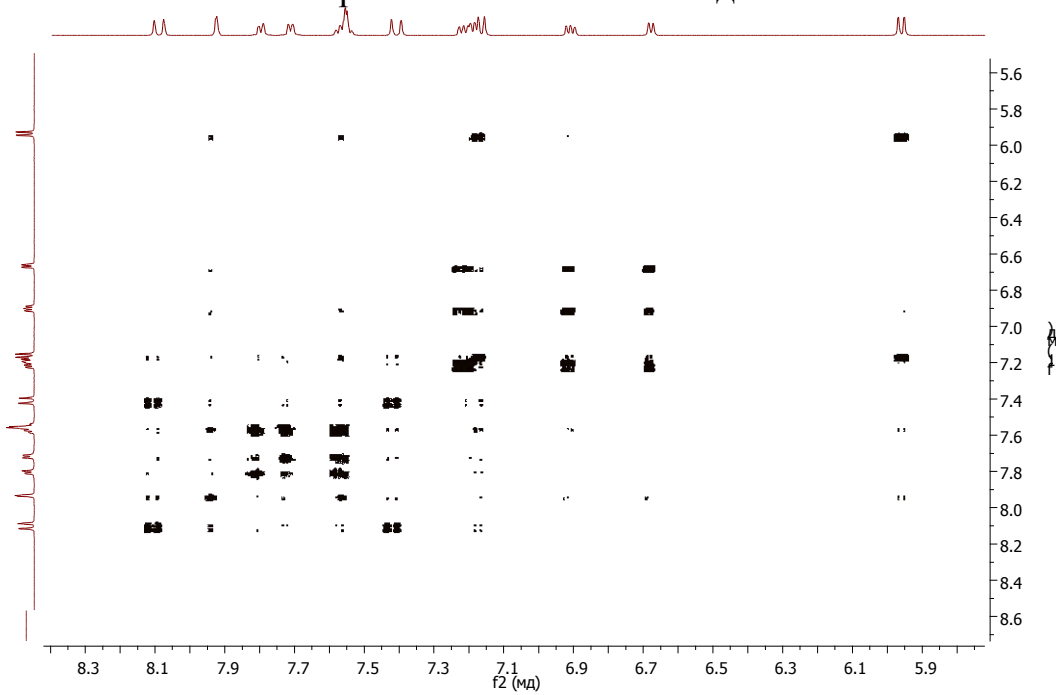
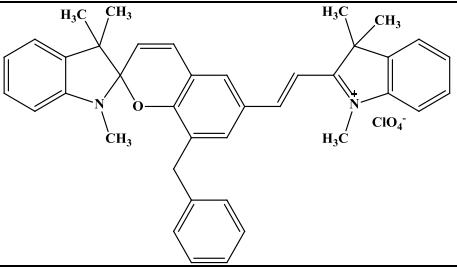
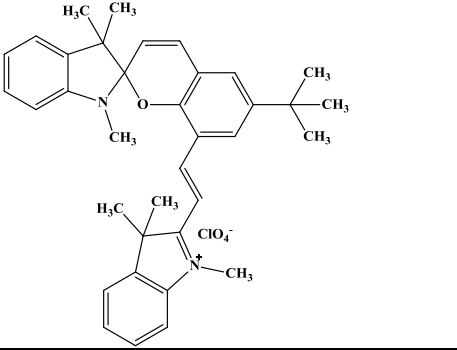


Рис. 2. Спектр ЯМР COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  соединения **4**.

Таблица 1. Фотохимические характеристики соединений.

№	Структура	Форма	$\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^{-4}$ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\tau_{1/2}$ , с
3		A	203*; 249; 303; 457	264,5
		B	648	
4		A	205; 246; 274*; 294; 391; 455*	6,9
		B	715	

Основным результатом работы является получение и исследование соединений, перспективных для создания элементов молекулярной электроники и фотоники, а также молекулярных фотомагнетиков с отличным от нуля поглощением в области 650 – 1000 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (гос. задание, проект № 4.6088.2017/8.9).

#### Литература:

1. Lukyanov B.S., Lukyanova M.B. // Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2005, V. 41, № 3, pp. 281 – 311.
2. Zhang Q.M et al. // Chemistry of materials, 2016, 28, pp.259 –265.
3. Zhang X. et al. // Chem. Eur. J. 2015, 21, pp.10703 – 10713.
4. G. Yu et al. // Sensors and Actuators, 2017, 245, pp.803 – 814.
5. Silvi S. et al. // Chem. Eur. J. 2009, 15, pp.178 – 185.
6. Лукьянов Б.С. и др. / Патент RU 2627358 С1, 2017.
7. Лукьянова М.Б. и др. // Журнал структурной химии, 2018, 59, 3, с. 582–587.
8. Pugachev A.D. et al. // J. Str. Chem., 2019, 1178, pp. 590 – 598.

# ТРЕХСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ НОВОГО СПИРОПИРАНА ИНДОЛИНОВОГО РЯДА, СОДЕРЖАЩЕГО ОСТАТОК ЛИПОВОЙ КИСЛОТЫ В 2Н-ХРОМеноМ ФРАГМЕНТЕ

<sup>1</sup>В.И. Малай, <sup>1</sup>И.В. Ожогин, <sup>1</sup>А.Д. Пугачев, <sup>1</sup>Е.А. Радченко, <sup>1</sup>М.Б. Лукьянова,

<sup>1,2</sup>Б.С. Лукьянов, <sup>3,4</sup>В.В. Ткачев, <sup>2</sup>Д.А. Остапенко

<sup>1</sup>Южный федеральный университет

<sup>2</sup>Донской государственной технической университет

<sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН

<sup>4</sup>Институт физиологически активных веществ РАН

E-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru

Создание гибридных материалов, объединяющих в себе неорганическую наночастицу и фотохромные лиганды, открывает значительные перспективы для контроля вынужденной флуоресценции полупроводниковых квантовых точек. Способность квантовых точек проявлять флуоресценцию при облучении в ИК диапазоне позволяет говорить о расширении возможностей применения индолиновых спиропиранов, как гибридных наночастиц в электронике при записи и воспроизведении информации. При таком объединении флуоресцентной наночастицы с органическим фотохромом возможно проводить манипуляции с материалом в комфортном для этого ИК диапазоне, не добиваясь значительного батохромного сдвига максимума поглощения лиганда.

Для индолиновых спиропиранов свойственно состояние динамического равновесия между своими изомерными формами – закрытой спироциклической (1) и открытой мероцианиновой (1.1), – чем и обусловлена их способность изменять свои свойства (схема 1).

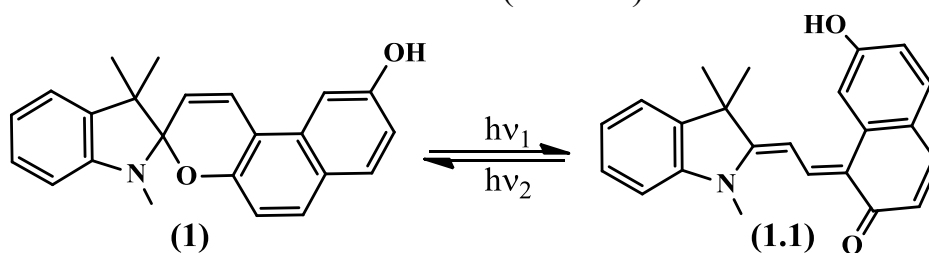


Схема 1. Схема изомерных переходов соединения (1)

Смещение равновесия возможно контролировать внешними стимулами (такими как свет, температура, pH-среды) [1].

Основные трудности при создании фотоактивных материалов заключаются в сложности выделения исходных субстратов и низких выходах целевых фотохромных соединений. Однако спиропираны на основе альдегида (2), как и он сам, показали высокие выходы, что позволяет говорить о возможности их получения в промышленных масштабах.



Соединение (1) было получено кипячением альдегида (2) и основания Фишера (3) в изопропиловом спирте (схема 2).

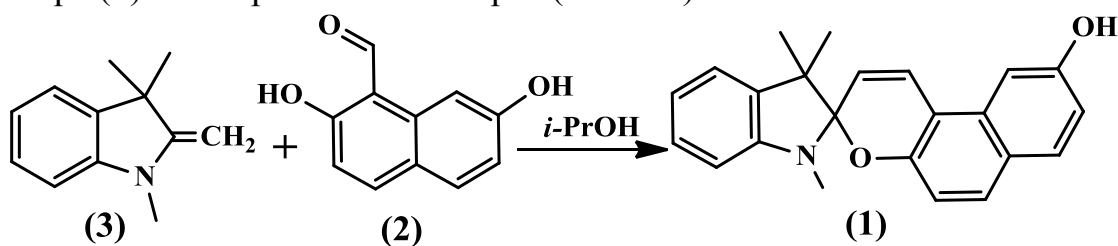


Схема 2. Схема синтеза соединения (1)

Введение остатка липоевой кислоты в гетареновый фрагмент соединения (1), осуществлялось взаимодействием кислоты (2) и спиропирана (3) в присутствии водоотнимающего агента (схема 3). Дитиолановый фрагмент, содержащийся в структуре липоевой кислоты, представляет собой якорную группу для нанесения спиропиранов на поверхность неорганических наночастиц (золота, сульфидов и селенидов переходных металлов).

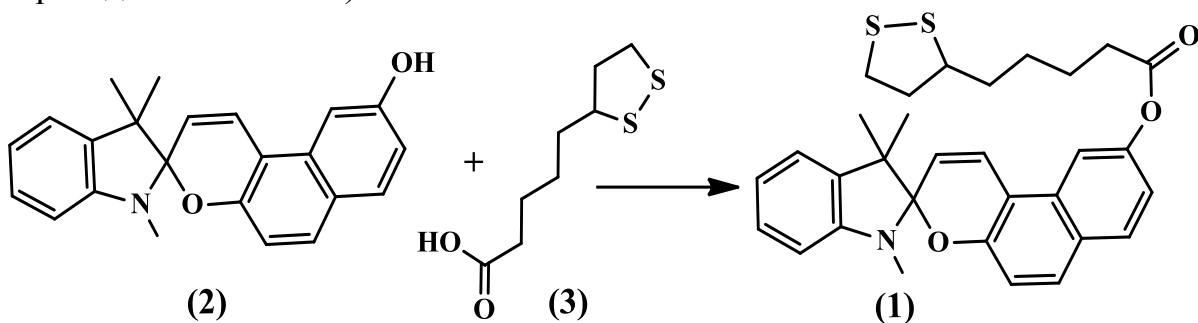


Схема 3. Схема синтеза соединения (4)

Строение полученных соединений было полностью подтверждено методом ЯМР спектроскопии.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре соединения (3) присутствует 11 однопротонных сигналов в ароматической части. Синглетный сигнал гидроксильной группы расположен на 4,97 м.д. (рис. 1).

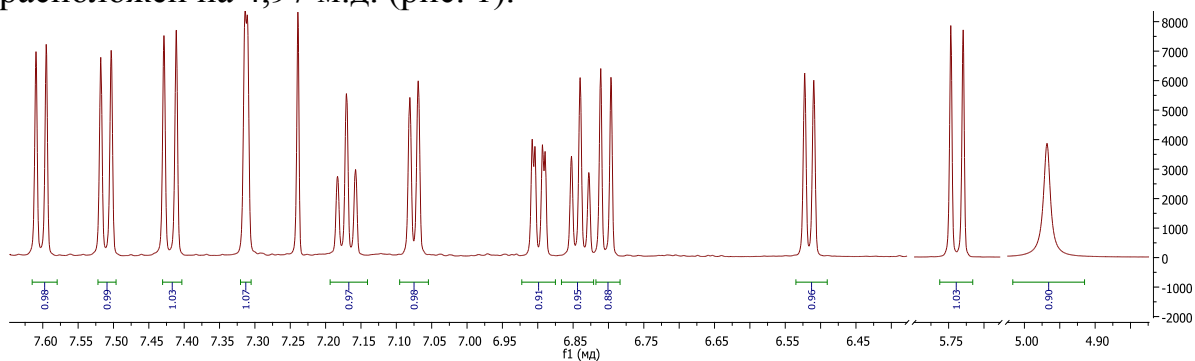


Рис. 1. Область ароматических протонов ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (3)

Наличие двух синглетных сигналов метильных групп фрагмента –  $C(CH_3)_2$  с трехпротонной интенсивностью на 1,20 и 1,32 м.д. также подтверждает анизотропию окружения протонов, что свидетельствует о присутствии только спироциклической формы полученного соединения в растворе хлороформа. Сигнал протонов метильной группы при индолиновом атоме азоте расположен в более слабом поле относительно протонов  $-C(CH_3)_2$  групп на 2,72 м.д.

Тонкости структуры соединения (3) были уточнены с помощью данных рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

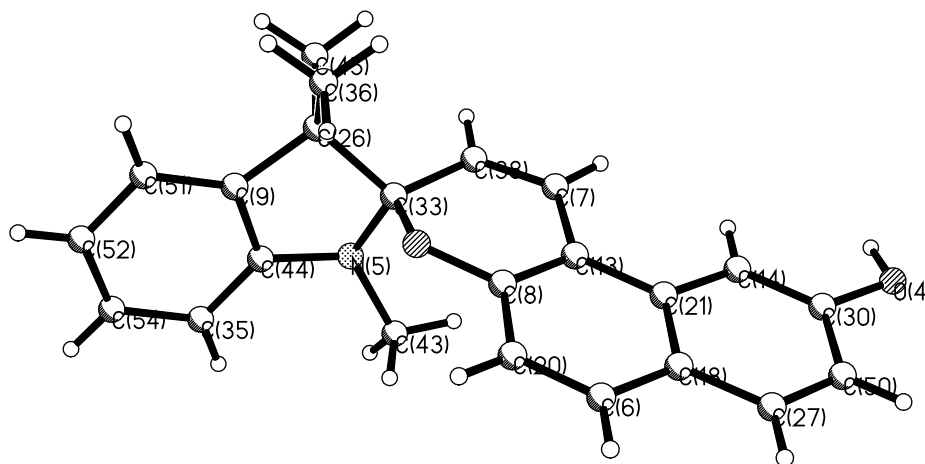


Рис. 2. Структура соединения (3) по данным РСА.

В ЯМР  $^1H$  спектре соединения (4) присутствовали все характерные сигналы протонов предполагаемой структуры полученного соединения. По сравнению с соединением (3), в ароматической области спектра соединения (4) не наблюдалось сигнала протона гидроксильной группы на 4.97 м.д., а также происходило смещение сигналов протонов 2H-хроменового фрагмента в более слабопольную область спектра. В алифатической области спектра проявлялись все характерные для остатка липоевой кислоты сигналы протонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для молодых российских ученых - кандидатов наук МК-1721.2019.3.

#### Литература:

1. Tomasulo M., Yildiz I., Raymo F. Australian journal of chemistry, 2006, т. 59, с. 175-178.

## СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА

<sup>1</sup>П.А. Рамазанова, <sup>1</sup> Б.Ш. Мусакадиева, <sup>1</sup> М.К. Мусаева, <sup>2</sup>Р.М. Гаджимурадова,  
<sup>3</sup> Х.С. Хибиев

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup>Дагестанский государственный технический университет

<sup>3</sup>Экспертно-исследовательский отдел № 2 (г. Махачкала) Экспертно-криминалистической службы – регионального филиала Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления г. Пятигорск

E-mail: [aurume1958@mail.ru](mailto:aurume1958@mail.ru)

Устойчивый интерес, который наблюдается в течение последних десятилетий к химии гетероциклов, содержащих азольный фрагмент объясняется их широкими потенциальными возможностями практического использования. Являясь катализаторами ряда реакций в органической химии, представители данного класса находят практическое применение, их используют в качестве лекарственных средств фотодинамической терапии, инсектицидов, фунгицидов, ускорителей вулканизаций каучука, ингибиторами коррозии металлов и сплавов, а также в виде специальных компонентов в фотоматериалах, и др.[1,2]

Алкил, арилтиобензотиазолы являются перспективными производными, которые легко получают взаимодействием соответствующего гетероцикола с алкил или арилгалогенидами в присутствии этилата или изопрропилата натрия в  $K_2CO_3$ . Подвижный атом водорода и неподелённая пара электронов у атома S, а так же высокая нуклеофильность в сочетании с относительной низкой основностью определяет химические свойства 2-меркаптобензотиазола.

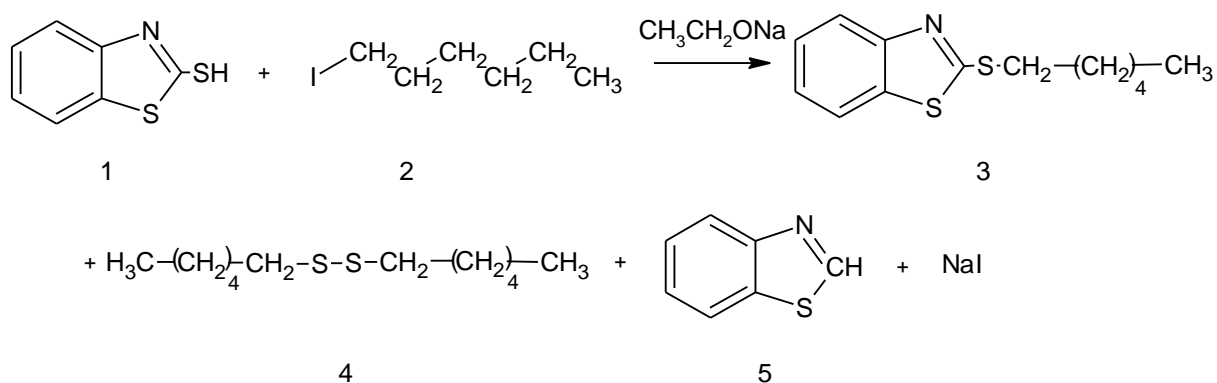
В данной работе синтез, ряда производных с хорошими выходами по меркаптогруппе проводили по видоизмененной методике, описанной в работе [3].

Синтез соединения (3,7,11) проводили взаимодействием 2-меркаптобензотиазола с иодистым гексилем (2), 1,2-дибромэтаном (6) и 2-бром-2-метилпропаном (10), в присутствии этилата натрия при перемешивании в течение 4-6 часов при комнатной температуре, с выходом 60, 54, 79% соответственно.

При взаимодействии 2-меркаптобензотиазола с иодистым гексилем (схема 1) в качестве основного продукта был получен 2-гексилмеркаптобензотиазол. При исследовании фильтрата методом хроматомасс-спектрометрии были обнаружены побочные продукты реакции: дигексилдисульфид (4) и бензотиазол (5) в небольших количествах.

Реакция протекает по следующей схеме:

Схема 1



При взаимодействии 2-меркаптобензотиазола (1) с 1, 2-дибромэтаном (6) в соотношении 2:1 (схема 2) в качестве основного продукта был выделен дисульфид 2,2'-[этан-1,2-диилбис(тио)]бис-1,3-бензотиазол (7), а в хроматомасс-спектре фильтрата были обнаружены побочные продукты реакции: дигидро [1,3] тиазоло [2,3-b] [1,3] бензотиазол-4-бромид (8) и 2-гидроксиэтилтио-2-бензотиазол (9). Образование соединения (9) можно объяснить заменой галогена в щелочной среде на гидроксильную группу.

Схема 2

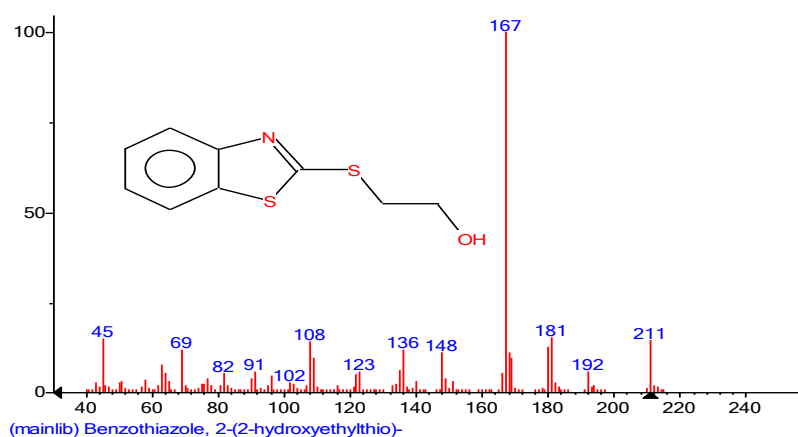
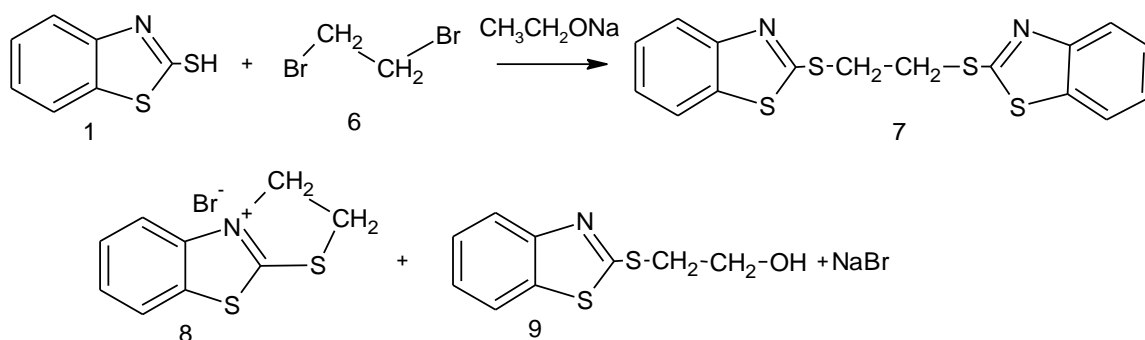
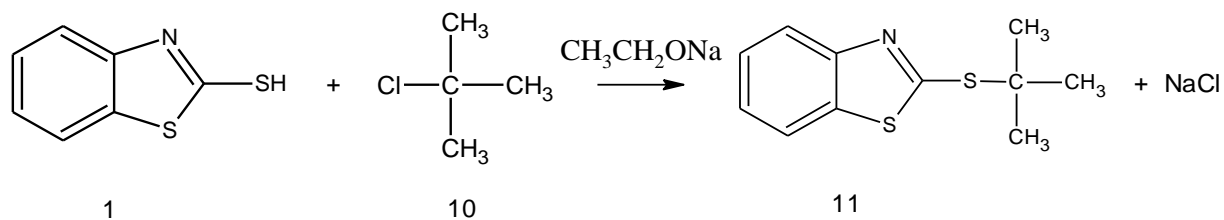


Рис 1. Хроматомасс-спектр соединения 2-гидроксиэтилтио-2-бензотиазола-2

При взаимодействии соединения (1) с 2-бром-2-метилпропаном был выделен продукт третбутил-2-меркаптобензотиазол (11) с хорошим выходом.

Схема 3



Строения синтезированных соединений установлены на основании данных хроматомасс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Описанные в данной работе соединения синтезированы впервые, условия проведения синтеза для каждого соединения (время перемешивания, температура, растворители, элюенты и т. д.) подбирались индивидуально с учётом их физических свойств. На основе одной только структурной формулы специализированная программа PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) [4] способна с высокой вероятностью предсказать биологическую активность соединений. Соединение 2-гексилмеркаптобензотиазол (3) может быть использован для лечения атеросклероза (89%), а также обладает антиаллергическим (88%), антисептическим (82%) эффектами; 1,2-бис(2-бензотиазолил)тиоэтан (7) оказывает защитный эффект в отношении клеток слизистой желудка (96%), а также является ингибитором арилацетонитрилазы (88%); 2-третбутилмеркаптобензотиазол (11) оказывают защитный эффект в отношении клеток слизистой желудка (87%), а также является ингибитором гликозилфосфатизиннозитол фосфатазы (81%).

#### Литература:

1. 1.Э.Лукевиц ,П,Арсенян, С. Беляков, О. Пудова ,ХГС-2002-N 7-C867-883.
2. Murrill P.J. Пат. 359328 (Великобритания, 1930) // С.А. – 1933. – V. 27. – 4493.
3. Рамазанова, П.А, Тараканова, А.В, Вагабов, М.В, Литвинова, В.В, Анисимов, А.В. Реакции 2-аллилтиобензимидазола, -оксазола и –тиазола и изомерных тионов с дихлоркарбеном // ХГС.-2000.-№2.-С.243-248. 78.
4. <http://pubs.acs.org/cen/coversory18017computer/htm/tophttp://www/ibn.msk.Su/PASS>.

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТЕЛЛУРАЗОЛА

П.А. Рамазанова, Г.М. Абакаров

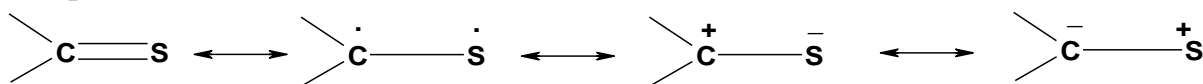
<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup>Дагестанский государственный технический университет

E-mail: aurume1958@mail.ru

Халькогенсодержащие гетероциклические соединения, играют важную роль в органическом синтезе, являясь широко изученными объектами с разнообразным набором биологических эффектов [1].

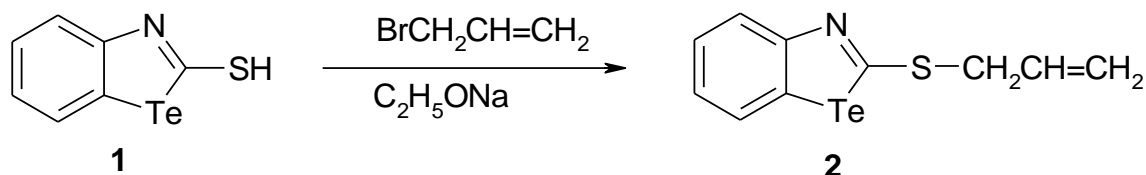
Реакционная способность тионов, по сравнению с их кислородными аналогами гораздо выше и это, связано с большей «рыхлостью» связи C=S по отношению к связи C=O. Из-за лёгкой поляризуемости связи C=S атом серы может быть бирадикальным, нуклеофильным или электрофильным центром:



Производные для 1,3-бензотеллуразол-2-тиола по меркаптогруппе с хорошим выходом получали по модифицированным методикам, с использованием в качестве алкилирующего агента бромистый аллил в этиловом спирте в присутствии EtONa.

Синтез 2-(проп-2-ен-1-илсульфанил)-1,3-бензотеллуразола (**2**) протекает по следующей схеме:

Схема 1



Хотя в хроматомасс-спектре соединения **2** пик молекулярного иона с  $m/z = 303$  отсутствует, но наличие пика иона с  $m/z = 175$  с относительной интенсивностью (40%), который соответствует отщеплению атома теллура, а также присутствие пика иона с  $m/z = 135$  с относительной интенсивностью 70% соответствующий отщеплению атома теллура и фрагмента  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ , указывает на образование соединения **2**. В ИК спектре соединения **2** присутствуют полосы поглощения области  $1645-1570 \text{ см}^{-1}$ , характерная для (N=C) группы, полоса поглощения в области  $3100-3048 \text{ см}^{-1}$ , характерная для C-H группы, что также подтверждает образование 2-(проп-2-ен-1-илсульфанил)-1,3-бензотеллуразола (**2**).

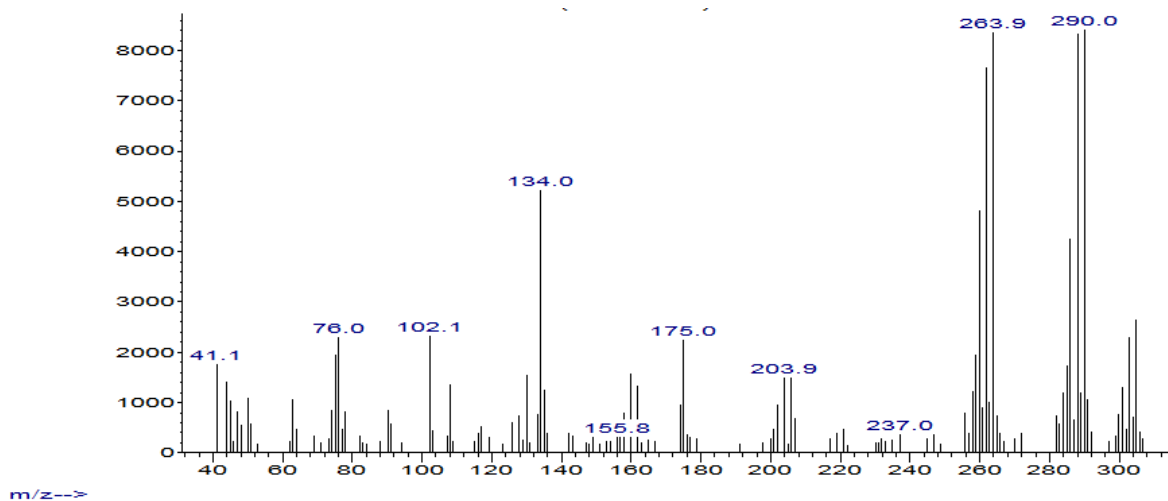


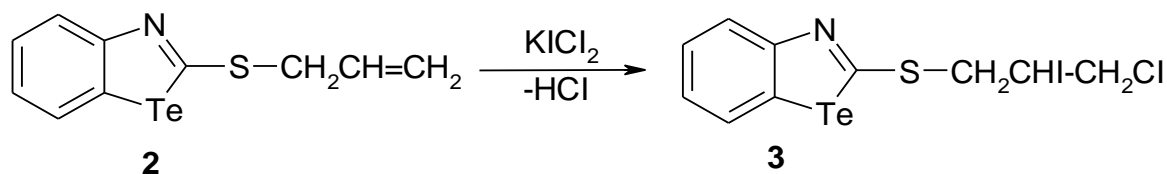
Рис 1. Хроматомасс-спектр 2- (проп-2-ен-1-илсульфанил) -1,3-бензотеллуразола

Электрофильным реагентом в данной реакции являлся дихлоридат (I) калия  $KICl_2$ , вошедший в синтетическую практику сравнительно недавно.

Хлорирование 2-аллилмеркаптобензотеллуразола интересна во многих отношениях так как возникает вопрос о том, какой процесс будет протекать в первую очередь – присоединение по двойной связи аллильной группы или по теллуру, и какая часть молекулы окажется более реакционноспособной в реакции с  $KICl_2$ .

Синтез 2-(2-хлор – 3 -иодопропилтио)бензотеллуразола (3) проводили по методике, описанной в работе [2]. К раствору аллилтиобензотеллуразола 0.14 г (0.0005 моль) в 10 мл метанола и хлористого метилена (1:1) при перемешивании и охлаждении до  $0^{\circ}C$  небольшими порциями прибавляли 0.118 г (0,0005 моль) дихлоридата калия (схема 2). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при  $0^{\circ}C$  и 3 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе. Выход 0.13 г светло-коричневый порошок, т. пл.  $255-256^{\circ}C$ .

Схема 2



В хромато - масс-спектре соединения 3 пик молекулярного иона с  $m/z = 465$  не был обнаружен, но присутствует пик иона с  $m/z = 102$  с относительной интенсивностью 45%, соответствующий элиминированию атомов теллура, серы и фрагмента  $SiCH_2-CHI-CH_2$ , присутствует пик иона с  $m/z = 76$  с относительной интенсивностью 45%, соответствующий фрагменту  $C_6H_6$ .

Наличие в ИК - спектре соединения **3** полос поглощения в области 3100-3048  $\text{см}^{-1}$ , характерной для  $\text{C}=\text{N}$  группы, и в области 1645-1570  $\text{см}^{-1}$ , характерной для  $(\text{N}=\text{C})$  группы, свидетельствует об образовании 2-(2-хлор – 3 -иодопропилтио)бензотеллуразола.

Подтверждением образования продукта присоединения дихлориодата (I) калия по двойной связи является отсутствие в ИК - спектре полосы поглощения в области 3100-3048  $\text{см}^{-1}$ . характерной для  $(\text{C}=\text{N})$  связи. При присоединении дихлориодата (I) калия к 2-аллилтиобензотеллуразолу мог образоваться продукт присоединения как «марковниковский», так и анти – «марковниковский».

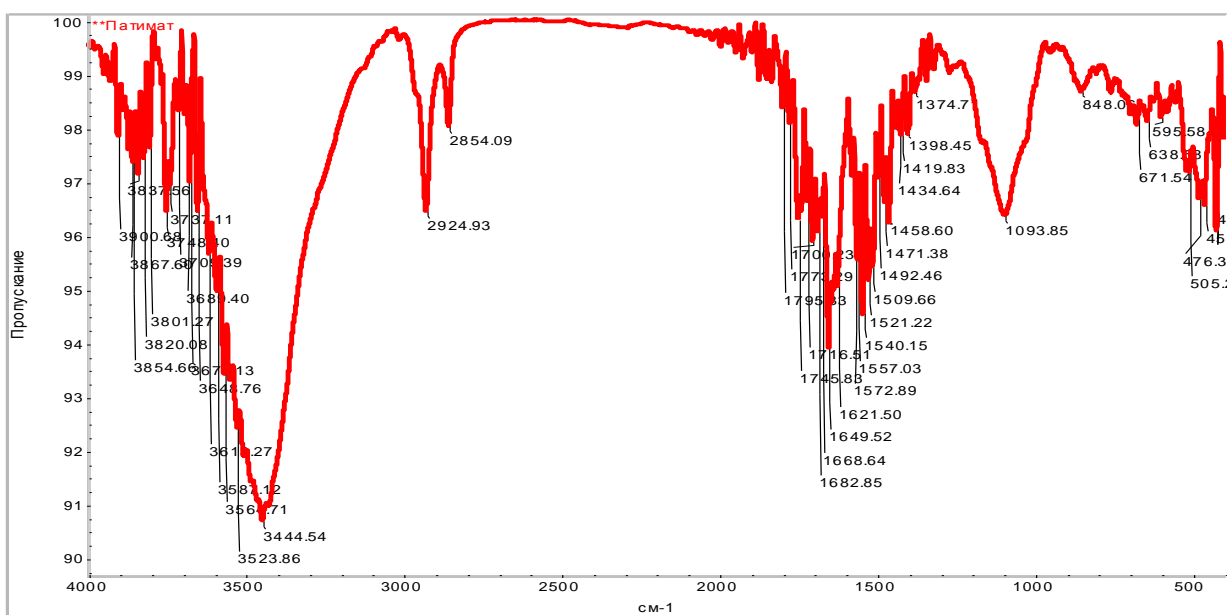


Рис 2. ИК-спектр 2-(2-хлор – 3 -иодопропилтио)бензотеллуразола

#### Литература:

1. J. L. Gonzalez, C. E. Stephens, T. Wenzler, R. Brun, F. A. Tanious, W. D. Wilson, T. Barszcz, C. A. Werbovetz and D. W. Boykin, *Eur. J. Med. Chem.*, 2007, 42, 552–557.
2. Рамазанова П.А, Анисимов А.В., Вагабов М-З.В., Сосонюк С.Е., Тараканова А.В., Зык Н.В. Присоединение  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{KJCl}_2$  к аллильным сульфидам-путь к серосодержащим гетероциклам. *Вестник МГУ. Химия.*-2002.-№5. – Т.43-С.21-25



## НОВЫЕ АЗОКРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ БЕНЗИДИНА

<sup>1</sup>А.Ф. Керемов, <sup>2</sup>И.Р. Габиева

<sup>1,2</sup>Дагестанский государственный университет

E-mail: [alirza.keremov@mail.ru](mailto:alirza.keremov@mail.ru)

Азокрасители – самый распространенный и широко используемый класс красителей среди множества их видов. Они относятся к активным красителям, молекулы которые состоят из хромофорной системы, соединенной через мостиковую группу с активной группировкой, образующей ковалентные связи с окрашиваемым материалом. Основной группой в азокрасителях является азогруппа  $-N=N-$ , которая связывает ароматические или гетероциклические остатки друг с другом [1]. Азокрасители имеют широкий диапазон цвета (красный, желтый, оранжевый, малиновый, зеленый, синий, коричневый, черный, т.д). Цвет определяется числом азогрупп, разным числом и положением функциональных групп, связанных с ними[2].

Области применения азокрасителей разнообразны и применяются для крашения различных природных и синтетических волокон, меха, кожи, бумаги, пластмасс[3].

Их легко синтезировать: во-первых, исходные вещества легко доступны и обладают низкой стоимостью, во-вторых, реакции синтеза осуществляются в легких условиях[4].

Около 50% общего объема производства всех синтетических красителей составляют азокрасители.

Нами получены новые красители на основе бензидина,  $\beta$ -нафтола и салицилового альдегида.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### I. Бензидиновый темно-малиновый

В стакан помещают 1 г (5,4 ммоль)  $p$ -диаминодифенила (бензидина) и 2,7 мл концентрированной соляной кислоты, прибавляют 25 мл воды и нагревают до растворения бензидина.

Для полного растворения исходного вещества приливают еще 40 мл воды. Для проведения диазотирования раствор фильтруют, фильтрат охлаждают до  $0-5^{\circ}C$ . При этой же температуре к раствору осторожно по каплям прибавляют 0,75 г  $NaNO_2$  в 7 мл воды.

Окончание реакции проверяют йодкрахмальной бумагой. Реакция среды должна быть кислой, т.е. в реакционной среде должна быть свободная азотистая кислота, так как соляную кислоту в реакцию диазотирования надо брать в избытке. Если в реакционной среде присутствует  $HNO_2$ , йодкрахмальная бумага посинеет и диазотирование считают законченной.

Смесь необходимо оставлять около 30 мин при низкой температуре, чтобы диазотирование прошло полностью.

Таким образом, при диазотировании бензидина получили диазосоставляющую - соль диазония.

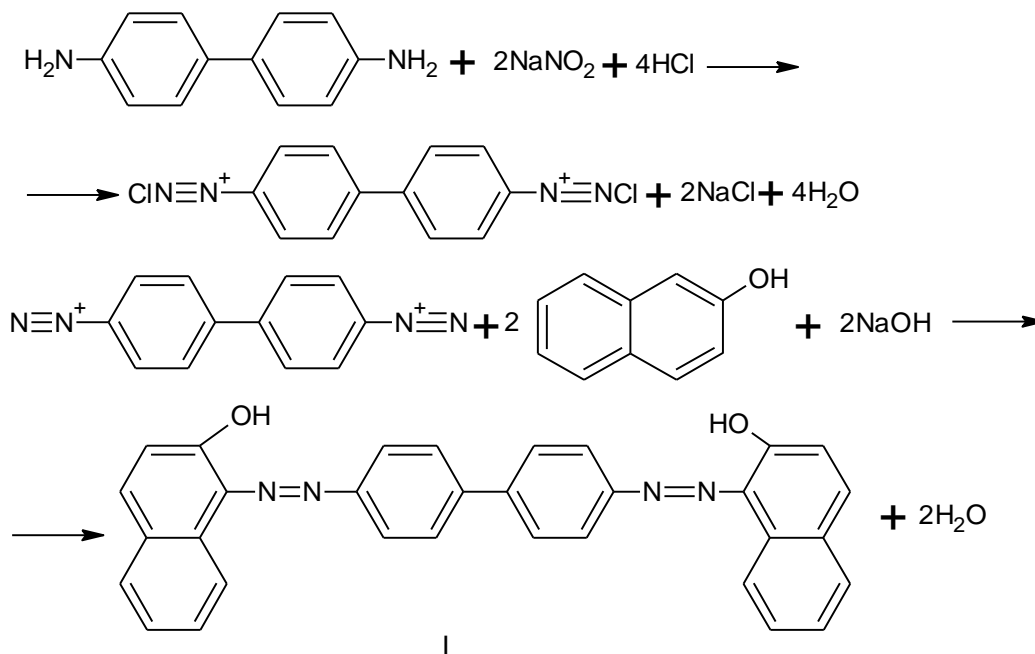
В качестве второго компонента – азосоставляющей брали щелочной раствор β-нафтола. Для приготовления этого раствора брали 2 г (12,5 ммоль) β-нафтола и растворили в 30 мл 2Н раствора гидроксида натрия. Далее проводили реакцию азосочетания – щелочной раствор β-нафтола прибавили постепенно к охлажденному раствору соли диазония.

После этого реакционную смесь перемешивали полчаса. Краситель высаливали из раствора, добавляя к нему 15 г хлорида натрия, оставили при охлаждении около 5<sup>ти</sup> часов.

Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе.

Порошок темно-фиолетового цвета. Выход 2 г (77%). Т.пл.235 ° С. Растворяется в хлороформе, этилацетате, бензоле. Не растворяется в гексане, этаноле, эфире.

Реакция идет по схеме:



## II. Бензидиновый зелено-коричневый

В колбу помещают 0,5 г (2,7 ммоль) п<sup>1</sup>- диаминодифенила (бензидина) и 40 мл воды, добавляют 1,3 мл концентрированной HCl . Бензидин полностью растворяется в подкисленном растворе воды. Далее проводили реакцию диазотирования бензидина.

Для этого раствор охладили до 0-3 ° С и к нему осторожно по каплям из капельной воронки прибавили раствор 0,4 г NaNO<sub>2</sub> в 2 мл воды.

Окончание реакции проверили йодкрахмальной бумагой. Реакция среды должна быть кислой, если необходимо добавляют концентрированную соляную кислоту.

Диазотированием бензидина получили соответствующую соль диазония – первый компонент реакции азосочетания – диазосоставляющую.

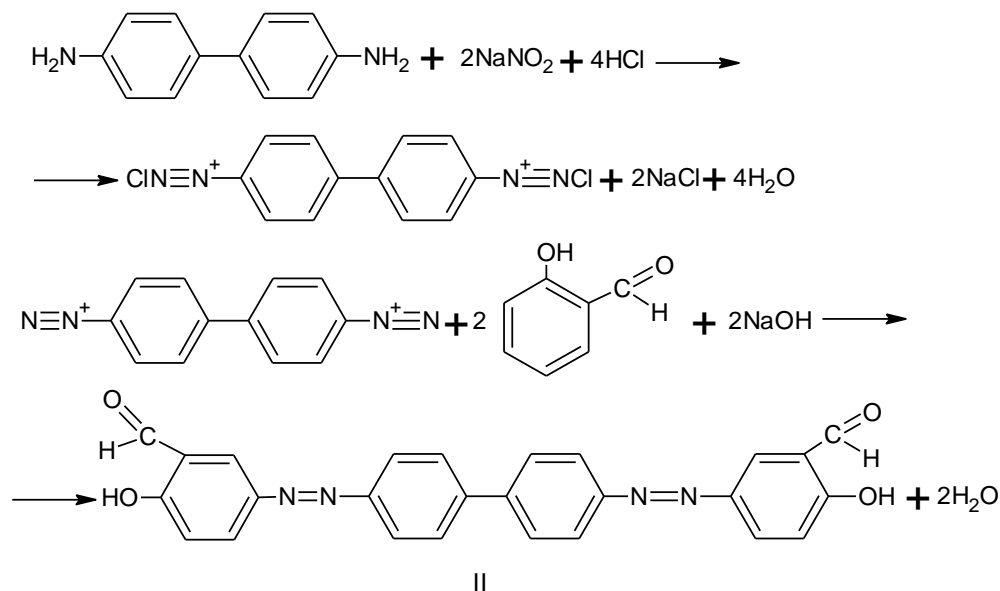
Отдельно в другой колбе готовили щелочной раствор салицилового альдегида – второго компонента реакции азосочетания – азосотавляющую. С этой целью брали 0,66 г (5,4 ммоль) салицилового альдегида и растворили в 8 мл 2Н раствора NaOH.

Далее проводили реакцию азосочетания – щелочной раствор салицилового альдегида прибавили к раствору соли диазония и перемешивали около часа.

Для высаливания красителя к раствору прибавили 7 г хлорида натрия и выдержали при охлаждении около 3<sup>х</sup> часов.

Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Порошок зелено-коричневого цвета. Выход 1,1 (92%). Т.пл.270<sup>0</sup> С. Растворяется в хлороформе, этилацетате, бензоле, этаноле. Не растворяется в гексане, эфире, воде.

Реакция идет по схеме:



#### Литература:

1. Органическая химия. Основной курс.: Учебник / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич; Под ред. А.Э. Щербины. – М.: НИЦ ИНФА-М; Мн.: Новое знание, 2013. – 808 с.
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов. – СПб: «Иван Федоров», 2002. – 624 с.
3. Травень В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов в 2-х томах. – М.: Академкнига, 2004. – Т.2. – 582 с.
4. Бородкин В.Ф. Химия красителей. Мельников Б.Н., Виноградова Г.И. Применение красителей.
5. Орлова О.В., Фомичева Г.Н., Технология лаков и красок.
6. Чекалин М.А. Пассет Б.В., Иоффе Б.А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов.

## РЕАКЦИЯ 5-АМИНО-4-ЗАМЕЩЕННЫХ-6-МЕРКАПТОПИРИМИДИНОВ С АРОИЛПИРОВИНОГРАДНЫМИ КИСЛОТАМИ

А.Ф. Керемов

<sup>1,2</sup>Дагестанский государственный университет

E-mail: [alirza.keremov@mail.ru](mailto:alirza.keremov@mail.ru)

Ранее было сообщено о синтезе пиримидотиазинонов взаимодействием 5-арил-2,3-дигидрофуран-2,3-дионон с 5-амино-4-замещенных-6-меркаптопиримидинами.

Взаимодействием 5-амино-4-замещенных-6-меркаптопиримидинов с ароилпировиноградными кислотами синтезированы ароилацетат-4-замещенные-6-меркаптопиримидиламмониевые соли.

Ключевые слова: бензоилпировиноградная кислота, синтез, спектры, аминомеркаптопиримидины, растворимость.

Ароилпировиноградные кислоты и тетрагидрофуран-2,3-дионы в последние годы стали предметом исследования химиков-органиков в связи с их высокой реакционной способностью к нуклеофильным реагентам.

Кольцо 5-арил-2,3-дигидрофуран-2,3-дионон легко раскрывается под воздействием алифатических и ароматических аминов, спиртов с образованием производных ароилпировиноградных кислот. [1-4]

Исследованы реакции 4-ацил-1,5-дифенилтетрагидропиррол-2,3-дионон с дифенилазозометаном, 5-арилфуран-2,3-дионон с 0-аминофенолом с образованием 0-оксифениламидов ароилпировиноградных кислот, бензоилпировиноградных кислот с 0-аминофенолом с образованием солей 0-оксифениланилина. [5-6]

В работах [7-9] исследована кинетика взаимодействия ароилпировиноградных кислот с анилином в толуоле, метиловых эфиров бензоилпировиноградных кислот с анилином в присутствии карбоновых кислот, метиловых эфиров В-бромароил пировиноградных кислот с мочевиной.

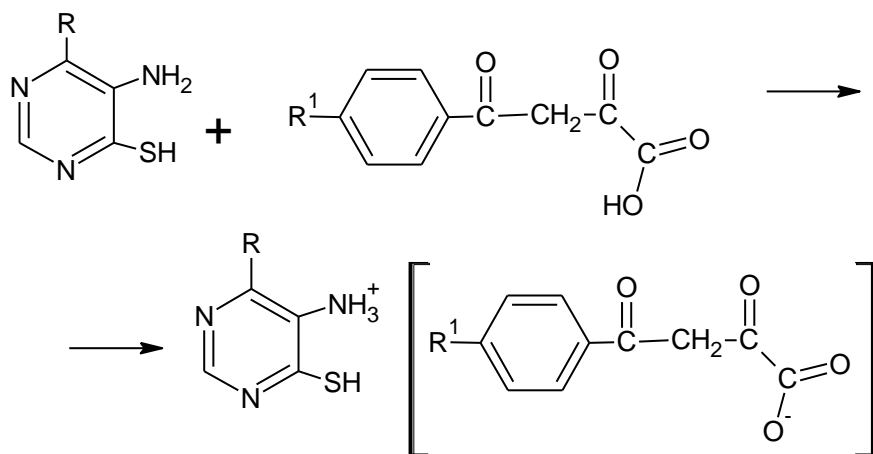
Исследована кинетика взаимодействия о-фенилендиамина с амидами ароилпировиноградных кислот, проводящие к 3-фенацилиден-2-хиноксалонам. [10-11]

Ранее сообщалось о реакциях 5-арил-2,3-дигидрофуран-2,3-дионон с 5-амино-6-меркаптопиримидинами, в результате проведения которых образуются различные 4-замещенные 7-фенацилиденпиримидотиазиноны.

В литературе отсутствуют данные о реакциях аминомеркаптопиримидинов с ароилпировиноградными кислотами.

Поэтому нами исследованы реакции 5-амино-4-замещенных-6-меркаптопиримидинов с ароилпировиноградными кислотами.

Схему реакции можно представить следующим образом:



I - III

I.  $R = \text{OCH}_3$ ,  $R^1 = \text{CH}_3$ ; II.  $R = \text{OCH}_3$ ;  $R^1 = \text{Cl}$ ; III.  $R = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $R^1 = \text{CH}_3$ ;

При взаимодействии п-метилбензоилпировиноградной кислоты с 5-амино-4-метокси-6-меркаптопиримидином получена соль п-метилбензоилацетат-4-метокси-6-меркапто-5-пиримидиламмония(I). В его ИК спектре обнаружены полосы  $3000 \text{ см}^{-1}(\text{N}^+\text{H}_3)$ ,  $1690 \text{ см}^{-1}(\text{C}=\text{O})$ .

Реакцию проводят в безводном бензоле при  $60^\circ\text{C}$ .

В аналогичных условиях взаимодействием п-хлорбензоилпировиноградной кислоты с 5-амино-4-метокси-6-меркаптопиримидином получен п-хлорбензоилацетат-4-метокси-6-меркапто-5-пиримидиламмоний (II). В его ИК спектре найдены полосы в области  $3000 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащие  $\text{N}^+\text{H}_3$  и  $1680 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащие  $\text{C}=\text{O}$ .

Взаимодействием 5-амино-4-диметиламино-6-меркаптопиримидина с п-метилбензоилпировиноградной кислотой синтезирован п-метилбензоилацетат-4-диметиламино-6-меркапто-5-пиримидиламмоний(III). В ИК спектре (III) имеются полосы при  $2990 \text{ см}^{-1}(\text{N}^+\text{H}_3)$ ,  $1690 \text{ см}^{-1}(\text{CO})$

#### Экспериментальная часть

П-метилбензоилацетат 4-метокси-6-меркапто-5-пиримидиламмоний(I) 1г(6,3 ммоль) 5-амино-4-метокси-6-меркаптопиримидина и 1,3(6,3 ммоль) п-метилбензоилпировиноградной кислоты в 30мл безводного бензола перемешивают на водяной бане при  $60^\circ\text{C}$  3 часа. Выпавший осадок отфильтровывают. Кристаллы кремового цвета. Выход 1,2 г(52%), т.пл.  $182^\circ\text{C}$ .

Растворяется в спирте, этилацетате, толуоле. Не растворяется в гексане, эфире.

ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$  :  $3000 (\text{N}^+\text{H}_3)$  и  $1690(\text{CO})$

П-хлорбензоилацетат-4-метокси-6-меркапто-5-пиримидиламмоний (II) 1г (6,3 ммоль) 5-амино-4-метокси-6-меркаптопиримидина и 1,4г (6,3 ммоль) п-хлорбензоилпировиноградной кислоты в 30мл безводного бензола

перемешивают на комнатной водяной бане при 60°C 3 часа. Выпавший осадок отфильтровывают. Кристаллы кремового цвета. Выход 1,4г(57%), т.пл.220°C.

Растворяется в этилацетате, спирте, толуоле. Не растворяется в гексане, эфире.

ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$  : 3000 ( $\text{N}^+\text{H}_3$ ) и 1680(CO)

П-метилбензоилацетат 4-диметиламино-6-меркапто-5-пиримидиламмония(III)

1г (5,88 ммоль) 5-амино-4-диметиламино-6-меркаптопиримидина и 1,2 (5,88 ммоль) п-метилбензоилпировиноградной кислоты в 40 мл безводного бензола нагревают на водяной бане при 60°C 2 часа. Выпавший осадок отфильтровывают. Кристаллы желтого цвета. Выход 1,6г(73%), т.пл.115-117°C.

Растворяется в спирте, этилацетате, толуоле. Не растворяется в эфире  
ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$  : 2990 ( $\text{N}^+\text{H}_3$ ), 1690(CO)

#### Литература

1. Козлов А.П., Сычев Д.И., Андрейчиков Ю.С. Бифункциональный катализ карбоновыми кислотами раскрытия цикла 5-арил-2,3-дигидрофуран-2,3-дионон под действием анилина и N-метиланилина. Влияние на скорость реакции заместителей в катализаторе и субстрате // Журнал органической химии. 1986. Т. XXII, Вып.1. С.188-196
2. Андрейчиков Ю.С., Налимова Ю.А., Вахрин М.И., Тендрякова С.П., Козлов А.П. Кинетика раскрытия цикла 5-арил-2,3-дигидрофуран-2,3-дионон под действием метанола // Химия гетероциклических соединений. - 1982. - №6 - С.744-746
3. Андрейчиков Ю.С., Налимова Ю.А., Тендрякова С.П., Виленчик Я.М. Взаимодействие 5-арил-2,3-дигидрофуран-2,3-дионон с аммиаком и ароматическими аминами // Журнал органической химии. 1978.Т. XIV. Вып.1. С.160-163
4. Андрейчиков Ю.С., Налимова Ю.А., Козлов А.П., Русаков И.А. Кинетика декарбонирования 5-арилфуран-2,3дионон// Журнал органической химии. 1978. Т. XIV. Вып. II. С.2436-2440
5. Андрейчиков Ю.С., Гейн В.Л., Аникина И.Н. Синтез и (1,5)-сигматропная перегруппировка 4-ацил-3-дифенилметокси-1,5-дифенил-2,5-дигидрофурано-пиррол-2-онон. // Химия гетероциклических соединений. 1987. №5. С.625-628
6. Андрейчиков Ю.С., Воронова Л.А., Милютин А.В. Взаимодействие 5-арил-2,3дионон с 1,2-оксиаминсоединениями. // Журнал органической химии. -1979. Т.15.- Вып.4 - С.848-850
7. Козлов А.И., Рябова В.В., Андрейчиков Ю.С. Кинетика реакции ароилпировиноградных кислот с анилином в толуоле// Журнал органической химии. 1987. Т. XXIII. Вып. 8. С.1665-1670

8. Андрейчиков Ю.С., Козлов А.П., Токмакова Т.И., Тендрякова С.П. Кинетика взаимодействия метиловых эфиров бензоилпировиноградных кислот с анилином в присутствии карбоновых кислот // Журнал органической химии. 1978. Т. XIV. Вып. 1. С. 163-169
9. Андрейчиков Ю.С., Плахина Г.Д. Взаимодействие эфиров 3-бромароилпиро-виноградных кислот с мочевиной // Журнал органической химии. 1987. Т. XXIII. Вып. 4. С. 872-875
10. Андрейчиков Ю.С., Питиримова С.Г., Тендрякова С.П., Сараева Р.Ф., Токмакова Т.Н. Взаимодействие о-фенилендиамина с производными ароилпировиноградных кислот // Журнал органической химии, 1978. Т. XIV. Вып. 1. С. 169-172
11. Андрейчиков Ю.С., Козлов А.П., Курдина Л.Н. Кинетика образования 3-фенацилиден-3,4-дигидро-2-хиноксалона из ариламинов ароилпировиноградных кислот и о-фенилендиамина // Журнал органической химии. 1984.

## **РЕАКЦИИ 2,4 ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗИНА С НЕКОТОРЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ**

**А.Ф. Керемов**

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет

E-mail: [alirza.keremov@mail.ru](mailto:alirza.keremov@mail.ru)

Интерес химиков к классу гидразонов очень огромен. Этими соединениями занимаются много ученых как в нашей стране, так и за рубежом. Гидразоны являются продуктами конденсации карбонильных соединений и гидразинов [1].

Гидразоны представляют интерес как в теоретическом, так и в практическом плане. Синтезировать гидразоны не представляют трудностей, найдены разные способы их получения. Представители класса гидразонов обладают многочисленными спектрами практического использования. Они представляют интерес химиков в изучении электронного и пространственного строения их молекул, при решении многих теоретических вопросов в органической химии: зависимость физических и химических свойств от электронного и пространственного строения молекул; передача электронных эффектов в молекулах сложных органических соединений.

На основе гидразонов синтезируются различные углеводороды (алканы, алкены, алкины, циклоалканы) и другие.

В работах [2-5] исследованы некоторые виды биологической активности (противомикробная, противогрибковая, цитотоксическая и противораковая активность) гидразонов.

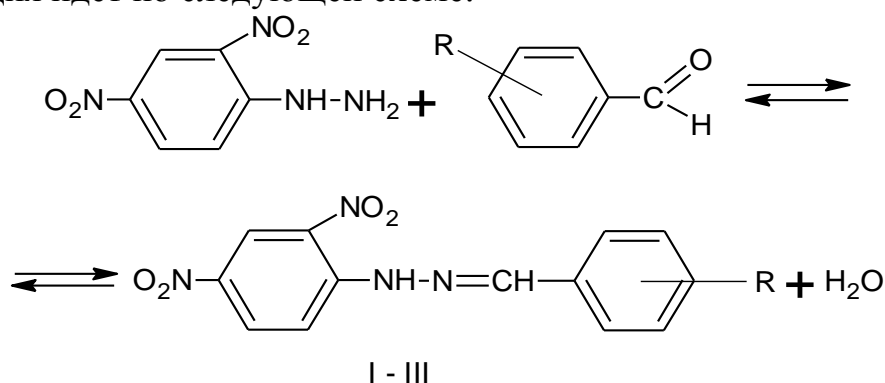
Гидразоны нашли широкое применение в различных областях промышленности, медицине, и т.д.

Они применяются как аналитические реагенты, в качестве жидких кристаллов, являются инициаторами полимеризации компонентов ракетных топлив. В медицине нашли применение в качестве противотуберкулезных (ортивазид), противовирусных (метисазон), антибактериальных (фурацилин) средств. [1]

Изложенное выше характеризует целесообразность и актуальность исследований в химии гидразонов.

Поэтому нам казалось целесообразным синтезировать новые гидразоны на основе 2,4-динитрофенилгидразина и различных ароматических альдегидов.

Реакция идет по следующей схеме:



I: R=H; II: R=3,4-диОСН<sub>3</sub> III: R=m-F

#### Экспериментальная часть

##### 1. Бензилиден-2,4-динитро-фенилгидразон (I)

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл поместили 1,6 г (8 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина в 30 мл этанола. Смесь нагревали на водяной бане при температуре 40-45 °С до полного растворения динитрофенилгидразина. Далее в раствор динитрофенилгидразина по каплям из капельной воронки внесли 0,86 г (8 ммоль) бензальдегида (плотн. 1,0447 г/мл) в 10 мл этанола.

Реакционную массу перемешивали при той же температуре в течение 1,5 ч, охлаждали и выпавший осадок отфильтровывали. Кристаллы оранжевого цвета. Перекристаллизовывали из этанола. Выход 2 г (87%). Т. пл. 228-230°С.

Растворяется в хлороформе, слабо в бензоле. Не растворяется в эфире, гексане, воде, этаноле.

##### 2. 3,4-диметоксибензилиден-2,4-динитрофенилгидразон (II)

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл поместили 1 г (5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина в 30 мл этанола. Смесь нагревали на водяной бане при температуре 40-45°С до полного растворения динитрофенилгидразина. Далее в раствор динитрофенилгидразина по каплям из капельной воронки внесли 0,85 г (5 ммоль) 3,4-диметоксибензальдегида в 10 мл этанола.



Реакционную смесь перемешивали при той же температуре в течение 3,5 ч, охлаждали и выпавший осадок отфильтровывали. Кристаллы красного цвета. Перекристаллизовывали из этанола. Выход 1,1 (63%). Т. пл. 250-255<sup>0</sup>С.

Растворяется в хлороформе, бензоле. Не растворяется в эфире, гексане, воде, этаноле.

### 3. Мета-фторбензилиден-2,4-динитрофенилгидразон (III)

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл поместили 1,6 г (8 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина в 30 мл этанола. Смесь нагревали на водяной бане при температуре 40-45<sup>0</sup>С до полного растворения динитрофенилгидразина. Далее в раствор динитрофенилгидразина по каплям из капельной воронки внесли 0,86 г (8 ммоль) мета-фторбензальдегида в 10 мл этанола.

Реакционную смесь перемешивали при той же температуре в течение 1 ч, охлаждали и выпавший осадок отфильтровывали. Кристаллы светло-оранжевого цвета. Перекристаллизовывали из этанола. Выход 2,05 г (83%). Т. пл. 260<sup>0</sup>С.

Растворяется в хлороформе, бензоле. Не растворяется в эфире, гексане, воде, этаноле.

## АЗОМЕТИНЫ НА ОСНОВЕ П-НИТРОАНИЛИНА

<sup>1</sup>А.Ф. Керемов, <sup>2</sup>П.Н. Магомедова, <sup>3</sup>И.А. Исмаилов.

<sup>1,2</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>3</sup>Дагестанский государственный медицинский университет

E-mail: [alirza.keremov@mail.ru](mailto:alirza.keremov@mail.ru)

Основания Шиффа, также известные как азометины, являются одними из наиболее широко используемых органических соединений в различных областях, таких как медицина (в синтезе лекарственных соединений), биология (как биохимические и антимикробные реагенты из-за сходства с природными биологическими соединениями), аналитическая химия (реагенты или оптические, электрохимические и хроматографические датчики) и химия материалов (катализаторы, пигменты и красители, полимерные стабилизаторы, светодиоды), а также как лиганды и интермедианты в органическом синтезе [1,2].

Все возрастающий интерес к получению и изучению свойств данных соединений и их производных объясняется их широким спектром биологической активности: противоопухолевая, противокашлевая, антибактериальная, противогрибковая, противовирусная, противовоспалительная, антиаллергическая, антиаритмическая, жаропонижающая [3]. В связи с этим азометины являются основой для разработки ряда лекарственных препаратов а также в получении различных душистых веществ [4].

Шиффовы основания имеют огромное значение и в живых организмах, поскольку участвуют в реакциях декарбоксилирования, трансаминирования и расщепления С-С связей [5].

Основания Шиффа, полученные взаимодействием ароматических альдегидов с пикраминовой кислотой, оказывают влияние на окислительное фосфорилирование в митохондриях, стимулируют клеточное дыхание [6,7].

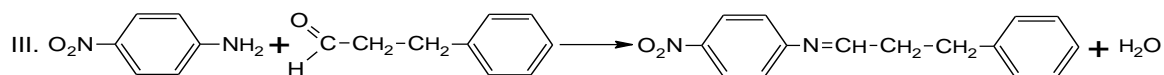
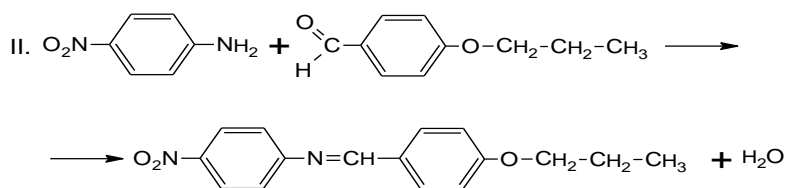
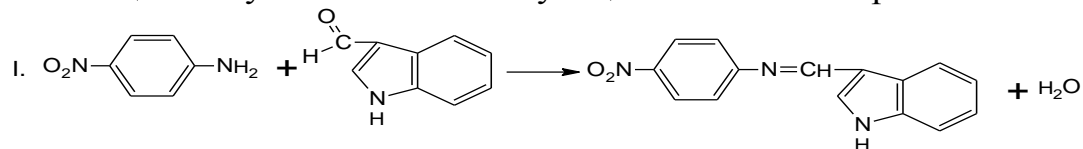
Известно, что азометины на основе салицилового альдегида и 2-аминопиридина проявляют антигемолитическую активность, обладают дозозависимым действием [8].

Многие представители этого класса соединений используются в электронике в качестве кристаллов, как компоненты смазочных охлаждающих веществ, радиозащитных материалов.

Взаимодействием о-фенилендиамина и ароматических альдегидов (бензальдегида, п-нитробензальдегида, м-нитробензальдегида, нитробензальдегида и п-диметиламинобензальдегида) получены соответствующие азометины, которые могут представить интерес в качестве биологически активных веществ [9].

С целью продолжения исследований по синтезу и изучению физико-химических свойств и биологической активности азометинов нами синтезированы новые азометины на основе п-нитроанилина и ароматических альдегидов (индол-3-альдегид, п-пропоксibenзальдегид, гидрокориичный альдегид).

Реакции получения соответствующих азометинов протекают по схеме:



Синтезированные соединения представляют собой окрашенные кристаллические вещества, которые растворимы в бензоле, хлороформе, но нерастворимы в гексане, воде, этаноле, эфире.

Строение их установлено методом ИК-спектроскопии. Реакции п-нитроанилина с ароматическими альдегидами проводили в этиловом спирте нагреванием на водяной бане при температуре 45-50 °С в течение 2-3 часов. При охлаждении реакционной смеси выпадал осадок, который

отфильтровывали, высушивали на воздухе и перекристаллизовывали из этанола. Выходы продуктов составляли 70-80%.

В ИК спектре *p*-нитро-(3-метининдолил)-анилина (I) найдены интенсивные полосы поглощения в области 1640 см<sup>-1</sup> (-N=CH-); 1521 см<sup>-1</sup> (Ar-NO<sub>2</sub>); 3043 см<sup>-1</sup> (CHAr).

В ИК спектре *p*-нитро-(*n*-пропоксибензилиден)-анилина (II) обнаружены характерные полосы поглощения в области 1688, 1632 см<sup>-1</sup> (-N=CH-); 1509 см<sup>-1</sup> (Ar-NO<sub>2</sub>); 3078 см<sup>-1</sup> (CHAr).

В ИК спектре *p*-нитро-(3-фенилпропилиден)-анилина (III) наблюдались полосы поглощения в области 1688, 1632 см<sup>-1</sup> (-N=CH-); 1509 см<sup>-1</sup> (Ar-NO<sub>2</sub>); 3078 см<sup>-1</sup> (CHAr).

Таблица 1

Соединение	Выход, %	Температура плавления, °С	Растворитель для кристаллизации	Брутто-формула	Растворимость	ИК-спектр, ν, см <sup>-1</sup>
I	73	190	этанол	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	р:хлороформ, бензол н:вода, этанол, эфир, гексан	1640 (-N=CH-) 1521 (Ar-NO <sub>2</sub> ) 3043 (CHAr)
II	80	121	этанол	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	р:хлороформ, бензол н:вода, этанол, эфир, гексан	1688, 1632 (-N=CH-) 1509 (Ar-NO <sub>2</sub> ) 3078 (CHAr)
III	76	138	этанол	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	р:хлороформ, бензол н:вода, этанол, эфир, гексан	1621 (-N=CH-) 3083 (CHAr) 1501 (Ar-NO <sub>2</sub> )

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе ИК-Фурье спектрометр APW 300038. Температуру плавления веществ определяли в блоке с открытым капилляром.

*p*-нитро-(3-метининдолил)-анилин

Смесь 1 г (0.72 ммоль) *p*-нитроанилина и 1.05 г (0.72 ммоль) индол-3-альдегида в 40 мл этилового спирта нагревали на водяной бане при температуре 45-50 °С в течение 2,5 часов. Реакционную смесь частично упарили, охладили. Выпавший осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из этанола. Кристаллы желтого цвета.

Выход 1.41 г (73%), т. пл. – 190 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1640 (-N=CH-); 1521 (Ar-NO<sub>2</sub>); 3043 (CHAr).

*p*-нитро-(*n*-пропоксибензилиден)-анилин

Смесь 1 г (9.25 ммоль) *p*-нитроанилина и 1.19 г (0.72 ммоль) *n*-пропоксибензальдегида в 40 мл этанола перемешивали на водяной бане при температуре 45-50 °С в течение 2,5 часов. Реакционную смесь частично

упарили, охладили. Выпавший осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из спирта. Кристаллы желтого цвета.

Выход 1.65 г (80%), т. пл. – 121 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1688, 1632 (-N=CH-); 1509 (Ar-NO<sub>2</sub>); 3078 (CHAr).

*n*-нитро-(3-фенилпропилиден)-анилин

Смесь 1 г (0.72 ммоль) *p*-нитроанилина и 0.98 мл (0.72 ммоль) гидрокоричного альдегида в 40 мл этанола перемешивали на водяной бане при температуре 45-50 °С в течение 3 часов. Реакционную смесь частично упарили, охладили. Выпавший осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из спирта. Кристаллы оранжево-желтого цвета.

Выход 1.39 г (76%), т. пл. – 138 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1621 (-N=CH-); 3083 (CHAr); 1501 (Ar-NO<sub>2</sub>).

#### Литература:

1. Khojasteh, V., Kakanejadifard, A., Zabardasti, A., Azarbani, F. Spectral, structural, solvatochromism, biological and computational investigation of some new azo-azomethines containing N-alkylpyridinium salts. // Journal of Molecular Structure. - 2019.-Vol. 1175.- P. 261-268.
2. Zaltariov M.F., Vlad A., Cazacu M., Avadanei M., Vornicub N., Balan M., Shova S. Silicon-containing bis-azomethines: Synthesis, structural characterization, evaluation of the photophysical properties and biological activity. //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.-2015. - Vol. 138.-P.38-48.
3. Кибардина Л.К., Трифонов А.В., Иванова Ю.И., Пудовик М.А., Бурилов А.Р. Азометины на основе ароматического альдегида, включающего фрагмент пиридоксала. // Журнал общей химии. –2018.–Т. 88.-Вып. 1. – С. 45-51.
4. Корнилаева Ю.А. Синтез оснований Шиффа и моделирование реакции их получения. URL: <http://fizmathim.com/sintez-osnovaniy-shiffa-i-modelirovanie-reaktsii-ih-polucheniya> (дата обращения: 15.04.2019).
5. Vadivel R., Jayakumar R., Ananthi N. Promising Antibacterial Activity of Simple Schiff Bases. // Organic and Medic. Chemistry Int. J.–2018. – Vol. 5.-N. 3. – P. 1-6.
6. Керемов А.Ф. Азометины на основе пикраминовой кислоты и замещенных бензальдегидов. // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естеств. науки.-2017.-Т. 33.-Вып. 4.-С. 84-89.
7. Керемов А.Ф., Мейланов И.С., Керемова М.А. Способ получения веществ, стимулирующих клеточное дыхание. Патент Ru № 2472775.-от 20.01.2013.- Бюл. №2.
8. Керемов А.Ф., Кличханов Н.К., Исмаилова Ж.Г. Азометины на основе  $\alpha$ -аминопиридина, обладающие гемолитической активностью. Патент Ru № 2631114.-от 19.09.2017.- Бюл. № 26.
9. Керемов А.Ф. Азометины на основе *o*-фенилендиамина // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естеств. науки.-2018.- Т. 33.-Вып. 4.-С. 102-106.

## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПЕРХЛОРАТ ИОНА В НАНОКОМПОЗИТАХ СОСТАВА $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$

<sup>1</sup> М.М. Гафуров, <sup>1</sup> К.Ш. Рабаданов, <sup>1</sup> М.Б. Атаев, <sup>1</sup> А.М. Амиров, <sup>1</sup> З.Ю. Кубатаев,  
<sup>1,2</sup> М.Г. Какагасанов

<sup>1</sup> Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

E-mail: [kzu-05@ya.ru](mailto:kzu-05@ya.ru)

Из-за высокой ионной проводимости композитные твердые электролиты типа ионная соль-оксид привлекают большое внимание и вызывают интерес, особенно в области применения в батареях и других электрохимических устройствах. Сочетание высокой проводимости с усиленной механической прочностью и отличная производственная технологичность делает эти композиты перспективными материалами для практического применения в различных электрохимических устройствах. Допирование ионных проводников наноразмерными частицами вызывает увеличение ионной проводимости. Это явление привлекло большое внимание, как химиков, так и физиков, с момента публикации работы Лианга в 1973 году[1].

Большое внимание уделяют твердым электролитам с проводимостью по катионам лития и натрия. Перхлорат лития часто используют в качестве электролита в литий ионных аккумуляторах, из за высокого значения потенциала электрохимического разложения [2]. Твердые электролиты на основе  $\text{LiClO}_4$  до сих пор детально не исследованы.

Изучение физико-химических свойств композиционных твердых электролитов  $\text{LiClO}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$  представляет огромный интерес с точки зрения дальнейшего практического применения этих систем в твердотельных литий ионных аккумуляторах. Кроме того, изучение влияния характеристик оксидной добавки (величины удельной поверхности, кристаллической структуры, кислотно-основных свойств и т.д.) на физико-химические свойства композитов представляет собой актуальную научную задачу.

Одним из наиболее информативных способов получения сведений о структурно-динамических свойствах подобных композитов являются методы колебательной спектроскопии [3].

Целью настоящей работы является спектроскопическое исследование перхлората лития «наполненного» порошком оксида алюминия  $(1-x)\text{LiClO}_4 + (x)\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурах выше плавления соли, для получения детальной информации о микроструктуре, характере межчастичных динамических взаимодействий и релаксационных процессах в широком интервале концентраций  $x$  нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$\text{LiClO}_4$  представляет собой бесцветный кристалл гексагонального типа группы  $\text{C}_{6v}^4$ , температура плавления которого равна  $T_{\text{пл}}=247^\circ\text{C}$ , температура разложения составляет  $400^\circ\text{C}$ . Проводимость чистого

безводного  $\text{LiClO}_4$  не превышает  $10^{-5}$  См/см при  $200^\circ\text{C}$ . Добавление наноразмерной гетерогенной оксидной добавки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ведет к резкому увеличению проводимости и образованию нанокompозитов  $(1-x)\text{LiClO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ . Максимальное значение проводимости  $8,0 \times 10^{-3}$  См/см при  $200^\circ\text{C}$  наблюдается для композитов с концентрацией оксидной добавки  $x = 0,4\text{-}0,5$  (что соответствует объемной доле  $\sim 50\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [4].

Для синтеза композиционных электролитов на основе перхлората лития были взяты нанокристаллические оксиды алюминия с величиной удельной поверхности  $S_{\text{уд}} = 120$  м<sup>2</sup>/г и размером  $\sim 15\text{-}25$  нм. Синтез исследуемых образцов проводился по керамической методике [5].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) чистой соли и композиционных систем измерялись на конфокальном КР микроскопе Senterra при лазерном возбуждении ( $\lambda = 532$  нм; мощность лазера 20 мВт); спектральный диапазон  $75\text{-}1530$  см<sup>-1</sup> с разрешением  $3\text{-}5$  см<sup>-1</sup>; используемый объектив микроскопа – 10х; число сканов – 20.

С использованием специальной нагревательной ячейки в диапазоне температур от  $25^\circ\text{C}$  до  $350^\circ\text{C}$  проводились температурные измерения.

На рис.1 (а) приведены спектры комбинационного рассеяния света (КРС)  $(1-x)\text{LiClO}_4+x\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $x = 0$ ,  $x = 0.5$  и  $x = 0.7$ , снятых при  $T = 270^\circ\text{C}$ .

При сравнении спектров КРС чистого и наполненного оксидом алюминия  $\text{LiClO}_4$ , мы видим, что полоса  $\nu_1(\text{LiClO}_4)$  с ростом концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уширяется и сдвигается в сторону меньших волновых чисел. Это говорит нам о существенном влиянии оксида алюминия на свойства композита в частности сдвиг в низкочастотную область может быть обусловлен ослаблением связи Cl – O вызванный, скорее всего, взаимодействием аниона с поверхностью оксида алюминия.

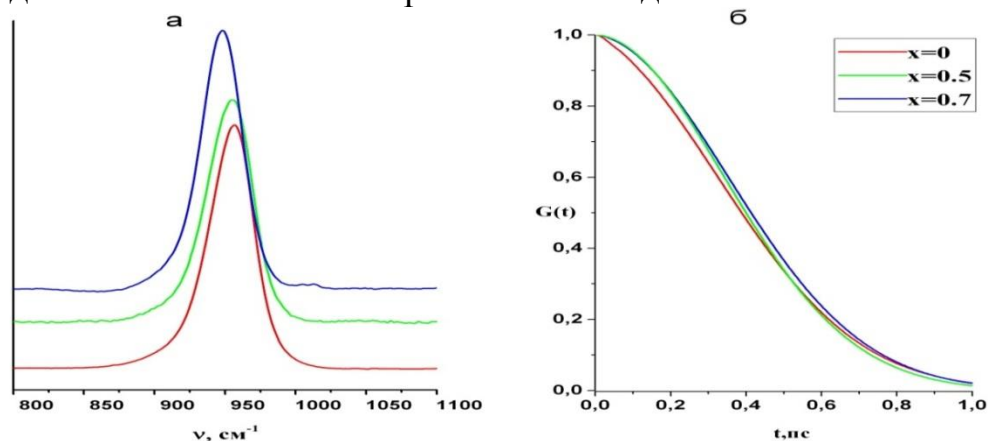


Рис. 1 Спектры КРС (а) и автокорреляционная функция (б) полностью симметричного валентного колебания  $\nu_1 \sim 963$  см<sup>-1</sup> перхлорат иона при  $T = 270^\circ\text{C}$ .

Для анализа динамики перхлорат иона в расплаве необходимо перейти из частотной области во временную и рассмотреть временные корреляционные функции (ВКФ) колебательной релаксации  $G_V(t)$ , получаемые Фурье-преобразованием контуров линий в КР.

$$G_V(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{iso}(\nu) \exp(2\pi i c \nu t) d\nu$$

Изучение процесса спада ВКФ от единицы до нуля дает полезные сведения о микроскопических механизмах молекулярных взаимодействий в расплавленной соли [6].

Таблица 1. Спектральные и релаксационные характеристики колебания  $\nu_1(\text{A})$  перхлорат иона в композитах  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$

x (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	t, °C	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\delta$ , см <sup>-1</sup>	$\tau_v$ , пс	$\tau_c$ , пс	$\delta_h$ , см <sup>-1</sup>	$\delta_i$ , см <sup>-1</sup>	M(2)
0	270	957,02	31,33	0,43301	0,027	20,9519	12,6415	2087,21
0.85	270	955,96	32,16	0,41137	0,029	20,9526	15,105	1957,65
0.5	270	954,71	34,54	0,43454	0,055	18,4886	17,8203	948,953
0.7	270	948,37	35,1	0,44074	0,154	22,7852	18,8428	456,494

Как видно из таблицы 1. для чистого перхлората лития, контур полосы формируется как за счет динамических взаимодействий  $\text{ClO}_4^-$  с ближайшими соседями (однородное уширение) так и в результате крупномасштабных структурных корреляций обусловленных переходом молекулярного аниона из одного локального состояния в другое (неоднородное уширение контура колебательной полосы). Что касается композитов, наночастицы твердого наполнителя вносят существенные изменения в картину динамических взаимодействий в них.

Это означает что релаксация колебательных возбуждений соответствующей компоненты, в основном осуществляются в результате относительно медленных изменений микроструктуры расплавленной солевой фазы. Логично предположить, что причиной сбой фазы колебательной моды  $\nu_1(\text{A})$  перхлорат иона в приповерхностной области наночастицы являются в том числе динамические взаимодействия аниона с самой наночастицей.

Анализ спектральных и релаксационных характеристик перхлорат - иона в системе  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  показал заметное различие структурных и динамических параметрах в зависимости от концентрации наполнителя. Данное обстоятельство вызвано с активацией динамики аниона с частицей оксида алюминия в приповерхностной или в межфазной области расплав - оксид.

#### Литература:

1. Liang C.C.. //J. Electrochem. Soc., 1973. Т. 120. Р.1289.
2. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М., Атаев М.Б., Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. Журнал структурной химии. 2019. Т. 60. № 3. С. 422-429.
3. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 10. С. 2011-2017.

4. Ulihin A.S., Uvarov N.F., Mateyshina Y.G., Brezhneva L.I., Matvienko A.A., Composite solid electrolytes LiClO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Solid State Ionics, 2006. V. 177, P. 2787–2790.
5. Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Skobelev I.V. Solid State Ionics, 1996. T. 86–88. C. 577.
6. Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Кириллов С.А. Расплавы. 2011. № 3. С. 67-76.
7. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш.. Журн. структ. химии, 2009. Т. 50. С. 262.  
*Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.*

### **ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА НАНОПОРОШКА ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)**

**Ф.Г. Гасанова, Г.Г. Гаджилов**  
Дагестанский государственный университет

Фотокатализом называют изменение скорости химических реакций под действием веществ-катализаторов, активирующихся при облучении квантом света и участвующих в реакции, но не входящих в состав конечных продуктов.

В основном при фотокатализе фотокатализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах и отделены границей раздела, поэтому данный процесс можно отнести к гетерогенному катализу.

Фотокатализатор — это вещество, которое способно вызывать в результате поглощения им квантов света химические превращения участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные химические взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий. Фотокатализатор может участвовать в промежуточных стадиях и по окончании реакции он полностью регенерируется, то есть выходит из реакции таким же каким вступил в реакцию. В идеальном случае фотокатализатор должен сохранять свои свойства очень долгое время. [1-3].

Фотокаталитические реакции весьма распространены в природе. Наиболее ярким примером естественного фотокатализа является фотосинтез. В химической промышленности сегодня фотокатализ применяется весьма широко. С помощью него ускоряются различные реакции окисления, восстановления, полимеризации гидрирования и дегидрирования, осаждения металлов. На основе эффекта фотокатализа производят системы очистки воды воздуха [4-6].



При протекании фотостимулированных реакций в гетерогенных системах наиболее характерные их стадии происходят на межфазной границе и вблизи нее. В фотокаталитических исследованиях используются, как правило, высокодисперсные твердые тела, в том числе с модифицированной поверхностью. Свойства таких частиц значительно отличаются от свойств массивных совершенных кристаллов. Тем не менее основой для описания свойств частиц фотокатализатора является теория твердого тела, развитая первоначально для кристаллов [7].

Было исследовано фотохимическое окисление фенола с применением в качестве фотокатализатора нанодисперсного оксида железа (III).

Гетерогенный фотокатализ может включать комбинированные системы фотохимического облучения УФ-светом в сочетании:

- 1) с полупроводником,
- 2) с окислителем и полупроводником.

В качестве катализатора был использован синтезированный на кафедре ФТТ нанодисперсный оксид железа (III).

Нанопорошок оксида железа (III) состоит из сферических частиц размером 20–30 нм.

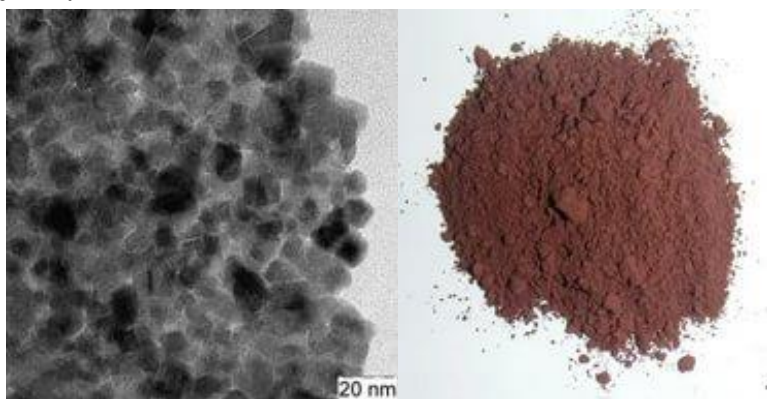


Рис. 1. Нанодисперсный оксид железа (III)

При облучении водного раствора фенола возможны следующие процессы:

- окисление фенола кислородом;
- прямой фотолиз фенола;
- взаимодействие фенола и продуктов его распада с гидроксильными радикалами, образующимися при фотолизе кислорода;
- адсорбция фенола оксидом железа (III).

Были проведены эксперименты по изучению влияния системы УФ/катализатор/ $O_2$  на окисление фенола.

В реактор помещали раствор фенола, сверху реактора кварцевая лампа, являющаяся источником УФ-излучения. В качестве катализатора был исследован нанопорошок оксид железа (III). Начальная концентрация фенола 10 мг/л. В раствор компрессором подавали кислород. Содержание фотокатализатора составляет 0,1 - 0,4 г/л. Каждые 15 минут раствор

анализировался на содержание фенола. Концентрацию фенола определяли фотоколориметрическим методом с 4-аминоантипиром. Полученные данные приведены в таблицах 1-4.

Таблица 1

Влияние содержания фотокатализатора на изменение концентрации фенола при фотохимическом окислении  
( $V=200$  мл,  $C_{\text{фенола}}=10$  мг/л,  $m_{\text{кат}}=0,1$  г/л)

Время, мин.	$C$ , мг/л.	Степень очистки, %
15	3,15	68,5
30	1,85	81,5
45	1,60	84,0
60	1,48	85,2

Таблица 2

Изменение концентрации фенола при фотохимическом окислении  
( $V=200$  мл,  $C_{\text{фенола}}=10$  мг/л,  $m_{\text{кат}}=0,2$  г/л)

Время, мин.	$C$ , мг/л.	Степень очистки, %
15	2,94	70,6
30	1,69	83,1
45	1,46	85,4
60	1,36	86,4

Таблица 3

Изменение концентрации фенола при фотохимическом окислении  
( $V=200$  мл,  $C_{\text{фенола}}=10$  мг/л,  $m_{\text{кат}}=0,3$  г/л)

Время, мин.	$C$ , мг/л.	Степень очистки, %
15	2,70	72,3
30	1,32	86,8
45	1,16	88,4
60	1,08	89,2

Таблица 4

Изменение концентрации фенола при фотохимическом окислении  
( $V=200$  мл,  $C_{\text{фенола}}=10$  мг/л,  $m_{\text{кат}}=0,4$  г/л)

Время, мин.	$C$ , мг/л.	Степень очистки, %
15	2,74	72,6
30	1,38	86,2
45	1,16	88,4
60	1,10	89,0

Оптимальная концентрация фотокатализатора 0,3 г/л.

Кривые зависимости степени окисления фенола от времени представлены на рисунке 2.

степень окисления, %

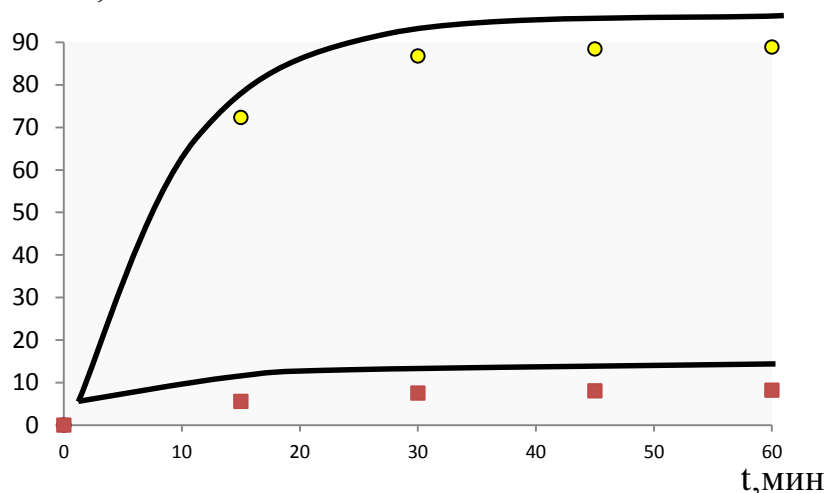


Рис. 2. Зависимость фотокаталитического окисления фенола от времени,  $V=200$  мл,  $C_{\text{фенола}}=10$  мг/л,  $C_{\text{кат}}=0,3$  г/л. 1 – без пропускания кислорода, 2 – с подачей кислорода.

Как видно из рисунка, за час проведения процесса степень окисления фенола составляет 89,2 %, а без пропускания кислорода 8,0.

Таким образом, фотокаталитическое окисление фенола эффективнее при пропускании кислорода. Степень очистки в случае использования в качестве фотокатализатора нанодисперсного порошка оксида железа (III) увеличивается в 11 раз.

Были проведены эксперименты по окислению фенола с использованием системы УФ/катализатор/ $H_2O_2$  на окисление фенола. Полученные данные приведены в таблице 5.

Таблица 5

Изменение концентрации фенола при фотохимическом окислении ( $V=200$  мл,  $C_{\text{фенола}}=10$  мг/л,  $m_{\text{кат}}=0,3$  г/л,  $C_{H_2O_2}=0,03$  М)

Время, мин.	$C$ , мг/л.	Степень очистки, %
15	2,71	72,9
30	1,39	86,1
45	1,18	88,2
60	1,02	89,8

Показано, что в качестве окислителя можно использовать пероксид

водорода. За час проведения процесса степень окисления фенола составляет при использовании в качестве фотокатализатора нанодисперсного порошка оксида железа (III) 89,8%.

#### Литература

1. <http://vozdyx.ru/article/o-fotokatalize-dlya-nachinayushhix/>
2. [http://www.aerolifeshop.ru/clean\\_4.html](http://www.aerolifeshop.ru/clean_4.html)[http://vzvbooks.ucoz.ru/load/fundamentalnye\\_nauki/fizika/vvedenie\\_v\\_geterogennyj\\_fotokataliz/5-1-0-729](http://vzvbooks.ucoz.ru/load/fundamentalnye_nauki/fizika/vvedenie_v_geterogennyj_fotokataliz/5-1-0-729)
3. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ред. К.И. Замараев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991. 158с
4. Савинова Е.Н. «Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха.»
5. Е. Н. Савинов, Соросовский(2000) К. Г. Ионе, В. М. Мысов, В. Г. Степанов, В. Н. Пармон, «Химия в интересах устойчивого развития», 2001 – 104с
6. <http://icccw.kiev.ua/publish/index.html>
7. В.В. Коробочкин, Е.А. Ханова. Технология катализаторов. Часть I. Методы приготовления катализаторов. Учебное пособие. – Томск, из-во ТПУ, 2008. - 50с.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

<sup>1</sup>К.О. Ибрагимова, <sup>2</sup>З.М. Магомедова, <sup>1</sup>Ш.Ш. Хидиров

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup>Дагестанский государственный медицинский университет

E-mail: camila.06@mail.ru

Специфическая адсорбция органических молекул из растворов электролитов на идеально поляризуемом металлическом электроде представляет удивительное явление, обращающее на себя внимание исследователей [1]. Оно проявляется в характерном изменении вида электрокапиллярных кривых или других характеристик межфазной границы (кривых заряжения, дифференциальной емкости) в зависимости от содержания поверхностно-активных веществ в растворе.

Адсорбция молекул воды на ртутном электроде и их роль в двухслойной структуре обсуждалась в работах [2-4]. Предполагалось, что помимо хемосорбированных молекул воды существует некоторые молекулы слабо адсорбирующиеся, способные переориентироваться на поверхности электрода. Проблема адсорбции молекул воды на твердых электродах является более сложной, потому что свойства поверхности не определены четко. Автор статьи [5] изучал адсорбцию воды на платине в растворе перхлората калия и диметилсульфоксида (ДМСО). Автор обращает внимание исследователей,

использующих ДМСО в качестве растворителя для различных электрохимических исследований на Pt к тому факту, что большинство процессов, исследуемых в этой системе наиболее вероятно происходит на поверхности хемосорбированного слоя ДМСО.

Электрохимическое поведение органических соединений серы на графитовых электродах в растворе серной кислоты приводит к образованию сульфоновых кислот [6]. Дисульфиды, сульфиды и сульфоксиды электрохимически могут окисляться до сульфонов и сульфокислот [7, 8], а при электрохимическом восстановлении восстанавливаются до тиолов.

Органические растворители с высоким дипольным моментом широко используются в электрохимии. Исследование поведения высокополярных органических растворителей на платиновых электродах, а также адсорбции и реакции диметилсульфоксида подробно изучены в работе [9]. Авторами предложен двухстадийный механизм реакции восстановления ДМСО до диметилсульфида (ДМС). Предположительно молекула ДМСО на поверхности платины адсорбируется положительным концом к металлу [10], т.е. происходит взаимодействие атомов серы молекулы ДМСО с поверхностными атомами серы. В работе отмечается неоднородность продукта восстановления ДМСО.

Диметилсульфид - органическое соединение, которое широко используется не только как одорант природного газа, но и в качестве промежуточного продукта при производстве инсектицидов, в нефтехимических процессах как модификатор катализаторов гидрокрекинга, гидродесульфуризации, риформинга и в пищевой промышленности. С этой точки зрения изучение механизма электровосстановления диметилсульфоксида представляет научный интерес.

#### **Методика эксперимента**

Катодное восстановление диметилсульфоксида изучалось в водном растворе с использованием потенциодинамического метода, метода стационарных поляризационных кривых и препаративного электросинтеза. Изучение проводилось с использованием потенциостата IPC – Pro MF (рис. 1).

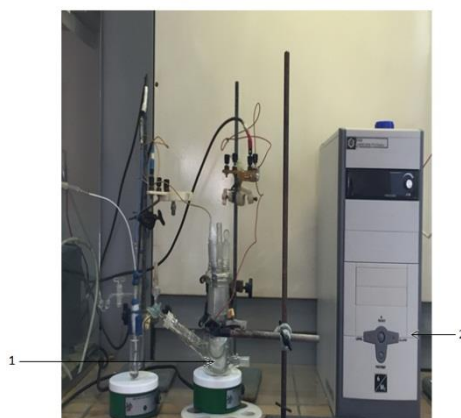


Рис. 1. Прибор для регистрации потенциодинамических кривых: 1- трехэлектродная электрохимическая ячейка; 2- генератор водорода для водородного электрода сравнения.

Электровосстановление изучалось на гладком платиновом электроде с истинной поверхностью 0,056см<sup>2</sup>. Фоновые электролиты - гидроксид натрия марки «ОСЧ», серная кислота марки «ОСЧ». Растворы готовились на бидистиллированной воде. Диметилсульфоксид очищали путем перегонки [11].

#### Обсуждение результатов

Использование высокой скорости развертки потенциала позволяет получить более полную информацию о механизме процесса электровосстановления диметилсульфоксида методом вольтамперометрии, которая в основном базируется на определении числа и высот катодных пиков. На рис.2 представлены вольтамперограммы электровосстановления ДМСО в кислой среде, полученные в режиме 10 в/с.

В фоновом растворе ток выделения водорода начинается при потенциале 0,1-0,2В, что вполне соответствует водородной реакции. При введении в раствор серной кислоты 0,1М диметилсульфоксида происходит подавление реакции выделения водорода, но вместе с тем проявляются токи, обусловленные восстановлением ДМСО.

Электровосстановление ДМСО проявляется в виде 3-х хорошо выраженных максимумов тока при катодных потенциалах, В: 0,3; 1,1; 1,6.

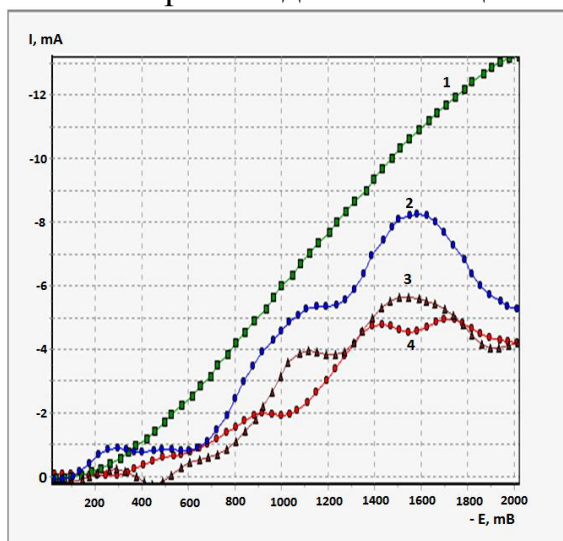
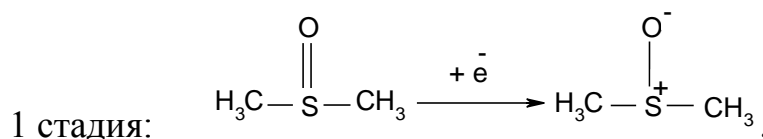


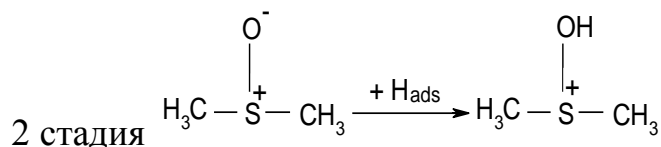
Рис.2 Вольтамперограммы точечного платинового электрода в растворе 0.1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1) и в присутствии ДМСО в концентрациях, М:0,1(2);0,2(3);0,3(4); V=10 В/с.

При катодном потенциале 0,3В, по-видимому, происходит непосредственно разряд адсорбированных молекул диметилсульфоксида, т.к. ток первого максимума превышает ток водородной реакции.

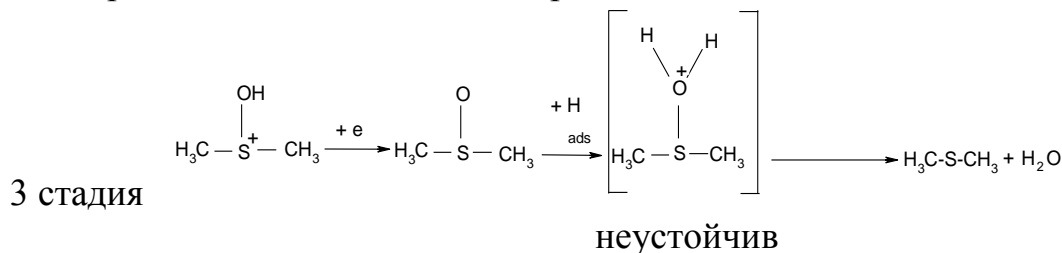


Второй максимум проявляется при  $E = -1,1$  В, т.е. в области восстановления ионов водорода ( $H^+$ ) или молекул воды ( $H_2O$ ).

Можно предположить, что при этом в восстановлении диметилсульфоксида могут участвовать адсорбирующиеся атомы водорода по схеме:



Последующий максимум тока восстановления ДМСО, можно выразить реакцией присоединения еще одного протона по схеме:



С увеличением концентрации ДМСО (рис.2, кривая 3,4) происходят некоторые изменения, связанные с увеличением силы тока и изменением числа волн.

Потенциодинамические кривые в растворах с ДМСО в щелочной среде представлены на рис.3. Скорость и другие условия снятия потенциодинамических кривых такие же, как и в кислой среде.

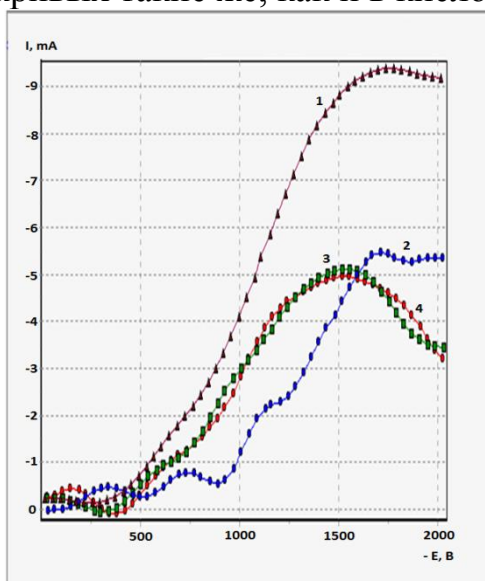


Рис.3 Потенциодинамические кривые точечного платинового электрода в растворе 0.1M NaOH (1) в присутствии ДМСО в концентрациях, М: 0,1(2); 0,2(3); 0,3(4);  $V=10$  В/с.

В фоновом растворе 0,1м NaOH потенциал выделения водорода, как и следовало ожидать, сильно смещен в катодную сторону, из-за перенапряжения выделения водорода в щелочном растворе.

Как и в кислой среде в щелочном растворе на потенциодинамической кривой появляются три максимума тока при потенциалах практически близких в кислой среде. Небольшая разница в максимумах тока потенциалов обусловлена перенапряжением выделения водорода.

Однотипный характер электровосстановления диметилсульфоксида в кислом и щелочном растворах можно объяснить практически подобным механизмом восстановления ДМСО.

#### Литература

1. Куклин Р.Н. Уравнение состояния межфазной границы при адсорбции органических веществ. *Физическая химия*, 2007, Т.81, № 11, С.2038-2045.
2. В.В. Damaskin and A.N. Frumkin. Role of polarity of adsorbate and solvent molecules in adsorption of organic substances on electrodes, *J. Electroanal. Chem. J. Electroanal. Chem.*, 1972, Vol.34, P. 191.
3. В.В. Damaskin, J. Model of the dense part of the double layer in the absence of specific adsorption *Electroanal. Chem.*, 1977, Vol.75, P.359.
4. J.O'M. Bockris and M.A. Habib. Contributions of water dipoles to double layer properties: A three-state water model *Electrochim. Acta*, 1977, Vol.22, P. 41.
5. Wieckowski A., Marek szklarczyk, Jerzy sobkowski. Adsorption of water on a platinum electrode from dimethylsulphoxide solution. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, Vol. 113 P.79-87.
6. Géssica Domingos da Silveira, Leandro Machado de Carvalho, Noemí Montoya, Antonio Domenech-Carbó. /Solid state electrochemical behavior of organosulfur compounds // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017, Vol.806, P. 180–190.
7. Патент РФ №2377235. Хидиров Ш.Ш., Омарова К.О., Хибиев Х.С. Способ получения диметилсульфона. Опублик. 27.12.2009. Бюл. №36.
8. Патент РФ №2344126. Хидиров Ш.Ш., Омарова К.О., Хибиев Х.С. Способ получения метансульфокислота. Опублик. 20.01.2009. Бюл. № 2
9. Sobkowski J., Szklarczyk M. / The behaviour of high polar organic solvents on platinum electrodes-I. The study of adsorption and electrode reactions of dimethylsulphoxide // *Electrochimica Acta*, 1980, Vol. 25, P. 383-385.
10. Алексеева Е.Ю. Строение двойного электрического слоя на платине и палладии в диметилсульфоксиде: дис. На соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.05 / Елена Юрьевна Алексеева. Москва, 1984, 136с.
11. Хидиров Ш.Ш., Омарова К.О., Хибиев Х.С. Электроокисление диметилсульфоксида на платиновом электроде в кислой среде. // *Вестник ДГУ. Естественные науки*. -2012, - №1, С. 233-236.



## ПЛОТНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ НОНВАРИАНТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$

<sup>1,2,3</sup> А.И. Расулов, <sup>1</sup> Б.Ю. Гаматаева, <sup>4</sup> А.К. Мамедова

<sup>1</sup> Дагестанский государственный педагогический университет

<sup>2</sup> МБОУ «Махачкалинский многопрофильный лицей №39 им. Б. Астемирова»

<sup>3</sup> Дагестанский институт развития образования

<sup>4</sup> МБОУ «СОШ №34»

E-mail: [abutdin.rasulov@mail.ru](mailto:abutdin.rasulov@mail.ru)

Компактность теплового аккумулятора определяется плотностью теплоаккумулирующего материала (ТАМ). Чем выше значения плотности и меньше объемные изменения, тем более компактным будет тепловой аккумулятор [1-4].

Нами методом, описанным в работе [4] определена температурная зависимость плотности в солевых композициях пятикомпонентной системы из хлорида и нитратов щелочных и щелочноземельного металлов.

Анализ полученных данных (рис. 1) показывает, что наибольшей плотностью обладают перитектика в стабильном тетраэдре искомой системы следующего состава: 3 мол. %  $\text{NaNO}_3$ , 17 мол. %  $\text{NaCl}$ , 65 мол. %  $\text{KNO}_3$  и 15 мол. %  $\text{Sr(NO}_3)_2$  с температурой плавления 503К. В рабочем температурном интервале (513- 623К) плотность данной солевой композиции уменьшается на 5,26 %, что является хорошим показателем для ТАМ.

Наименьшей плотностью обладают перитектика в стабильном тетраэдре искомой системы следующего состава: 40 мол. %  $\text{LiNO}_3$ , 17 мол. %  $\text{NaNO}_3$ , 5 мол. %  $\text{NaCl}$  и 38 мол. %  $\text{KNO}_3$  с температурой плавления 421К (рис. 1).

В рабочем температурном интервале (433-623К) плотность данной солевой композиции уменьшается на 9,37%.

Плотность в солевых композициях системы  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$ , выявлено линейное уменьшение плотности расплавленных смесей с ростом температуры на 6-12%, что необходимо учитывать при проектировании теплового аккумулятора фазового перехода. Используя, экспериментальные данные по плотности, построены политермы плотности.

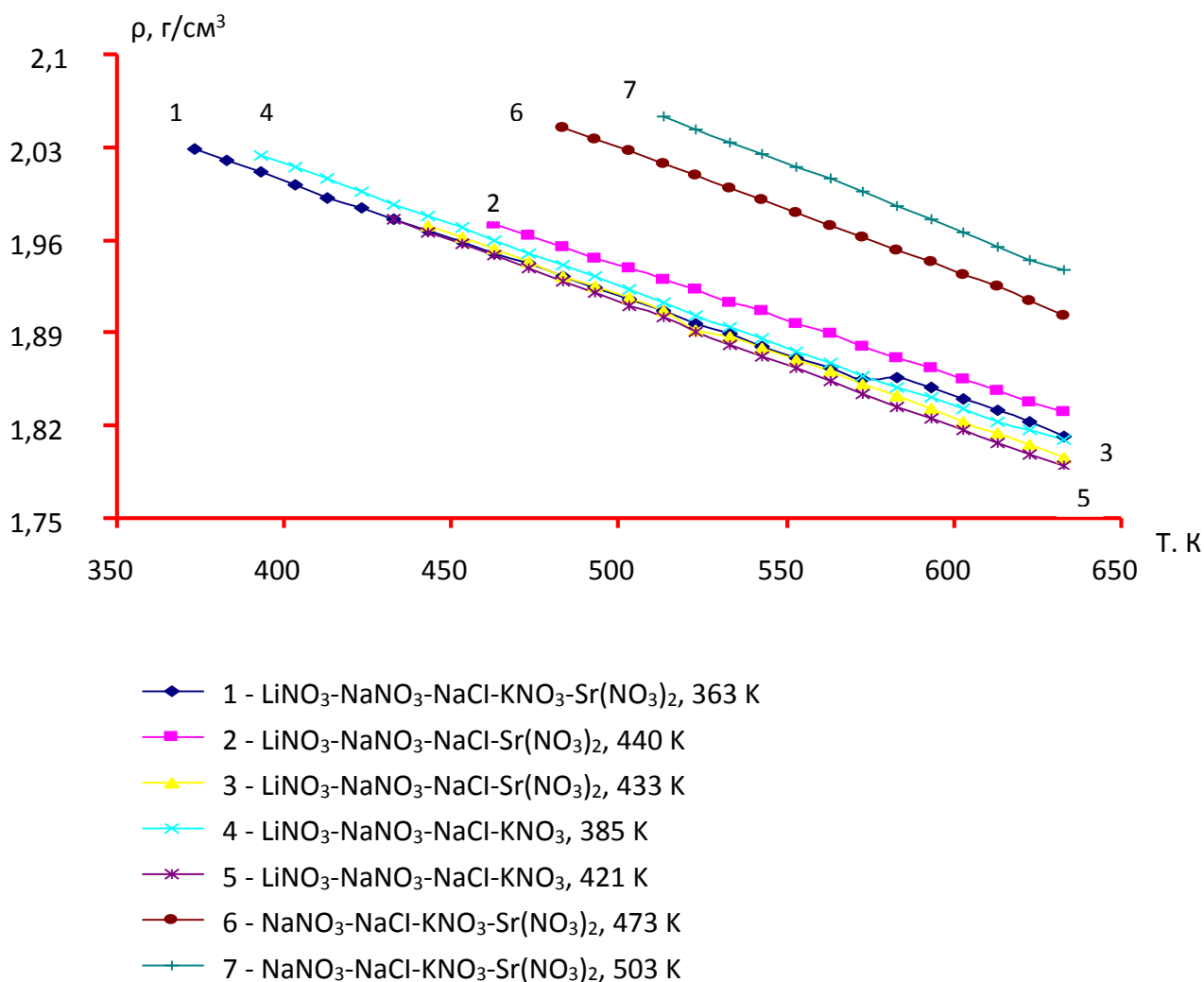


Рис. 1. Зависимость плотности расплавленных смесей от температуры.

#### Литература

1. Гаматаева Б.Ю., Расулов А.И., Умарова Ю.А., Гасаналиев Э.А., Гасаналиев А.М.. Фазовый комплекс системы  $\text{LiNO}_3\text{-KCl-Sr(NO}_3)_2$  и физико-химические свойства ее эвтектической смеси // *Расплавы*, 2006. №6. С.61-69.
2. Гасаналиев А. М., Гаматаева Б. Ю., Расулов А.И., Умарова Ю. А., Мамедова А.К. Фазовый комплекс четырехкомпонентной системы  $\text{LiCl-NaCl-SrCl}_2\text{-Sr(NO}_3)_2$  и физико-химические свойства эвтектической смеси // *ЖНХ*, 2009.Т.54. С.1565-1572.
3. Гасаналиев А. М., Гаматаева Б. Ю., Расулов А.И., Мамедова А.К. Фазовый комплекс четырехкомпонентной системы  $\text{LiCl-NaCl-KCl-SrCl}_2$  и физико-химические свойства эвтектической смеси // *Журнал химия и химическая технология*. 2010.Т.53.вып.9. С.32-36.
4. Мамедова А.К. Фазовый комплекс и физико-химические свойства системы  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$ . Дисс... канд. хим. наук. Махачкала: ДГПУ, 2012. 152 с.

## МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

**А.М. Гасаналиев, Б.Ю. Гаматаева**

Дагестанский государственный педагогический университет

E-mail: [abdulla.gasanaliev@mail.ru](mailto:abdulla.gasanaliev@mail.ru)

Как известно, исследование систем (взаимных и невзаимных) с числом компонентов 5, 6, 7 и более относится к наиболее сложной области физико-химического анализа. В основу изучения таких систем положен метод сингулярных звезд, предложенный Н.С. Курнаковым для тройных и четверных систем и развитый в дальнейшем применительно к многокомпонентным системам

В отличие от 3-х и 4-х компонентных систем, как доказано, метод исследования многокомпонентных систем складывается из двух этапов: 1) теоретическое изучение диаграммы составов, включающего выбор  $n$ -мерного политопа, изображающего диаграмму составов, его разбиение на стабильные фазовые ячейки, выявление секущих, базисных, конверсионных элементов, реакция обмена и комплексообразования; 2) экспериментальное исследование основных элементов многокомпонентных систем с целью определения равновесных состояний и подтверждения реакций обмена и комплексообразования, выявленных теоретическим анализом.

Для изображения диаграммы составов многокомпонентных систем В.П. Радищевым предложены фигуры многомерной геометрии – аналоги призм и пирамид. Каждая вершина такой фигуры отвечает отдельной соли, ребро – двойной системы, основание симплексам, соответствующим простым системам с одноименным ионом, боковые грани – тройным взаимным системам, а более сложных ситуациях трехгранным призмам – четверным взаимным системам и т.д.

Разбиение многомерной фигуры (политопа), изображающего диаграмму составов, является первым и важным шагом при теоретическом изучении многокомпонентных систем. В результате разбиения  $n$ -мерного политопа выводятся элементы сингулярной и неравновесной звезд.

Вопросы разбиения впервые были рассмотрены Н.С. Курнаковым, который установил связь между фазовым составом и координатным остоном диаграмм составов - свойств и дал разбиение простых четверных систем. Идеи Н.С. Курнакова получили свое развитие в работах В.П. Радищева, предложившего геометрические методы разбиения.

Дальнейшее развитие геометрический метод получил в работах Г.А. Бухаловой. При изучении пятерной взаимной системы Na, K, Ca, Ba// F, Cl химизм которой осложнен образованием шести комплексных соединений,

был использован особый способ изображения диаграммы составов в виде трехмерных разверток. Теоретическое исследование геометрической структуры, полученных разверток позволила, определить все симплексы разбиения изучаемой системы.

Следует, отметить, что указанные выше методы разбиения являются очень громоздкими требуют привлечения многомерной геометрии.

К более простым относится метод разбиения диаграмм составов по индексам вершин. Согласно этому методу, нахождение секущих элементов и симплексов осуществляется по таблицам путем перехода всеми возможными путями от наивысшего индекса первой строки к наивысшему индексу последней строки без применения диагональных переходов. Число возможных вариантов перехода равно числу симплексов разбиения, число клеток (индексов), через который осуществляется переходы, отвечает числу вершин симплексов, мерность последнего соответствует мерности исходной фигуры.

Для разбиения систем с комплексными соединениями может быть использован метод Алексеевой. Сущность метода заключается в том, что  $n$ -мерные ячейки – симплексы, изучаемой диаграммы состава, определяются попарным сопоставлением всех симплексов, входящие в данные политопа, мерность которых на единицу меньше. При этом выбирают такие  $n-1$ -мерные симплексы, которые отличаются друг от друга одной вершиной и находятся в различных гиперплоскостях.

Метод разбиения многокомпонентных систем основанный на теории графов предложен в работах. Метод основан на представлении диаграмм составов химических систем в виде графов с ребрами двух видов. Он позволяет решить задачи вершинной триангуляции, как в частном виде при известных граничных условиях существования симплицеального комплекса, так и в общем – в отсутствии дополнительных данных о диагональных триангулирующих сечениях. Дальнейшее развитие этот метод получил в работе.

Для разбиения диаграмм составов взаимных систем с помощью рассматриваемого метода, необходимо в качестве исходных данных иметь данные о сдвиге равновесия в сторону каких-либо фаз, получаемые по справочникам или путем экспериментальных исследований.

Для выполнения поставленной задачи в качестве графа  $L(X, V)$  можно использовать специальную центральную проекцию  $n$ -мерного политопа, соответствующего изучаемой системе, на котором отражены все вершины, ребра, диагональные и адиагональные сечения. В полученном графе каждому  $n$ -мерному симплексу триангуляции  $(n+1)$  – вершины полной подграф, все вершины которого попарно смежно. Согласно, для триангуляции при известных граничных условиях существования симплицеального комплекса граф  $L(X, V)$  может быть использован  $(n+1)$

вершинные полные подграфы, являющиеся максимальными. Там же приведены алгоритмы выделения максимальных полных подграфов графа.

С целью популяризации этого метода среди широкого круга специалистов в работе выведены простые правила, дающие возможность производить разбиение диаграмм составов с большим числом компонентов и соединений.

Наконец, разбиение диаграмм составов может быть осуществлено на основе теории графов с помощью матриц. Алгоритм разбиения построен на аналогии с алгоритмом разложения матриц, приведенным в работе.

Матрицы смежности в данном случае составляется на основе диаграммы Шлегеля изучаемой взаимной системы, которой может рассматриваться как граф  $L(X, V)$ , где  $X$ -множество вершин данного графа;  $V$ - множество его ребер. Вертикальных рядах и горизонтальных столбцах таблицы в одинаковой последовательности записываются соли и промежуточные соединения, образующиеся в данной системе. Элементами матрицы являются нули и единицы. Если индекс, поставленный на пересечении строки и столбца какой-либо пары солей, равен 1, то эти соли являются смежными и на диаграмме они связаны друг с другом ребром, элементы матрицы, равные нулю, соответствуют паре несмежных вершин. В их число входят соли с общим ионом, образующие между собой комплексные соединения. Число компонентов ряда определяет порядок матрицы.

Искомые симплексы разбиения – максимальные полные подграфы графа  $L(X, V)$  – определяют путем последовательного разложения исходной матрицы. Разложение продолжают до получения подматриц матрицы, элементами которых являются только единицы.

Матрицы смежностью могут быть составлены для систем с любым числом компонентов и соединений. Проводя несложные действия по ее разложению, можно найти все элементы триангуляции диаграммы составов. Они пользовались топологией сингулярных звезд и в качестве единичное составляющее симплекс.

Сделали они очень многое в плане проникновения методов математики и геометрии, применительно к лишь только (строго) сингулярным системам. Это был важный этап развития и обобщения подготовительного этапа к химии не сингулярных, т.е. нереальных систем.

Общий подход к процессу изучения многокомпонентных систем не было создано из-за отсутствия решения таких принципиальных вопросов, как разбиение реальных систем на единичные составляющие. Этим, в основном в известной степени объясняется отсутствие защитного прогресса в изучении конкретных многокомпонентных объектов, в том числе солевых.

Лишь только в начале 60 годов появились работы завершившие создание общего алгоритма в исследование многокомпонентных систем по принципиально, по применительно новом методологическом подходе.

В этом направлении известно геометрический метод В.И. Посыпайко и метод трехмерных разверток Г.А. Бухаловой. Наиболее рациональным обобщающим методом, позволяющим производить разбиение n-мерных политопов диаграмм состава взаимных систем практически с любым числом компонентов и комплексных соединений, является метод А.Г. Краевий, В.И. Первиковий, В.И. Посыпайко и Е.А. Алексеевой, разработанный коллективно геометриями и химиками. Метод основан на теории графов и предполагал возможность широкого использования ЭВМ. Авторами разработаны правила триангуляции многокомпонентных взаимных систем с комплексообразованием и предложен алгоритм, позволяющий решить задачу разбиения диаграмм составов на ЭЦВМ.

В конце 70-годы появились работы Куйбышевской (Самарской) школы физико-химического анализа. В работе была развита и для описания химических реакции с помощью фигуры конверсии, что позволило снизить на мерность эксперимент по выявлению доминирующих реакции в системах с числом компонентов до пяти включительно. Автор предложил и на примере пятикомпонентной системы Na, K, Ba //Cl, MoO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub> реализовал проекционно-термографический метод, который позволил с минимум эксперимента выявлять характеристики фазовых равновесий, начиная с нонвариантных.

Самарская школа во главе проф. Труниным А.С. разработали комплексная методология исследования многокомпонентных систем.

В 80-годы разработали комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем является совокупностью оптимальных алгоритмов, позволяющие проводить исследования реальных многокомпонентных объектов с минимум избыточной информации. Были введены информационные уровни с целью минимизации затрат на всех этапах исследования многокомпонентных систем.

В работе дано решение по оптимальному описанию химических реакций и фазовых комплексов пятикомпонентных взаимных систем из восьми солей.

В 90 годы обозначилась проблема энергосберегающих технологии, в которой особое место отводится использованию многокомпонентных систем. Специфика этих исследований, равно как и характер объектов (кристаллогидраты, предельные углеводороды, неорганические соли) свидетельствует о широком температурном диапазоне и большом числе ингредиентов, вовлеченных в исследования.

В последние годы большое внимание по исследованиям многокомпонентных систем обращает Дагестанская школа физико-химического анализа под руководством проф. А.М. Гасаналиева.

В 2000 годы свое дальнейшее развитие получила исследование многокомпонентных систем. В работах было показана возможности формирования древ кристаллизации с учетом топологии фэбов и проведением минимального эксперимента. При этом информация по результатам ДТА для всех фэбов переходов с количеством принадлежностью всех нонвариантных точек соответствующим фэб системы. С увеличением мерности появлением двойных соединений резко возрастает экспериментальные исследования. Все эти задачи успешно решены методом априорного прогноза древо кристаллизации в работе Кочкарова Д.А.

Эта методика априорного прогноза древа кристаллизации и алгоритм его реализации позволяет определить количество НВТ, реализуемых в МКС, их характер взаимосвязь и взаимообусловленность на основе характера взаимодействия компонентов в двойных и тройных сочетаниях. Выявлены критерии формирования «фазовых рядов» в системах.

Важную роль в изучении многокомпонентных систем играет дифференциации. Изучения проблемы дифференциации взаимных МКС с участием бинарных соединений и возможными внутренними секущими является центральной проблемой. Большие трудности возникает при изучении системы, у которых возможны реализации внутренних секущих, разбиение фигуры на составляющие. Авторами разработаны методология выявления скрытых секущих при дифференциации многокомпонентных систем (МКС) с комплексобразованием которая апробирована на десятки четверных взаимных системах, проведены расчеты энергии Гиббса, энтальпия образования и энергии при стандартных условиях для бинарных соединений, входящих в состав внутренних секущих, что дает возможность расчета термодинамических свойств реакции с их участием.

В работе подробно дается суть предлагаемого метода. Она позволяя алгоритм выявлению скрытых секущих в четверных взаимных системах с комплексобразованием с использованием матриц индексов вершин выявлении возможных внутренних секущих. Методика позволяет, минуя теорию графов, решение логического уравнения определить наличие внутренних секущих.

## АНАЛИЗ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$

А.В. Бурчаков, У.А. Емельянова, И.К. Гаркушин  
Самарский государственный технический университет,  
E-mail: uliana\_sergeeva@bk.ru

На первом этапе изучения фазовых равновесий в пятикомпонентной взаимной системе  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  проводят анализ систем – элементов ограничения данной системы (рис. 1) [1]. Далее проводят прогноз кристаллизующихся фаз с помощью составления древа фаз. Одним из методов получения древа фаз является метод Краевой, в основе которого лежит теория графов [2].

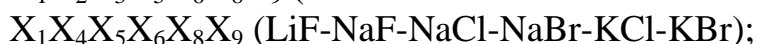
На первом этапе составляется матрица смежности вершин полиэдра составов системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ . Она записывается в виде таблицы (см. табл. 1). Используя данные табл. 1, составлено логическое выражение, которое является произведением выражений, представляющих суммы индексов вершин, не смежных между собой. Таким образом, получаем следующее выражение:

$$(X_4 + X_2 X_3)(X_7 + X_2 X_3 X_5 X_6). \quad (1)$$

Далее проводим операции с выражением (1) согласно теории графов, учитывая закон поглощения. Получаем набор однородных несвязных графов:

$$\{1. X_4 X_7; 2. X_2 X_3 X_7; 3. X_2 X_3 X_5 X_6\}. \quad (2)$$

Далее выписываем недостающие вершины для каждого несвязного графа, получаем набор стабильных ячеек, отвечающих стабильным симплексам древа фаз



Секущие элементы древа фаз выявляем за счет определения одинаковых вершин в смежных симплексах. Это: стабильный пентатоп  $\text{LiF-NaCl-NaBr-KCl-KBr}$  и стабильный тетраэдр  $\text{LiF-NaF-KCl-KBr}$  [1].

Таким образом, получено древо фаз системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  (рис. 2), имеющее линейное строение. Древо фаз состоит из стабильных гептатопа

$\text{LiF-LiCl-NaCl-KCl-KBr-LiBr-NaBr}$ , гексатопа  $\text{LiF-NaF-KBr-KCl-NaCl-NaBr}$

и пентатопа  $\text{KCl-LiF-KBr-KF-NaF}$ , представляющие собой квази-

пятикомпонентные системы, фазовый комплекс которых теоретически

описывается в виде концентрационных 4D-диаграмм. Секущие элементы

древа фаз – это стабильные пентатоп  $\text{LiF-NaCl-KCl-KBr-NaBr}$  и тетраэдр

$\text{LiF-KBr-KCl-NaF}$ , являющиеся четырехкомпонентными системами и

фазовые диаграммы которых изображаются в виде 3D-моделей. В каждом

элементе древа фаз прогнозируется собственный набор стабильных

кристаллизующихся фаз (см. рис. 2).



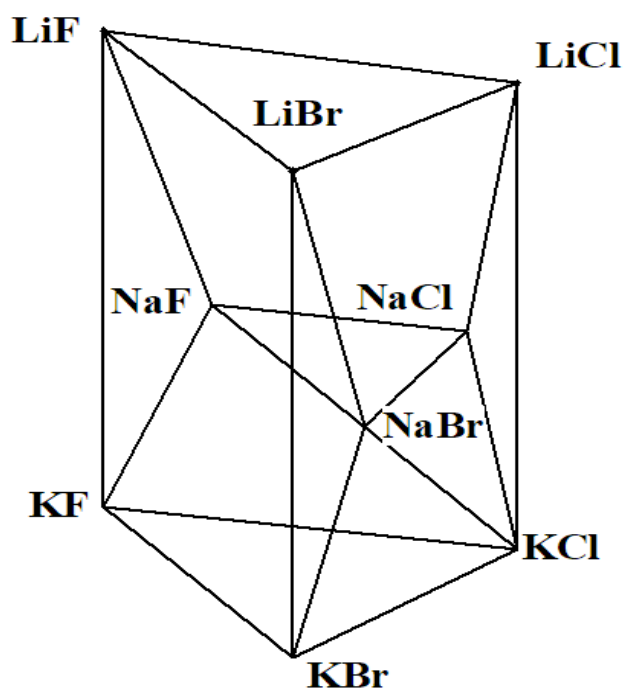


Рис. 1. Остов составов пятикомпонентной взаимной системы  
Li,Na,K||F,Cl,Br

Таблица 1

Матрица смежности вершин полиэдра составов для  
системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$

	LiF X <sub>1</sub>	LiCl X <sub>2</sub>	LiBr X <sub>3</sub>	NaF X <sub>4</sub>	NaCl X <sub>5</sub>	NaBr X <sub>6</sub>	KF X <sub>7</sub>	KCl X <sub>8</sub>	KBr X <sub>9</sub>
LiF X <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LiCl X <sub>2</sub>		1	1	0	1	1	0	1	1
LiBr X <sub>3</sub>			1	0	1	1	0	1	1
NaF X <sub>4</sub>				1	1	1	1	1	1
NaCl X <sub>5</sub>					1	1	0	1	1
NaBr X <sub>6</sub>						1	0	1	1
KF X <sub>7</sub>							1	1	1
KCl X <sub>8</sub>								1	1
KBr X <sub>9</sub>									1

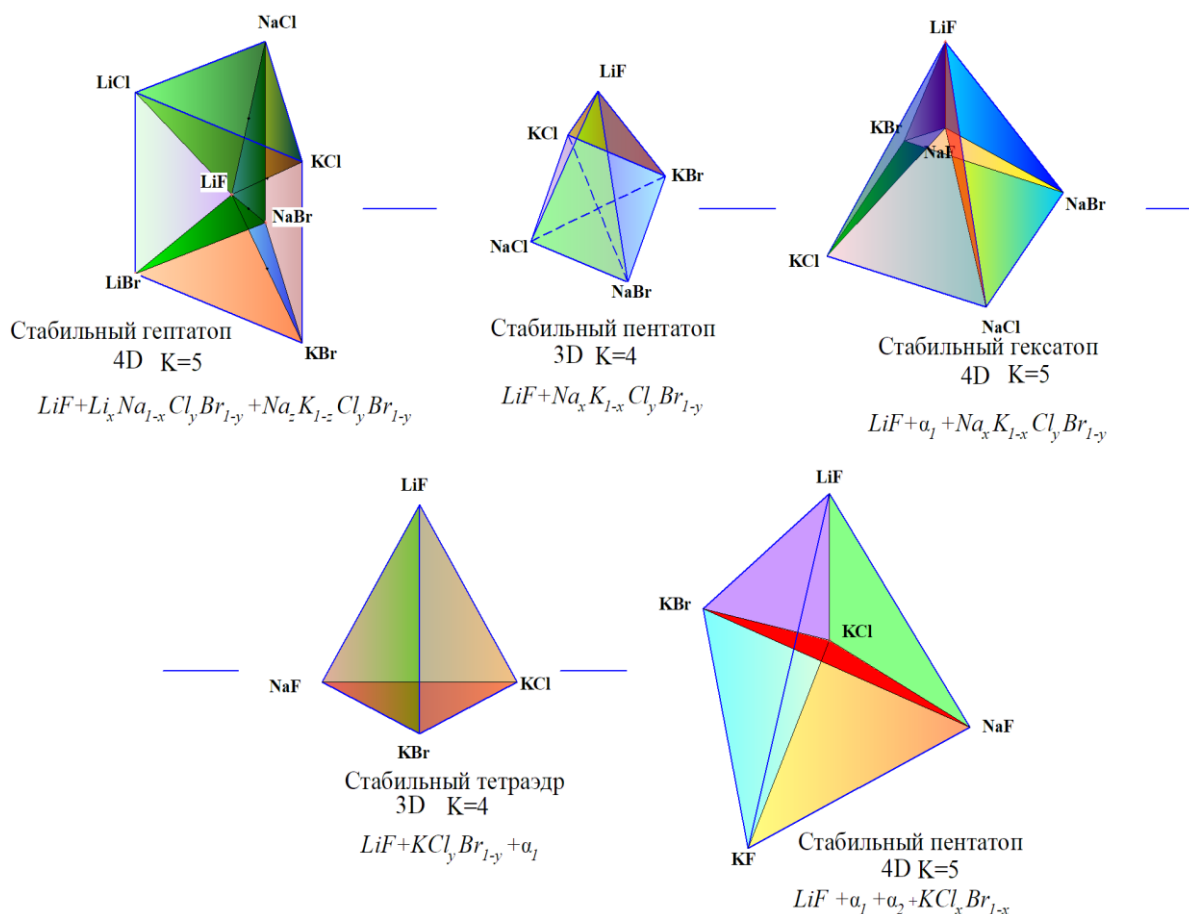


Рис. 2. Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы  $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-, Br^-$

#### Литература

1. Гаркушин И.К., Чугунова М.В., Милов С.Н. Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 140 с.
2. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Первикова В.Н., Краева А.Г., Давыдова Л.С. Новый метод триангуляции (разбиения) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением теории графов // Журн. неорганической химии, 1973. – Т. 17. Вып. 11. – С. 3051-3056.

## СШИТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

<sup>1</sup>Ю.М. Султанов, <sup>2</sup>Г.А. Рабаданов, <sup>2</sup>Р.Б. Апандиев

<sup>1</sup>Дагестанский государственный технический университет,

<sup>2</sup>Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН

E-mail: [yusultanov@mail.ru](mailto:yusultanov@mail.ru)

Окисление углеводородов молекулярным кислородом является одним из наиболее важных направлений нефтехимического синтеза пероксидов, кетонов, кислот и других кислородсодержащих продуктов.

Современные химические производства предъявляют высокие требования к селективности каталитических процессов. В связи с этим актуальность разработки новых эффективных катализаторов, отличающихся высокой активностью, селективностью по целевому продукту и стабильностью при относительно низких значениях температуры и давления, не вызывает сомнения.

Одной из основных проблем каталитических процессов является отделение гомогенных комплексов от продуктов реакции и не прореагировавших веществ. Решение этой задачи сильно затруднено и дорого, а в ряде случаев практически невыполнимо. Часто растворы комплексов обладают коррозионными свойствами и мало стабильны.

Несмотря на несомненные достоинства – высокую активность и селективность, мягкие условия процессов, легкость идентификации активных центров и установление механизма процессов, гомогенные комплексы технологически имеют ряд серьезных недостатков.

Количественное определение малоустойчивых продуктов гомогенного катализа, таких как гидропероксиды, сопровождается значительными потерями из-за вероятности разложения их в испарителе хроматографа при совместном попадании с катализатором.

Преимуществами традиционных гетерогенных катализаторов являются простота их отделения от продуктов реакции и высокая стабильность. Однако активность таких катализаторов, как правило, невелика, так как лишь незначительная часть их активных центров находится на доступной поверхности. Гетерогенные катализаторы значительно труднее исследовать стандартными физико-химическими методами, вместо научного предвидения чаще используют эмпирический путь (проб и ошибок). Кроме того, гетерогенные катализаторы в большинстве случаев не обладают высокой селективностью из-за неоднородности активных центров.

Поэтому большой интерес представляют собой методы закрепления комплексов на твердых носителях, позволяющие, с одной стороны, выделить катализаторы в отдельную фазу в растворе и в то же время обойти недостатки обычных гетерогенных катализаторов, обеспечив близкий к

гомогенному катализу механизм реакций [1-2]. Такие, закрепленные на твердых носителях комплексы сочетают основные достоинства гомогенных металлокомплексов с технологичностью гетерогенных катализаторов. Они, как правило, более стабильны, чем растворимые комплексы и не обладают коррозионными свойствами. Их можно легко отделять от реакционной среды и использовать многократно.

Одним из перспективных способов закрепления комплексов переходных металлов на твердых носителях является получение их комплексов с полимерами, содержащими комплексообразующие функциональные группы [3-4]. Представляло интерес исследовать каталитические свойства сшитых полимерных комплексов для установления каталитической активности в реакциях окисления углеводородов.

В качестве катализаторов были использованы сшитые комплексы полиэтиленполиаминов с медью. Синтез катализаторов осуществлялся, как описано в работе [5]. Нами был разработан новый принцип получения полимерных сорбентов для использования их в качестве селективных катализаторов с улучшенными каталитическими свойствами. Принцип предусматривает использование «памяти» полимерной композиции и заключается в конформационной настройке макромолекул несшитого полимера на выгодное для комплексообразования с металлом положение с последующей фиксацией образующихся оптимальных конформаций межмолекулярным сшиванием и удалением металла из сшитой системы.

Макромолекулы, сшитые таким образом, могут запоминать свою конформационную предысторию, т.е. конформации, предпочтительные для шаблонного металла, что приводит к уменьшению энергии активации сорбции металла функциональными группами и существенному улучшению сорбционных свойств полимерных сорбентов. Полученные таким образом настроенные на сорбцию ионов меди сорбенты были использованы для приготовления ряда катализаторов на основе полиэтиленполиаминов. Для сравнения были получены ненастроенные сорбенты традиционным способом. В качестве модельной реакции был выбран процесс окисления этилбензола в жидкой фазе [6-9]. Бензольное кольцо этилбензола устойчиво к действию подавляющего количества окислителей. Однако присоединенные к бензольному кольцу алкильные группы легко окисляются. Конечными продуктами окислительной деструкции в жестких условиях являются карбоновые кислоты [10].

В случае окисления этилбензола в мягких условиях полимерными комплексами основными продуктами реакции являются гидропероксид этилбензола, ацетофенон и метилфенилкарбинол, выхода которых достаточно легко контролируются хроматографическим методом. Анализ продуктов реакции облегчается также ввиду легкости отделения катализатора от них.

Использовали образцы с содержанием меди 0,8 до 3,5 мг-экв/г. Окисление этилбензола кислородом проводили в реакторе проточного типа в присутствии гомогенного инициатора – гидропероксида изопропилбензола. Опыты проводили при температуре 363 К в течение 5 часов. По ходу реакции из реактора с интервалом в 1 час отбирали пробы для анализа. Содержание этилбензола и продуктов реакции – ацетофенона, метилфенилкарбинола и гидропероксида этилбензола анализировали методом газохроматографического анализа на хромато-масс-спектрометре (ГХ/МС) Маэстро 7820/5975 (AgilentTechnologies).

Хроматограммы получали в режиме полного ионного тока и в диапазоне сканирования 30-550 м/е. Режим программирования температуры: 70 °С 10 °С/мин 210 °С/25 мин. Температура испарителя 230 °С, температура интерфейсной линии 210 °С, ввод пробы ручной 1 мкл с делением потока 1:40, скорость пока газа-носителя (He) 1 мл/мин, энергия ионизации 70 эВ, температура ионного источника 250 °С. Анализ проводился на капиллярной кварцевой полярной колонке (50 м x 0,25 мм) с неподвижной фазой FAPR. Для идентификации компонентов проводили сравнение полученных масс-спектров с библиотекой NIST 98.

Для выполнения поставленной цели была изучена каталитическая активность настроенных и ненастроенных сшитых комплексов меди с полиэтиленполиаминами в реакции жидкофазного окисления этилбензола. Соотношение полиэтиленполиаминами и олигомера эпихлоргидрина и аммиака составляло 1:1,5.

На рис. 1 приведены данные по конверсии этилбензола в результате реакции окисления этилбензола в присутствии настроенных и ненастроенных катализаторов.

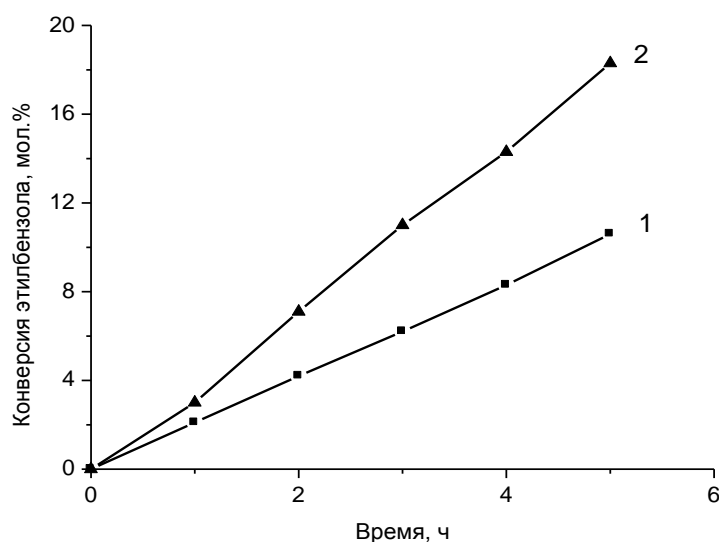


Рис. 1. Окисление этилбензола в присутствии ненастроенных (1) и настроенных на медь (2) комплексов меди с полиэтиленполиаминами (содержание меди 1,5 мг-экв/г).

Из рис. 1 видно, что при использовании в реакции окисления этилбензола в качестве катализаторов настроенных комплексов меди происходит увеличение глубины конверсии этилбензола по сравнению ненастроенными комплексами при одинаковом содержании в них меди. Следует подчеркнуть, что эти оба катализатора абсолютно одинаковы, т.е. у них одна природа полимерной матрицы, один и тот же состав, одинаковое количество металла, отличаются они лишь, предисторией и она существенно влияет на каталитические свойства и позволяет регулировать их.

Селективность по гидропероксиду также выше в случае применения настроенных комплексов по сравнению с ненастроенными, при одинаковом содержании в них меди. Это свидетельствует о том, что при использовании настроенных комплексов в фазе катализатора образуются более однородные активные центры, имеющие состав и структуру, обуславливающие более высокую каталитическую активность. Кроме того, это показывает, что настройка позволяет изменять и регулировать строение активных центров, а следовательно, каталитическую активность металлокомплексных катализаторов.

Было изучено влияние концентрации меди в настроенных комплексах полиэтиленполиаминов на процесс окисления этилбензола. Использовали образцы с различным содержанием меди от 0,8 до 3,3 мг-экв/г. Результаты этих экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Окисление этилбензола в присутствии настроенных катализаторов с различным содержанием меди

Содержание меди в катализаторе, мг-экв/г	Выход гидропероксида, % мол.	Выход ацетофенона, % мол.	Выход метилфенилкарбинола, % мол.	Суммарная конверсия этилбензола, % мол.
0,8	2,2	6,4	1,2	9,8
1,0	2,9	7,1	1,5	11,5
1,2	3,8	7,6	2,1	13,5
1,5	5,4	8,7	2,8	16,9
1,7	7,7	10,1	3,6	21,4
2,0	12,4	11,8	5,0	29,2
2,2	10,9	11,2	4,5	26,6
2,6	8,1	9,4	3,0	20,5
3,3	3,1	4,2	0,9	8,2

Как видно из таблицы 1, с увеличением содержания меди в настроенных комплексах суммарная конверсия этилбензола и выхода гидропероксида этилбензола вначале растут, проходят через максимум, а затем падают. При этом наибольшую активность проявляют настроенные комплексы,

содержащие 2 мг-экв/г меди. Это свидетельствует о проявлении металлополимерными комплексными катализаторами двойственной функции инициирования-ингибирования, – свойственной и низкомолекулярным растворимым комплексам.

Селективность в случае содержания 2 мг-экв/г меди в катализаторе составляет по гидропероксиду этилбензола, ацетофенону, метилфенилкарбинолу составляет 42,5%, 40,4% и 17,0%, соответственно. При содержании 0,8 мг-экв/г меди в катализаторе селективность по этим продуктам составляет 22,0%, 65,0% и 12,2%, что демонстрирует возможность регулирования селективности катализатора.

Комплексы легко отделяются от продуктов реакции обычным фильтрованием и могут использоваться повторно. Исследования показали, что каталитические свойства комплексов практически не меняются после 15–20-кратного использования.

Таким образом, показано, что настроенные сшитые комплексы меди на основе полиэтиленполиаминов проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с ненастроенными при одинаковом содержании в них металла в реакции окисления этилбензола в мягких условиях. Наибольшую каталитическую активность проявляют металлополимерные комплексы при содержании меди 2 мг-экв/г, которые могут использоваться многократно.

#### Литература:

1. Hartley F.R. Supported Metal Complexes. A new generation of catalysts. Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo: Reidel D. Publishing Company a Member of the Kluwer Academic Publishing Group, 1985, 358 p.
2. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988, 303 с.
3. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980, 336 с.
4. Платэ Н.А. Реакционная способность макромолекул и химические превращения в цепях полимеров / В сб.: Успехи химии и технологии полимеров. М., 1970, с. 56-79.
5. Эфендиев А.А., Султанов Ю.М., Аббасова Б.К. и др. Синтез и исследование комплексообразующих полимерных сорбентов на основе полиэтиленполиаминов // Высокомолек. Соед. 1985. Т. 27 Б. № 4. С. 264-266.
6. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола (модельная реакция). М.: Наука, 1984, 376 с.
7. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 375 с.
8. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Макаров М.Е., Шуляка С.Е. Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта // Технологии нефти и газа. 2009. № 3. С. 31 -36.

9. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г., Вержичинская С.В., Макаров М.Е. Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии смешанного кобальтмарганцевого катализатора // Технологии нефти и газа. - 2010.-№ 2 - С. 20-30.
10. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: 1999. С. 990.

## УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТА НИКЕЛЯ

**Х.А. Мирзаева, Р.А. Рашидова**  
Дагестанский государственный университет  
E-mail: [ism-fariza@yandex.ru](mailto:ism-fariza@yandex.ru)

Наиболее распространенными реагентами для обнаружения и определения никеля являются  $\alpha$  – диоксимы, в их числе классический реактив Л.А.Чугаева – диметилглиоксим.

Комплекс никеля с диметилглиоксимом применяется в гравиметрическом методе, основанном на высушивании осадка  $\text{Ni}(\text{ДМГ})_2$  при  $120^\circ\text{C}$  и комплексонометрическом – основанном на предварительном осаждении  $\text{Ni}(\text{ДМГ})_2$ , последующем растворении его и определении никеля методом обратного титрования. В методах прямой спектрофотометрии используется Растворимая форма комплекса диметилглиоксимата никеля, получаемая в присутствии окислителей используется в методах прямой спектрофотометрии. Также в анализе используют экстракцию диметилглиоксимата никеля хлороформом и последующее спектрофотометрическое его определение[1,2].

В данной работе исследованы оптимальные условия получения растворимых форм диметилглиоксимата никеля в присутствии окислителей и неионогенного поверхностно – активного вещества (НПАВ) ОП-7 – полиоксиэтилированного эфира алкилфенола.

Для выявления оптимальных условий получения растворимой формы комплекса изучено влияние таких окислителей, как  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KIO}_4$ . Установлено, что наиболее эффективным из проверенных окислителей является йод, так как в присутствии йода окрашенное соединение в растворе более интенсивно окрашено и устойчиво во времени, чем при использовании других окислителей. При этом изучалась возможность удержания диметилглиоксимата никеля в растворе в зависимости от порядка добавления реагирующих компонентов. Выбран следующий порядок добавления компонентов  $\text{Ni} - \text{Ox} - \text{ДМГ}$ , так как при другом порядке наблюдается образование нерастворимой формы.

Для количественного перевода никеля в окрашенное соединение необходима определенная концентрация окислителя и ДМГ. Для максимального выхода растворимой формы диметилглиоксимата никеля



требуется вводить 5 мл  $I_2$  (0,1 М) и 5 мл ДМГ (0,5 – ный раствор в 2% - ном NaOH).

Максимальное светопоглощение наблюдается в области длин 480 – 490 нм. Величина коэффициента молярного светопоглощения, равная 5600, свидетельствует о недостаточной чувствительности комплекса.

Следует отметить, что при низкой чувствительности использование окислителей с целью получения растворимой формы связано с рядом недостатков. В частности, большой избыток окислителя приводит к разрушению образовавшегося окрашенного соединения. Не исключено и то, что избыток окислителя может окислить и сам диметилглиоксим. При использовании йода в качестве окислителя, имея собственную окраску, может вносить вклад в оптическую плотность образовавшегося соединения, внося при этом погрешность в определение.

В последние годы к перспективным аналитическим реакциям относят новые разновидности выполнения реакций в более сложных трех- и четырехкомпонентных системах, одним из компонентов в которых является поверхностно – активное вещество (ПАВ). Особенностью действия ПАВ в системах с образованием малорастворимых продуктов является их пептизация, диспергирование за счет включения молекул солюбилизатора в сферическую мицеллу. Это обстоятельство может быть использовано для получения новых аналитических форм [3].

В этой связи нами изучено влияние НПАВ ОП – 7 – полиоксиэтилированного эфира алкилфенола на взаимодействие никеля с диметилглиоксимом, показана перспективность использования НПАВ ОП – 7 в качестве стабилизатора малорастворимого ассоциата диметилглиоксима никеля.

Предварительные исследования по влиянию ОП – 7 показали, что стабилизирующее и пептизирующее действие ОП – 7 проявляется при определенном порядке ввода его в систему. Наибольший эффект стабилизации наблюдается в случае ввода мицеллярного раствора ОП – 7 до раствора диметилглиоксима.

С целью выбора оптимальных условий образования растворимой окрашенной формы в системе Ni – ОП – 7 – ДМГ изучалось влияние рН растворов, концентрации ОП – 7 и ДМГ.

Развитие окраски комплекса в системе Ni – ОП – 7 – ДМГ достигается в щелочной среде при рН = 13 и введении 1 мл раствора ОП – 7 (0,1%) и 10 мл ДМГ (0,5%).

Оптимальное время измерения оптической плотности комплекса 30 мин с момента приготовления растворов. Изменение температурного режима (30 – 60<sup>0</sup>С) заметного влияния на окраску комплекса не оказывает.

Контрастность реакции высока, так как водные растворы ( $10^{-6}$  –  $10^{-5}$  М) никеля и растворы ДМГ и ОП – 7 бесцветны, а комплекс интенсивно окрашен. Максимальное светопоглощение комплекса Ni – ОП – 7 – ДМГ наблюдается в области длин волн 460 – 480 нм и остается постоянным

независимо от концентрации реагирующих компонентов, что свидетельствует об отсутствии ступенчатого равновесия в растворе и образовании одного комплекса с постоянным составом.

При образовании водорастворимой формы внутрикомплексного соединения в системе Ni – ОП-7 – ДМГ возможны три типа взаимодействия: химическое, электростатическое и гидрофобное, не исключено образование смешанных мицелл ДМГ – ОП-7, солюбилизующих комплекс, а также водородных связей кислорода эфирных групп НПАВ с водородными атомами гидроксильных групп диметилглиоксима.

Коэффициент молярного поглощения в два раза выше (14000) по сравнению с комплексом в присутствии I (5600). Подчинимость окраски комплекса Ni-ОП-7-ДМГ закону светопоглощения наблюдается в пределах 0,4 – 4 мг/л.

Определение возможно в присутствии десятикратного избытка ионов кобальта, кадмия, железа (III), четырехкратного избытка ионов натрия, свинца, меди, двукратного избытка молибдена. Что касается комплексона III, то его влияние проявляется по – разному в зависимости от порядка ввода его в систему. Если его ввести до получения комплекса, комплекс не образуется. А в случае ввода комплексона III к раствору комплекса, полученному при оптимальных условиях, он практически не влияет на величину светопоглощения. Лимонная, винная кислоты и комплексон III могут быть использованы для достижения требуемой избирательности в соответствии с составом объекта.

#### Заключение

1. Исследования по влиянию окислителей ( $I_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $KIO_4$ ) на образование водорастворимой формы диметилглиоксимата никеля показали, что наиболее эффективным окислителем является йод при введении его в систему до раствора диметилглиоксима и использован для разработки дифференциально – спектрофотометрического метода определения больших содержаний никеля в стали.

2. Показана возможность получения водорастворимой формы диметилглиоксимата никеля в присутствии неионогенного поверхностно - активного вещества ОП – 7. Установлено, что при введении его в концентрациях близких к критической концентрации мицеллообразования до раствора диметилглиоксима комплекс солюбилизруется вследствие вовлечения его мицеллами ПАВ.

#### Литература:

1. Пешкова В. М., Савостина В. М. Аналитическая химия никеля. – М.: Наука, 1966 – 199 с.
2. Пешкова В. М., Савостина В. М., Иванова Е. К. Оксимы. – М.: Наука, 1977 – 340 с.
3. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно – активные вещества. М.: Наука 1991 – 231 с.

# ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛА

С.Д. Татаева, К.Э. Магомедов, С.М. Курбанова

Дагестанский государственный университет

E-mail: *anchemist@yandex.ru*

Мембраны пленочных ионселективных электродов (ИСЭ), изготовленных из пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) с добавками органических комплексообразователей, обладают большим потенциалом, с точки зрения разработки новых сенсоров, поскольку спектр органических комплексообразователей с заданными свойствами огромен. В литературе описано довольно большое количество ИСЭ на основе ПВХ–пластифицированных мембран, селективных к различным катионам, анионам, поверхностно-активным веществам, лекарственным препаратам [1-4]. Существенным недостатком сенсоров является низкая механическая прочность и селективность, особенно в присутствии сопутствующих переходных металлов, а также малый срок службы и невозможность работы в широком интервале рН.

Цель работы – получение пластифицированной мембраны на основе нейтрального ионофора селективной к ионам цинка, а также определение возможности использования мембраны на ионы некоторых d-элементов.

В работе использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70, дибутилфталат в/с (ДБФ), олеиновая кислота марки Б-115 (ОК), пиридилазонафтол (ПАН), а в качестве растворителей – свежеперегнанный тетрагидрофуран (ТГФ) и циклогексанон (ЦГ), чистый для анализа. Стандартные растворы солей металлов готовили по точным навескам по методике [5], рабочие  $10^{-8}$  -  $10^{-1}$  М растворы - последующим разбавлением. Для сохранения постоянной активности ионов в каждый раствор вводили 1М раствор  $KNO_3$ .

Варьируя количества ПВХ, ДБФ, ПАН и ОК готовили мембранные коктейли. Содержание "сухого вещества" в коктейлях составило 13-14% (по массе). Гомогенную смесь, после удаления пузырьков воздуха, встряхивали на механическом устройстве в течение часа. Определение электродных характеристик мембран проводили методом измерения э.д.с. гальванического электрода:



Измерения потенциала и рН проводили при постоянной температуре ( $25 \pm 1^\circ C$ ).

Состав мембран с различными пропорциями ингредиентов, производительности и характеристик электродов приведен в табл.1.

Таблица 1.

Состав мембран и их потенциометрические характеристики для ионов Zn(II).

№ мембраны	Состав мембраны (мас.%)				Крутизна, мВ	Воспроизводимос ть потенциала, мВ при $C_{Zn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} M$	Линейный диапазон, М
	ПАН	ДБФ	ПВХ	ОК			
1	0	66	30	1	17,5±1,0	±0,23	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$
2	1	67	30	2	17,7±0,6	±0,21	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
3	2	65	30	3	18,5±1,0	±0,20	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$
4	3	63	30	4	19,5±1,5	±0,18	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
5	4	61	30	5	31,4±0,5	±0,06	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$
6	5	65	30	0	21,1±0,8	±0,17	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$

Как видно из табл. 1 чувствительность ионофора повышается с увеличением содержания электроактивного вещества (ПАН) до 4 %, дальнейшее увеличение приводит к резкому ухудшению реакции электрода вызванное возможным насыщением мембраны. При содержании пластификатора (ДБФ) в масс. % 61-65 повышается диэлектрическая проницаемость мембраны, а также подвижность ионов цинка. Введение в масс.% 5 олеиновой кислоты в качестве ионной добавки способствует улучшению электродных характеристик за счет гидрофобизации и снижения кислотности реакционной массы.

Таким образом, по всем потенциометрическим характеристикам наиболее оптимальной является мембрана №5, с которой проводили дальнейшие измерения.

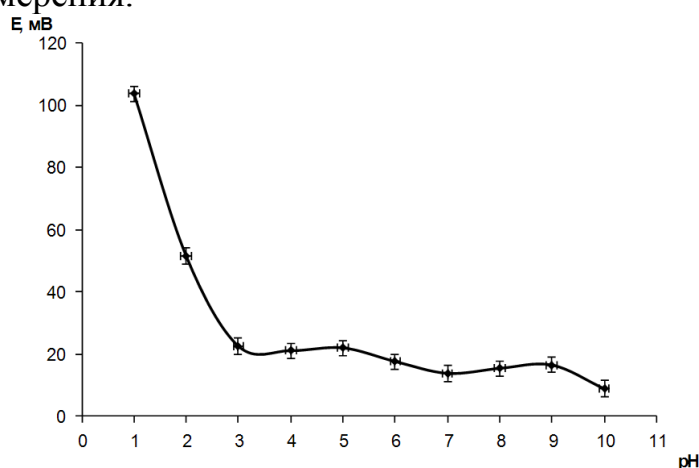


Рис. 1. Зависимость потенциала электрода от pH ( $C(Zn) = 1 \cdot 10^{-3} M$ ).

Из рис. 1. видно что в интервале pH 3-10 электрод малочувствителен к изменению кислотности, при этом значение потенциала не превышает 3 мВ.

Для изучения электродной функции ИСЭ использовали поэтапное десятикратное разбавление децимолярного раствора ионов цинка ацетатным буферным раствором с рН 4,0 (рис. 2.).

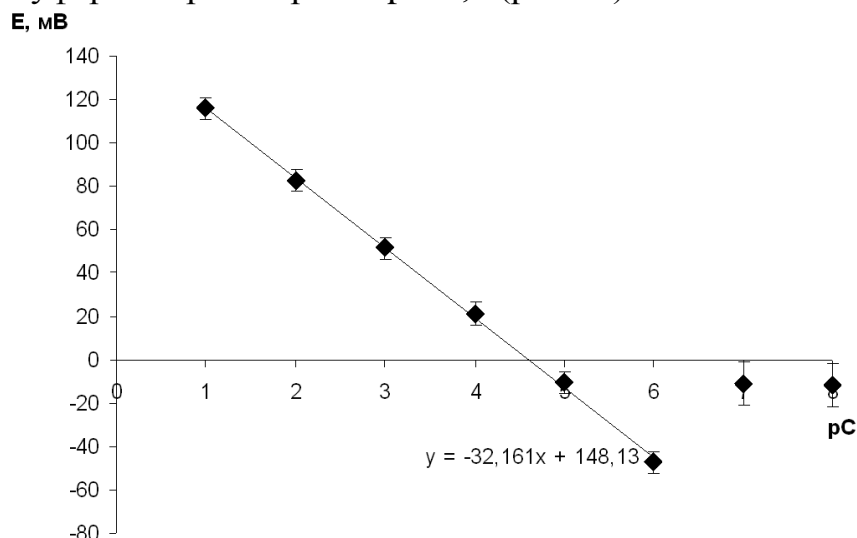


Рис. 2 Зависимость потенциала ИСЭ от концентрации ионов Zn(II) при рН 4.

Электродная функция выполняется в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-6}$  –  $1 \cdot 10^{-1}$  М с крутизной  $31.4 \pm 0,5$  мВ и пределом обнаружения ионов цинка 0,65 мкг/мл.

Исследовали электрохимические свойства оптимизированной мембраны в водных растворах солей щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов. Оценена её потенциометрическая селективность относительно ионов цинка.

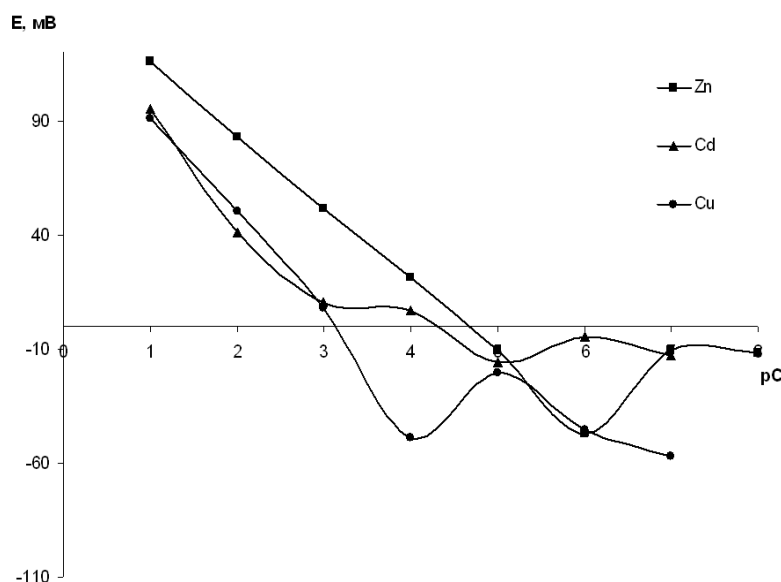


Рис. 3. Зависимость потенциала ИСЭ от концентрации ионов Zn(II), Cu(II), Cd(II).

Определение нернстовской области для меди и кадмия показало, что оптимизированная мембрана цинкselectивного электрода чувствительна в диапазоне концентраций (М),  $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ),  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$  ( $\text{Cd}^{2+}$ ).

В практике часто приходится анализировать объекты окружающей среды, технологические растворы с различным содержанием ионов тяжелых токсичных металлов и с широким диапазоном изменения кислотности. В связи с последним изучали влияние рН на потенциал цинкselectивного электрода в присутствии ионов меди и кадмия (рис. 4).

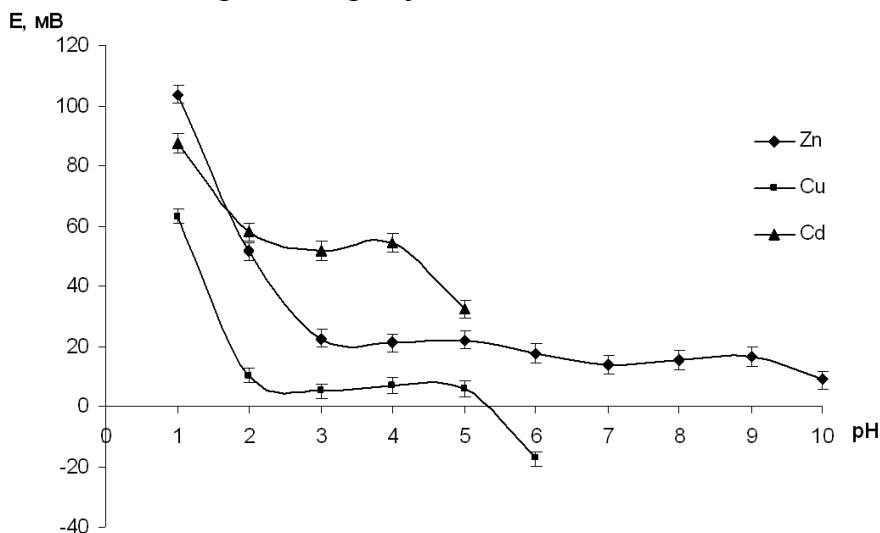


Рис. 4. Зависимость потенциала электрода от рН ( $C_{Me^{n+}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ).

Отклик мембраны на совместное содержание ионов  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  наблюдается через 10 с, с перекрывающей оптимальной кислотностью среды рН 3–4. Интервал кислотности функционирования цинкselectивного электрода, обеспечивающий раздельное определение цинка в присутствии макро- и микрокомпонентов составил рН 5–9, тогда как совместное определение ионов цинка, меди и кадмия возможно в интервале рН 3–4.

Электрод с мембраной на основе ПАН отличается от электрода промышленного выпуска ХС- $\text{Zn}^{2+}$ -001 по многим потенциометрическим характеристикам. В частности интервал кислотности шире, интервал линейности предлагаемого на порядок больше, нижний предел обнаружения в 4,5 раз меньше, а значение крутизны электрода сравнения намного превышает теоретическое значение для двухзарядного иона. В сравнении с электродами №1–4 интервал линейности шире, а предел обнаружения ниже, за исключением электрода №4.

#### Литература:

1. Morf V.T., Simon W. Ion Selective Electrodes in Analytical Chemistry. Ed. by Freiser H. Plenum Press. New York. 1974. P. 211.

2. Дидина С.Е., Митник Л.Л., Кошмина Н.В., Михельсон К.Н. Электроды для определения свинца в присутствии ионов меди, ртути, серебра // Заводск. лаборатория. 1992. Т. 58. № 6. С. 9.
3. Михельсон К.Н. Развитие ионометрии в России в 1991–2012 годах // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 1. С.4-8.
4. Gupta V.K.; Jain A.K.; Mangla R.; Kumar P. A new Zn<sup>2+</sup>-selective sensor based on 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine in PVC matrix. *Electroanalysis* 2001, 13, 1036–1040.
5. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М.: Металлургия, 1977. 400 с.

## ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И SiO<sub>2</sub> НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В LiNO<sub>3</sub>–KNO<sub>3</sub>

<sup>1</sup>А.М. Амиров, <sup>1</sup>М.М. Гафуров, <sup>1,2</sup>С.И. Сулейманов

<sup>1</sup>Дагестанский научный центр Российской академии наук

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет

E-mail: [aamirov@mail.ru](mailto:aamirov@mail.ru)

Введение. Эффект увеличения ионной проводимости соли при гетерогенном допировании инертным оксидом был впервые обнаружен Лиангом [1]. С тех пор интерес исследователей к изучению композитов состава соль-оксид неуклонно растет благодаря сочетанию высокой ионной проводимости с возможностью варьирования в широких пределах других физико-химических свойств. Исследования показали, что эффект гетерогенного допирования ионных систем зависит от размеров частиц и их природы. В случае наноразмерных частиц инертного наполнителя в силу их специфических поверхностных свойств соответствующие нанокompозитные системы приобретают особые свойства [2].

В нанокompозитах структура, фазовый состав и термодинамические характеристики ионной соли, находящейся в области межфазного контакта с наночастицей, могут значительно изменяться. Так в ряде работ установлено, что гетерофазное допирование приводит к образованию аморфных высокопроводящих фаз солей на границе раздела компонентов соль-наноразмерный оксид [2-5]. В некоторых случаях добавка наноразмерного оксида приводит к образованию в композите новых кристаллических фаз солевой подсистемы нанокompозита [6, 7].

Наиболее отчетливо процессы, связанные с разупорядочением и структурными изменениями, наблюдаются при фазовых переходах солевой подсистемы композита. Таким образом, исследуя термодинамику фазовых переходов в нанокompозитах, можно извлечь информацию о разупорядоченности ионной соли в нанокompозите, что приводит, как правило, к увеличению ионной проводимости на несколько порядков [2-9].

В данной работе исследуется влияние наноразмерных оксидов магния, алюминия и кремния на фазовые переходы в эвтектической солевой системе  $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$  методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В работах [10-12] установлено, что эвтектика в бинарной солевой системе  $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$  образуется при соотношении солей  $\text{KNO}_3$  и  $\text{LiNO}_3$  в мольных долях как 0.58 : 0.42 или близких к этому значениям. Авторы [10] установили, что в системе  $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$  образуется эвтектика при содержании 58 мол. %  $\text{KNO}_3$  и в интервале температур от 120 до 135 °С наблюдается несколько фазовых переходов. Ранее нами были изучены композиты, полученные допированием  $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$  наноразмерным  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [13, 14], которые были исследованы методами ИК и КР спектроскопии, рентгеновской дифракции, ДСК и импедансной спектроскопии.

Экспериментальная часть. Для синтеза композитов  $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3\text{--R}_m\text{O}_n$  были использованы: нитрат лития (ЧДА, «Экрос»), нитрат калия (ХЧ, «Экрос»), нанокристаллический  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99%, «ABCR») с величиной удельной поверхности 120 м<sup>2</sup>/г и размером частиц 20 нм,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99.97%, «ABCR») с величиной удельной поверхности 10 м<sup>2</sup>/г и размером 150 нм,  $\text{SiO}_2$  (99.5%, «ABCR», 15 нм),  $\text{SiO}_2$  (99%, «ABCR», 80 нм) и  $\text{MgO}$  (изготовлен в Институте катализа СО РАН, г. Новосибирск) с величиной удельной поверхности 200 м<sup>2</sup>/г.

Нагретая до 250°С эвтектика  $0.58\text{KNO}_3\text{--}0.42\text{LiNO}_3$  тщательно перемешивалась с оксидом в инертной атмосфере. Оксиды также предварительно прогревались при 400°С в течение 2 часов. Далее полученные смеси спекались при 250°С в течение 30 минут, после чего быстро охлаждались. После остывания полученный композит измельчался в агатовой ступке, затем засыпался в стеклянный бюкс и хранился в сухом боксе.

Кривые ДСК измерялись на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH») в атмосфере аргона в алундовых тиглях. Для лучшего разделения фазовых переходов нагрев эвтектики  $0.58\text{KNO}_3\text{--}0.42\text{LiNO}_3$  и полученных затем композитов проводился со скоростью 1 град/мин. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы «NETZSCH». Температуры фазовых переходов определены по началу пика. Температура начала пика определяется как точка пересечения базовой линии ДСК и касательной к переднему фронту пика. Прибор откалиброван по температуре и чувствительности по стандартным веществам In, Sn, Bi, Zn,  $\text{RbNO}_3$ . Содержание оксидов в композитах составляет 0.5 мольных долей.

Результаты и обсуждение. Исследование эвтектики  $0.58\text{KNO}_3\text{--}0.42\text{LiNO}_3$  методом ДСК показало, что фазовые переходы в данной системе



зависят от предыстории нагрева и охлаждения. На рис. 1 представлены кривые ДСК композитов  $0.5(0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3)-0.5\text{R}_m\text{O}_n$ .

При нагревании эвтектики  $0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3$  наблюдаются три фазовых перехода: два структурных фазовых перехода при 121.2 и 128.5 °С и плавление при 132.5 °С (рис. 1).

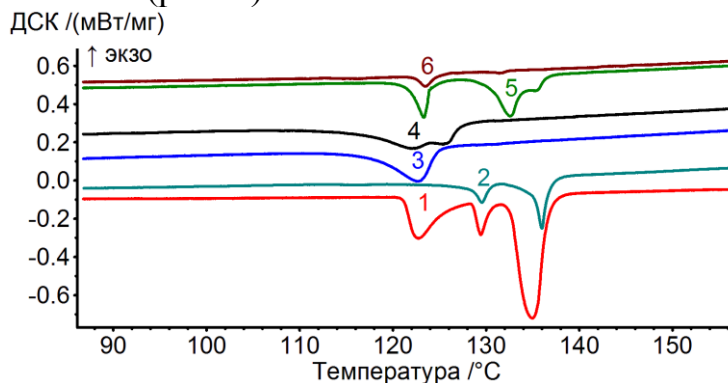


Рис. 1. Кривые ДСК  $0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3$  (1) и композитов  $0.5(0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3)-0.5\text{R}_m\text{O}_n$  (2-6), где  $\text{R}_m\text{O}_n$ :  $\text{MgO}$  – (2);  $\text{SiO}_2$  (15 нм) – (3);  $\text{SiO}_2$  (80 нм) – (4);  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – (5);  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – (6)

Для композита  $0.5(0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3)-0.5(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$  наблюдается фазовый переход при температуре 122.3 °С. А фазовый переход, связанный с плавлением  $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$ , едва проявляется (при температуре 131 °С).

Как видно по кривым ДСК, влияние  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на энтальпию фазовых переходов значительно больше, чем  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Данный факт, очевидно, связан с намного большей удельной поверхностью  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в сравнении с  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В случае оксида кремния на энтальпию фазовых переходов большее влияние оказывает  $\text{SiO}_2$  с меньшим размером частиц (15 нм) и соответственно с большей удельной поверхностью, что достаточно логично. Как известно, большая дисперсность инертного наполнителя сильнее влияет на свойства, включая и термические свойства, ионных солей [2-5, 15].

Два близко находящихся фазовых перехода (кривая 4 на рис. 1), которые перекрывают друг друга, для композита с добавкой  $\text{SiO}_2$  (80 нм) можно объяснить недостаточным влиянием оксида на фазовые переходы  $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$ . Это недостаточное влияние проявилось тем, что сохраняется фазовый переход при температуре 128 °С.

Влияние оксида магния выразилось в небольшом смещении температур двух фазовых переходов (кривая 2 на рис. 1), при чем первый фазовый переход в композите практически не проявляется. В работе [5] указывалось на сильное влияние  $\text{MgO}$  по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на проводимость и структуру ионной соли  $\text{LiClO}_4$ , что объяснялось основностью оксидов.

Для оценки влияния природы (структуры и кислотно-основных свойств) наноразмерных оксидов на термические свойства были рассчитаны удельные энтальпии фазовых переходов солевой эвтектики композитов в

пересчете на единицу поверхности наноразмерных оксидов  $R_mO_n$  ( $\Delta H_S^\circ$ ). Рассчитанные величины  $\Delta H_S^\circ$  представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Суммарная энтальпия фазовых переходов солевой эвтектики в композитах  $0.5(0.58KNO_3-0.42LiNO_3)-0.5R_mO_n$

Состав	$\Delta H^\circ$ , Дж·г <sup>-1</sup>	$\Delta H_S^\circ$ , Дж·м <sup>-2</sup> ·г <sup>-1</sup>
Эвтектика $0.58KNO_3-0.42LiNO_3$	182.2	–
$0.5(KNO_3-LiNO_3)-0.5MgO$	52.9	1.41
$0.5(KNO_3-LiNO_3)-0.5(\gamma-Al_2O_3)$	16.7	1.19
$0.5(KNO_3-LiNO_3)-0.5(\alpha-Al_2O_3)$	135.7	4.00
$0.5(KNO_3-LiNO_3)-0.5SiO_2$ (15 нм)	94.9	0.20
$0.5(KNO_3-LiNO_3)-0.5SiO_2$ (80 нм)	123.2	0.20

Как видно из этой таблицы,  $\Delta H_S^\circ$  для оксидов MgO и  $Al_2O_3$  значительно больше, чем для оксидов кремния. Это свидетельствует о том, что с увеличением основности оксидов их влияние на термические свойства увеличивается.

Помимо удельной поверхности, разное влияние различных типов  $Al_2O_3$  на систему  $KNO_3-LiNO_3$  может быть связано с их структурой. Возможной причиной влияния кристаллической структуры  $Al_2O_3$  на свойства системы  $KNO_3-LiNO_3$  является наличие или отсутствие незаполненных октаэдрических позиций в оксидной структуре. Возможно, межфазное взаимодействие между солями  $KNO_3$ ,  $LiNO_3$  и  $\alpha-Al_2O_3$  включает химическую адсорбцию катионов преимущественно в незаполненные октаэдрические места оксидной поверхности.

Уменьшение энтальпии плавления ионной эвтектики при допировании инертным наноразмерным оксидом связано с аморфизацией, нарушением структурного соответствия между кристаллическими решетками контактирующих фаз эвтектики, уменьшением кристалличности солей. В работах [7, 14, 15] было установлено, что при допировании  $KNO_3$  оксидом алюминия стабилизируется высокотемпературная фаза  $KNO_3$ . В композитах  $x(0.58KNO_3-0.42LiNO_3)-(1-x)Al_2O_3$  стабилизируется высокотемпературная фаза  $KNO_3$ , наряду с этим уменьшается кристалличность эвтектики  $0.58KNO_3-0.42LiNO_3$ , т.е. происходит аморфизация солей.

**Заключение.** Установлено, что в композитах  $0.5(0.58KNO_3-0.42LiNO_3)-0.5R_mO_n$  уменьшается энтальпия фазовых переходов эвтектики  $0.58KNO_3-0.42LiNO_3$  при допировании наноразмерными оксидами магния, алюминия и кремния. Наиболее существенно влияет на энтальпию фазовых переходов в солевой эвтектике  $\alpha-Al_2O_3$ , наименьшее влияние оказывают  $SiO_2$ . На теплоту фазового перехода солевой эвтектики  $0.58KNO_3-0.42LiNO_3$  значительно влияют оксиды  $Al_2O_3$  и MgO, что связано с их основными свойствами.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДагНЦ РАН.

#### Литература:

1. Liang C.C. J. Electrochem. Soc., 1973, V. 120. P. 1289-1292.
2. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Успехи химии, 2001, Т. 70. С. 307-329.
3. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. Физика твердого тела, 2015, Т. 57. С. 2011-2017.
4. Uvarov N.F., Vanek P., Yuzyuk Yu.I. Solid State Ionics, 1996, V. 90. P. 201-207.
5. Улихин А.С., Уваров Н.Ф. Электрохимия, 2009, Т. 45. С. 755-758.
6. Uvarov N.F., Brezhneva L.I., Hairetdinov E.F. Solid State Ion, 2000, V. 136-137. P. 1273-1277.
7. Атаев М.Б., Гафуров М.М., Эмиров Р.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Физика твердого тела, 2016, Т. 58. С. 2336-2339.
8. Amirov A.M., Gafurov M.M., Suleymanov S.I. J. Therm. Anal. Calorim., 2018, V. 131. P. 3169-3173.
9. Амиров А.М., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш. Физика твердого тела, 2016, Т. 58. С. 1864-1866.
10. Guizani M., Zamali H., Jemal M. C.R. Acad. Sci. Paris, 1998, V. 1. P. 787-789.
11. Vallet C. J. Chem. Thermodyn., 1972, V. 4. P. 105-114.
12. Roget F., Favotto C., Rogez J. Solar Energy, 2013, V. 95. P. 155-169.
13. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М., Атаев М.Б., Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. Журнал структурной химии, 2019, Т. 60. С. 422-429.
14. Amirov A.M., Gafurov M.M., Ataev M.B., Rabadanov K.Sh. Applied Solid State Chemistry, 2018, V. 3. P. 12-16.
15. Ulihin A.S., Slobodyuk A.B., Uvarov N.F., Kharlamova O.A., Isupov V.P., Kavun V.Y. Solid State Ionics, 2008, V. 179. P. 1740-1744.

**Секция 3. АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ И ЭКОЛОГИИ**

**К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ  
РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ ДАГЕСТАН**

<sup>1</sup>Д.И. Рабаданова, <sup>1,2</sup>Д.А. Свешникова, <sup>1</sup>И.Р. Ахмедов, <sup>1</sup>М.М. Гафуров,  
<sup>1</sup>М.Г. Какагасанов

<sup>1</sup>Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН

<sup>2</sup>Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

E-mail: [kleopatra55589@mail.ru](mailto:kleopatra55589@mail.ru)

Сорбционный метод является одним из перспективных при извлечении различных соединений из водных растворов и аналитического концентрирования микропримесей. В качестве сорбентов наибольшее распространение получили активированные угли (АУ).

Изучение сорбционных свойств активированных углей активно ведется как в России, так и в других странах. В настоящее время перспективным направлением является использование различных новых источников сырья для получения углеродных сорбентов с необходимыми свойствами. Так, в ряде стран (Испания, Китай, Индия, Япония, Украина, Израиль) для этих целей применяется местное сырье, как растительного, так и животного происхождения [1-4].

Большое разнообразие растительного мира Дагестана создает предпосылки для успешной реализации проекта получения на основе этой растительной продукции сорбентов, обладающих высокой емкостью по отношению к различным компонентам. Возможность варьирования методов предобработки (термической, химической, комбинированной) позволяет получать сорбенты с необходимыми характеристиками, с учетом конкретных областей их применения. Актуальной задачей становятся исследования применения доступного в регионе воспроизводимого сырья для получения АУ в качестве адсорбента для очистки питьевых вод.

Современные технологии получения активированных углей из растительного сырья основаны на физической и химической активации. Физическая активация включает две основные стадии: карбонизацию при 400 -1000 °С без доступа воздуха растительного сырья и его активацию СО<sub>2</sub> и водяным паром. Химическая активация проводится в одну стадию, которая совмещает карбонизацию прекурсора и активацию продукта в присутствии химического промотора. В качестве активирующих агентов могут быть использованы ZnCl<sub>2</sub>, КОН, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> и др.

В настоящей работе АУ были получены из древесины персикового дерева, заготовленной в равнинных районах Дагестана. Химическую активацию исходного сырья раствором фосфорной кислоты различной концентрации (25-40%), в массовом соотношении 1:1 осуществляли при

температуре 85°C в течение 48 ч. После фильтрования углеродный материал высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянного веса.

Стадию термической обработки проводили в лабораторной печи (ЛП) с кварцевым реактором, разработанной и изготовленной в Аналитическом центре коллективного пользования ДНЦ РАН, подробное описание которой дано в [5]. ЛП предназначена для получения углеродных сорбентов из природного сырья, в том числе из сырья, модифицированного агрессивными химическими соединениями при температуре до 1000 °С, а также в среде различных газов и в вакууме. Карбонизацию осуществляли в атмосфере аргона при скорости нагрева 10°С/мин до температуры 600 °С с выдержкой при данной температуре в течение 1 ч (в некоторых случаях режим нагрева был иной и температура 600°С достигалась за 5 мин, так называемый «шоковый» режим). Полученный образец выдерживался при 400 °С в течение 20-40 мин в воздушной среде, затем охлаждался до комнатной температуры.

Измерение удельной поверхности полученных образцов АУ, удельного объема пор и распределения пор по размерам осуществляли с помощью прибора СОРБИ-MS. Определение количества и констант диссоциации поверхностных функциональных групп кислотного характера проводили методами Бозма и потенциометрического титрования [6]. Сорбционные свойства полученных АУ были изучены по отношению некоторым ионам (Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup>). Эксперименты проводились в статических условиях. Адсорбцию исследуемых катионов оценивали по убыли их в растворе. Анализ содержания этих ионов до и после адсорбции проводили с помощью атомно-абсорбционного метода на атомном спектрометре АА 7000 фирмы Shimadzu. Количество адсорбированных ионов рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m1000} \quad (1),$$

где C<sub>0</sub> и C<sub>i</sub> – концентрации соответственно исходного раствора и раствора после адсорбции, мг/дм<sup>3</sup>, V – объем раствора в мл, m – масса сорбента, г.

Таблица 1.

Текстурные характеристики образцов АУ

№ образца	Концентрация Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> , %	Режим термообработки	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /Г	V <sub>ми</sub> , см <sup>3</sup> /Г
1	20	стандартный	588	0,182
2	25	стандартный	456	0,132
3	25	шоковый	577	0,186
4	40	стандартный	218	0,070
5	40	шоковый	253	0,079

Из табл. 1, в которой приведены текстурные характеристики АУ, полученных при различных условиях видно, что с увеличением

концентрации фосфорной кислоты, используемой при активации, удельная поверхность и удельный объем микропор уменьшаются. Термообработка в шоковом режиме несколько увеличивает эти текстурные характеристики по сравнению с обработкой в обычном режиме.

Исследования показали, что на поверхности образцов, выдержанных в воздухе при температуре 400°C образуется достаточно большое количество карбоксильных поверхностных групп (0,370-0,690 мг-экв/г) с низкими величинами рК (от 1,5 до 6,2), что создает предпосылки для сорбции на этих углях катионов, адсорбирующихся по ионообменному механизму.

Результаты изучения адсорбции ионов Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>, а также ионов Cu<sup>2+</sup> приведены в табл.2 (нумерация образцов аналогична табл.1)

Таблица 2.

Величины сорбции ( $\Gamma_{Me^{n+}}$ , мг/г) ионов Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> на различных образцах АУ

№ образца	$\Gamma_{Me^{n+}}$ , мг/г		
	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
1	3,40	2,25	4,20
2	3,48	2,56	3,64
3	6,71	2,13	3,88
4	1,18	1,42	2,84
5	-	-	4,08

Анализ табл.2 показал, что адсорбция исследуемых ионов имеет место на всех образцах АУ, причем величины их сорбции зависят от концентрации H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, применяемой для химической активации. Интерес представляет результат, полученный на образце 3, на котором величина сорбции Rb<sup>+</sup> превосходит величину сорбции Cs<sup>+</sup> ~ в 3 раза. Аналогичная закономерность наблюдалась и на угле КМ-2, обработанном фосфорной кислотой [7]. Полученные результаты создают предпосылки для разработки метода разделения ионов Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> при их совместном присутствии в водных растворах.

Таким образом, имеющиеся к настоящему времени результаты по получению активированных углей из местного растительного сырья обработкой последнего фосфорной кислотой свидетельствует о том, что

1. оптимальной концентрацией H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> является 20-25%
2. использование «шоковой» термообработки при получении АУ позволяет получить активированные угли, обладающие повышенной селективностью к рубидию по сравнению с цезием
3. полученные образцы АУ могут быть использованы и для сорбции ионов меди из водных растворов.

#### Литература

1. Gomez-Tamayo M., Macias-Garcia A., Diez M.A.D., Cuerda-Correa E.M. J. Hazard. Mat., 2008, v.153, p. 28-36

2. Jaramillo J., Gomez-Serrano V., Alvarez P.M. J. Hazard. Mat., 2009, v.161, p. 670-676
3. Yadav S., Tyagi D.K., Yadav O.P. Inter. J. Chem. Res., 2011, v.2, p.59-64
4. Пузий А.М. Теоретическая и экспериментальная химия, 2011, т. 47, с.265-278
5. Ахмедов И.Р., Гафуров М.М., Какагасанов М.Г. и др. Научное приборостроение, 2018, т. 28, с. 15-19
6. Boehm H.P. In: Advances in catalysis and related subjects, 1966, v. 16, p.179-274.
7. Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Атаев М.Б. и др. Хімія, фізика та технологія поверхні, 2013, т. 4, с.27-36

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОНА НА ПЛАТИНЕ В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

<sup>1,2</sup>М.А. Ахмедов, <sup>1</sup>А.Д. Ахмедова, <sup>1</sup>Ш.Ш. Хидиров

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup>Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН

E-mail: [muhamadahmedov@mail.ru](mailto:muhamadahmedov@mail.ru)

Диметилсульфон (ДМСО<sub>2</sub>) благодаря своей высокой диэлектрической проницаемости и электрохимической устойчивости [1-3] является наиболее широко известным растворителем используемым для получения различных систем электролитов и ионообменных мембран при производстве химических источников тока (ХИТ) [4-6]. ДМСО<sub>2</sub> хорошо растворяет и ионизирует почти все литиевые соли, поэтому наибольший фундаментальный и практический интерес представляет исследование кинетики электродных реакций и процессов адсорбции на границе раздела металл/раствор. Проведенные исследования в работах [7,8] показали, что при электролизе водных растворов диметилсульфона на гладкой платине в анодном отделении, происходит образование таких продуктов, как диметилдисульфон (СН<sub>3</sub>С(О)<sub>2</sub>С(О)<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>), и метансульфоновая (СН<sub>3</sub>СО<sub>3</sub>ОН). Установлено, что их образование связано в результате разрыва С-S-связи на поверхности электрода [7-11]. В связи с выше изложенным, в настоящей работе, методами вольтамперометрии, молекулярной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии исследовано электрохимическое восстановление и адсорбция диметилсульфона на гладком платиновом (Pt) электроде в кислой среде.

Все поляризационные измерения проводились в трехэлектродной электрохимической ячейке, относительно обратимого водородного электрода сравнения (о.в.э), при температуре 20±2 °С, методом вольтамперометрии с использованием автоматизированного потенциостата-гальваностата IPC-ProMF (НТФ «Вольта», Россия). Водород

со степенью особой степени чистоты - 99,9999 % получали с использованием генератора ГВЧ-6 (НПП Химэлектроника, Россия). Исследуемый раствор в ячейке продували инертным газом (аргон), который в ячейки выходил через гидравлический затвор. Рабочим и вспомогательным электродом служила гладкая платина (Pt). Истинная поверхность рабочего гладкого Pt- электрода определенная гальваностатическим методом в 0.5 М  $H_2SO_4$  по методике [12] составила 0.02 см<sup>2</sup>. Исследование процессов адсорбции ДМСО<sub>2</sub> проводилось методом адсорбционного вытеснения. В качестве меры адсорбции частиц на поверхности электрода служила степень заполнения поверхности водородом, которая в свою очередь зависит от пропущенного заряда и закономерно изменяется при его вытеснении молекул из адсорбционного слоя органическим веществом [13]. Количество заряда - Q затрачиваемое на адсорбцию водорода и кислорода учитывающее площадь электрода в фоновом растворе и в присутствии сероорганических веществ, определялось с использованием программы IPC2000.exe (НТФ «Вольта», Россия) в из импульсных вольтамперограмм, а затем интегрировалось соответствующей области потенциалов по соотношению (1) для нахождения предельного значения Q. С учетом найденного значения Q, рассчитывалась степень заполнения ( $\theta$ ) водородом (2):

$$Q = \frac{1}{\nu} \int_{E_2}^{E_1} IdE \quad (1); \quad \theta_H^{e-ea} = \frac{Q_H - Q_H^{e-ea}}{Q_H} \quad (2);$$

где  $Q_H$  – количество электричества (Кл) затрачиваемая соответственно на адсорбцию водорода в растворе фона;  $Q_H^{e-ea}$  – количество электричества (Кл), в затрачиваемая на адсорбцию водорода в присутствии ДМСО<sub>2</sub>.

Исследование электрохимического восстановления ДМСО<sub>2</sub> на поверхности гладкой платины также проводилось с методом сканирующей электронной микроскопии на приборе - Aspex ExPress VP (Aspex, США) совмещенного с энегодисперсионным (EDX)- микроанализатором и спектроскопии комбинационного рассеивания с помощью комплекса DXR Smart Raman Research (Thermo Fisher Scientific, США). Микрофотографии были получены при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме регистрации вторичных электронов при увеличения от 200 до 25000 в нескольких точках, детектор энерго-дисперсионного микроанализатора – твердотельный OMEGA MAX, SDD EDX с диапазоном определяемых микроэлементов от В до U. Для измерения спектров комбинационного рассеивания света (КРС), анализируемый образец помещали в кварцевую ампулу, из которого откачивали воздух и др. газы с помощью вакуумного насоса, а затем ампулу заполняли инертным газом – аргоном и запаивали. Спектры КРС снимали на приборе DXR Smart Raman Research, с лазерным возбуждением ( $\lambda=532$  нм и мощностью 10 мВт), спектральный диапазон измерения 50-3500 см<sup>-1</sup> с разрешением 3–5 см<sup>-1</sup>, время интегрирования каждого скана 20 сек. Для



анализа и идентификации полученных вещества проводилась на основе справочной информации [14,15].

На рис.1 представлены импульсные вольтамперограммы в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$  (1) и в присутствии  $DMCO$  (a) и  $DMCO_2$  (b) снятые в потенциодинамическом режиме в области анодных потенциалов 0-400 мВ (о.в.э.) со скоростью 1 В/с. На водородном участке в фоновой кривой 1.0 М раствора  $H_2SO_4$ , проявляется 2-3 максимума тока, отвечающие процессам десорбции и ионизации на поверхности Pt-электрода, слабо- и прочносвязанных частиц водорода [13,16]. Из представленных анодных импульсных вольтамперограмм на рис.1 видно, что адсорбция водорода уменьшается соответственно с увеличением концентрации  $DMCO_2$  (кривые 2-6).

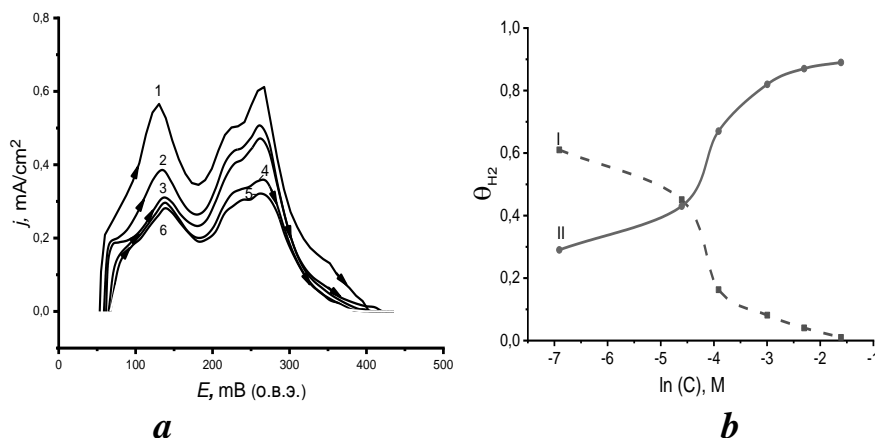
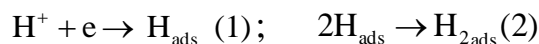
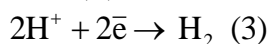


Рис.1. Импульсные вольтамперограммы (a) и изотерма адсорбции водорода (b) гладкого Pt-электрода в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$  (I) и в присутствии  $DMCO_2$  (II) при концентрациях моль/л: 0.001(2); 0.01 (3); 0.05(4); 0.1 (5) и 0.2(6). Скорость развертки потенциала, 1.0 В/с.

Приведенная форма изотерм адсорбции в водородной области потенциалов на рис.1.b имеет S-образный вид. Степень заполнения ( $\theta$ ) платинового электрода водородом от концентрации, как в фоновом растворе, так и в присутствии  $DMCO_2$  наглядно показывает вытеснение адсорбирующихся молекул водородсодержащих частиц молекулами  $DMCO_2$  (1) и (2)



На рис 2. приведены поляризационные кривые снятые как в потенциодинамическом, так и потенциостатическом режимах на которых в области катодных потенциалов -1,0 В на поверхности гладкого платинового электрода также наблюдается подавление реакции выделения водорода за счет присутствия молекул  $DMCO_2$  (1).



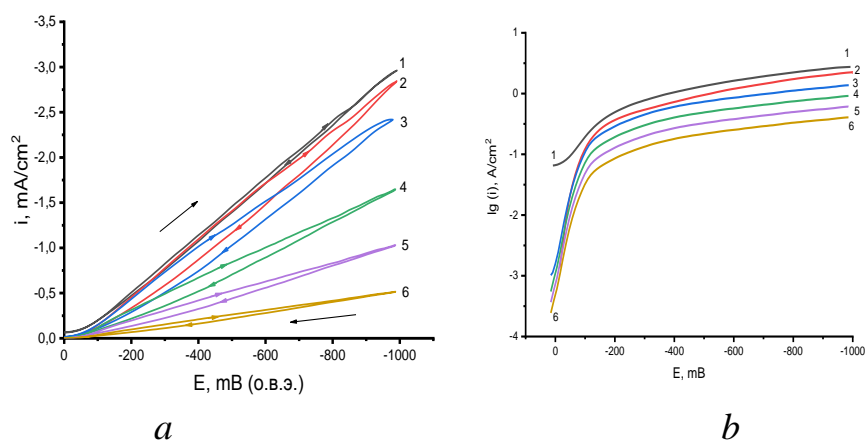


Рис.2. Потенциодинамические (a) и стационарные (b) поляризационные кривые гладкого Pt-электрода в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$  (I) и в присутствии  $DMCO_2$  (II) при концентрациях моль/л: 0.001(2); 0.01 (3); 0.05(4); 0.1 (5) и 0.2(6). Скорость развертки потенциала в потециодинамическом режиме 0.1 В/с.

Для идентификации возможных продуктов электровосстановления  $DMCO_2$  в области катодных ( $E = -1,0 \div 0$  В) потенциалов был проведен препаративный электролиз в течении 8 часов в диафрагменном электролизере на гладком платиновом электроде с поверхностью  $0,5 \text{ см}^2$  в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$ , при плотности катодного тока -  $0,1 \text{ А/ч}$ . Температура при стационарном электролизе поддерживалась  $30-40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Выделяющийся газ на аноде в обоих случаях пропускали через стеклянную трубку в колбу, содержащую раствор хлорида кальция. Выпадение осадка по истечении всего времени электролиза в присутствии  $DMCO_2$  не наблюдалось.

Как видно из изображения рис.3, платиновый катод после электролиза покрывается тонкой черной пленкой, хорошо адсорбированной на гладком платиновом электроде. Стоит отметить, полученная пленка на воздухе не устойчива и подвержена окислению. Её окисленные формы представлены на рис.3.b в виде многогранных плоских форм, указывает на сложную кристаллическую структуру образовавшегося соединения.

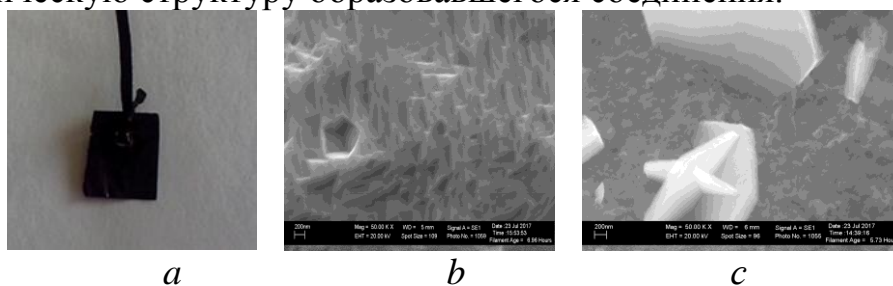


Рис.3. Изображения СЭМ данные EDX- анализа на гладком платиновом электроде после поляризации в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$  в присутствии  $DMCO_2$  (c,d) при  $E=0.4$  В.

Данная пленка также была изучена методом КРС –спектрокопии (рис.4). Характеристическая полоса связей S-S расположена в области  $693$

см<sup>-1</sup>, а деформационных колебаний C-S-S связей расположены в области 119 см<sup>-1</sup>. Интересно отметить, что при анализе католита после электролиза в 1.0 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии ДМСО<sub>2</sub> также никаких изменений функциональных групп диметилсульфона (рис.4) на спектрах КРС не наблюдалось.

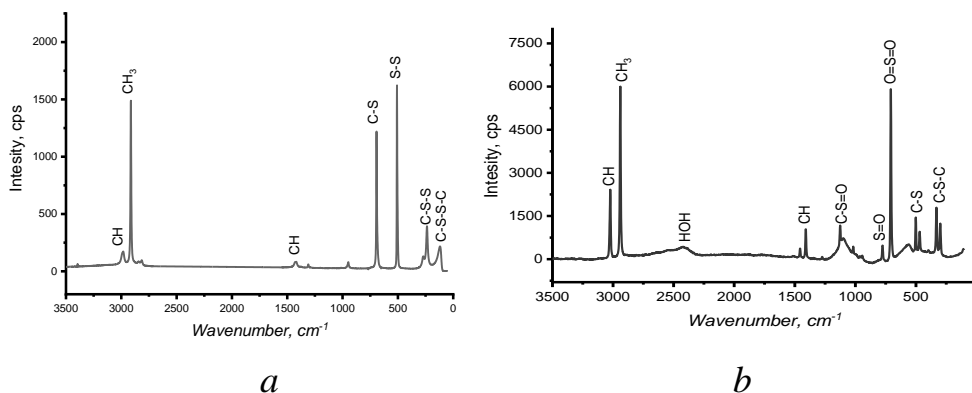
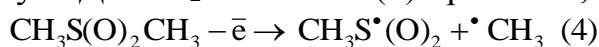


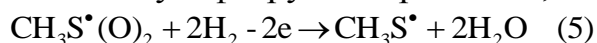
Рис. 4. КРС- спектры в 1.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на поверхности платинового катода (а) и выделенного диметилсульфона (2) после электролиза

На основании вольтамперометрических измерений и анализа продуктов электролиза растворов диметилсульфона предложен следующий механизм электровосстановления диметилсульфона на гладкой платине в кислой среде:

1) Разрыв в молекуле ДМСО<sub>2</sub> C-S связи (4) при E= -0,1 В:



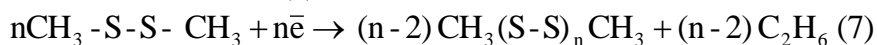
2) Восстановление метилсульфогруппы при E = -0,2÷0,4 В:



3) Димеризация адсорбированных частиц CH<sub>3</sub>S\* на платиновом катоде в диметилдисульфид:



4) Полимеризация адсорбированных частиц диметилдисульфида на поверхности платинового катода:



Таким образом, было установлено, что электрохимическое восстановление диметилсульфона на гладком платиновом электроде приводит к образованию алифатических полисульфидов, которые широко применяются в качестве катодных и анодных материалов для литий-серных аккумуляторов.

#### Литература:

1. Ярмоленко О.В. Юдина А.В., Игнатова А.А. Электрохимическая энергетика. 2016, т.16, с.155.
2. Shota F. and Thomas J.M. Langmuir, 2016, vol.32, p.765.

3. Гафуров, М.М., Рабаданов, К.Ш., Атаев, М.Б., и др. ЖПС, 2012, т.79, с. 200-205.
4. Маркарян Ш.А., Азнаурян М.Г., Казоян Е.А. ЖФХ, 2011, т.85, с. 2291.
5. Колосницын В.С., Кострюкова Н.В., Легостаева М.В. Электрохимическая энергетика, 2004, т.4. с.90.
6. Xu K, Angela C.A. Electrochem. Soc., 1998, vol. 145, p. 70.
7. Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш., Капарова М.Ю., Хибиев Х.С. Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология, 2016, т.59. с.100.
8. Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш., Капарова М.Ю. Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология, 2018, т.61. С.32.
9. Хидиров Ш.Ш., Ахмедов М.А., Хибиев Х.С., Омарова К.О. Пат. 2496772 (Россия). 2013.
10. Хидиров, Ш.Ш., Ахмедов, М.А., Рабаданов, М.Х. Пат. 2554880 (Россия). 2015.
11. Хидиров, Ш.Ш., Ахмедов, М.А., Рабаданов, М.Х., Капарова М.Ю. Пат. 2641302 (Россия). 2017.
12. Trasatti S., Petrii O.A. Electroanalytical Chemistry, 1992, vol. 327, p. 353.
13. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. 400 с.
14. McLachlan R.D., Carter V.B. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1970, vol. 26, p.1121.
15. Meyer, M. Molecular Structure, 1992, 273. P.99–121.
16. Южанина А.В., Лукьяничева В.И., Шумилова Н.А., Багоцкий В.С. Электрохимия. 1970, т. 6. с. 1054.

## **ОКИСЛЕНИЕ ДИБЕНЗОТИОФЕНА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ БИОКОНВЕРСИЕЙ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ СУЛЬФОНА**

**<sup>1</sup> А.В. Акопян, <sup>1</sup> П.Д. Поликарпова, <sup>1</sup> А.В. Анисимов, <sup>1</sup> С.В. Лысенко, <sup>1</sup> О.В. Маслова, <sup>1,2</sup> О.В. Сенько, <sup>1,2</sup> Е.Н. Ефременко**

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, <sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, РАН, Москва

E-mail: [sulfur45@mail.ru](mailto:sulfur45@mail.ru)

В связи с растущим вниманием к экологической обстановке в мире, особый интерес привлекает проблема выбросов в окружающую среду при использовании автомобильного транспорта. Серосодержащие соединения, присутствующие в топливах, также негативно сказываются на катализаторах при переработке нефти. В результате вводятся жесткие экологические требования во всем мире и в России, согласно которым содержание серы в моторных топливах не должно превышать 10 ppm. Основной процесс очистки нефти от серы – гидроочистка – сталкивается с

проблемой удаления серы до ультранизких значений, которая ведет к повышению температур и давлений процесса, а также к высокому расходу водорода. В настоящее время широко развиваются безводородные методы обессеривания, являющиеся альтернативой гидроочистке. Среди альтернативных технологий наибольшее развитие получил метод окислительного обессеривания [1,2]. В качестве окислителей используют  $\text{NO}_2$  [3], *трет*-бутилпероксид [4] и пероксид водорода, которому уделяют предпочтение ввиду его доступности и экологичности. Катализаторами окисления чаще всего выступают органические кислоты [5,6] и соли переходных металлов, таких как молибден, вольфрам и ванадий [7]. При окислении сернистых соединений образуются сульфоны (схема 1), выделение которых из реакционной смеси достаточно легко осуществить методами адсорбции или экстракции [8]. Активно ведется поиск оптимальных условий для проведения окислительного обессеривания, в частности, подбор катализаторов, выбор температурного и временного режимов, выбор методов извлечения серосодержащих соединений из органической фазы. При этом актуальной остается проблема поиска эффективных путей дальнейшего использования получаемых экстрактов, содержащих органические серосодержащие соединения, такие как сульфоны. Сульфоны, входящие в состав экстрактов, могут быть восстановлены до сероводорода при использовании различных методов, в частности, в ходе биоконверсии в анаэробных условиях при использовании активных илов (АИ) в качестве биокатализаторов. Этот экологически безопасный и перспективный метод биоконверсии в анаэробных условиях был выбран в данной работе для очистки экстракта от соединений серы. Так как именно отходы неорганических сульфидов и мономеры, получаемые из возобновляемого сырья, рассматриваются сегодня в рамках реализации принципов зеленой химии в качестве сырьевой базы для синтеза полимеров и функциональных материалов [9] Поскольку серосодержащие органические соединения являются токсичными для клеток то в процессах их биоконверсии целесообразно использовать стабилизированные (иммобилизованные) формы биокатализаторов. Что касается использования иммобилизованных форм клеток сульфатвосстанавливающих бактерий в процессах очистки различных органических стоков с образованием сероводорода, то известны способы иммобилизации, основанные на сорбции данных клеток на самых различных носителях (активированном угле, полиэтиленовых кольцах, силикагеле, керамзите, цеолите и других) [10]. Однако, процесс сорбции, как известно, не является эффективным методом иммобилизации, но он обладает рядом недостатков, основным из которых является десорбция клеток с носителя и непостоянство состава полученного таким образом иммобилизованного анаэробного биокатализатора. В данном случае наиболее целесообразным можно считать метод иммобилизации путем включения клеток в состав носителя.

В настоящей работе иммобилизация биокатализаторов проводилась путем включения клеток АИ в криогель поливинилового спирта.

Анализ активности катализаторов проводили на модельной смеси дибензотиофена (ДБТ). Такой выбор субстрата обусловлен относительной инертностью ДБТ к окислению. В качестве катализаторов окисления сернистых соединений брали наиболее распространенные системы, основанные на соединениях переходных металлов в сочетании с кислотами. Проводили оптимизацию состава катализатора и условий окисления ДБТ с целью дальнейшего изучения влияния остаточного количества катализатора, попадающего в органический экстрагент, на возможность биоконверсии сульфонов в присутствии активных илов.

Важным этапом при окислительном обессеривании является извлечение окисленных сернистых соединений из топлив. Наиболее эффективный способ извлечения сернистых соединений – экстракция. В данной работе было проведено исследование влияния природы экстрагентов на степень извлечения сульфона дибензотиофена. Экстракцию проводили дважды при комнатной температуре. ДМФА и N-метилпирролидон позволяют наиболее полно удалить продукты окисления дибензотиофена. Полученные растворы сульфонов в соответствующих экстрагентах далее подвергали биоконверсии с целью разложения сульфонов и изучали влияние природы экстрагента на эффективность биоконверсии в присутствии активных илов.

В ходе разработки способов биологической деструкции органических серосодержащих соединений, входящих в состав экстрактов из органической фазы, немаловажным является оценка влияния экстрагентов на анаэробные биокатализаторы. Известно, что процесс метаногенеза в присутствии сульфонов длится не менее 8 суток [11], поэтому для оценки влияния на клетки и отбора наиболее предпочтительных экстрагентов использовался более быстро реализуемый метод, основанный на контроле изменения внутриклеточного АТФ [12], [13]. Концентрация внутриклеточного АТФ – универсальный показатель жизнеспособности живой клетки. Анализ АТФ позволяет оценивать ингибирующее влияние компонентов системы на целевую активность биокатализаторов. установлено, что в ходе отбора экстрагентов с точки зрения минимального ингибирующего влияния на активность биокатализаторов для экстракции сульфонов наиболее целесообразно использование воды, этилового и изопропилового спиртов (Таблица 6). За 10 суток биоконверсии ДБТО<sub>2</sub> в анаэробных условиях под действием иммобилизованного АИ при использовании данных экстрагентов степень разложения сульфона и выход сульфида составили 100%. В целом наблюдаемые за 24 ч изменения концентрации внутриклеточного АТФ в клетках АИ в присутствии воды, этанола и изопропанола, свидетельствует о том, что из всего ряда потенциальных претендентов данные экстрагенты наиболее целесообразно

использовать для биотехнологических процессов с участием анаэробных биокатализаторов в виде илов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-29-05064).

#### Литература:

1. Babich I. V., Moulijn J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review // *Fuel*. – 2003. – Т. 82, № 6. – С. 607-631.
2. Akopyan A. V., Fedorov R. A., Andreev B. V., Tarakanova A. V., Anisimov A. V., Karakhanov E. A. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Feedstock // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 529-542.
3. Abro R., Abdeltawab A. A., Al-Deyab S. S., Yu G., Qazi A. B., Gao S., Chen X. A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids // *Rsc Advances*. – 2014. – Т. 4, № 67. – С. 35302-35317.
4. Wang D. H., Qian E. W. H., Amano H., Okata K., Ishihara A., Kabe T. Oxidative desulfurization of fuel oil - Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide // *Applied Catalysis a-General*. – 2003. – Т. 253, № 1. – С. 91-99.
5. Dehkordi A. M., Sobati M. A., Nazem M. A. Oxidative Desulfurization of Non-hydrotreated Kerosene Using Hydrogen Peroxide and Acetic Acid // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2009. – Т. 17, № 5. – С. 869-874.
6. Yu G. X., Lu S. X., Chen H., Zhu Z. N. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid // *Energy & Fuels*. – 2005. – Т. 19, № 2. – С. 447-452.
7. Polikarpova P., Akopyan A., Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., Karakhanov E. Oxidative Desulfurization of Fuels Using Heterogeneous Catalysts Based on MCM-41 // *Energy & Fuels*. – 2018. – Т. 32, № 10. – С. 10898-10903.
8. Qiu L., Cheng Y., Yang C. P., Zeng G. M., Long Z. Y., Wei S. N., Zhao K., Luo L. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a catalyst of molybdenum supported on modified medicinal stone // *Rsc Advances*. – 2016. – Т. 6, № 21. – С. 17036-17045.
9. Or-Rashid M. M., Onodera R., Wadud S. Biosynthesis of methionine from homocysteine, cystathionine and homoserine plus cysteine by mixed numen microorganisms in vitro // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2001. – Т. 55, № 6. – С. 758-764.
10. Хлебникова Т. Д., Хамидуллина И. В., Хусаинов М. А., Насырова Л. А., Ильина С. Ф. Изучение влияния различных иммобилизационных материалов на рост и развитие сульфатовосстанавливающих бактерий в процессе биохимической очистки сточных вод // . – 2015. – Т. 12. – С. 248-249.

11. Senko O., Gladchenko M., Maslova O., Efremenko E. Long-term storage and use of artificially immobilized anaerobic sludge as a powerful biocatalyst for conversion of various wastes including those containing xenobiotics to biogas. // – 2019, *accepted* . – Т. 9.
12. Efremenko E. N., Tatarinova N. Y. The effect of long-term preservation of bacterial cells immobilized in poly(vinyl alcohol) cryogel on their viability and biosynthesis of target metabolites // *Microbiology*. – 2007. – Т. 76, № 3. – С. 336-341.
13. Efremenko E. N., Azizov R. E., Raeva A. A., Abbasov V. M., Varfolomeyev S. D. An approach to the rapid control of oil spill bioremediation by bioluminescent method of intracellular ATP determination // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2005. – Т. 56, № 2. – С. 94-100.

## **ЗАВИСИМОСТЬ ЗНАЧЕНИЙ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ КОВАЧА Н-АЛКАНОВ ОТ ПРИРОДЫ НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ.**

<sup>1</sup>Л.Г. Бабаева, <sup>2</sup>Х.С. Хибиев, <sup>3</sup>Ж.М. Курбанова

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup>ЭИО № 2 (г. Махачкала) ЭКС - филиала ЦЭКТУ г. Пятигорск

<sup>3</sup>Дагестанский государственный университет

[chidirlas@mail.ru](mailto:chidirlas@mail.ru)

Индекс хроматографического удерживания, предложенный Ковачем, широко используется в практике газовой хроматографии в качестве критерия идентификации разделяемых компонентов [1- 3].

Цель данной работы - на основе ГЖХ - анализа среднестиллятной фракции нефти изучить влияние природы неподвижной жидкой фазы (НЖФ) хроматографической колонки на значения индексов удерживания Ковача (I) н-алканов.

Актуальность исследования обусловлена тем, что разность индексов удерживания Ковача ( $\Delta I$ ) н-алканов служит мерой оценки полярности как жидкой фазы, так и вещества, что позволяет, сделать заключение о его структуре [4].

В качестве объекта исследования был выбран образец среднестиллятной фракции нефти, полученный путем перегонки при комнатной температуре из нефти месторождения «Русский Хутор» Южный Сухокумск.

Выбор объекта исследования основан на том, что среднестиллятная фракция, состоящая из керосина и дизельного топлива, содержит широкий гомологический ряд н-алканов. ГЖХ – анализ проводили на хроматографе марки «Кристалл 5000.1» на капиллярных колонках с разной полярностью



НЖФ: умеренно полярной (5% полифенилдиметилсилоксан) и неполярной (100% диметилполисилоксан).

Предварительно по программе задавали метод с определенными условиями хроматографирования. Управление всей работой хроматографа «Кристалл 5000.1» и обработку хроматограмм выполняли на компьютере при помощи программы «Хроматек Аналитик 2.6».

В режиме программирования температуры были сняты и изучены хроматограммы на колонках с разной полярностью.

По данным полученных хроматограммам были рассчитаны качественные характеристики ( $t_R$ ,  $T_R$ ,  $V_R$ ,  $I$ ) и индексы удерживания Ковача по формуле:

$$I = 100 \cdot \frac{(T_{R,i} - T_{R,n})}{(T_{R,(n+1)} - T_{R,n})} + 100 \cdot n,$$

где  $T_{R,i}$  - температура удерживания анализируемого вещества;  $T_{R,n}$  - температура удерживания n-парафина с числом n-атомов углерода;  $T_{R,(n+1)}$  - температура удерживания n-парафина с числом (n+1)-атомов углерода.

В данном случае за стандарт берутся два соседних алкана - до и после исследуемого соединения, т.е.  $T_{R,n} < T_{R,i} < T_{R,(n+1)}$ .

Известно, что вместо температуры удерживания ( $T_R$ ) на практике также используют:  $t'_R$  - исправленное время удерживания или его логарифм,  $\lg V_R$  - логарифм удерживаемого объема [5, 6].

Мы рассчитали индексы удерживания Ковача в зависимости от трех величин - температуры удерживания ( $T_R$ ), исправленного времени удерживания ( $t_R$ ) и удерживаемого объема ( $V_R$ ) разными способами. Средние значения индексов Ковача для n-алканов и их относительные ошибки представлены в табл. 1.

Таблица 1

Средние значения индексов Ковача для n-алканов среднестиллятной фракции нефти

Число атомов углерода (n)	Неполярная		Умеренно полярная		$\Delta I$
	$I_{cp}$	$\Delta_{отн}, \%$	$I_{cp}$	$\Delta_{отн}, \%$	
10	962,03	0,30	959,47	0,88	2,56
11	1058,11	0,25	1054,13	0,56	3,98
12	1156,92	0,21	1151,03	0,35	5,89
13	1260,49	0,18	1252,83	0,32	7,66
14	1360,65	0,16	1351,36	0,28	9,29
15	1460,46	0,13	1449,46	0,18	11,01
16	1569,88	0,11	1557,01	0,15	12,87
17	1653,89	0,01	1638,78	0,14	15,11
18	1781,29	0,07	1764,23	0,08	17,06

19	1851,29	0,05	1832,28	0,04	19,01
20	1963,16	0,04	1942,28	0,06	20,88
21	2058,99	0,03	2036,44	0,03	22,55
22	2156,31	0,03	2131,92	0,02	24,39
23	2256,91	0,02	2231,12	0,02	25,79
24	2357,69	0,02	2330,03	0,01	27,66
25	2456,15	0,01	2426,84	0,007	29,66
26	2555,26	0,008	2523,75	0,006	31,51
27	2657,22	0,007	2624,05	0,02	33,17
28	2751,83	0,005	2716,74	0,003	35,09
29	2868,57	0,003	2831,49	0,001	37,08
30	2967,33	0,002	2928,78	0,04	39,11
31	3067,33	0,001	3026,34	0,02	40,99

Данные табл. 1 показывают, что точность расчетов возрастает с увеличением числа атомов углерода n-алканов и она выше на неполярной НЖФ.

Далее нами были изучены зависимости средних значений индексов Ковача ( $I_{cp}$ ) от числа атомов углерода n-алканов (рис. 1).

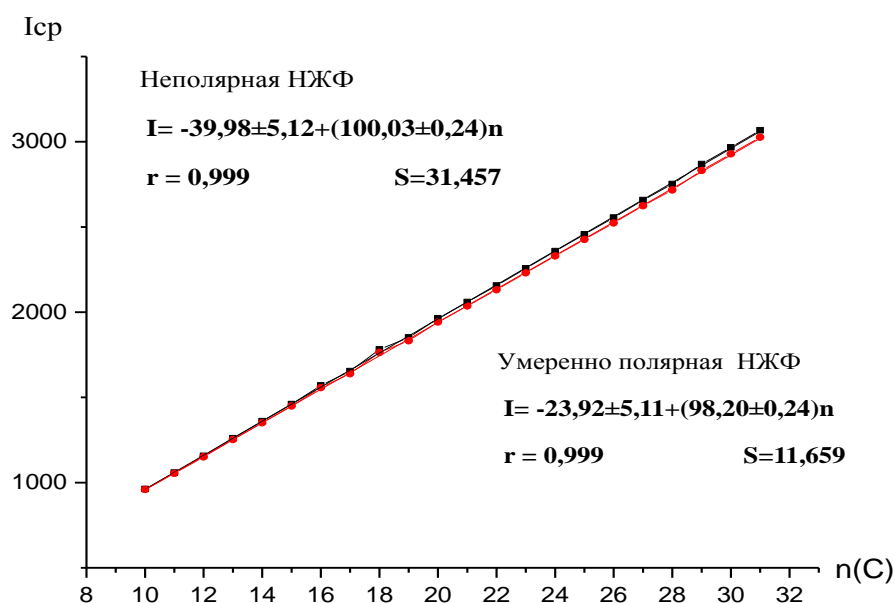


Рис. 1. Зависимость индексов удерживания Ковача ( $I_{cp}$ ) от числа атомов углерода ( $n$ ).

Они линейны, но отличаются по углу наклона прямых, т.е интервалом  $\Delta I$ , который используется для оценки полярности НЖФ [4].

Видно, что с увеличением числа атомов углерода ( $n$ ) n-алканов этот интервал растет. Последнее свидетельствует об увеличении адсорбционной

способности неполярной НЖФ по сравнению с умеренно полярной НЖФ для n-алканов, что подтверждается характером зависимости  $\Delta I$  от числа атомов углерода n-алканов (n) (рис. 2).

Для количественной оценки этих зависимостей (рис. 1 и 2) мы рассчитали параметры корреляции вида:

$$I_{cp} = a + bn \quad (1)$$

$$\Delta I_{cp} = a + bn \quad (2)$$

Анализ корреляций проводили по двум характеристикам:

**r** – коэффициент корреляции

**b** – чувствительность изменения индекса удерживания Ковача от числа углеродных атомов (n). Видно, что **r** > **0.99**, а **b** около **100** единиц. Это свидетельствует о высокой чувствительности индексов удерживания Ковача от числа атомов углерода, что позволяет нам использовать эти уравнения для оценки полярности НЖФ и для определения неизвестных значений индексов Ковача.

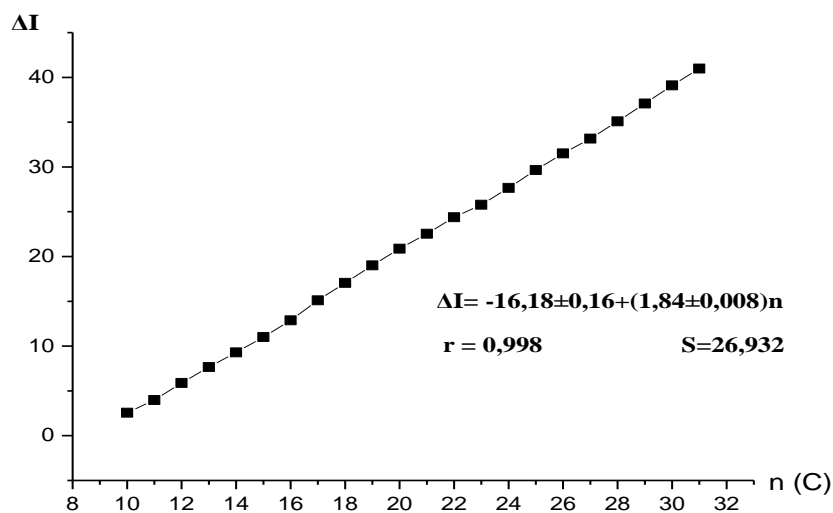


Рис.2. Зависимость  $\Delta I = I_{cp}(\text{непол.}) - I_{cp}(\text{умер. пол.})$  от числа атомов углерода (n).

#### Литература:

1. Прудковский, А.Г., Долгоносков, А.М. Инструмент для оценки индекса Ковача по времени удерживания вещества в газовой хроматографии // ЖАХ, 2008, т.63. №9. с. 935-940.
2. Александров, А.Ю., Сафронов, С.П., Красных, Е.Л., Леванова, С.В. Индексы удерживания сложных эфиров жирных кислот и линейных спиртов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>// Тонкие химические технологии, 2015, т.10. №6. с.79-82.
3. Липп, С.В., Красных, Е.Л., Леванова, С.В. Индексы удерживания симметричных эфиров дикарбоновых кислот // ЖАХ, 2008, т.63. №4. с.383-387.

4. Кисилев, А.В., Пошкус, Д.П., Яшин, Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986, 272 с.
5. Конюхов, В.Ю. Хроматография. - СПб.: «Лань», 2016. - 224 с.
6. Царев Н.И., Царев В.И., Каткаров И.Б. Практическая газовая хроматография. Барнаул, Алтайский государственный университет, 2000, 156 с.

## **СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

**А.Т.Исаханова**

Дагестанский государственный университет

E-mail [a.Isahanova@ru](mailto:a.Isahanova@ru)

Эффективными сорбентами для ионов тяжелых металлов являются синтетические ионообменные смолы, обладающие высокой обменной емкостью. Однако промышленного производства в Республике Дагестан нет, а их импорт из зарубежных стран не выгоден. Альтернативой могут быть природные материалы, обладающие значительно меньшей, по сравнению с катионитами обменной емкостью, но намного дешевле ионитов. Именно, в Дагестане имеются богатые залежи глин (Левашинский, Кайтагский и другие районы), которые пригодны для извлечения тяжелых металлов и добыча которых не требует больших материальных затрат.

Низкая себестоимость природных глин, их большие запасы, термическая и химическая стабильность позволяет ставить вопрос об их использовании в водоочистке [1-11].

Для повышения эффективности и универсальности таких сорбентов целесообразно применять также их модифицирование [3].

Цель работы: синтез и использование модифицированного бентонита для очистки сточных вод гальванических производств, содержащих ионы цинка, кадмия и меди.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали природный бентонит Левашинского происхождения Республики Дагестан. Он представляет собой твердую массу светло-серого цвета. В экспериментах применяли фракцию размером 1-2 мм.

Минералогический состав бентонита определен рентгенофазовым анализом. Измерения проводились при длине волны рентгеновского излучения  $1,5 \text{ \AA}$  с помощью дифрактометра Panalytical модель Empyrean S2. Рентгенофазовый анализ показал, что в состав исследуемой глины входят: кварц, альбит, кальцит и бернессит.

Концентрацию катионов контролировали на ААС «Savant AAS» при соответствующих длинах волн (Cu-  $\lambda=324,6\text{нм}$ ; Zn -  $\lambda=213,9\text{ нм}$ ; Cd -  $\lambda=228,8\text{ нм}$ ).

С целью улучшения качества и повышения адсорбционных и текстурных показателей была проведена модификация бентонита гидроксидом цинка. В модифицированном и немодифицированном бентоните атомно-абсорбционным методом при длине волны 213.9 нм было определено содержание ионов цинка. Образцы массой 0,2 грамма были обработаны несколькими каплями концентрированной азотной кислоты, помещены в муфельную печь и выдержаны в течение 20-30 минут при температуре 500<sup>0</sup>С. Затем к обработанным таким образом осадкам, прилили 1 мл азотной кислоты и дистиллированной водой довели объем до 25 мл. Выпавший осадок отфильтровывали, в фильтрате определяли содержание катионов цинка. Найденные содержания катионов цинка в пересчете на 1 грамм следующие: в исходном бентоните - 1,4 мг, а в модифицированном бентоните- 19 мг.

Сравнение сорбционных свойств двух сорбентов проводилось на модельных медьсодержащих растворах. Фотометрическим методом ( $\lambda=600\text{нм}$ ) контролировалось уменьшение окраски медьсодержащего раствора до и после обработки сорбентами. Уменьшение интенсивности окраски медьсодержащего раствора можно связать с сорбцией его на сорбенте.

Результаты фотометрического определения меди после обработки растворов модифицированным и не модифицированным бентонитом по изменению окраски раствора сульфата меди приведены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние модификации на адсорбционные свойства бентонитовой глины  
 $\lambda=600\text{нм}$ ,  $\ell=1\text{см}$ ,  $m_{\text{глины}}=1,0\text{ г}$ .  $C_{\text{Cu}}=1\text{г/л}$ ,  $V=20\text{мл}$ .

Показатели	Оптическая плотность раствора, необработанного глиной	Оптическая плотность раствора, обработанного немодифицированной глиной	Оптическая плотность раствора, обработанного модифицированной глиной
A	0.185	0.093	0.020
$\eta, \%$	-	49.72	89.10

Из табл.1 видно, что модифицированным бентонитом ионы меди извлекаются лучше и степень очистки выше на 39,38%. Далее работа проводилась только с модифицированным бентонитом.

Модифицированный бентонит был применен в качестве сорбента для растворов, содержащих одновременно три катиона.

Результаты применения модифицированного бентонита для обработки тройных систем содержащих ионы кадмия, цинка и меди степени извлечения каждого из перечисленных ионов приведены в табл.2.

Таблица 2

Содержание ионов меди, кадмия и цинка до и после сорбции на модифицированном бентоните

C <sub>Zn</sub> , мг/л		C <sub>Cd</sub> , мг/л		C <sub>Cu</sub> , мг/л	
До сорбции	После сорбции	До сорбции	После сорбции	До сорбции	После сорбции
191,1	189,0	546,8	472,2	234,1	39,1
η, %=1,09		η, %=13,64		η, %=83,25	

Для растворов содержащих сорбент и одновременно три катиона степени извлечения последних сильно отличаются, самая низкое значение наблюдается для ионов цинка, выше для ионов кадмия, и достаточно высокая для катионов меди (83,25%).

Выводы:

1. Получен бентонит, модифицированный гидроксидом цинка. Сорбция

металлов на модифицированной глине выше, чем на немодифицированной глине.

2. Установлена разница в сорбционном извлечении ионов в системах содержащих модифицированный бентонит и смесь трех ионов металлов одновременно. Степень сорбции изменяется в порядке Cu>Cd>Zn. Наибольшая степень извлечения наблюдается для катионов меди (83,25 %).

Литература:

1. Джигола Л.А., Симакова Ю.М., Рублева А.В., Никитина О.В., Уразалиева А.К. Изучение сорбции на опоках и диффузии в глинах ионов тяжелых металлов. Естественные науки. Журнал фундаментальных и прикладных исследований, 2009, № 4 (29), С. 175–180.
2. Щербакова Е. В. Гидролизированные природные алюмосиликаты –
3. эффективные сорбенты для очистки загрязненных вод. Вестник Санкт-Петербургского университета, 2007, Сер. 7, № 1, С. 93–97.
4. Лыгина Т.З., Михайлова О.А., Хацринов А.И., Конюхова Т.П. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов: монография. Казань: Казанский университет, 2009, 120 с.
5. Шарапова А.В., Неронова Н.А., Бузаева М.В., Климов Е.С. Извлечение ионов тяжелых металлов из сточных вод на цеолите, модифицированном ультразвуком. Тез. докладов X Всероссийской научно-технической конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий». Тула, 2011, С. 38.

6. Шарапова А.В., Бузаева М.В., Климов Е.С. Интенсификация процесса сорбции с применением ультразвука. Материалы 6-й Всероссийской научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов». (Саратов, 9-12 апреля 2013г.). Саратов, 2013, сс. 204–205.
7. Рамазанов А. Ш., Каспарова М. А., Сараева И. В., Мирзаева Х. А., Рамазанова Г. Р., Атаев Д. Р. Сорбционные свойства природных глинистых материалов Республики Дагестан. Вестник Дагестанск.гос. универ. Сер.1.Естественные науки, 2013, №1. С. 212-217.
8. Рамазанов А. Ш., Есмаил Г. К. Сорбционное концентрирование ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов природной глиной. Вестник Дагестанск.гос. универ. Сер.1.Естественные науки, 2014, №1, С. 179-183.
9. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. Адсорбция катионов никеля (II) природными цеолитами. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2014, Т. 50, №3, С. 262-267.
10. Мельников И.О., Подобедов Р.Е., Зайцева Н.В., Зайцева С.А. Микроструктура и сорбционные свойства мышьякселективных сорбентов для очистки питьевой воды. Вода: химия и экология.2012, №9, сс.70-75.
11. Челишев Н.В., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988, 128 с.
12. Исаханова А.Т. Модифицированный бентонит как сорбент для очистки воды от соединений мышьяка. Вода: химия и экология. 2019, №1-3, С.155-160

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ДЛЯ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

**Д.Ш. Магомедова, А. Ш. Муталимова, Т.Д. Гатиев, З.М. Алимирзоева**  
Дагестанский государственный университет

В технологии очистки сточных вод большое внимание уделяется использованию таких экологически «чистых» окислителей как: озон, кислород, пероксид водорода. Применение этих окислителей не приводит вторичному загрязнению воды продуктами разложения реагента, что существенно облегчает ее употребление или сброс.

Для сравнения «чистых» окислителей выделяют пероксид водорода, который обладает следующими преимуществами: возможность обработки сточных вод в широком диапазоне значений концентрации, температуры и рН; высокая селективность окисления различных примесей сточных вод; высокая стабильность по сравнению с другими окислителями; хорошая растворимость в воде; простота аппаратуры и др.).

В настоящее время в России не уделялось достаточного внимания в разработке метода очистки сточной воды с применением  $\text{H}_2\text{O}_2$  и электросинтеза для охраны природной среды.

Проблемы рационального употребления природных ресурсов и охрана окружающей среды решаются в двух направлениях. Первое - это разработка и введение малоотходных и безотходных технологий и процессов, а второе - усовершенствование действующих производств, увеличение качества очистки сточных вод, введение замкнутых производственных циклов[1,2].

Интенсивное развитие предприятий требует нужду в предотвращении отрицательного влияния сточных вод предприятий на водные объекты. Производство лакокрасочных материалов является одним из крупных источников загрязнения природной среды. Она сопровождается высоким образованием загрязненных сточных вод.

Методы очистки сточных вод делятся на деструктивные и рекуперационные. Деструктивные методы очистки сточных вод представляют собой разрушение загрязняющих веществ путем окисления или восстановления, а рекуперационные применяют для извлечения из сточных вод ценных веществ и их дальнейшую переработку.

В мировой практике  $\text{H}_2\text{O}_2$  получил широкое распространение для очистки сточных вод. В данный момент пероксид водорода используется для очистки сточных вод около 20 отраслей промышленности, бытовых сточных вод, шахтных и дренажных вод и т.д. По различным оценкам до 25% производимого в мире пероксида водорода применяют для охраны природной среды[4,5].

Процесс прямого электросинтеза пероксида водорода при электровосстановлении кислорода, в частности изучение кинетики образования пероксида водорода и создание высокоактивных, коррозионностойких катодов – электрокатализаторов из углеродных материалов, привлекает внимание многих исследователей, особенно в последние годы [6].

Благодаря высокому содержанию активного кислорода, пероксид водорода может применяться как окисляющий, гидроксиметилирующий и эпоксилирующий агент в химических производствах, как эффективное отбеливающее средство. Уникальные свойства пероксида водорода позволяет использовать его в косметике, электронной, пищевой, фармацевтической, медицинской и других отраслях промышленности [6]

В работе для получения пероксида водорода использовали двухкамерный электролизер с мембраной. В качестве электродных материалов-алюминий, платина, титан платинированный, титан.



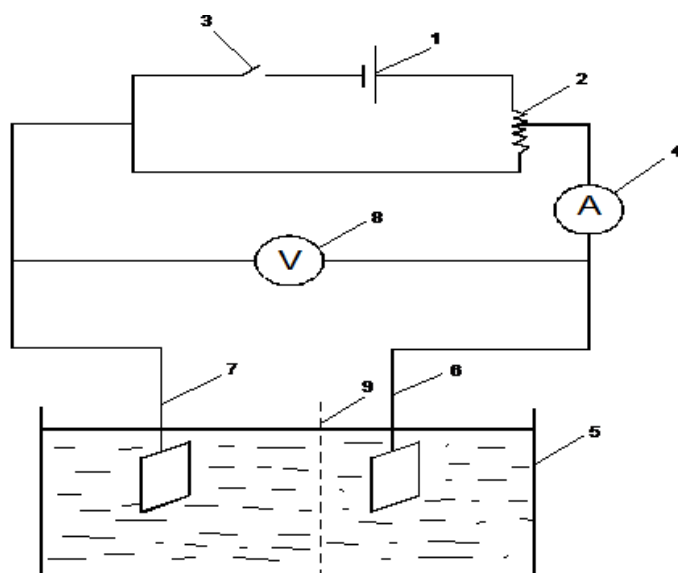
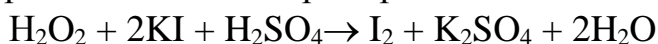


Рис. 1. Схема для электролиза 1 – источник тока; 2 – реостат; 3 – ключ; 4 – амперметр; 5 – электролизер; 6 – анод платиновый; 7 – катод титановый; 8 – вольтметр; 9 – диафрагма.

Содержание пероксида водорода определяли йодометрическим методом (метод Кингцета). При этом происходят следующие реакции (в которых ион йодида играет роль восстановителя):



Методика состоит в приливании соответствующим образом разбавленного раствора пероксида водорода, содержащего молибдатный катализатор, к 50 мл 1%-ного раствора йодистого калия, подкисленного 1 мл раствора серной кислоты (1:4) и нагретого до 40<sup>0</sup> С. После перемешивания и выдерживания в течение 5 мин выделившийся йод оттитровывают раствором гипосульфита в присутствии крахмала как индикатора [7].

Содержание пероксида водорода рассчитывали по формуле:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 17 \cdot V_{\text{об}}}{1000 \cdot V_a}$$

где  $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  - нормальность раствора тиосульфата натрия;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  - объем раствора тиосульфата израсходованного на титрование;

17 – эквивалент пероксида водорода;

$V_{\text{об}}$  – общий объем исследуемой воды;

$V_a$  – объем пробы, мл.

Для выполнения эксперимента была отобрана сточная вода лакокрасочного завода г. Махачкалы. Качественный состав этой воды приводится в таблице 1.

Таблица 1.

## Качественный состав сточных вод лакокрасочного производства

Показатели	Исходная вода	Допустимые нормы
Цветность, град	-	10-20
Мутность, мг/л	3977	Не более 150
pH	8,2	6-9
Запах, баллы	-	1-2
Жесткость общая, Ж <sub>о</sub>	4,2	3-8
Нефтепродукты(суммарно), мг/л	0,5	Не более 0,05
Железо, мг/л	0,28	Не более 0,3
Фенольный индекс, мг/л	-	Не более 0,1
Общая минерализация (сухой остаток), мг/л	-	Не более 1000

Измерение мутности производили на турбидиметре НАСН 2100N, который разработан для измерения мутности в диапазоне от 0 до 4000 NTU (нефелометрические единицы мутности). Для малоконцентрированных растворов можно пользоваться следующей зависимостью для перевода: 2,6 NTU (по формазину) - 1,5 мг/л (по коалину), т.е. 1 NTU – 0,58 мг/л.

Электролиз проводили в двухкамерном электролизере, используя в качестве катода - титановую пластинку, в качестве анода - платиновую пластинку. В катодную и анодную камеры наливали 0,5М раствор серной кислоты. Электролиз проводили в течении 2 часов, при различных значениях плотности тока (0,025; 0,050; 0,075 А/см<sup>2</sup>). Компрессором в катодную камеру подавали воздух при небольшом избыточном давлении. Раствор из анодной камеры анализировали на изменение концентрации серной кислоты. Раствор из катодной камеры на содержание пероксида водорода. Данные выхода по току приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Зависимость выхода по току от плотности тока, время электролиза 2 часа, электроды: катод - титановая пластинка; анод- платиновая пластинка

Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Выход по току, %
0,025	82,0
0,050	89,0
0,075	89,5

Как видно из таблицы 2 с увеличением плотности тока увеличиваются выходы по току и при плотности 0,050 А/см<sup>2</sup> составляют 89,0 %, дальнейшее увеличение плотности тока не приводит к существенным изменениям.

Очистку сточной воды, содержащей 20 мг/л окислительных красителей, проводили электрокоагуляцией, используя в качестве катода-титановую пластинку, в качестве анода - алюминиевую пластинку.

Электролиз проводили при различных плотностях тока. Данные выхода по току и степени обесцвечивания приводятся в табл. 3.

Таблица 3.

Зависимость выхода по току от плотности тока. Время электролиза 2,5 часа, электроды: катод - титановая пластинка; анод - алюминиевая пластинка

Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Выход по току, %	Эффективность обесцвечивания, %
0,025	78,0	36,0
0,050	84,0	38,0
0,075	88,4	40,0
0,10	89,2	41,0

Как видно из таблицы 3 с повышением плотности тока максимальный выход по току при плотности тока 0,10А/см<sup>2</sup> составляет 89,2%. Эффективность обесцвечивания при этой же плотности тока составила 41,0%.

Эффективность обесцвечивания и соответственно очистки сточной воды без добавления пероксида водорода не достигает желаемого эффекта.

Для очистки сточных вод лакокрасочной промышленности, содержащих фенол, формальдегид, спирты, эфиры, растворители используют полученный электрохимическим методом раствор пероксида водорода с концентрацией 0,03 г/л. В сточную воду так же добавляем сульфат алюминия в количестве 0,03 г/л.

Обработка сточной воды смесью сернокислого алюминия и пероксида водорода позволяет ускорить процесс очистки, снизить концентрацию органических примесей до 0,05 мг/л и ХПК до 70-80 мг О<sub>2</sub>/л.

Обработанная таким образом вода наиболее легко поддается биологической очистке, которая рекомендуется для окончательной очистки сточных вод лакокрасочного производства.

В таблице 4. Показаны данные по зависимости эффективности обесцвечивания от времени

Таблица 4.

Зависимость эффективности обесцвечивания сточной воды от времени при одновременном введении в очищаемую сточную воду пероксида водорода с сернокислым алюминием, взятые при соотношении 1:1.

Время, мин	Эффективность обесцвечивания, %
10	64
30	76
50	80
70	89
90	92
120	92

Как видно из таблицы 4. Эффективность обесцвечивания увеличивается с увеличением времени контакта сточной воды с коагулянтом –сульфатом

алюминия и пероксидом водорода и после 90 минут достигает 92 %. Дальнейшее увеличение времени не приводит к повышению эффективности обесцвечивания.

#### Литература:

1. Владимирова А.М. Охрана окружающей среды. М.: Высшая школа. 1991.- 928с.
2. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод.- М.:Химия.- 1975, 150с.
3. Основные методы умягчения воды. [www/ BiblioFond/ru](http://www/BiblioFond.ru).
4. Методы анализа природных вод. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Изд.3-е, переработ. И доп. М.:«Недра», 1970. с.148-155, с 204-205.
5. Унифицированные методы анализа вод / Под редакцией Ю.Ю Лурье. М.,1973. 236с.
6. Потапова Г.Ф., Касаткин Э.В., Панин А.М., Козлова Н.В. Электросинтез пероксида водорода на неплатиновых материалах – М., 2004.
7. Перекись водорода //Изобретатель и рац. предложения в нефтегаз. промышленности – 2002. №% - с. 60.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТВОРА АНОЛИТА «РАСКАТ» ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ТЕРМАЛЬНОЙ ВОДЫ ПОСЛЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

**Д.Ш. Магомедова, А.А. Гусейнов, С.М. Курбанова**  
Дагестанский государственный университет

Вода - самое распространенное неорганическое соединение на нашей планете. Это ценнейший природный ресурс. Она играет важнейшую роль жизни на Земле. Огромное значение вода имеет в промышленном и сельскохозяйственном производствах.

Рост городов, бурное развитие промышленности, интенсификация сельского хозяйства, значительное расширение площадей орошаемых земель, улучшение культурно-бытовых условий и ряд других факторов все больше усложняет проблемы обеспечения водой.

Развитие энергетики также приводит к резкому увеличению потребности в воде. Значительное количество воды расходуется для потребностей отрасли животноводства, а также на бытовые потребности населения. Большая часть воды после ее использования для хозяйственно-бытовых нужд возвращается в реки в виде сточных вод [1,2].

В настоящее время актуальна тема использования термальной воды для развития гидроэнергетики, тепло – водоснабжения. Доля использования термальной воды в промышленных целях приходится на мизерную часть. Недостатками являются солеотложения и коррозия материалов водостока, и

водоотвода. Также использованная вода загрязняется вредными соединениями, в том числе фенолами. Вследствие чего загрязненная вода поступает в окружающую среду[3].

Химический, газовый состав и минерализация термальных вод разнообразны: от пресных и солоноватых гидрокарбонатных, гидрокарбонатно-сульфатных, гидрокарбонатно-хлоридных, кальциевых, натриевых, азотных, углекислых и сероводородных до солёных и рассольных хлоридных натриевых, кальциево-натриевых, азотно-метановых и метановых, местами сероводородных. Рассольные термальные вод генетически связаны с эвапоритами. Для биохимических процессов, протекающих в зоне термальных вод, характерный температурный порог 50°C — начало свёртывания белка, хотя жизнедеятельность некоторых видов бактерий возможна и при высоких температурах. На состав термальных вод оказывают влияние процессы регионального эпигенеза, развивающегося в зоне повышенных и высоких температур, когда происходит перекристаллизация породообразующих минералов и протекают активные реакции обмена между нагретыми водными растворами и породой. Повышение температуры с глубиной приводит к освобождению физически связанной воды, увеличению фильтрационной способности горных пород. С термальными водами связаны процессы минералообразования, формирования месторождений.

Также термальная вода классифицируется в зависимости от концентрации в ней минеральных солей. Термальная вода с максимальным содержанием солей называется гипотонической. К высокому артериальному давлению это название не имеет никакого отношения. Гипертоническая термальная вода обладает тонизирующим эффектом, что максимально соответствует потребностям сухой и увядающей кожи[4].

Дагестан занимает первое место в России по запасам термальной воды. От Махачкалы до Грозного (Чечня) достигает геотермальный пояс, способный отапливать многие субъекты региона. Но пока этот великий природный энергоресурс употребляется чисто символически. В окраине Махачкалы функционирует геотермальная электростанция с годовой добычей термальной воды из залежей Махачкала-Тарнаир 976,8 тыс. м<sup>3</sup>, или 2,6 м<sup>3</sup>/сут. В бытность СССР, еще в 1966 году в Дагестане было сформировано Управление по изучению и использованию подземного тепла. Незадолго до распада СССР добыча термальной воды достигала 60 млн м<sup>3</sup>, что составляет 500 тыс. тонн условного топлива в год.

Структура использования подземного тепла в Дагестане сегодня примерно следующая: около 80% тратится на отопительные нужды, 20% – на все другие: отопление теплиц, бальнеологию и курортологию, прудовое хозяйство и рыбозаповедение, термальную медицину и прочее [5-7].

В данной работе проведены исследования по **обезвреживанию** термальной воды после промышленного использования от фенола с использованием раствора анолита, содержащего различные окислительные

агенты. Для получения анолита использовали электролизную систему «РАСКАТ».

Принцип работы заключается, в обезвреживании термальной воды посредством использования в качестве обезвреживающего компонента раствор анолита, вырабатываемый системой «Раскат». Анолит представляет с собой прозрачную жидкость с небольшим запахом хлора. Эффективный окислитель и дезинфектант всех видов микроорганизмов. Разрушает фенолы - источник неприятного вкуса и запаха, а также сероводородные соединения. Кроме того, способствует удалению из воды железа и магния, способствует удалению мутности из воды, удаляет посторонние привкусы и запахи, не требует транспортировки и хранения опасных химикатов. Получение происходит путем электролиза, используя водный раствор хлорида натрия, в питьевой воде. Анолит содержит высокоактивные кислородные соединения хлора, активные радикалы ОН и т.д. Сущность метода заключается в добавлении раствора анолита в термальную воду, где протекает реакция окисления органических соединений, в том числе и фенола.

Предварительный расчет требуемого количества анолита (л/ч) для ежедневного обеззараживания воды производили по формуле:

$$A = \frac{V \times (\text{Сост. х.} + \text{ХПВ})}{24 \text{ часа} \times \text{Са. х.}} \times \text{х. сут.}$$

V - объем обеззараживаемой воды, л/сут.;

Са.х. - концентрация активного хлора в анолите, мг/л;

Kсут. - коэффициент суточной неравномерности;

Сост.х. - санитарная доза остаточного хлора в воде, мг/л;

ХПВ - хлорпоглощение воды, мг/л.

Анализ воды Кировского района г. Махачкалы используемой для отопления на содержание фенола в термальной воде проводили фотоколориметрическим методом. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химические показатели термальной воды Кировского района г. Махачкалы

Компоненты	Содержание, мг/л	ПДК(мг/л)
Натрий	45,1	
Магний	20,2	
Кальций	56,8	
Железо	0,01	0,3
Фториды	0,6	1,5
Хлориды	18,0	350
Нитраты	0,1	45
Сульфаты	149,5	500
Бикарбонаты	171,0	
Жесткость	4,5	7,0
Минерализация	461,3	1000
рН	7,4	
Фенол	0.008	0,001

Как видно из данных таблицы все химические показатели находятся в пределах требований, предъявляемым к термальной воде. Анализ на содержание фенола показал, что концентрация превышает ПДК в 8 раз.

Для исследования влияния раствора анолита на окисление фенола в термальной воде к пробам добавляли разные объемы раствора анолита при различных температурах. Это позволяет определить дозу анолита по остаточному хлору.

В таблице 2 приведены данные влияния объема раствора анолита на концентрацию фенола при температуре 20<sup>0</sup>С.

Таблица 2

Зависимость концентрации фенола от объема раствора анолита.

Температура термальной воды после промышленного использования 20<sup>0</sup>С

Объем раствора анолита, мл	2	4	6	8	10
Концентрация фенола, мг/л	0.0071	0.0054	0.0040	0.0032	0.0018

В таблице 3 приведены данные влияния объема раствора анолита на концентрацию фенола при температуре 35<sup>0</sup>С.

Таблица 3

Зависимость концентрации фенола от объема раствора анолита.

Температура термальной воды после промышленного использования 35<sup>0</sup>С

Объем раствора анолита, мл	2	4	6	8	10
Концентрация фенола, мг/л	0.0063	0.0048	0.0030	0.0019	0.0010

Данные таблиц 2, 3 показывают закономерность снижения концентрации фенола, то есть чем выше концентрация анолита в воде, тем ниже содержание фенола. При добавлении 10мл раствора анолита в один литр термальной воды при температуре 20<sup>0</sup> концентрация фенола составила 0,0018 мг/л, что почти в 2 раза превышает предельно допустимую концентрацию. При температуре 35<sup>0</sup>С с таким же объемом раствора анолита концентрация фенола составила 0,0010, что и удовлетворяет нормам ПДК.

#### Литература:

1. Беянин В. Жизнь, молекула воды и золотая пропорция // Наука и жизнь. – 2004г. - № 10. – с. 2-9.
2. Гидрогеология СССР. Том 8. Горная Энциклопедия.1976.с.12-14.
3. Большой энциклопедический словарь: Подземные воды / Гл. ред. А. М. Прохоров. 1-е изд.
4. Fernández M.I., López J.F., Vivaldi B., Coz F. Long-Term Impact of Arsenic in Drinking Water on Bladder Cancer Health Care and Mortality Rates 20 Years After

End of Exposure. The Journal of Urology, Jan. 2012.  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22248521>

5. Журнал «Возобновляемая Энергия» Термальные воды Дагестана.

6. Возобновляемая энергетика. Автор: А. Алхасов. 2012, Москва. Рубрика «Геотермальная Энергетика России». Юг России: экология, развитие. N-2, 2012.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПРЕДГОРНОГО ДАГЕСТАНА**

**С.А. Ахмедов, З.Х. Ахмедова**

Дагестанский государственный университет

E-mail : [ahmedovsa@mail.ru](mailto:ahmedovsa@mail.ru), [zuhrik7373@rambler.ru](mailto:zuhrik7373@rambler.ru)

Сочетание природных геологотектонических и гидротермических условий, а также хорошая изученность бурения газонефтяных и артезианских скважин, позволяет нашему региону быть одним из предпочтительных регионов страны по использованию глубинного тепла Земли и гидротермальных ресурсов.

Территория Предгорного Дагестана относится к одному из наиболее геотермически и сейсмически активных областей региона. Исследования чокракских отложений Предгорного Дагестана, являющиеся источником тепловодоснабжения посвящены работы профессора Курбанова М.К. Он проводит и прогнозную оценку гидротермальных ресурсов осадочной толщи Дагестана как по площади, так и по геологическому разрезу. Так суммарные запасы термальных вод только Северо-Дагестанской равнины составляют 40-50млн.м<sup>3</sup>/км<sup>2</sup>. Потенциальные естественные ресурсы термоводоносных комплексов составляют около 1млрд. м<sup>3</sup>/Г [1].

К основным месторождениям термальных вод удобных для использования в народном хозяйстве являются: Махачкала-Тарнаирское, Избербашское, Каякентское, Кизлярское, Терекли-Мектебское и Червленно-Бурунское.

Уменьшение запасов естественных углеводородных смесей, повышение цены на них и проблемы экологии приводит к поиску альтернативных источников энергии и минерального сырья для растущих запросов промышленности и народного хозяйства.

Гидротермальные ресурсы и освоение глубинного тепла Земли, путем закачки использованной термальной воды обратно в пласт, может решить ряд проблем теплоснабжения промышленных и жилищно-коммунальных объектов.

В настоящее время ряд стран Евросоюза, особенно Германия, активно занимаются решением проблем использования глубинного тепла Земли.



Промышленные масштабы использования термальных вод выдвигают ряд проблем экологического и технико-экономического характера. В частности, неотложного решения требуют вопросы сброса минерализованных термальных вод и максимального использования их теплоэнергетического потенциала. Универсальным решением важного вопроса освоения глубинного тепла Земли является воспроизводство гидротермальных ресурсов путем закачек использованной термальной воды обратно в пласт.

Нагнетание в пласт использованной и остывшей термальной воды с температурой 40-50<sup>0</sup>С будет приводить к постепенному изменению температурного режима пласта – снижению пластовой температуры и истощению запасов термальной энергии. Практический интерес представляет прогнозирование изменения температуры добываемой воды и сроков разработки данного участка месторождения, а также общее количество поровых объемов, которые можно прокачать через коллектор, пока температура добываемой воды не упадет настолько низко, что добыча ее станет нерентабельной.

Если водоносный пласт мощный (100м и более), то приток тепла с кровли и подошвы не будет играть существенной роли, и пласт можно считать термически замкнутым. Если же пласт маломощный (10м и менее), то существенное значение приобретает приток тепла с кровли и подошвы.

Найдем скорость распространения тепла в пласте при наличии фильтрации. В случае, когда фильтрационный поток является поступательным и термальная вода вытесняется из мощного пласта той же, но остывшей водой, задачу определения температурного поля математически можно сформулировать так:

$$C_* \frac{\partial T}{\partial t} + C_{ж}v \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

$$T(x,0)=T_0; T(0,t) = T_B.$$

Пренебрегаем кондуктивной теплопроводностью. В (1)  $C_*$  - объемная теплоемкость пластовой системы (коллектор+жидкость);  $C_{ж}$  - объемная теплоемкость жидкости;  $v$  - скорость фильтрации;  $T$  – температура пластовой системы;  $C_* = m * C_{ж} + (1 - m)C_n$ , где  $m$  – пористость,  $C_{ж}$  и  $C_n$  - объемные теплоемкости жидкости и скелета пористой среды.

Решением (1) служит:

$$T=T_0 \text{ при } x > \frac{C_{ж} \cdot v}{C_*}; \quad (2)$$

$$T=T_B \text{ при } x < \frac{C_{ж} \cdot v}{C_*}$$

При заданной длине пласта  $L$ , начало снижения температуры  $t_3$ , и общее количество добытой термальной воды в поровых объемах  $V_B$  определяется по формулам:

$$t_3 = \frac{C_{ж} \cdot L}{C_* \cdot v}; \quad V_B = \frac{C_{ж}}{m \cdot C_*} \quad (3)$$

Обычно для расчета температурного поля маломощных пластов применяют схему Ловерье, согласно которой перенос тепла в кровле и

подошве за счет теплопроводности принимается происходящим только в вертикальном направлении.

Математическая формулировка задачи для температуры горной породы и пласта с учетом теплообмена, согласно Ловерье, будет выглядеть так:

$$\begin{aligned} C \frac{\partial T}{\partial t} &= \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad z > 0 \\ C_* \frac{\partial T}{\partial t} + C_{жv} \frac{\partial T}{\partial x} &= \frac{2\lambda}{h} \frac{\partial T}{\partial z}, \quad z = 0 \\ (x, z, 0) &= T_0, \quad T(0, 0, t) = T_B \end{aligned} \quad (4)$$

Решение (4) будет иметь вид

$$\frac{T - T_0}{T_B - T_0} = \operatorname{erfc} \left( \frac{z + \frac{2\lambda x}{C_{жv} h}}{2a \sqrt{t - \frac{C_* x}{C_{жv}}}} \right) \quad (5)$$

где,  $a = \sqrt{\frac{\lambda}{c}}$ ,  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности,  $h$  - мощность пласта.

Если подкоренное выражение отрицательное, правую часть в формуле (5) надо считать равной нулю. Чтобы получить температуру в эксплуатационной галерее  $T_3$ , надо в формуле (5) предположить  $z=0$  и  $x=L$ .

После упрощений (5) примет вид:

$$\frac{T_3 - T_0}{T_B - T_0} = \operatorname{erfc} \left( \frac{\sqrt{\lambda c} t_0}{C_{ж} h \sqrt{t - t_0}} \right), \quad t_3 = \frac{C_* L}{C_{жv}} \quad (6)$$

Здесь  $t_3$  представляет собой время, за которое температурное возмущение достигнет эксплуатационную галерею,  $T_0$  - температура закачиваемой воды.

Проведем расчеты динамики изменения температуры  $T_3$  добываемой воды, приняв  $C_* = 2.73$ ,  $C_{ж} = 4.2$ ,  $C = 3.2 \frac{\text{Дж} \cdot \text{С}}{\text{см}^3}$ ,  $v = 0.15$  м/сут,  $\frac{c}{C_{ж}} = 1.17$ ,  $T_0 = 70^\circ\text{С}$ ,  $T_B = 40^\circ\text{С}$ ,  $Q = 2000 \text{ м}^3/\text{сут}$ .

При длине  $L=550$ м, мощности пласта  $h=50$ м, коэффициент теплопроводности  $a^2=3.2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$  (глина слюнистая),  $t_3=13.5$  лет, где  $t_3$  - время достижения температурного возмущения до эксплуатационной скважины.

$T_3, ^\circ\text{С}$	70	56	51	48
t, годы	13.6	17	22	30

Если принять  $L=1100$ м, мощность пласта  $h=50$ м,  $a^2=14.3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$  (глинистый песчаник),  $t_3 = 13.5$  лет, то динамика изменения  $T_3(t)$  определяются значениями:

$T_3, ^\circ\text{С}$	70	66	60	56	48
t, годы	13.5	22	29,2	42	62

Срок службы эксплуатационной галереи во втором случае удлинился за счет теплообмена с хорошо проводящими окружающими породами (глинистый песчаник). Когда температура добываемой термальной воды снизится настолько, что добыча станет нерентабельной, эксплуатацию скважины надо прекратить [2,3].

Реальные пласты неоднородны по проницаемости и теплофизическим свойствам. В проектных расчетах для прогнозирования температурного режима пласта добываемой воды можно применять разностные методы, а вышеуказанную схему расчета можно использовать для предсказания ожидаемого результата.

#### Литература:

1. Курбанов М.К. Оценка термальных вод Дагестана. – в кн.Изучение глубинного тепла Земли. // М. 1973, с.121-129.
2. Амирханов, М.И. Проблемы геотермальной энергетики Дагестана.//М.: «Недра», 1980, 203с.
3. Ахмедов С.А., Магомедова М.С. Термодинамические расчеты подземной циркуляционной системы // Труды международной конференции Инноватика 2011, Ульяновск, 2011, с. 88-89.

### **УСТАНОВКА ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НА БАЗЕ УНИВЕРСАЛЬНОГО ИЗМЕРИТЕЛЬ-РЕГУЛЯТОРА ТРМ136.**

**<sup>1</sup>Э.Г. Искендеров, <sup>1</sup>Н.Н. Вердиев, <sup>1</sup>П.А. Арбуханова, <sup>1</sup>М.Ш. Зейналов, <sup>1</sup>Я.А. Дибиров, <sup>2</sup>В.И. Дворянчиков.**

<sup>1</sup> Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения Объединенного института высоких температур Российской академии наук в г. Махачкале.

<sup>2</sup> Институт Проблем Геотермии, ДНЦ РАН

E-mail: [elisk13@mail.ru](mailto:elisk13@mail.ru)

Термический анализ (ТА) – одна из отраслей физико-химического анализа, которая в последнее время превратилась в высокочувствительный и совершенный экспериментальный метод. Термические свойства материалов отражают их поведение при теплообмене (подводе или отводе тепла), при котором происходит изменение температуры.

Большинство физических и химических процессов, химических реакций сопровождается тепловыми эффектами, т. е. поглощением или выделением тепла, поэтому методы термического анализа применимы к очень большому числу систем [1].

При разработке установки термического анализа для метода кривых нагрева и охлаждения нами использован универсальный измеритель-регулятор ТРМ136, который в силу своих технических характеристик и небольшой стоимости отлично подходит для снятия до 6 составов одновременно.

Прибор производит измерение входных параметров объекта (температура, давление и т.п.) путем последовательного опроса включенных в работу датчиков и преобразования полученных от них сигналов в текущие цифровые значения. Кроме того, в процессе обработки

сигналов осуществляется их фильтрация от помех и коррекция показаний в соответствии с заданными пользователем параметрами.

Опрос датчиков, т.е. поочередное подключение их выходных сигналов к измерителю осуществляется по замкнутому циклу при помощи автоматического коммутатора АК-1 управляемого микропроцессором по заданной пользователем программе [2].

В созданной установке ТА (рис. 1) используются два типа корпусов для термопар. Для измерения температур от  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$  используется закрытый корпус, сделанный из фторопласта. Важным фактором использования фторопласта для корпуса термопары является то, что из-за высокого поверхностного натяжения фторопласт не смачивается жидкостями и обладает низкой адгезией, что особенно важно при температурах ниже нуля [3].

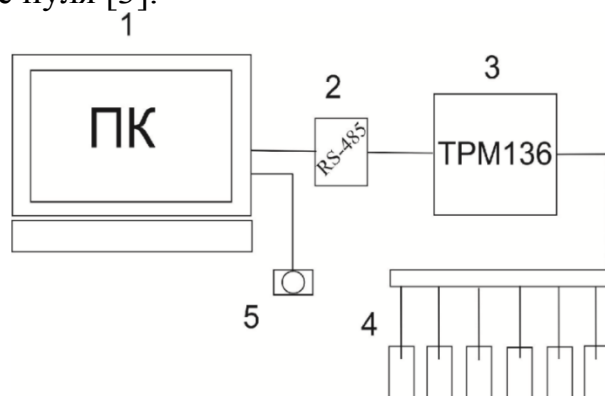


Рис. 1. Функциональная схема установки ТА с цифровой обработкой данных: 1 – Персональный компьютер; 2 – сетевой интерфейс RS-485; 3 – универсальный измеритель-регулятор ТРМ136; 4 – блок с термопарами и образцами; 5 – IP-камера.

При температурах выше  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$  применяется корпус открытого типа, так как коэффициент адгезии, в данном случае, не имеет значения.

Для удобства визуального просмотра, а также для качественной видеосъемки образцы (рис. 2) помещаются на подставку с регулируемой по высоте светодиодной подсветкой

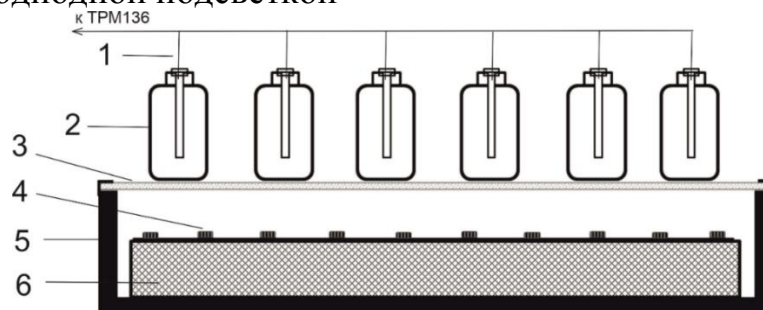


Рис. 2. Блок с термопарами и образцами. 1 – термопары; 2 – образцы; 3 – стекло; 4 – светодиоды; 5 – корпус блока; 6 – регулируемая по высоте площадка под светодиоды.

Разработанное нами программное обеспечение «ТРМ136 v1.0» к установке ТА является оболочкой к программе «Конфигуратор». Программа «Конфигуратор» представляет собой нативное программное обеспечение, поставляемое к прибору ТРМ136 и по умолчанию не отображающее графики в реальном времени [4, 5].

Программа «ТРМ136 v1.0» получает данные из программы «Конфигуратор» и строит графики зависимости время – температура с подключенных термопар в реальном времени. В окне программы рядом с каждым графиком отображается номер термопары и температура на данный момент. По горизонтальной оси откладывается текущее время.

При нажатии на пункт меню «Выход» все данные в виде таблицы сохраняются в текстовом (.txt) файле и в файле формата Excel (.xlsx).

Нажатие на пункт меню «График» программа запускает окно выбора файла с нужной датой и временем. В чекбоксах 1, 2, ..., 6 осуществляется выбор номеров термопар, которые будут отображены на графике.

Нажатие левой кнопки мыши на любой точке графика выводит в верхнюю строку номер выбранной точки, время и температуру. Выбор пункта меню «Изображение» ⇒ «Сохранить» сохраняет график в текущий файл.

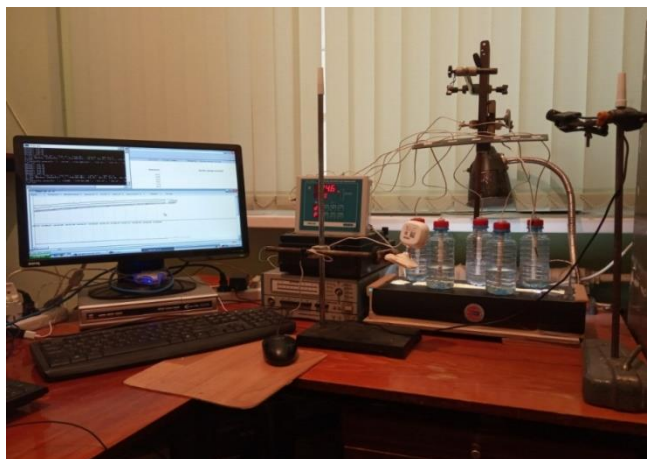


Рис. 3. Полный вид установки ТА

Применение универсального измеритель-регулятора ТРМ136 с разработанным нами программным обеспечением к персональному компьютеру и подключенной IP-камерой позволяет полностью контролировать процесс: фиксировать данные с термопар в таблицу для графической визуализации и записывать процесс на видео, для последующего воспроизведения (рис. 3).

#### Литература:

1. В.И. Ивлев, Н.Е. Фомин, В.А. Юдин, М.А. Окин, Н.А. Панькин. Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. 44 с.

2. Бессекерский В.А., Попов Е.П. Теория систем автоматического управления / В.А. Бессекерский, Е.П. Попов. Изд. 4-е, перераб. и доп. Спб., Профессия, 2007. – 752 с.
3. Тазетдинов Р.Г. Физико-химические основы технологических процессов и обработки конструкционных материалов. 2-е изд., доп. и испр. Москва: ИНФРА-М, 2014. – 400 с.
4. Дибиров Я.А., Искендеров Э.Г., Алиев М.М. «Установка ДТА с аналогово-цифровым преобразователем». XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России. Санкт-Петербург: Изд. дом Руда и Металлы. 23-28 сентября 2013 год. С. 397-404.
5. Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Рабаданов Г.А., Искендеров Э.Г., Шихахмедова Д.П. «Изохорная теплоемкость 1% водного раствора хлорида магния» //Юг России, 2016. Т.11. №2. С.121-131.

## **СОДЕРЖАНИЕ ОСНОВНЫХ ДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ТРАВЕ ВОЛОДУШКИ ЗОЛОТИСТОЙ**

<sup>1</sup>Ф.О. Исмаилова, <sup>1</sup>Ф.М. Гусейханова,<sup>2</sup> Л.В. Омариева

<sup>1</sup>Дагестанский Государственный университет

<sup>2</sup>Дагестанский Государственный аграрный университет

E-mail: [ism-fariza@yandex.ru](mailto:ism-fariza@yandex.ru)

В настоящее время медицина находится на пути поиска препаратов растительного происхождения, которые были бы способны заменить синтетические аналоги, применение которых имеет нежелательные последствия в виде аллергических реакций и различного ряда побочных явлений.

Одним из таких видов лекарственного сырья является растение рода Володушка. Область применения ее довольно широка. Различные виды растений рода Володушка обладают желчегонным, антисептическим, ранозаживляющим, жаропонижающими свойствами. Имеются указания на применение отваров при неврозах и как слабительное. В последнее время появились данные об гепатопротекторном действии данной травы. В связи с широким распространением различных поражений печени, представляется актуальным исследование состава и гепатопротекторного действия травы Володушки золотистой, произрастающей на территории республики Дагестан, целью использования для приготовления различных лекарственных форм.

Химический состав растений рода володушка разнообразен: в них найдены БАВ – флавоноиды, дубильные вещества, сапонины, алкалоиды а также сахара, лигнаны, эфирные масла, фитолы, этиленовые кислоты, полиены, циклогексадиены, монотерпены, стеролы, коричные кислоты, экдизоны, фитонциды, антоцианы [1].

В плодах обнаружено эфирное масло, в корнях, кроме флавоноидов обнаружено до 0,08% кумаринов. В листьях содержатся 232 мг% витамина С

и 30 мг% каротина, в цветках около 176 мг% аскорбиновой кислоты. В стеблях с соцветиями и листьями в конце июля содержится до 10,8% протеина, до 5,7% жира, до 11,18% клетчатки, до 5,23% золы, в том числе 0,91% кальция и 0,44% фосфора. В сибирских видах *Vupleurum* обнаружены такие флавоноиды как кверцетин, кемпферол, изорамнетин кверцетин-3-диглюкозид, рутинозид, тамариксетин, рутин, изо-кверцитрин, нарциссин, кверцитрин, антоцианы.

Если российские ученые связывают фармакологическую активность представителей рода *Vupleurum* с действием флавоноидов, японские ученые в качестве действующего начала рассматривают тритерпеновые гликозиды — сапонины. Наряду с 10 видами тритерпеновых гликозидов плоды володушки содержат 16 сапонинов олеананового типа. Пентациклические тритерпеновые сапонины олеананового типа, получили название по японскому названию растения - «сайкосапонинов» или «буплеуриозидов»[2].

Объектом исследования является растение володушка золотистая, собранная в Хунзахском районе республики Дагестан.

Для дальнейшего использования сырья необходимо удостовериться в соответствии сырья требованиям НТД. Для этого определили числовые показатели, такие как: влажность, зола и зола, нерастворимая в 10% HCl.

Получено, что, содержание влаги, золы общей и золы, нерастворимой в 10% HCl, соответствует требованиям ГФ. Это позволяет отнести лекарственное растительное сырье к доброкачественному и использовать его в медицине.

Содержание сапонинов и флавоноидов сопоставимо с имеющимися в литературе данными. Этот факт говорит о том, что сырье, произрастающее в с. Хунзах, может быть использовано для приготовления различных лекарственных форм. А также может быть рекомендовано для дальнейших исследований гепатопротекторного действия сырья.

#### Заключение:

1. Определены числовые показатели (влажность, содержание общей золы и золы нерастворимой в 10%-й HCl) сырья, собранного на территории с. Хунзах. Полученные результаты соответствуют литературным данным, что является свидетельством доброкачественности сырья.

2. Проведено фитохимическое изучение володушки золотистой. Установлено количественное содержание таких биологически активных соединений как: дубильные вещества (1,33%), флаваноиды (1,96%), алколоиды (0,22%), сапонины (1,9%).

#### Литература:

1. Суров Ю.П. Володушка золотистая на Северо-восточном Алтае // Комплексное изучение полезных растений Сибири. - Новосибирск: Наука. 1974. - С. 74-79.
2. Минаева В.Г. Володушка - *Vupleurum* L. // Лекарственные растения Сибири. - Новосибирск: Наука, 1991. - С. 269-271.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В МОРСКОЙ ВОДЕ В ПРЕДЕЛАХ ГОРОДА МАХАЧКАЛЫ**

**М.А. Каспарова, З.М. Киявова, З.Д. Мамедова**  
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»  
E-mail: [ara430@mail.ru](mailto:ara430@mail.ru)

Качество воды Каспийского моря в большей степени зависит от воздействия внешних факторов, от речного стока и испарения. Это связано с замкнутостью моря и расположением во внутренней области Евразии. Уменьшение количества и ухудшение качества поступающих в море речных вод связано с хозяйственной деятельностью во многих бассейнах рек. Это нарушает их внутригодовое распределение и в основном плохо сказывается на режиме моря [1].

Экологические проблемы Каспийского моря исследуются многими организациями, в том числе международными [2-6]. В последние десятилетия Каспийское море становится одним из важнейших в мире районов разведки и добычи углеводородных ресурсов. Среди многочисленных вредных веществ антропогенного происхождения, попадающих в окружающую среду (воздух, вода, почва, растительность и др.), нефтепродукты занимают первое место.

Основной потенциальной угрозой для морской воды, являются аварийные разливы нефти, вероятность возникновения которых будет возрастать по мере освоения новых месторождений. Выявление источников поступления, наблюдение путей и оценка интенсивности переноса загрязняющих веществ в российском секторе недропользования Каспийского моря следует рассматривать как важнейшие предохранительные меры, направленные на обеспечение экологической безопасности Каспийского моря [5,6].

Наряду с нефтепродуктами приоритетными загрязняющими веществами антропогенного происхождения являются синтетические поверхностно-активные вещества, которые в водные объекты могут поступать с промышленными сточными водами, с бытовыми сточными водами, сточными водами автомоек, прачечных комбинатов, бань [2,3,7].

Присутствие нефтепродуктов и синтетических поверхностно-активных веществ в морских водах плохо влияет на живые организмы, которые обитают в море. Даже содержание незначительного количества нефтепродуктов и синтетических поверхностно-активных веществ в животном организме изменяет проницаемость кишечных мембран, оказывает влияние на кумуляцию различных веществ, в том числе вредных, повышая их токсичность. Важными факторами, определяющими потенциальное негативное влияние нефтепродуктов и синтетических



поверхностно-активных веществ, являются степень токсичности в водной среде, скорость и степень биодegradации. Нефтепродукты и синтетические поверхностно-активные веществ меняют и органолептические показатели воды, т.к. они очень медленно разлагаются и сохраняются в воде долгое время [7,8].

В данной работе представлены результаты определения содержания нефтепродуктов и синтетических поверхностно-активных веществ в некоторых пробах морской воды отобранных с февраля по май месяцы 2018 года в пределах города Махачкалы.

Отбор проб морской воды осуществляли в соответствии с требованиями Международной организации по стандартизации по методике «Руководство по отбору проб морской воды» ИСО 5667-9.

Массовую концентрацию нефтепродуктов (НП) и синтетических поверхностно-активными веществ (СПАВ) определяли флуориметрическим методом [9,10] на анализаторе жидкости «Флюарат-02-3М».

Таблица - Содержание нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ в пробах морских вод, отобранных с 12 февраля по 08 мая 2018 года и для сравнения 10 января 2012 г. в пределах г. Махачкала

Место отбора	Дата отбора	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>	
		НП	ПАВ
Пляж «Березка»	12.02.2018	0.10	2.5
	10.03.2018	0.14	4.3
	08.05.2018	0.15	5.2
	10.01.2012	0.02	8.0
Городской пляж	12.02.2018	0.08	1.7
	10.03.2018	0.10	2.7
	08.05.2018	0.12	3.1
	10.01.2012	0.02	10
Место купания в районе Редукторный поселка	12.02.2018	0.15	0.8
	10.03.2018	0.81	1.9
	08.05.2018	0.21	2.2
	10.01.2012	0.07	3.3
ПДК*		0.05	0.1

\* ПДК - для водоемов рыбо-хозяйственного назначения

Из результатов анализа представленных в таблице следует, что содержание нефтепродуктов в пробах морской воды, отобранных в 2018 году по сравнению с пробами, отобранными в 10.01.2012, многократно выше[11]. Пробы морской воды, отобранные в 2018, по содержанию нефтепродуктов можно отнести к загрязненным. Наиболее сильно

загрязненными нефтепродуктами оказались пробы, отобранные в районе Редукторного поселка, превышение ПДК для вод рыбо-хозяйственного назначения составило от 3 до 16 раз.

По содержанию синтетических поверхностно-активных веществ все пробы морской воды, отобранные в 2018 году можно отнести к сильно загрязненным водам, ПДК 8-52. При чем, к весне загрязненность воды синтетическими поверхностно-активными веществами увеличилось от 22 до 52 ПДК. Наиболее загрязненными оказались пробы морской воды, отобранные у пляжа “Березка” - 5.2 мг/дм<sup>3</sup>. Следует отметить, по сравнению с данными 10 января 2012 года, когда превышение ПДК составляло до 80 раз [11], содержание синтетических поверхностно-активных веществ в пробах морской воды, отобранных 2018 году значительно уменьшилось.

#### Литература:

1. <https://ecoportal.info/ekologicheskie-problemy-kaspijskogo-morya>. 10.04.19.
2. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В. Юг России: экология, развитие. 2014, т. 31, № 2 (31). С. 139.
3. Каспарова М.А. Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки, 2018, № 4. С. 107.
4. Каспий: международно-правовые документы / Сост.: С. С. Жильцов, И. С. Зонн, А. Г. Костяной, А. В. Семенов. М.: Международные отношения, 2018. — 568 с. - ISBN 978-5-7133-1617-4.
5. Осипова В.П., Берберова И.Т., Пименов Н.Т. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2015, С. 15.
6. Обухова О.В., Светашёва Д.Р. Вестник АГТУ, 2011, № 1(51). С. 20.
7. Болдин А.А. Мир химии, 2004. № 9. С. 38.
8. Плетнев, М.Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции: Справочник. М.: ООО «Фирма Кламель», 2002, 768 с.
9. Методические указания по измерению массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. МУК 4.1.068 - 96.
10. Методические указания по измерению массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. МУК 4.1.069 - 96.
11. Каспарова М.А., Рамазанов А.Ш., Сараева И.В. Вестник Дагестанского государственного университета, 2014, вып. 1. С. 172.

## АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПИТЬЕВЫХ ВОД ГОРНЫХ РАЙОНОВ ДАГЕСТАНА

<sup>1,3</sup> М.Ш. Абдуллаев, <sup>1</sup> М.М. Гафуров, <sup>1,2</sup> А.М. Магдиев

<sup>1</sup> Аналитический центр коллективного пользования, ДНЦ РАН, Махачкала,

<sup>2</sup> Дагестанский государственный педагогический университет,

<sup>3</sup> Институт геологии Дагестанский научный центр РАН,

E-mail: [pmim2013@mail.ru](mailto:pmim2013@mail.ru)

Нами были исследованы питьевые воды районов Дагестана с целью выработки рекомендаций по обеспечению населения Республики Дагестан качественной питьевой водой. Исследование химического состава питьевых вод проводили в Аналитическом центре общего пользования ДНЦ РАН современными физико-химическими методами количественного химического анализа [1,2]. До нас тоже были исследованы воды некоторых населенных пунктов РД, но отсутствие постоянного мониторинга чистоты питьевых вод всех населенных пунктов РД заставило нас заниматься этими исследованиями, с целью создания атласа химического состава питьевых вод Дагестана. Поэтому физико-химический анализ природных источников питьевых вод, разработка соответствующих технологий селективной очистки от вредных элементов в настоящее время имеет большое значение.

В питьевых водах с. Гинта, Куркаби, Чинимахи Акушинского района обнаружено превышение жесткости в 1,5 раза. В Ахвахском районе в питьевой воде с. Маштада наблюдается превышение содержания сульфатов в 4,0; нитратов в 3,4; жесткости в 2,8; а минерализации в 3,4 раз. Питьевая вода с. Хнов Ахтынского района характеризуется превышением содержания сульфатов и жесткости в 2 раза.

В Ботлихском районе в питьевой воде военного городка возле с. Ботлих наблюдается превышение содержания сульфатов – 3,2, в с. Нижнего Инхело – 1,6 раза. В воде с. Гергебиль отобранного возле поликлиники наблюдается превышение значения жесткости в 1,4 раза, а Кикунинская вода отличается превышением содержания сульфатов и минерализации в 1,3 раза.

Питьевая вода с. Чирката Гумбетовского района характеризуется превышением допустимых норм сульфатов и минерализации в 1,4 раза.

В некоторых питьевых водах Гунибского района наблюдается превышение содержания нитратов: Согратль – 3; Чох – 2,5 раза. В водах некоторых сёл содержание сульфатов превышает: Куяда – 2,5; Ругуджа – 2,1; Чох – 3 раза.

Питьевые воды населенных пунктов Дахадаевского района в основном соответствуют требованиям Сан ПиН 2.1.4.559-96 «Питьевая чистая вода». Питьевые воды таких населенных пунктов Дербентского района, как Коммуна, Рубас, Музаим, Нюгди, Аглоби, Мамедкала, Митаги-Казмалар, характеризуются двукратным превышением ПДК по жесткости и минерализации. Питьевые воды таких населенных пунктов Докузпаринского района как Кара-кюре, Мискинджа и Килер,

характеризуются полторакратным превышением значений ПДК по жесткости. Питьевые воды с. Буртунай и Ленинаул Казбековского района характеризуются двукратным превышением ПДК по жесткости и минерализации. В питьевых водах селений Манас, Джанга и Гели Карабудахкентского района обнаружено двукратное превышение значений допустимых норм жесткости. Питьевые воды населенных пунктов Каякентского района соответствуют требованиям Сан ПиН 2.1.4.559-96 «Питьевая чистая вода», хотя Каранайская питьевая вода характеризуется трехкратным превышением значений ПДК по жесткости, сульфатам и минерализации. В питьевой воде с. Штул, Икра, Хпедж, Маджид булах Курахского района обнаружено превышение значений допустимых норм жесткости в 2 раза.

Питьевые воды селений Вихли, Кани, Кули Кулинского района характеризуются незначительным превышением допустимых норм жесткости. Питьевые воды населенных пунктов Лакского района соответствуют требованиям Сан ПиН 2.1.4.559-96 «Питьевая чистая вода», но вода с. Хути характеризуется превышением значений ПДК по нитратам, жесткости и минерализации в два раза. В питьевых водах с. Леваши, Наскент, Мусельтамахи, Ташкапур Левашинского района наблюдается превышение содержания сульфатов до 2,7 ПДК. Питьевые воды таких населенных пунктов Магарамкентского района как: Советское, Мугерган и Новый Усур тоже характеризуются полторакратным превышением значений допустимых норм жесткости. Питьевые воды населенных пунктов Рутульского района очень мягкие и соответствуют ПДК для питьевых вод. Жесткость и минерализация питьевой воды с. Буртеки Сергокалинского района превышает до двух раз. В питьевых водах Сергокалинского района наблюдается нехватка иодидов, поэтому населению этого района желательно использовать в пищу йодированную соль. В питьевых водах Сальян, Сайдаркент, Кохцуг, Испик Сулейман-Стальского района обнаружено превышение значений допустимых норм жесткости в 1,4 раза.

Питьевые воды населенных пунктов Табасаранского района в основном соответствуют требованиям ПДК для питьевых вод, но воды с. Куркак, Ягдык, Лидже, Акка, Гюхряг, Сиртыч, Бургакент, отличаются повышенной жесткостью. В питьевой воде с. Анцух Тляратинского района наблюдается превышение содержания сульфатов, жесткости и минерализации в 1,8 раз. Все питьевые воды населенных пунктов Унцукульского района соответствуют требованиям Сан ПиН 2.1.4.559-96 «Питьевая чистая вода». Питьевая вода с. Гимри характеризуется превышением содержания сульфатов, жесткости и минерализации в несколько раз. Питьевые воды с. Гоцатль, Харахи, Хунзахского района характеризуются повышенной минерализацией до 1,25 ПДК. В питьевых водах таких селений Цумадинского района, как Гакко и Кочали отмечается полторакратное превышение допустимых норм по минерализации. В воде с. Гакко наблюдается превышение содержания сульфатов в 1,4 раза. В

питьевой воде с. Хашархота Цунтинского района наблюдается превышение содержания хлоридов и минерализации в 4 раза. В питьевой воде с. Тлярощ Чародинского района обнаружено превышение допустимых норм ПДК по жесткости - 1,75 раз. В питьевых водах с. Метлиуриб, Хебда Шамильского района обнаружено превышение допустимых норм ПДК по жесткости в 2 раза.

По значениям жесткости, минерализации и содержанию таких вредных компонентов, как соединения мышьяка, ртути, фенолов и нефтепродуктов исследованные нами питьевые воды горных районов Дагестана в основном отвечают требованиям Сан ПиН 2.1.4.559-96 «Питьевая чистая вода». Все исследованные нами питьевые воды горных районов Дагестана характеризуются очень маленьким содержанием йодидов, поэтому население всех горных районов РД должны потреблять в пищу йодированную соль, как альтернативный источник для восполнения запасов йодидов в организме.

#### Литература:

1. Гафуров М. М., Абдуллаев М. Ш., Амиров А. М., Кубатаев З. Ю., Магдиев А. М. Исследование химического состава питьевых вод горных районов Дагестана // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. 2017. Т. 11. № 1.
2. Магдиев А. М. Гафуров М. М., Абдуллаев М. Ш., Амиров А. М., Кубатаев З. Ю. Исследование химического состава питьевых вод в некоторых горных районах Дагестана // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. 2018. Т.12. № 1.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ СОРБЦИИ ИОНОВ РТУТИ (II) НА БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЕ

**П.Ш. Мугадова, М.А. Бабуев**

Дагестанский государственный университет

E-mail: [babuev77@mail.ru](mailto:babuev77@mail.ru)

Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, контроль за которыми обязателен во всех средах. Большой поток тяжелых металлов в природную среду связан с горнорудной промышленностью, энергетикой, сжиганием топлива и автотранспортом, производством и применением пластиков, текстиля, удобрений, пестицидов и т.д. [1].

Для обеспечения экологической безопасности, а также в экономических целях, ионы тяжелых металлов должны извлекаться из сточных и природных вод. Основными способами очистки вод от ионов тяжелых металлов на сегодняшний день является ионный обмен и сорбция,

в том числе с использованием местных природных материалов. Перспективным является использование глин для сорбционной доочистки сточных вод гальванических производств [2].

Изучение кинетики сорбции позволяет зафиксировать время достижения равновесия, максимальную рабочую ёмкость и механизм протекания сорбции [3].

Сравнительный анализ показал, что глина с разных месторождений обладает различными сорбционными способностями [4, 5].

Целью работы является определение оптимальных условий сорбции ионов ртути (II) на бентонитовой глине, добытой в окрестностях с. Гапшима.

Влияние pH среды на сорбцию ионов ртути (II). Определение оптимального значения pH изучали в интервале pH 1,0-12,0. По полученным результатам строили график зависимости степеней извлечения элементов (R,%) от pH раствора (рис. 1), из которого определяли интервал значений кислотности (pH<sub>опт</sub>) с максимальной степенью сорбции.

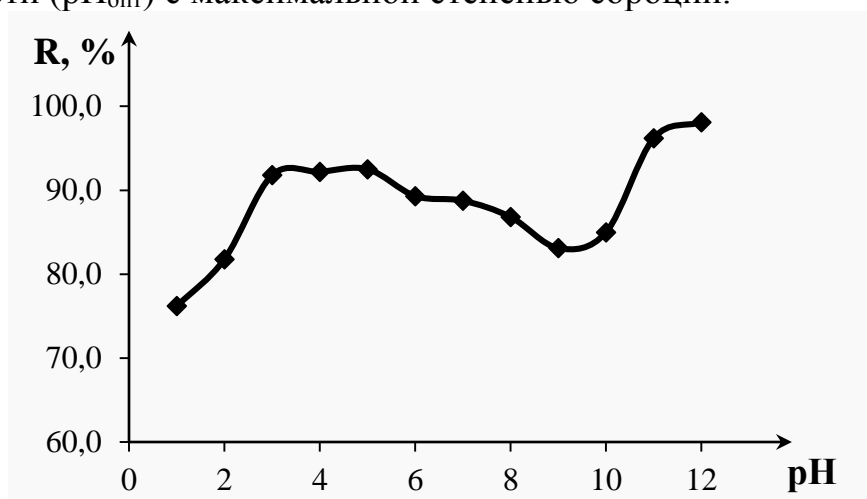


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов ртути (II) от pH среды, фракция: 0,25 - 0,50 мм,  $m_{\text{сорбента}} = 1,0$  г,  $V_{\text{раствора}} = 25$  мл

Из графической зависимости степени извлечения ионов ртути (II) от pH раствора видно, что оптимальная степень сорбции наблюдается в интервале pH 3,0 – 5,0 и 11,0 – 12,0. Это, вероятно, связано с тем, что основные компоненты глины  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  активизируются при различных значениях pH.

Влияние продолжительности контакта фаз на сорбцию. Оптимальную время, при котором происходит максимальное извлечение ионов ртути (II) из раствора, определяли экспериментально при pH 5,0 и 12,0 при комнатной температуре. По экспериментальным данным строили кривые зависимости степеней извлечения элемента (R%) от продолжительности контакта фаз (рис. 2), по которым определяли оптимальное время, необходимое для достижения полной сорбции.

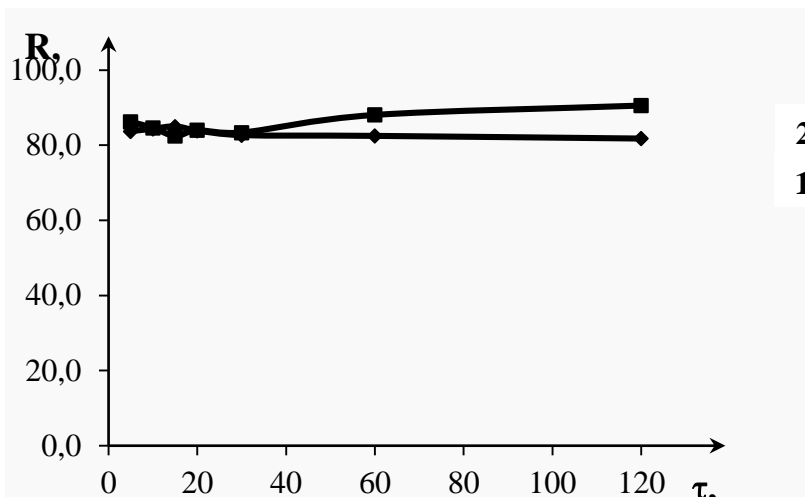


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов ртути (II) от времени при pH 5,0 (1) и pH 12,0 (2) фракция: 0,25 - 0,50 мм,  $m_{\text{сорбента}} = 1,0$  г,  $V_{\text{раствора}} = 25$  мл

Результаты исследования зависимости степени сорбции ртути (II) от времени контакта фаз показывает, что в интервале 10,0 – 15,0 мин при pH 5,0 наблюдается максимальное извлечение (85%), а при pH 12,0 – выше 60 мин контакта фаз (89%). Исходя из того что, временные затраты не сопоставимы с увеличением эффективности сорбции, дальнейшие исследования проведены при pH 5,0 и продолжительности контакта фаз 15 мин.

Определение сорбционной емкости по ионам ртути (II). Сорбционную емкость исследуемого сорбента определяли экспериментально, при выбранных оптимальных условиях. По полученным данным строили графическую зависимость (рис.3).

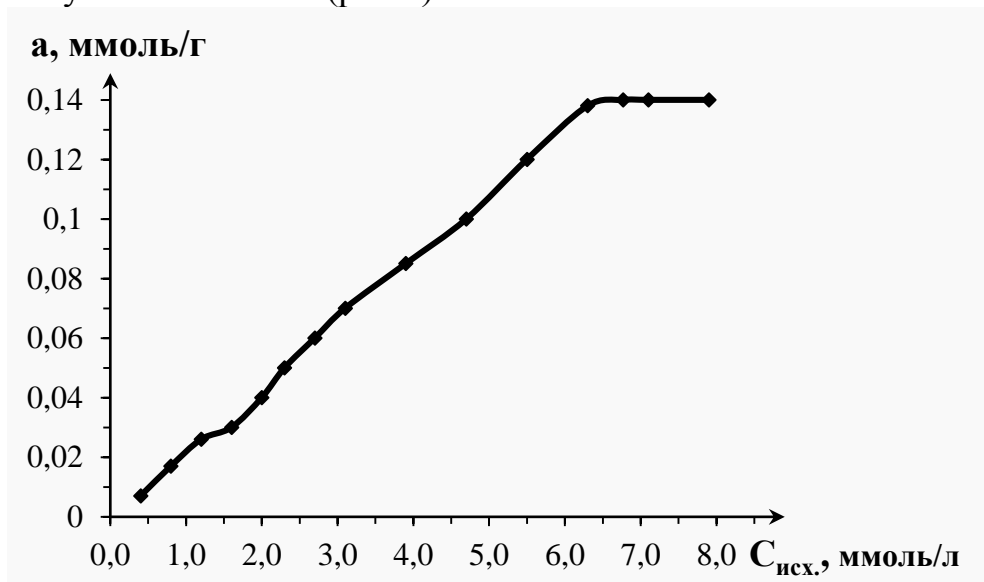


Рис. 3. Кривая насыщения бентонитовой глины ионами ртути (II). фракция 0,25 - 0,50 мм,  $m_{\text{сорбента}} = 1,0$  г,  $V_{\text{раствора}} = 25$  мл

Для изученной системы “элемент – сорбент” кривая насыщения в координатах  $a_{\text{Hg(II)}} - C_{\text{Hg(II)}}$ , увеличивается вплоть до точки насыщения (изгиб, выход кривой на “плато”). Этот факт дает основание предполагать, что в точке насыщения проекция на ее ось ординат указывает на количество сорбируемого элемента, равную  $SEC_{\text{Hg(II)}}$ . Найденная по рис. 3  $SEC_{\text{Hg(II)}}$  составляет 0,14 ммоль/г.

Изотерма сорбции ионов ртути (II). Изотерма сорбции ионов ртути (II) бентонитовой глиной в координатах количество сорбированного элемент ( $a$ ) от равновесной концентрации в растворе ( $C_{\text{равн.}}$ ) приведена на рис. 4.

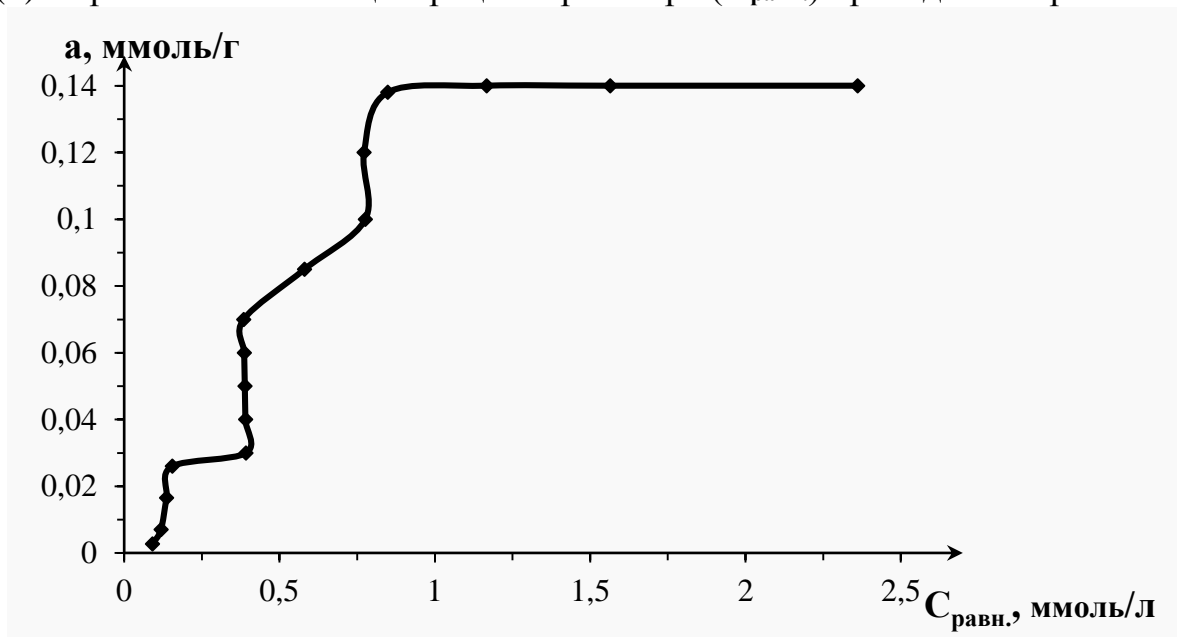


Рис. 4. Изотерма сорбции ионов ртути (II) бентонитовой глиной. фракция 0,25 - 0,50 мм,  $m_{\text{сорбента}} = 1,0$  г,  $V_{\text{раствора}} = 25$  мл

Как видно из результатов эксперимента, на изотерме наблюдаются три участка. Исходя из формы, первый участок изотермы сорбции ртути (II) бентонитовой глиной относится к классу S, так как, в соответствии с классификацией Ч. Гильса, имеет вогнутый начальный участок. При возрастании концентрации адсорбата в растворе резко увеличивается сорбционная ёмкость сорбента, что вероятно связано с быстрым переходом к полимолекулярной адсорбции. Наблюдающаяся далее точка перегиба и появляющееся второе плато придаёт данной изотерме характерный S-образный вид.

Для объяснения экспериментальных данных были применены следующие уравнения изотерм, которые в линейной форме могут быть представлены следующим образом:

$$\frac{C_p}{a} = \frac{1}{a_{\infty} \cdot b} + \frac{1}{a_{\infty}} \cdot C_p \quad \text{– уравнение Лэнгмюра,}$$

$$\lg a = \lg K + \frac{1}{n} \cdot \lg C_p \quad \text{– уравнение Фрейндлиха,}$$



$$a = A + \frac{2,303}{f} \lg C_p - \text{уравнение Темкина,}$$

где:  $b$  – константа уравнения Ленгмюра;

$n, K$  – константы уравнения Фрейндлиха;

$A$  и  $f$  – константы уравнения Темкина.

Для расчета уравнений изотерм построены и обработаны графические зависимости  $C_{\text{равн}}/a - C_{\text{равн}}, \lg C_p - \lg a$  и  $a - \lg C_p$ . Константы уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина и коэффициенты детерминированности приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Константы уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина.

Ион	Константа уравнения Ленгмюра		Константы уравнения Фрейндлиха			Константы уравнения Темкина		
	$b$	$R^2$	$n$	$K$	$R^2$	$f$	$A$	$R^2$
$Hg^{2+}$	первый участок изотермы							
	0,10	0,9418	4,45	0,35	0,9897	23,10	0,10	0,8875
	второй участок изотермы							
	-0,02	0,9386	- 42,02	0,36	0,9829	-0,51	-1,81	0,9999
	третий участок изотермы							
	0,43	0,3612	3,84	1,39	0,635	8,51	0,37	0,9979

Как показали результаты исследований, процесс сорбции ионов ртути (II) бентонитовой глиной по первой ступени лучше описывается уравнением изотермы Френдлиха, по второй и третьей ступени – уравнением Темкина.

Десорбция ионов ртути (II). Возможность десорбции микроколичеств ионов ртути(II) после концентрирования изучалась с помощью растворов азотной кислоты. Десорбцию осуществляли путем промывания 1,0 г сорбента, содержащего сорбированные ионы ртути (II) раствором кислоты различной концентрации. Установлено, что 0,5 М раствор азотной кислоты является эффективным элюентом.

Литература:

1. Prasad M.N.V. Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants // Environmental and experimental botany, 1995, Vol. 35. P. 525-545.
2. Адрышев, А.К. Оценка сорбционной способности и катионнообменной емкости сорбентов на основе природных алюмосиликатов.//Индустриально-инновационная политика – новый этап развития Казахстана: Матер. Международная научно-техническая Конференция, Усть-Каменогорск, 6-8 ноября 2003. – Усть-Каменогорск: ВКГУ им. Д. Серикбаева, 2003. Ч.1. С.152-153.

3. Лозинская Е. Ф., Митракова Т. Н., Жилиева Н. А. выбор природных сорбентов для очистки сточных вод от ионов меди (II) Электронный научный журнал Курского государственного университета, 2014. №.1 [Электронный ресурс]. <http://auditorium.kursksu.ru/pdf/001-002.pdf> (Дата обращения 08. 05.2019 г.)
4. Бабуев М.А., Джаватова М.М., Шахабудинов А.Ш. Изучение условий взаимодействия ионов марганца (II) с балхарской глиной// Материалы V Международной Бергмановской конференции «Физико-химический анализ в образовании, науке, и технике», 27-28 сентября 2017 г. Махачкала, С.103-105.
5. Есмаил Гамил Касим, А.Ш. Рамазанов. Сорбция ионов кадмия и свинца из водного раствора прокаленной глиной. Вестник Дагестанского государственного университета. 2013. Вып. 6. С. 200 – 203.

## **ВЛИЯНИЕ 2,4-ДИНИТРОФЕНОЛА НА ЭЭГ КРЫС ПРИ ГИПОТЕРМИИ**

Р.Г. Абдурахманов, Д.М. Мугадова, Д.А. Меджидова  
Дагестанский государственный университет  
E-mail: [radik7272@inbox.ru](mailto:radik7272@inbox.ru)

Известно, что гипотермия обеспечивает значительные терапевтические преимущества благодаря своей нейропротекторной природе. Гипотермия работает главным образом за счет снижения общего обмена веществ в организме. На каждое снижение температуры тела на 1°C происходит снижение метаболизма на 6%, а также уменьшение воспаления [Reuler, 1978]. Снижение метаболизма приводит к снижению потребления кислорода и глюкозы и снижению высвобождения эксцитотоксичных нейротрансмиттеров. Эти физиологические изменения снижают риск сбоя энергии. На клеточном уровне поддержание запасов энергии помогает предотвратить отказ натриевых насосов и приток кальция, а конечным результатом является предотвращение гибели клеток [Choi *et al.*, 2012]. Например, было показано, что всего лишь снижение температуры тела на 1°C является достаточным для уменьшения повреждения серого и белого вещества во время ишемии спинного мозга [Saito *et al.*, 2013].

Хотя гипотермическая защита считается результатом сохранения метаболических запасов и подавления нескольких ключевых событий, как описано выше, были предложены альтернативные защитные механизмы, такие как изменения в экспрессии генов и усиление антиапоптотических факторов [Askalan *et al.*, 2011]. Тем не менее, защитный механизм терапевтической гипотермии еще предстоит полностью понять.

Новые результаты выявили терапевтический потенциал фармакологических агентов, которые вызывают легкое митохондриальное разобщение в ряде острых и хронических нейродегенеративных

состояний. Наиболее широко изученным и неизменно эффективным разобщающим агентом в экспериментальных моделях нейродегенеративных состояний является 2,4-динитрофенол (ДНФ). Лечение культивируемых нейронов коры головного мозга с низким уровнем ДНФ (1–3 мкМ) защищало их от лишения кислорода и глюкозы [Mattiasson, 2003]. Снижение потенциала митохондриальной мембраны в ответ на ДНФ временно повышает цитозольный уровень  $Ca^{2+}$ , но снижает уровни митохондриального  $Ca^{2+}$ , тем самым снижая уровни окислительного стресса в культивируемых нейронах головного мозга крысы [Liu, 2015]. Способность ДНФ снижать образование митохондриальных свободных радикалов и предотвращать накопление митохондриального  $Ca^{2+}$  может обеспечить терапевтическую пользу при расстройствах, связанных с перегрузкой кальцием клеток. Предварительное кондиционирование изолированного перфузированного сердца ДНФ защищало клетки миокарда от ишемического повреждения [Hausenloy, 2004]. При предварительной обработке ДНФ (100 нМ) культивируемые нейроны дофаминергических черных субстанций крысы проявляли устойчивость к токсичности ротенона, ингибитора митохондриального комплекса I [Wu, 2013]. В совокупности эти результаты полностью согласуются с нейропротективным механизмом действия ДНФ на основе гормезиса, при котором мягкое митохондриальное расщепление стимулирует скоординированный адаптивный молекулярный ответ, который усиливает устойчивость нейронов к метаболическому, окислительному и эксцитотоксическому стрессу.

Одной из причин прекращения электрической активности мозга может быть прямое действие низких температур на активный транспорт ионов в нейронах, в результате чего ионные насосы оказываются неспособными противостоять пассивной утечке ионов. В результате ионные градиенты могут выровняться, и генерация биопотенциалов станет невозможной. Это предположение может быть проверено с помощью 2,4-динитрофенола.

Исходя из этого предположения, в данной работе нами исследована электрическая активность мозга крыс при изменении температуры тела на фоне введения в организм разобщителя окислительного фосфорилирования 2,4-динитрофенола.

#### Методика исследования

*Животные.* Опыты проведены на 12 крысах-самцах линии Вистар весом 170-180 грамм. *Наркоз.* Все опыты проведены на животных наркотизированных тиопенталом натрия в дозе 4 мг на 100 грамм веса тела. *Гипотермия.* Снижение температуры тела осуществляли с помощью полиэтиленовых пакетиков, наполненных битым льдом. Наркотизированное животное помещали на пакет со льдом и периодически измеряли температуру тела в прямой кишке с помощью ректального термометра. Время охлаждения составляло около 1,5 часа, а время согревания до нормотермии - около 1 часа. *Электроды.* ЭЭГ

регистровали с помощью нихромовых электродов диаметром 0.3 мм. Электроды имплантировали в соматосенсорную кору в область (примерные координаты (AP + 1, D2) и (AP + D3). Заземляющий электрод вживляли в носовую кость. 2,4 –ДНФ вводили внутрибрюшинно в дозе 20мг на 100г веса тела. *Регистрация ЭЭГ.* Регистрация ЭЭГ осуществлялась с помощью четырёх-канального усилителя биопотенциалов. Сигнал с выхода усилителя биопотенциалов подавался на аналого-цифровой преобразователь (АЦП). С АЦП сигнал записывался на жёстком диске компьютера. Частота оцифровки составляла 800 Гц. Длина записи 33 секунды. Регистрацию производили по мере снижения температуры тела через каждые два градуса. После достижения критической температуры тела, когда ЭЭГ становилась изоэлектрической, охлаждение прекращали и начинали согревание. Согревание проводили с помощью резиновой грелки с теплой водой. *Анализ ЭЭГ* проводили с помощью пакета STATISTIKA.

#### Результаты исследования

Результаты с введением 2,4-ДНФ показало, что по мере снижения температуры тела ЭЭГ закономерно изменяются – частота колебаний и их амплитуда постепенно уменьшаются. При температуре тела около 18°C ЭЭГ становится практически изоэлектрической (плоской), наступает так называемый «биологический нуль». При согревании животного после глубокой гипотермии изменения ЭЭГ претерпевают обратные изменения, но с некоторым гистерезисом.

Введение разобшителя окислительного фосфорилирования 2,4-динитрофенола в организм животного перед охлаждением заметно повышает температуру тела, при которой исчезает электрическая активность мозга. В среднем эта температура для ЭЭГ составляет  $22,5 \pm 0,3$  °C. При этом ПО исчезает при  $20,4 \pm 0,2$  °C. Это значит, при температуре 21,5 °C в нейронах мозга еще сохраняются градиенты ионов, достаточные для генерации потенциалов действия. Однако для этого нужен мощный наружный стимул. Ниже 18,4 °C градиенты, видимо, исчезают, так как прямое раздражение коры уже не генерирует ответ. Отсюда следует что 2,4-ДНФ действует на электрическую активность мозга через влияние на метаболизм, разобщая окислительное фосфорилирование и создавая тем самым дефицит АТФ в нейронах. Поэтому электрическая активность в мозге прекращается при более высоких температурах тела. Эти результаты указывают на то, что дефицит энергии АТФ существенно влияет на температуру, при которой исчезает функциональная активность клеток мозга.

Снижение температуры тела приводит к резкому уменьшению сердечного ритма и ухудшается гемодинамика. Это, видимо, приводит к резкому ухудшению кровоснабжения мозга, что в свою очередь угнетает деятельность дыхательного центра. При согревании животного процессы идут как бы в обратном направлении: учащается сердечный ритм, улучшается гемодинамика и восстанавливается спонтанная электрическая

активность мозга. Учащение сердечного ритма приводит к увеличению кровяного давления и соответственно перфузия улучшается.

#### Литература:

1. Askalan R, Wang C, Shi H, Armstrong E, Yager JY. The effect of postischemic hypothermia on apoptotic cell death in the neonatal rat brain. *Dev Neurosci.* – 2011. – V.33. – p.320–329.
2. Choi HA, Badjatia N, Mayer SA. Hypothermia for acute brain injury—mechanisms and practical aspects. *Nat Rev Neurol.* – 2012. – V.8. – p.214–222
3. Saito T, Saito S, Yamamoto H, Tsuchida M. Neuroprotection following mild hypothermia after spinal cord ischemia in rats. *J Vasc Surg.* – 2013. – V.57. – p.173–1812
4. Reuler JB. Hypothermia: pathophysiology, clinical settings, and management. *Ann Intern Med.* – 1978. – V.89. – p.519–527
5. Liu D, Zhang Y, Gharavi R, Park HR, Lee J, Siddiqui S, Telljohann R, Nassar MR, Cutler RG, Becker KG, Mattson MP. The mitochondrial uncoupler DNP triggers brain cell mTOR signaling network reprogramming and CREB pathway up-regulation. *J Neurochem.* – 2015. - V.134. - P.677–692.
6. Mattiasson G, Shamloo M, Gido G, Mathi K, Tomasevic G, Yi S, Warden CH, Castilho RF, Melcher T, Gonzalez-Zulueta M, Nikolich K, Wieloch T. Uncoupling protein-2 prevents neuronal death and diminishes brain dysfunction after stroke and brain trauma. *Nat Med.* – 2003. – V. 9. –p.1062–1068.
7. Hausenloy D, Wynne A, Duchon M, Yellon D. Transient mitochondrial permeability transition pore opening mediates preconditioning-induced protection. *Circulation.* – 2004. – V.109. P. 1714–1717.
8. Wu YN, Munhall AC, Johnson SW. Mitochondrial uncoupling agents antagonize rotenone actions in rat substantia nigra dopamine neurons. *Brain Res.* – 2013. – V.1395. – p. 86–93

## **ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ФИТОПРЕПАРАТОВ РЯБИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ**

**З.М. Магомедова**

Дагестанский государственный университет

E – mail: [mzm70@mail.ru](mailto:mzm70@mail.ru)

Растительный мир подарил человеку огромное богатство – лекарственные растения, которые всегда были источником жизни, пищи и здоровья. Лечебные свойства лекарственных растений, применяемых в настоящее время в медицинской практике, зависят от содержания в них различных биологически активных веществ (БАВ), способных оказывать физиологическое воздействие лечебного характера на животный организм [1].

Актуальность работы связана с тем, что из года в год у специалистов и населения в целом возникает все возрастающий интерес к лекарственным растениям как источнику ценных фитопрепаратов, в связи с чем и возникает крайняя необходимость в углублении знаний в данной области.

В настоящее время в медицине находят широкое применение препараты из лекарственного растительного сырья (ЛРС), обладающие общеукрепляющим действием на организм и к данной группе фитопрепаратов можно отнести поливитаминные настои, сборы и другие извлечения из плодов рябины обыкновенной, являющиеся природной, естественной кладовой БАВ. Спиртоводные извлечения из плодов рябины повышают кислотность желудочного сока, оказывают общеукрепляющее действие и обладают А, С, Р, К-витаминными, диуретическими, гипотензивными, гемостатическими, слабительными и желчегонными свойствами, что обусловлено наличием в них широкого комплекса БАВ: каротиноидов (их в ягодах рябины больше, чем в моркови), токоферолов, органических кислот, пектиновых веществ [1, 3].

ЛРС (плоды рябины) было собрано в высокогорной части Дагестана, в хвойно-мелколиственном лесу Шамильского района, в середине ноября; сушку, стандартизацию и контроль качества сырья проводили в соответствии с требованиями ГОСТа 6714-74 [2] и ГФ XI [4]. С целью определения подлинности лекарственного растительного сырья проводили микроскопический анализ плодов рябины. Основной задачей микроскопического анализа является получить препарат, отвечающий требованиям диагностики сырья. При приготовлении микропрепаратов использовали наиболее простой и быстрый способ размягчения сырья – горячее размягчение. Плоды подвешивали в марлевом мешочке над паром, не погружая в воду. Распаривали в течении 20 минут. При изготовлении срезов плоды держали в руках, подравнивали скальпелем и делали срез лезвием. Кроме этого для изготовления препаратов, параллельно плоды измельчали в кофемолке до порошкообразного вида. Включающей под покровное стекло жидкостью была дистиллированная вода. В ходе исследования по общей картине анатомического строения различных органов и тканей были обнаружены характерные диагностические признаки ЛРС – рябины обыкновенной. При определении доброкачественности ЛРС допустимое содержание влаги составило 17.2%, что не превышает допустимых 18%, а общей золы и золы, нерастворимой в 10% НСІ соответственно 2.6% и 0.24% (по требованиям ГФ XI данные показатели доброкачественности не должны превышать 5% и 1% соответственно).

В качестве фитопрепаратов рассмотрены свежеприготовленные в лабораторных условиях настойка и сироп плодов рябины обыкновенной. Настойка плодов рябины была получена методом перколяции, принцип которой состоит в экстрагировании сырья путем его промывания медленным и непрерывным потоком экстрагента (45% этилового спирта) благодаря чему создается максимальная разность концентраций. В нашем случае из одной

части растительного сырья по массе получают пять объемных частей настойки (так как плоды не содержат сильнодействующих веществ).

Для получения сиропа плодов рябины водный концентрат ягод (при постоянном перемешивании и нагревании в течение 15 мин) заливали необходимым объемом сахарного сиропа. После этого сироп в горячем виде фильтровали через двойной слой марли в чистую склянку. Срок годности такого сиропа составляет 60 суток при соблюдении условий хранения (в защищенном от света месте при температуре не выше 12°C), так как он не содержит консервантов [5].

С целью стандартизации полученных фитопрепаратов в настойках определяли количество действующих веществ, содержание спирта или плотность, сухой остаток и тяжелые металлы. При стандартизации по сухому остатку показатель составил 19%. Содержание спирта в настойке составило 23%. Такое отклонение в концентрации спирта обусловлено тем, что исходное сырье содержит 17.2% влаги, а, кроме того, летучестью экстрагента. При определении тяжелых металлов ионы мышьяка, ртути и свинца не обнаружены (определяли с помощью качественных реакций). Содержание тяжелых металлов в настойке не превышало 0.001%, что соответствует установленным требованиям [4].

Основными критериями качества сиропа являются: внешний вид (цвет, запах), плотность, pH, показатель преломления и количественное определение основных БАВ. По органолептическим характеристикам и настойка и сироп соответствовали заявленным фитопрепаратам. Плотность сиропа определяли с помощью ареометра, она составила 1.244 г/см<sup>3</sup>. Водородный показатель (pH) сиропа составил 4.6. Пользуясь ареометром, находили удельный вес, и по таблице определяли содержание сахара. Количественное содержание сахара в приготовленном сиропе составило 56%, что соответствует установленным требованиям (содержание сахара должно быть не менее 50% и не более 66%) [5].

Определение содержания БАВ (табл.1) проводили как в сырье – плодах рябины, так и в свежеприготовленных фитопрепаратах – настойке и сиропе. Содержание аскорбиновой кислоты и органических кислот (в пересчете на яблочную кислоту) определяли титриметрическими методами. Количественное определение каротиноидов (в пересчете на  $\beta$  - каротин) проводили фотоколориметрическим методом. В основе методики определения флавоноидов лежит их способность как фенольных соединений образовывать хелатные комплексы с катионами тяжелых металлов. При снятии УФ-спектров в качестве комплексообразующей добавки использовали хлорид алюминия. Содержание флавоноидов в плодах и приготовленных фитопрепаратах рассчитывали по стандарту рутин [4, 6, 7].

Данные по содержанию БАВ в сырье – плодах рябины и в свежеприготовленных фитопрепаратах – настойке и сиропе представлены в таблице 1.

Таблица 1

## Содержание БАВ в исследуемых объектах

БАВ \ Объект	плоды рябины	настойка	сироп
Аскорбиновая кислота, мг%	146.00	172.00	223.00
$\beta$ - каротин, мг%	19.80	10.20	11.90
Сумма свободных органических кислот, %	3.48	3.74	5.06
Сумма флавоноидов, мг %	0.35	0.39	0.43

## Литература:

1. Гусейнов Ш.А. Лекарственные растения Дагестана. Махачкала: Республиканская газетно - журнальная типография, 2004. 208 с.
2. ГОСТ 6714 – 74. Плоды рябины обыкновенной / – Взамен ГОСТ 6714 – 53; введ. 1975 – 06 – 30. – Минск: Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации; Москва: Изд-во стандартов, 1999. 69 с.
3. Рябина обыкновенная: определение антоцианов в плодах/ Н.В. Исайкина, Г.И. Калинкина, В.Ю. Андреева и др. // Фармация. 2015. №1. С. 19-21.
4. Государственная фармакопея СССР XI издания. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. М.: Медицина, 1990. 398 с.
5. Чуешов В.И., Чернов М.Ю., Хохлова Л.М. Промышленная технология лекарств. В 2-х т.Т.2. Х.: МТК-Книга; Издательство НФАУ, 2002. С. 66-70.
6. Абдуллина, С.Г. Определение органических кислот в плодах рябины обыкновенной // Фармация. – 2011. №2 – С. 17-19.  
Абдуллина, Р.Г. Содержание каротиноидов в плодах некоторых видов и сортов рябин // Вестник ВГУ, серия: География. Геоэкология. – 2010. - № 2. – С. 40-42.

## ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ШАЛФЕЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО И ТИМЬЯНА ПОЛЗУЧЕГО

**М.А. Гарумова, Р.В. Илькинаев**  
 Дагестанский государственный университет  
 Email: [medi-76@mail.ru](mailto:medi-76@mail.ru)

Препараты на основе растительных биологически активных веществ имеют широкий спектр действия и используются для лечения и профилактики многих заболеваний. Глубокие исследования фармакологических свойств и терапевтической активности лекарственных растений убеждают в том, что в лечебной практике целесообразно применять фитотерапию, т. е. использовать не только действующие вещества растений, выделенные в чистом виде, но и сами растения, без химической обработки.



Согласно литературным данным в зависимости от содержания в растениях тех или иных биологически активных веществ может происходить избирательное накопление ими некоторых химических компонентов [1]. Поэтому представляло интерес изучение компонентного состава эфирного масла травы шалфея лекарственного и тимьяна ползучего и их элементный состав.

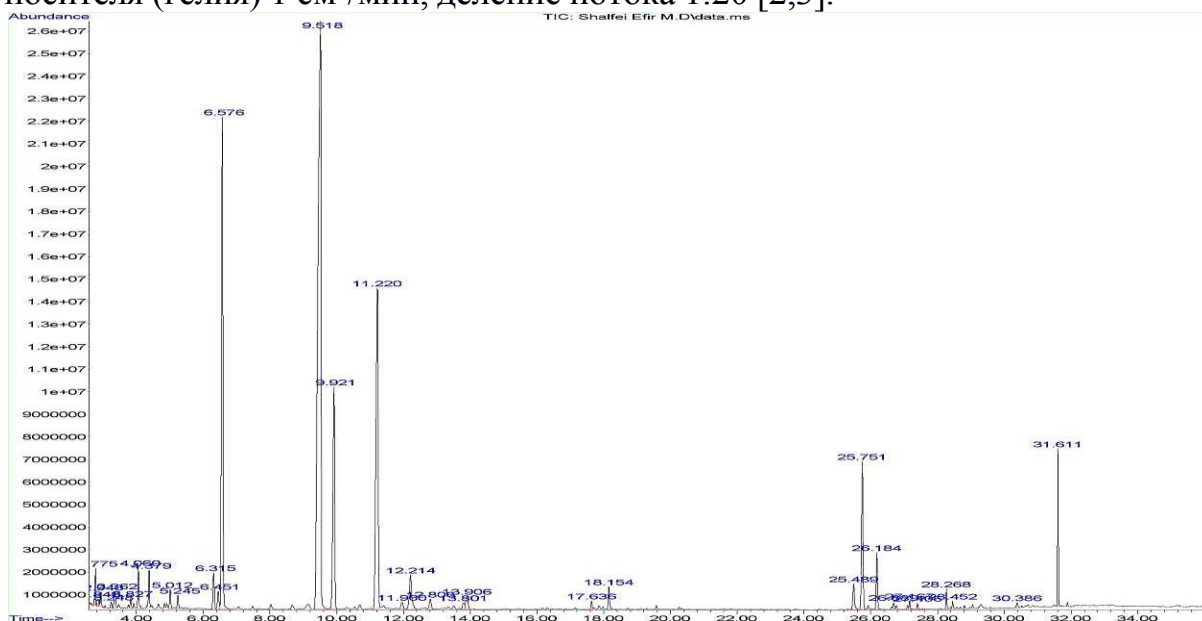
В России шалфей в диком виде не встречается. Гербарные образцы представляют собой культурные или одичавшие растения. Культивируют в специализированных совхозах на Северном Кавказе и в Крыму.

Тимьян ползучий распространён в лесной и лесостепной зоне Европейской части России, на Кавказе, Западной Сибири, Забайкалье.

Исследуемый материал - надземные части шалфея лекарственного и тимьяна ползучего произрастающего на территории Республики Дагестан, собирали в 2018 году в окрестностях: селения Цудахар Левашинского района и селения Ахты Ахтынского района в фазе цветения растений.

Эфирное масло получали методом гидропародистиляции из воздушно-сухого сырья в течение не менее 9 ч. До прекращения выделения эфирного масла.

Образцы эфирных масел шалфея лекарственного и тимьяна ползучего анализировали на газовом хроматографе «Маэстро», оснащённом масс-селективным детектором «Agilent Technologies 5975 SeriesMSD». Условия хроматографирования: капиллярная колонка «Agilent Technologies HP-5MS» длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм; изотерма 80°C время выдержки 5 мин, скорость подъема 2°C/мин, до 100°C время выдержки 2 мин, скорость подъема 10°C/мин, до 150°C время выдержки 5 мин, до 240°C скорость подъема 10°C/мин время выдержки 5 мин; температура испарителя 230°C, температура инжектора 250°C, температура детектора 250°C; скорость газ-носителя (гелия) 1 см<sup>3</sup>/мин, деление потока 1:20 [2,3].



На рис.1 представлена хроматограмма эфирного масла травы шалфея лекарственного, а в таблице 1 - результаты идентификации и количественного определения компонентов эфирного масла травы шалфея лекарственного.

Таблица 1.

Компоненты эфирного масла травы шалфея лекарственного

№	Соединение	Время удерживания	Количество, (%)
1	3-карен	3.827	0.25
2	$\alpha$ -пинен	4.060	0.98
3	камфен	4.379	0.92
4	$\beta$ -пинен	5.012	0.49
5	$\beta$ -мирцен	5.245	0.33
6	м-цимен	6.315	1.14
7	лимонен	6.451	0.57
8	цинеол (эвкалиптол)	6.576	16.49
9	туйон	9.518	40.16
10	$\alpha$ -туйон	9.921	8.78
11	камфора	11.220	15.31
12	борнеол	12.214	1.93
13	терпинеол	12.806	0.44
14	миртенол	13.801	0.27
15	борнилацетат	17.636	0.24
16	карвакрол	18.154	0.69
17	кариофилен оксид	25.489	1.18
18	ледол	25.751	4.78
19	гумулен оксид	26.184	1.29
20	$\delta$ -ледол	28.268	0.41
21	цис- $\alpha$ -бизаболен эпоксид	28.452	0.21
22	биформен	30.386	0.17
23	эпиманул	31.611	2.66

Как видно из результатов исследования (табл. 1), эфирное масло шалфея лекарственного, произрастающего на территории республики Дагестан, богато содержанием туйона (>40%), цинеола (>16%) и камфоры (>15%). Также в масле содержится около 3% и более  $\alpha$ -туйон, ледол и эпиманул.

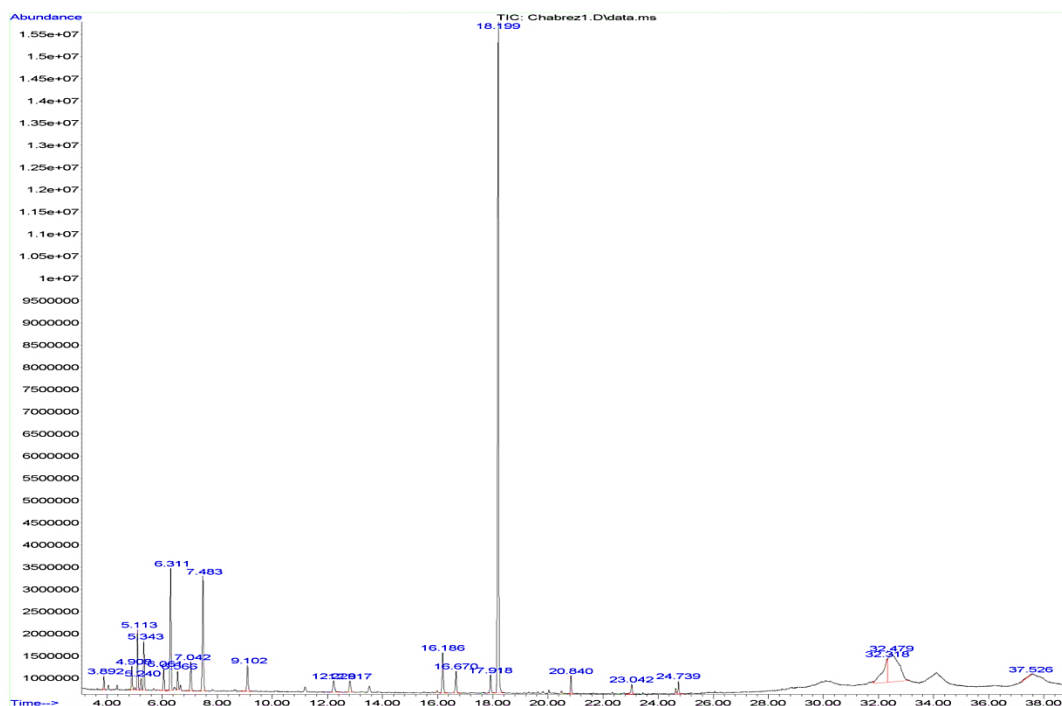


Таблица 2.

Компоненты эфирного масла тимьяна ползучего

№	Соединение	Время удерживания	Количество (%)
1	$\alpha$ -пинен	3.892	0.54
2	туйон	4.908	1.22
3	$\beta$ -пинен	5.113	2.91
4	$\alpha$ -пинен	5.240	0.61
5	$\beta$ -октанол	5.343	2.49
6	$\beta$ -карен	6.061	1.21
7	метацимол	6.311	6.93
8	эвкалиптол	6.566	1.05
9	камфен	7.042	1.78
10	$\gamma$ -терпинен	7.483	7.08
11	$\beta$ -линалоол	9.102	1.89
12	борнеол	12.229	1.09
13	терпинен-4-ол	12.817	0.97
14	изотимолметилловый эфир	16.186	2.72
15	$\beta$ -мирцен	16.670	1.47
16	цимол	17.918	1.12
17	карвакрол	18.199	40.52
18	кариофилен	20.840	0.88
19	$\beta$ -бизаболен	23.042	0.73
20	кариофилленоксид	24.739	0.59
21	линалоол	32.318	6.21
22	тимол	32.479	15.43

Эфирное масло тимьяна ползучего, произрастающего на территории Республики Дагестан (табл. 2), богато содержанием карвакрола (> 40%) и тимола (> 15%). Также в масле в небольших количествах содержится  $\gamma$ -терпинен, метацимол и линалоол.

Высокие количественные показатели качества эфирного масла тимьяна ползучего и шалфея лекарственного являются основополагающими для разработки новых фитопрепаратов на их основе.

Изучен элементный состав травы тимьяна ползучего и шалфея лекарственного.

Навеску образцов шалфея и тимьяна по 0.3 г (точная масса) помещали в сосуды высокого давления из тефлона, заливали 7 мл концентрированной азотной кислоты ОСЧ и 1 мл перекиси водорода марки ХЧ, затем подвергали СВЧ обработке при температуре 190°C в течение 30 минут с использованием микроволновой системы минерализации проб под давлением TOPwave IV (Analytik Jena) [4]. При этом можно обеспечить полную минерализацию одновременно 8 проб. Полученные бесцветные растворы минеральных веществ после остывания переносили в мерные колбы на 25 мл и доводили их объем до метки добавлением деминерализованной воды. Растворы использовали для определения содержания микро- и макроэлементов. Определение содержания элементов проводили при наиболее чувствительных линиях поглощения элементов с длинами волн.

Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре contr AA 700 с атомизацией исследуемых элементов в ацетилен воздушном пламени. Измеряли абсорбцию испытуемых и контрольных растворов, промывая после каждого измерения систему распылителя и горелки дистиллированной водой до возвращения сигнала к показаниям, близким к нулю [5].

Проведение абсорбции каждого раствора проводили не менее 3 раза. Среди важных показателей состава сырья, влияющих на фармакологическую активность, были определены основные показатели минерального состава. Данные исследований минерального состава травы шалфея лекарственного и тимьяна ползучего, а также длины волн наиболее чувствительных линии поглощения элементов, представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Макро- и микроэлементный состав травы шалфея лекарственного и тимьяна ползучего

Макроэлементы	$\lambda$ , нм	Содержание, мг/г	
		шалфей лекарственный	тимьян ползучий
К	767.0	17.5	15.9
Са	422.7	36.3	10.5
Mg	285.2	8.7	0.3
Fe	248.3	0.7	0.9
Микроэлементы	$\lambda$ , нм	Содержание, мкг/г	
		шалфей лекарственный	тимьян ползучий

Cu	324.8	14.9	0.3
Mn	279.5	98.3	3.7
Zn	213.9	93.5	0.4
Pb	283.3	4.2	0.1
Co	239.3	0.8	0.1
Ni	232.5	1.4	0.2

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показал, что макро- и микроэлементный состав травы шалфея лекарственного и тимьяна ползучего довольно разнообразен. Значительно содержание в исследуемых образцах элементов, участвующих в кровообращении, таких как железо и марганец.

Хорошо сбалансировано количество кальция и магния, которые формируют костную ткань, участвуют в регуляции работы нервной системы, в углеводном и энергетическом обменах. В целом жизненно важные элементы в исследуемом сырье накапливаются в больших количествах, чем и обусловлена их терапевтическая значимость.

Литература:

1. Электронный ресурс: <https://pharmасороеia.ru>
2. Зенкевич И.Г. Аналитические параметры компонентов эфирных масел для хроматографической и хромато-масс-спектрометрической идентификации. Растит. ресурсы - 2000. – т. 32. – с. 48-58.
3. Банаева Ю.А., Покровский Л.М., Ткачев А.В. Исследование химического состава эфирного масла представителей рода *Thymus L.*, произрастающих на Алтае. Химия растит. сырья. - 1999. - №3. – с. 41–48.
4. Амиргамзаева М.З. Выбор оптимальных условий извлечения активных веществ из ЛРС травы чабреца [Текст]: дип. работа/ М.З. Амиргамзаева; ДГУ.- Махачкала, 2000. – 50 с.
5. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. Учебник. М.: Химия 200, 420с.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА МАСЛА КОНОПЛИ ПОСЕВНОЙ.**

<sup>1</sup>Т.А. Ибрагимов, <sup>2</sup>С.Р. Каибова, <sup>1</sup>У.З. Юшаева

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup>Дагестанский государственный медицинский университет

E-mail: [aloefarm@mail.ru](mailto:aloefarm@mail.ru)

Природные растительные жиры являются важным компонентом рациона человека. Наиболее ценны в питательном отношении незаменимые жирные кислоты - арахидоновая и линолевая, соединения класса Омега-3 и Омега-6. Они выполняют важную роль в обмене веществ: недостаток их в питании отрицательно сказывается на жизнедеятельности организма

человека. Богато этими соединениями конопляное масло, приобретающее все большую популярность в наше время.

Целью нашего исследования было изучение жирно-кислотного состава масла плодов конопли посевной, выращенной на территории Таджикистана,

Конопля посевная (*Cannabis sativa* L.) – единственный представитель рода коноплевых широко распространена на территории России и стран СНГ. Однолетнее двудомное растение с хорошо развитыми стержневыми многочисленными боковыми корнями. Родиной конопли считают Центральную Азию, а в настоящее время в мире возделывается на площади более 350 тыс. га. Половина этой площади приходится на страны Азии. Семена содержат большое количество жирного масла, богатого полиненасыщенными жирными кислотами [1].

Содержание ненасыщенных жирных кислот в плодах конопли может достигать до 80-92%. Масло конопли отличается от других растительных масел оптимальным соотношением омега-6 и омега-3 жирных кислот.

Материал и методика. На первых этапах исследования экспресс-анализом были определены некоторые товароведческие показатели семян и общие числовые показатели масла конопли [2].

Жирное масло конопли посевной получили методом холодного отжима при температуре 40°C, физико-химические показатели которого соответствуют ГОСТ 8989-73 [3].

Одна часть конопляного масла была использована для переэтирификации в этиловые эфиры с целью определения кислотного состава липидов методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС), а другая часть масла – для определения его триглицеридного состава методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) с рефрактометрическим детектором [4]. Полученная хроматограмма кислотного состава триацилглицеридов масла конопли методом (ГХ/МС) приведена на рис. 1.

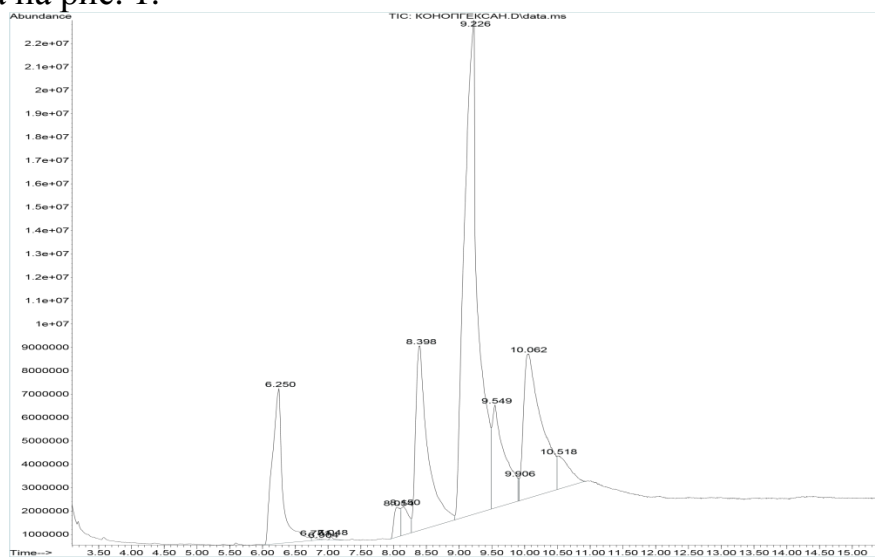


Рис.1. Хроматограмма кислотного состава триацилглицеридов масла конопли.

Как видно из рисунка 1 в кислотный состав триацилглицеридов масла конопли входит 5 кислот и 2 изомера.

Определение триглицеридного состава масла проводили на жидкостном хроматографе производства Чехословакия, составленный из насоса высокого давления HPP 5001, крана дозатора Load inject с объемом 20 мкл, рефрактометрическим детектором RIDK-101, хроматограммы регистрировали и обрабатывали ПП Мультихром 1.3, хроматографическая колонка 100 мм Kromasil C-18, 7 мкм. В качестве подвижной фазы использован химически чистый ацетон со скоростью подачи 1 см<sup>3</sup>/мин. Пробу исходного масла для анализа готовили в растворе подвижной фазы. Полученная хроматограмма приведена на рис. 2.

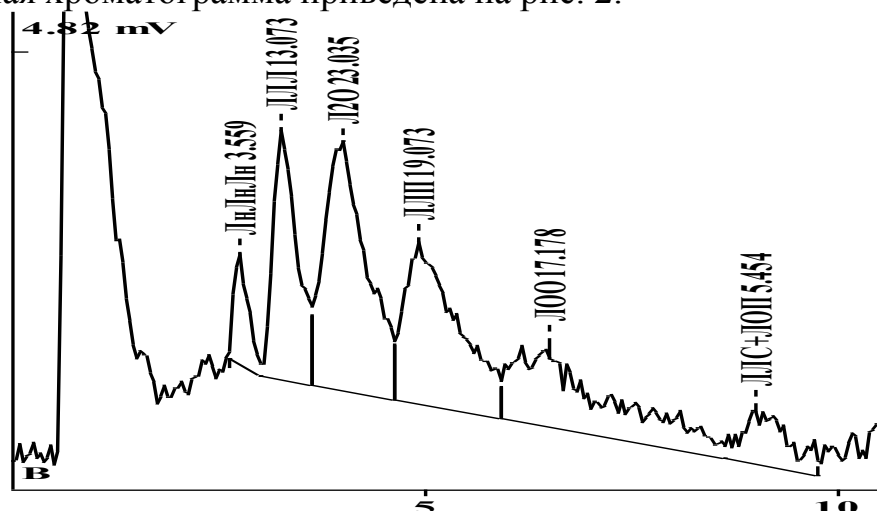


Рис 2. Состав триацилглицеридов конопляного масла. ЛнЛнЛн-триленолеат, ЛЛЛ-триленоат, ЛЛО – диленоатмоноолеат, ЛЛП – диленоатмонопальмитат, ЛОО – моноленоатдиолеат, ЛЛС+ ЛОП – диленоатмоностеорат+ моно(леноатолеатпальмитат). Цифры после сокращенного обозначения триглицеридов показывают процентное содержание.

Определение жирных кислот липидных комплексов в форме этиловых эфиров жирных кислот в гексановых экстрактах проводили на хроматографе Agilent Technologies 7890А с квадрупольным масс-спектрометром MSD 5975 путем анализа хроматограмм, режим полного ионного тока, в диапазоне сканирования 30-550 m/e. Использовали капиллярную колонку с неподвижной жидкой фазой-FAPP. Режим программирования температуры: 190 4°С/ мин / 210 0°С/25 мин. Температура испарителя 220 0°С, температура интерфейсной линии 210 0°С, ввод пробы - 1 мкл режим Split 1:11, скорость потока 1 мл/мин, газ-носитель гелий, энергия ионизации 70 эВ, температура ионного источника 2500°С. Содержание компонентов оценивали по площадям пиков. Эталонных чистых соединений, если они имелись. Для идентификации использовались данные библиотеки масс-спектров NIST 98. При полном совпадении масс-спектров

и линейных индексов удерживания идентификация считалась окончательной.

Кислотный состав триацилглицеридов масла конопли.

№	Время выход, мин.	Наименование вещества	Брутто формула кислоты	Доля вещества, %
1.	6.25	Гексадекановой кислоты этиловый эфир (Пальмитиновой кислоты этиловый эфир)	$C_{15}H_{34}COOH$ $C16:0$	10.03
2.	8.05	Октадекановой кислоты этиловый эфир (Стеариновой кислоты этиловый эфир)	$C_{17}H_{36}COOH$ $C18:0$	2.52
3.	8.40	Октадеценновой кислоты этиловый эфир, (Олеиновой кислоты этиловый эфир)	$C_{17}H_{34}COOH$ $C18:1 \text{ } \omega$ -9	14.55
4.	9.23	Октадекадиеновой кислоты этиловый эфир (Z, Z) (Линолевой кислоты этиловый эфир)	$C_{17}H_{32}COOH$ $C18:2 \text{ } \omega$ -6	45,06
5.	9.55	Октадекадиеновой кислоты этиловый эфир (Z, E) (Линолевой кислоты этиловый эфир )	$C_{17}H_{32}COOH$ $C18:2 \text{ } \omega$ -6	8.54
6.	10.06	Октадекатриеновой кислоты этиловый эфир (Z, Z, Z) (Линоленовой кислоты этиловый эфир )	$C_{17}H_{30}COOH$ $C18:3 \text{ } \omega$ -3	16.74
7.	10.52	Октадекатриеновой кислоты этиловый эфир (Z, Z, E) (Линоленовой кислоты этиловый эфир )	$C_{17}H_{30}COOH$ $C18:3 \text{ } \omega$ -3	2,56

Полученные результаты ГХ/МС анализа показали, что основными соединениями, входящими в состав триацилглицеридов (ТАГ) конопляного масла являются следующие жирные кислоты: пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая кислоты. Обнаружены еще по одному изомеру линолевой и линоленовой кислот. Теоретически из семи исходных компонентов возможно образование ТАГ в количестве 10080 вариантов. Однако, на практике использованием жидкостной хроматографии ОФ ВЭЖХ в составе конопляного масла обнаружено всего семь ТАГов.



Согласно полученным данным семена конопли посевной можно отнести высокомасличным (25%) с высоким содержанием линолевой кислоты 45,06%.

В последнее время становится все больше людей, которые придерживаются здорового питания. Изученное нами масло конопли характеризуется высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот, необходимых организму для функционирования мозга и роста клеток. Уникальный состав масла позволяет применять его в качестве ценной биологически активной пищевой добавки.

#### Литература:

1. Конопля посевная [https://ru.wikipedia.org/wiki/конопля\\_посевная](https://ru.wikipedia.org/wiki/конопля_посевная) (Дата обращения 20.04.2019)
2. Ковалев В.Н., Практикум по фармакогнозии: учебное пособие / В.Н. Ковалев, Н.В. Попова, В.С. Кисличенко, Т.И. Исакова, И.А. Журавель, С.И. Степанова, А.Г. Сербин, Л.М. Серая, Л.С. Картмазова – Харьков: изд НФаУ «Золотые страницы», 2003. – 512с.
3. Государственная Фармакопея XI издания Т.2. Москва. «Медицина». 1990 - 385с.
4. Зеленина О.Н., Серков В.А. /Жирнокислотный состав масла семян новых сортов и гибридов среднерусской конопли// Вестник российской академии сельскохозяйственных наук – 2011 – №2 – с. 77-79.

#### **Секция 4. ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ**

### **ТЕХНОЛОГИЯ ГРУППОВОГО ОБУЧЕНИЯ КАК ФОРМА ОРГАНИЗАЦИИ КОЛЛЕКТИВНОЙ ПОЗНАВАТЕЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИИ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Х.М. Гасанова, У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева, С.С. Етмишева**  
Дагестанский государственный университет  
E-mail: [hmgas@mail.ru](mailto:hmgas@mail.ru)

При изучении химии элементов студенты первого курса химического факультета университета должны получить навыки обращения с реальными простыми и сложными веществами, уметь распознавать и идентифицировать их по физико-химическим свойствам, объяснять зависимость свойств веществ от структурных и термодинамических закономерностей, ознакомиться опытным путем со способами получения конкретных веществ в лаборатории. В ходе изучения химии элементов по группам Периодической системы Д.И. Менделеева обучаемые на лабораторных занятиях отрабатывают и развивают навыки по технике и методике проведения химического эксперимента и использованию средств наглядности, что является основой всего экспериментального изучения химии с наблюдением и объяснением происходящих химических явлений.

Для формирования обобщенных приемов исследовательского характера у обучаемых нами разработана и внедрена в учебный процесс технология группового обучения при изучении химии элементов. В основу данной технологии положены методические подходы обучающей и контролирующей направленности. При изучении химии элементов для повышения эффективности учебного процесса и экономии учебного времени студентам дается алгоритм с указанием этапов и последовательности операций. Изучив программу, сформулировав теоретическое обоснование опыта, обучаемый будет способен на основе алгоритма самостоятельно рассматривать вопросы химии элементов других групп Периодической системы и на целенаправленное проведение эксперимента. В предлагаемую технологию мы включили элементы проблемности, теоретические и методические идеи для развития у обучаемых принципов самостоятельности, способностей к творческому поиску в ходе учебного процесса. Для этого осуществляется проработка и отбор учебного лекционного материала таким образом, когда все этапы работы известны, понятны и не вызывают сомнений.

Апробация и внедрение принципов разработанной технологии в учебный процесс осуществлялись на кафедре неорганической химии Дагестанского государственного университета на первом курсе при

изучении химии элементов. С целью обеспечения закрепления, обобщения и актуализации знаний нами на практике предложен комплекс домашних контрольных вопросов, тестовых заданий, расчетных задач, на которые должны быть даны исчерпывающие ответы в письменной форме. Данный комплекс может быть использован при изучении любого раздела неорганической химии.

Изучение химии элементов во втором семестре со студентами-первокурсниками имеет свои методические аспекты, такие как большой объем фактического материала, перегруженность тем фактами и повторениями, концентризм в изучении свойств веществ, главенствующая роль в формировании химического языка, познаваемость и практическая реальность получения конкретных веществ.

Результатом поиска методических решений, направленных на реализацию общих целей обучения химии элементов на первом курсе университета, на наш взгляд, является технология группового обучения. В задачу технологии входит систематизация теоретических, экспериментальных и расчетных умений, навыков обучаемых за весь раздел курса химии элементов по группам Периодической системы. Преподаватель продумывает и подбирает варианты экспериментальных и расчетных задач, тестовых заданий и составляет по ним отдельные карточки. Такая форма работы по технологии с выполнением расчетно-экспериментальных работ лучше, чем фронтальная, обеспечивает учет индивидуальных особенностей обучаемых, их способностей, открывает возможности для кооперирования с целью приобретения знаний, для осуществления групповой познавательной деятельности по всем вопросам раздела.

Важнейшее значение групповой технологии состоит в том, что она суммирует многочисленные генетические связи и взаимные переходы веществ, их структурные изменения, которые проводились при изучении общей химии в первом семестре.

Технология группового обучения на занятии может применяться для решения практически любых дидактических задач. Наиболее применима и целесообразна она при проведении работ-практикумов, при отработке навыков лабораторных опытов по распознаванию катионов и анионов, осуществлению окислительно-восстановительных превращений.

Обучение по технологии имеет свои преимущества перед традиционными формами и методами обучения, а именно обеспечивает формирование и развитие личности обучаемого, его мышления, речи, мотивационной сферы, самостоятельности, побуждает к активному творческому поиску в исследовательской деятельности, к коммуникабельности в учебном процессе [1, 2].

Вся обучающая технология структурируется преподавателем от начала до конца по решению обобщающих экспериментальных и расчетных задач. В отличие от обычных лабораторных занятий на данном этапе обучения

химии экспериментальные задачи усложнены, требуют больших умственных и практических усилий, умений, навыков.

Работая по технологии, выполняя экспериментальные, расчетно-экспериментальные задачи, тестовые задания, студенты подводят итог, убеждаются в необходимости теоретической подготовки для выполнения практических действий, учатся обобщенно и коллективно мыслить, действовать, отвечать.

Каждый обучаемый получает свою карточку для работы. Карточки имеют цветовой сигнал, они напечатаны на цветной картонной бумаге или приклеена в уголке цветная полоска.

Карточка состоит из трех частей. В первой части приведены тестовые задания, во второй – задание для свободного конструирования ответа, в третьей – выполнение лабораторных опытов с последующим обсуждением результатов эксперимента и составлением уравнений выполненных реакций.

Методическая идея групповой технологии заключается в том, что каждый из обучаемых получает карточку задания, набор твердых реактивов и растворов, необходимый для решения экспериментальной задачи. На первоначальном этапе каждый выполняет задание «своей цветовой» карточки. На устные вопросы карточки необходимо вслух дать ответ своему соседу-партнеру по группе. После этого они меняются карточками и выполняют задания уже по новым для них карточкам, т.е. другого цветового сигнала. Когда и эти задания выполнены, студенты поднимают цветные сигналы и ищут партнеров, у которых сигналы другого цвета, и пересаживаются к ним. Уже в новых группах процедура повторяется, выявляется внутренняя позиция каждого члена группы. Преподаватель следит за этими перемещениями и не допускает дисциплинарных и алгоритмических нарушений, показывает, что любой химический элемент представляет собой единство разнообразных и противоположных свойств.

Учет качества знаний и умений при обучении по технологии специально разрабатывается. Ведется также проверка полноты знаний, понимание научного материала, его логики, умение осознанно использовать приобретенные знания для объяснения научных фактов и явлений [1,3]. Организуя контроль в данной технологии, преподаватель анализирует результаты своей работы, проверяет полноту знаний по проверяемому вопросу в пределах программного материала, контролирует сознательность в учении, т.е. успешное применение приобретенных знаний на практике.

Нами на занятиях по неорганической химии применяется дифференцированная динамическая групповая работа, т.е. выполнение различных заданий разными группами. В ходе работы осуществляется совместное обсуждение выполнения и результатов лабораторной работы, студенты обращаются за советом друг к другу. Состав группы подбирается по принципу объединения обучаемых разного уровня подготовленности,

что позволяет им взаимно дополнять и обогащать друг друга знаниями по данному разделу предметного материала. В каждой карточке по шесть вопросов: три тестовых вопросов, два экспериментальных задания и один вопрос для свободного конструирования ответа с составлением ионно-электронной окислительно-восстановительной реакции с участием пяти и более продуктов. После выполнения заданий каждый студент оценивает ответы своего партнера в группе по всем вопросам и в конце занятия преподаватель выставляет свою оценку, которая должна быть обоснована с учетом качества и полноты ответа. Такой подход помогает обучаемым критически отнестись к своим знаниям, а преподавателю усовершенствовать и корректировать учебный процесс в целом.

Технология группового обучения может быть применена при обучении химии элементов на любом лабораторном занятии, семинаре, в статической, а также динамической форме. Данную технологию от традиционных занятий выгодно отличает то, что студент может побывать как в роли обучающегося, так и в роли преподавателя, также есть возможность применить самопроверку и взаимопроверку после выполнения самостоятельного задания по выбранным разделам. Каждый имеет при этом возможность проверить свои знания, подсказать, исправить, оценить, что создает благоприятную обстановку на лабораторном занятии. Коллективное обучение протекает в наиболее благоприятных условиях, обостренной работы мыслительной активности, воображения, в спокойной деловой обстановке.

Отмечено, что среди новых разнообразных направлений педагогических технологий, учитывая современные тенденции развития теории и практики, наиболее эффективным при обучении студентов-первокурсников университета химии элементов является именно групповая технология обучения, так как внедрение технологий в учебный процесс способствует повышению качества образования, установлению связи обучения с жизнью, реализации функциональной программы, осуществляющей профессиональную направленность курса химии. Использование технологии, на наш взгляд, позволяет существенно улучшить организацию обучения, уделяя больше внимания диспутам, дискуссиям, беседам, где ведущая активная роль принадлежит обучаемым.

#### Литература:

1. Чернобильская Г.М. Теория и методика обучения химии. М.: Дрофа, 2010. 318 с.
2. Береснева Е.В. Современные технологии обучения химии: Учебное пособие. М.: Центрхимпресс, 2004. 144 с.
3. Чернилевский Д.В., Филатов О.К. Технология обучения в высшей школе. М., 1996. 288 с.

## О ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА И ДАЛЬНЕЙШИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ЭТОЙ ОБЛАСТИ

А.Р. Базаев, Э.А. Базаев, Т.А-Г. Джаппаров, А.А. Абдурашидова, Б.К. Османова  
ФГБУН «Институт проблем геотермии ДНЦ РАН» г. Махачкала.  
E-mail: [Timur507@mail.ru](mailto:Timur507@mail.ru)

Прошло немало времени с того момента (31 января 1865 года) как великий русский химик Дмитрий Иванович Менделеев защитил свою докторскую диссертацию «О соединении спирта с водой». Она посвящена изучению удельных весов водно-спиртовых растворов в зависимости от компонентного состава и температуры. В частности, им было установлено, что наибольшему сжатию водного раствора этилового спирта при атмосферном давлении и комнатной температуре происходит при взаимном растворении 46 % безводного этанола (0,25 мольной доли) и 54 % воды (0,75 мольной доли), т.е. в этих условиях данный раствор обладает наибольшей плотностью.

Известная до Менделеева 40 градусная водка представляет собой водный раствор этилового спирта с концентрацией 33,4 % по весу (0,16 мольной доли). До нее в России большой популярностью пользовался алкоголь (полугар) крепостью 38 градусов.

Несмотря на ограниченность исследований свойств водно-спиртовых растворов по температуре (до 303.15 К) и составу, выполненных Д.И. Менделеевым, они не утратили до сих пор своего значения для суждения о характере межмолекулярного взаимодействия полярных жидкостей (вода, спирты и др.).

Дальнейшие исследования свойств жидких водно-спиртовых растворов отечественными и зарубежными учеными в широком диапазоне параметров состояния показали, что плотность их зависит от структуры спиртов и от того, какие силы (притяжения или отталкивания) преобладают в процессе взаимодействия их молекул [1-9].

Исследования термодинамических свойств водно-спиртовых растворов в околокритическом и сверхкритическом состояниях, а также их термической стабильности (деструкции) выполнены авторами данной работы в период 2005 – 2016 года. По этой тематике опубликованы множество работ в отечественных и зарубежных изданиях [10-18], защищены две кандидатские диссертации [19,21] и еще одна подготовлена к защите. Основными результатами этих исследований являются: 1. Экспериментальные значения о  $p, T$  и  $p, \rho, T, x$ -исследованиях водных смесей первых представителей алифатических спиртов (метилового, этилового, 1-пропилового) в различных областях параметров состояния, включающих двухфазную, однофазную (жидкой, паровой) околокритическую и сверхкритическую при температурах от 323.15 – 673.15 К, по плотности 55.91 – 663.77 кг/м<sup>3</sup> и по давлению до 60 МПа для значений компонентного

состава  $x=0.2, 0.5, 0.8$  мольных долей спирта (рис.1-3). 2. Новые параметры фазовых превращений (переходов) и критического состояния водно-спиртовых растворов [10-12]. 3. Аналитическое и скейлинговое (масштабное) уравнение состояния для данных растворов [13,14]. 4. Экспериментальные данные по температурам термического разложения чистых и растворенных в воде алифатических спиртов (метанола, этанола, 1-пропанола и 1-бутанола). 5. Возможность повышения коэффициента полезного действия преобразователя тепловой энергии в электрическую (тепловой электростанции ТЭС) при замещении рабочего тела (воды) раствором, содержащим 0.2 мольной доли 1-пропанола [15].

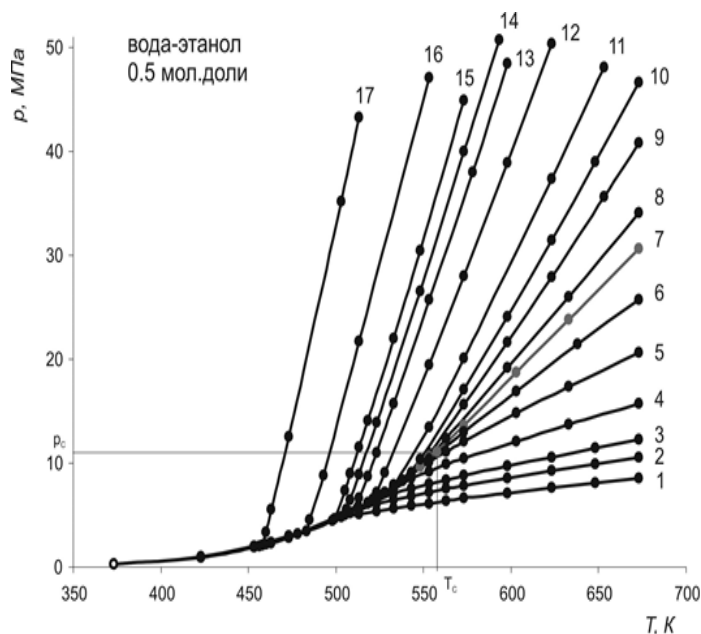


Рис. 1. Изохоры зависимости давления пара раствора вода-этанол состава 0.5 мол.доли от температуры для значений плотности,  $кг/м^3$ : 1 - 55.91, 2 - 69.20, 3 - 84.34, 4 - 117.37, 5 - 171.26, 6 - 234.62, 7 - 293.47, 8 - 327.37, 9 - 385.33, 10 - 421.15, 11 - 463.71, 12 - 521.89, 13 - 556.34, 14 - 570.48, 15 - 583.15, 16 - 617.51, 17 - 663.77.

На рис.1 изображены зависимости (изохоры) давления пара раствора вода - этанол ( $x=0.5$  мол.доли) от температуры для разных величин плотности. Как видно, при превращении пара в жидкость ( $p > p_c$ ) кривые 8-17 расходятся от кривой упругости насыщенного пара  $T_s=f(p)$  в область жидкого состояния, а при фазовом превращении жидкость-пар ( $p < p_c$ ), изохоры 1-6 расходятся от кривой упругости в область газового состояния. Когда значение плотности равна критическому значению ( $p=p_c$ ), кривая 7 беспрерывно переходит в область сверхкритического состояния и в критической точке имеет общую касательную с кривой упругости насыщенного пара, т.е. наклон кривой насыщения совпадает с наклоном кривой критической изохоры. Данный факт показывает то, что условие критического состояния для растворов соответствует условию

критического состояния чистого компонента. Результаты  $p, \rho, T$  – измерений исследованных нами растворов вода-алифатический спирт несут информацию о том, что характер их зависимостей давления от температуры такой же, как у индивидуальных веществ.

На рис.2 представлены зависимости (изохоры) давления пара раствора вода–этанол ( $x=0.5$  мол.доли) от плотности, построенные по экспериментальным значениям  $p, \rho, T$ -зависимостей. Аналогичные зависимости получены и для растворов других составов.

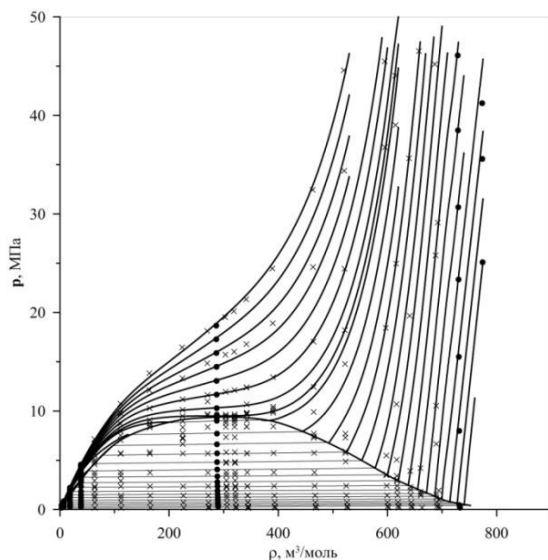


Рис.2. Изотермы (393.15-623.15 К) зависимости давления от плотности смеси вода–этанол состава 0.5 мол.доли этанола.

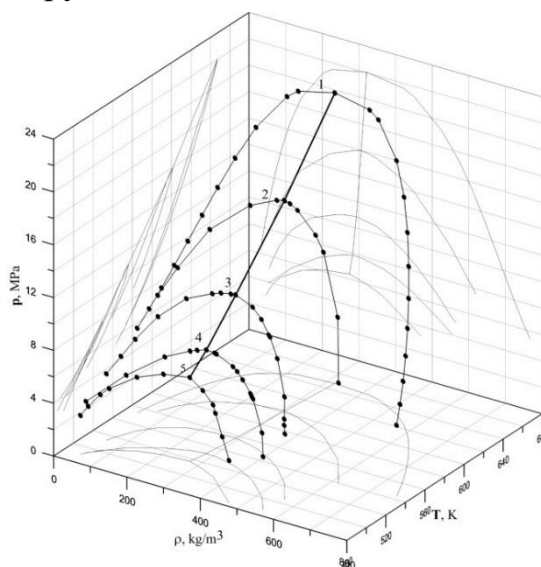


Рис.3. Кривые равновесия жидкой и паровой фаз систем вода–этанол: 1-вода; 5-спирт; 2–  $x=0.2$ ; 3 –  $x=0.5$ ; 4 –  $x=0.8$ .

На рис. 3 представлены кривые сосуществования и ее проекции на координатные плоскости для системы вода–этанол. Как видно из проекции кривой сосуществования на плоскость  $p-T$ , величина давления насыщения со стороны паровой фазы  $p_s^n$  меньше величины давления насыщения со стороны жидкой фазы  $p_s^{жс}$ . По мере приближения температуры  $T_s$  к критической величине  $T_k$  этот наклон уменьшается, и при  $T_s = T_k$  и  $\rho_s = \rho_k$  в критической точке касательная к изотерме становится горизонтальной. Критические кривые системы вода–этанол имеют гладкую, слегка вогнутую форму относительно оси давления.

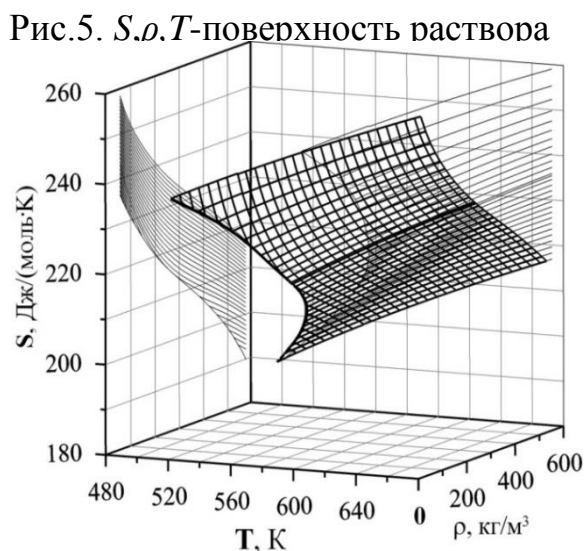
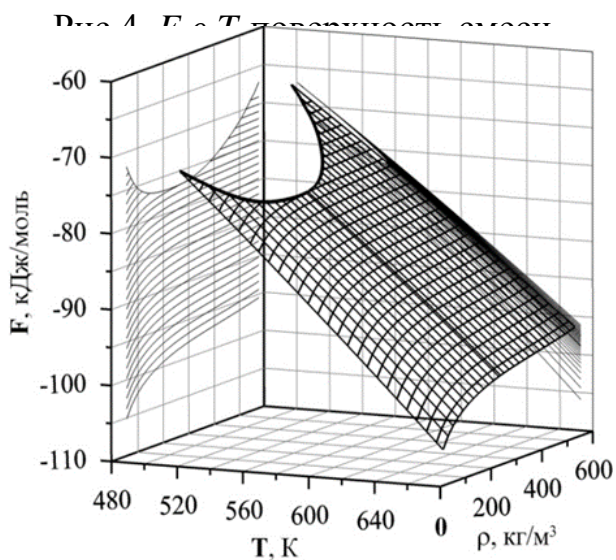
Полученные экспериментальные  $p, \rho, T$  – зависимости исследованных смесей вода–алифатический спирт в околокритическом и сверхкритическом состояниях описываются полиномиальным уравнением состояния [13,14]:

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j, \text{ откуда } p = RT\rho_m \left[ 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j \right] \quad (1)$$



со средней относительной погрешностью 0.83%.

В (1):  $\rho_m$  – молярная плотность (моль/м<sup>3</sup>);  $\omega = \rho / \rho_{кр}$ ,  $\tau = T / T_{кр}$  – приведенная плотность и приведенная температура соответственно;  $\rho_{кр}$ ,  $T_{кр}$  – крит. плотность и крит. температура;  $R=8.314$  Дж/(моль·К) – универсальная (молярная) газовая постоянная;  $a_{ij}$  – коэффициенты, определенные методом наименьших квадратов.



Как видно (рис.4), значение энергии Гельмгольца (F) раствора вода–этанол состава  $x=0.5$  мол. доли в малой степени увеличивается с плотностью и падает с ростом температуры, а величина энтропии (рис.5) раствора вода–этанол уменьшается с увеличением плотности и возрастает с увеличением температуры.

На рис. 6. изображены кривые, которые демонстрируют величины температур начала термического распада  $T_n$  спиртов чистых и растворенных в воде в зависимости от концентрации спирта  $x$ .

Как видно из рис. 6,  $T_n$  уменьшается с ростом концентрации спиртов  $x$  и растет в их гомологическом ряду.

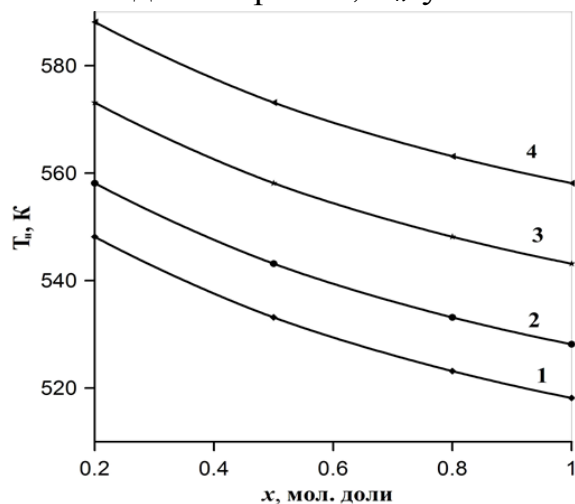


Рис. 6. Кривые зависимости  $T_n$  от концентрации спирта в растворе  $x$ . 1 – вода–метанол, 2 вода–этанол, 3 – вода– 1-пропанол, 4 – вода -1-бутанол.

#### Литература:

1. Агаев Н.А., Пашаев А.А., Керимов А.М. ЖФХ. 1974. № 48. С. 1616.
2. Сафаров Дж. Т., Шахвердиев А.Н. ТВТ. 2001. Том 39. № 3. С. 424-429.
3. Shahverdiyev A.N., Safarov J.T Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V 4. P. 979.
4. Barr-David F., Dodge B.F. // J. Chem. Eng. Data. 1959. V.4. P. 107-121.
5. Niesen V., Palavra A.M.F., Kidney A.J., Yesavage V.F. Fluid Phase Equilibria. 1986. V.31. P.283-298.
6. Griswold J., Haney J.D., Klein V.A. Ind. and Eng. Chem. 1943. V.35. P. 701-704.
7. Marshal W.L., Jones E.V. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. P. 2319-2323.
8. Hyncica P., Hnedkovsky L., Cibulka I. Journal of Chem. Thermodyn. 2004. V.36. № 12. P. 1095-1103.
9. Frank B.D., Barnett F.D. Journal of Chemical and Engineering data.1959.V.4. №2. P.107-121.
10. А.А. Абдурашидова, А.Р. Базаев, Э.А. Базаев. ТВТ 2007. Т.45. №2. С.208-216.
11. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А. ТВТ. 2009. Т.47, №2. С.1-6.
12. A.R. Bazaev, I.M. Abdulagatov, E.A. Bazaev and A. Abdurashidova The Journal of Chemical Thermodynamics, V.39, № 3. March 2007. p.385-411.
13. Карабекова Б.К., Базаев Э.А. ЖФХ. 2015. Т.89. № 9. С. 1386-1396.
14. Карабекова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р. Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17 № 20. С. 109-113.
15. A.V.Alhasov, A.R. Bazaev, E.A. Bazaev and B.K. Osmanova. [Journal of Physics: Conference Series](#) **891** 012327.
16. Джаппаров Т.А., Базаев. А.Р. Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т.19. № 6. С.793-798.
17. Dzhapparov T.A., Bazaev A.R. Journal of Materials Science and Engineering A. 2012. V.12. P. 786-790.
18. Джаппаров Т.А. Естественные и технические науки. №3. 2012. С. 49-50.
19. Абдурашидов А.А. « $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ ,  $x$ - измерения и термодинамические свойства водных растворов алифатических спиртов» диссертация канд. технических наук. ФГБУН «Институт проблем геотермии ДНЦ РАН», Махачкала 2010 г.,
20. Джаппаров Т.А. «Исследование термической стабильности водных растворов алифатических спиртов» диссертация канд. технических наук. ФГБУН «Институт проблем геотермии ДНЦ РАН», Махачкала 2014 г.

## МЕЖПРЕДМЕТНЫЕ СВЯЗИ ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫХ ДИСЦИПЛИН И ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА

**Х.А. Османов**

Дагестанский институт развития образования.

E-mail: halid [osmanov.37@mail.ru](mailto:osmanov.37@mail.ru)

Проблема межпредметных связей в наши дни приобрела особенно актуальное значение, она вытекает из комплексного подхода к воспитанию и обучению молодых людей, обладающих подлинно научными знаниями, способными продемонстрировать глубокое понимание теоретических основ не только своей, но и смежных специальностей.

Молодой специалист – выпускник вуза – биолог, химик, физик, географ должен уметь связывать общие и частные вопросы изучаемой науки, свободно оперировать примерами из различных областей науки, выделять разные аспекты проблем. Залогом подготовки таких специалистов является интеграция химических, биологических и других наук, выявление и установление межпредметных связей (МПС). Такая работа должна проводиться, начиная со школьной скамьи, с изучения курса природоведения.

Проведенные нами исследования по изучению проявления МПС на уроках природоведения, ботаники, физической географии, физики (VIII-X классы), анатомии и физиологии человека и общей биологии показали, что многие темы и научные понятия в них координируются МПС на уровне содержания учебной информации, имеющейся в программах и учебниках. Ряд МПС курсов природоведения, физики, химии, биологии проявляют себя последовательно и на эффективном уровне, способствуют формированию фундаментальных естественнонаучных понятий, но на сегодняшний день оказалось этого мало, необходимо связывать их с экологическими проблемами. Некоторые примеры проявления МПС естественнонаучных дисциплин и их связей с экологией, исследованные нами, приведены в таблице 1.

Исследования показали, что последовательно развивается и понятие и биогеоценоза, формируемое на уроках природоведения и биологии, понятие об обмене веществ также развивается на уроках биологии в VIII-IX классах.

При обсуждении вопросов биогеоценоза нужно подчеркивать, что это сложная система, в которой живые организмы тесно связаны с окружающим неорганическим миром обменом веществ и энергией (круговорот веществ и энергии).

Начальные сведения, получаемые на уроках природоведения в темах «Земля – планета Солнечной системы», «Воздух», «Вода», «Горные

породы», «Почва», «Растения, животные и внешняя среда», углубляются затем в курсе биологии.

Говоря о флоре и фауне, особое внимание следует обращать на экологическую обстановку данного региона, делая акцент на проблемные в экологическом отношении промышленные предприятия, загрязняющие окружающую среду.

В организме человека и животных содержатся многие материалы на уровне, необходимом для нормальной жизнедеятельности организмов. Избыточное количество многих металлов, выбрасываемые в атмосферу в качестве отходов, оказывают на человека и животных токсическое действие[4].

Таблица 1

Примеры МПС естественнонаучных дисциплин

Раздел изучаемого предмета (зоология)	Среда обитания (география)	Действующие вредные вещества (химия)	Эффект взаимодействия (экология)
Классы птиц, млекопитающих	вода, суша	свинец, кадмий	Нарушение функций пищеварительной системы, печени и почек
Классы птиц, млекопитающих	вода, суша	ртуть, селен	Повышенная эмбриональная смертность, некроз печени, фиброз поджелудочной железы
Класс млекопитающих, отряд парнокопытных	суша	сера	Патологические изменения рогов, копыт
Класс млекопитающих	суша	цементная пыль	Фиброз легких
Классы птиц, млекопитающих, отряды водоплавающих и ластоногих	моря, океаны	нефть	Нарушение терморегуляции, массовая гибель
Класс млекопитающих (отряд грызунов)	суша	таллий	Массовая гибель

Класс млекопитающих, отряд ластоногих	моря, океаны	полихлор-бифенилы	Подавление репродуктивных функций
Классы птиц, млекопитающих	вода, суша	пестициды	Подавление условных рефлексов

Со времен появления человека на Земле его окружала дикая природа, просторы и запасы которой казались безграничными. Но это оказалось совсем не так, вмешательство человеческой цивилизации в окружающую природу рождает в биосфере новые, часто непредсказуемые ситуации, часть которых может иметь для нас также непредсказуемые последствия. Хозяйственная деятельность человека все чаще становится основным источником загрязнения атмосферы. Существующая идеология потребления и экологическая несостоятельность современного мира привели к возникновению многочисленных проблем, важным звеном их разрешения является повышение уровня естественнонаучного образования, экологической культуры населения[3].

Современная научно-техническая революция, различные техногенные катастрофы, загрязнение окружающей среды выбросами промышленных предприятий создают угрозу не только нынешнему, но и будущим поколениям людей. В этой связи возникла необходимость экологического просвещения населения, начиная с учащихся школ и студентов.

В национальной стратегии экологического образования Российской Федерации указано на необходимость экологизации учебных дисциплин – привнесения в практику их преподавания элементов экологического подхода, ориентирующего в первую очередь на исследование и отражение методами конкретных предметов принципов взаимодействия организмов и, в частности, человека с окружающей средой[1].

Для разрешения существующих и возникающих экологических проблем молодежи считаем необходимым[2]:

- формирование у учащихся на должном уровне знаний о процессах, протекающих в природе;
- ознакомление учащихся и студентов с основополагающими принципами, используемыми при изучении процессов, протекающих в окружающей среде;
- формирование у учащихся экологического мышления, осознанного отношения к природе;
- развитие и внедрение в учебный процесс МПС естественнонаучных и гуманитарных дисциплин;
- реализация регионального компонента в виде формирования у учащейся молодежи представлений об экологическом состоянии региона.

Главное в экологическом образовании молодежи – это воспитание у них ответственного отношения к природным ресурсам страны, формирование экологической культуры и гражданской позиции.

#### Литература:

1. Национальная стратегия экологического образования РФ. Приложение к журналу «Вестник экологического образования в России». М. 2000, №1 С.15.
2. Османов Х.А., Магомедов А.Г. Экологическое просвещение студентов при изучении химии. Матер. 58 Всеросс.научно-практич.конф. с международным участием. Спб. 2011, С. 225-227.
3. Османов Х.А., Муртазалиева М.К., Абакаргаджиева П.Р. Гуманизация как приоритетное направление реформы химического образования. Известия ДГПУ. №3. 2013, С. 88.
4. Павлова С.А., Юнусов Х.Б. Экологические акценты при изучении темы «Металлы». Матер. 53 Всеросс. научно-практич. конференция с междунар. Участием. Спб. 2006, С.66.

## **ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ НЕМЕТАЛЛОВ В ШКОЛЬНОМ КУРСЕ ХИМИИ**

<sup>2</sup> Р.А. Хучаев, <sup>1</sup>Т.Ш. Гаматаев, <sup>1</sup>Б.Ю. Гаматаева, <sup>2</sup>Д.З. Маглаев, <sup>1</sup>М.А. Омарова, <sup>1</sup>У.О. Гаматаева, <sup>3</sup>М.Т. Тагзирова

<sup>1</sup>Дагестанский государственный педагогический университет

<sup>2</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет

<sup>3</sup>ПО АНО «Энергетический колледж»

E-mail: [gamataeva.bariyat@mail.ru](mailto:gamataeva.bariyat@mail.ru)

Внедрение компетентностного подхода на основе инновационных технологий – это важное условие повышения качества образования. Особенно это касается теоретических знаний, которые должны перестать быть мёртвым багажом и стать практическим средством объяснения явлений и решения практических ситуаций и проблем. Основной ценностью становится не усвоение суммы сведений, а освоение учащимися таких умений, которые позволяли бы им определять свои цели, принимать решения и действовать в типичных и нестандартных ситуациях [1-2].

Компетентностный подход в образовании связан с личностно-ориентированным и действующим подходами к образованию, поскольку касается личности ученика. Систему компетентностей в образовании составляют: ключевые, т.е. предметные компетентности– их ученик приобретает в процессе изучения того или иного предмета [3-4].

Поэтому компетенцию следует понимать, как заданное требование, норму образовательной подготовки учеников, а компетентность – как его

реально сформированные личностные качества и минимальный опыт деятельности.

Цель настоящей работы – методический анализ особенностей изучения неметаллов в школьном курсе химии, на основе учебно-методических, научных материалов педагогического эксперимента, на основе инновационных подходов, являющиеся основой обучения согласно требованиям ФГОС, а также оценка роли и места их в химическом образовании.

Научная новизна работы включает следующие результаты:

- проведен анализ особенностей применения инновационных технологий, методов и подходов обучения в курсе химии;
- выявлены основные критерии применения их в химии неметаллов, а также средств достижения учителем и учениками ее целей;
- по результатам сравнительного анализа организации традиционного и инновационного уроков по химии неметаллов предложены методические материалы по проектированию и внедрению таких подходов;
- разработаны опорные схемы совместного целеполагания на примере ряда тем курса химии неметаллов с внедрением приемов инноваций;
- проведен подбор ситуационных задач по неметаллам на конкретных примерах;
- даны методические рекомендации по планированию, разработке УММ с инновационными технологиями для повышения качества обучения при изучении неметаллов;
- разработан план - конспектов урока химии с применением новых методов и подходов.

В работе показана эффективность инновационных форм и методов в обучении химии по модулю «Неметаллы». В условиях быстро развивающихся наук и накопления новых знаний, возрастает потребность в творчески развитой личности, которая не просто обладает определенным набором отраслевых знаний, а умеет мыслить на межпредметном уровне. Одной из основных задач современного процесса обучения является развитие научно-исследовательских и умственных способностей учащихся как составляющую интеллекта, чему и способствует обучение личностно-компетентным подходом.

На примере уроков химии по модулю «Неметаллы» показано, что компетентно-ориентированный подход (КОП) – один из новых направлений развития содержания образования в России и развитых странах мира. Само приобретение жизненно важных компетентностей дает человеку возможность ориентироваться в современном обществе, формирует способность личности быстро реагировать на запросы времени.

В собственной практике обучения химии использованы также эмпирическое и теоретическое обобщения. Проведено сравнение целей деятельности учителя при организации традиционного и личностно ориентированного уроков по химии. Дано сравнение логики и структуры

деятельности учителя и учащихся в традиционном и личностно ориентированном обучении. В данной работе активно использованы ряд основных инновационных технологий на основе КОП: уровневой дифференциации, проектной деятельности, игровые. Разработаны множество заданий по темам модуля «Неметаллы».

Выводы:

- по совокупности результатов анализа особенностей применения инновационных технологий личностно-компетентного обучения выявлены основные критерии урока химии, а также средства, методы и технологии достижения учителем и учениками ее целей и задач;

- сравнительным анализом целей деятельности учителя и обучающихся при организации таких уроков по химии разработаны методические материалы по их проектированию и внедрению при изучении модуля «Неметаллы»;

- разработаны опорные схемы совместного целеполагания и план-конспекты уроков по темам данного модуля, на примере которых показана эффективность внедрения различных технологий;

- по данным анализа ситуаций по проектированию и реализации технологии личностно-ориентированного обучения в курсе химии предложены ряд заданий для реализации внутри- и межпредметной связи при изучении модуля «Неметаллы»;

- разработаны методические материалы по темам «Галогены», рассмотренные в работе в качестве примеров проектирования КОП на основе инноваций на уроках химии;

- на основе педагогического эксперимента показано, что стабильное использование различных технологий на основе КОП и ЛКО на уроках химии и во внеурочной работе дает положительные результаты, как по качеству обучения, так и по повышению интереса к предмету, усилению диалога между учителем и учащимися.

Литература:

1. Шабонов А.В., Стлюков Г.А. Использование приемов развития мышления при обучении химии// Журнал «Химия в школе», 1993. №6, С. 33-36.
2. Кузнецова Л. Основы новой технологии обучения химии. Методология и психология процесса обучения// Газета «Химия», 2009. №4.
3. Аспицкая А.Ф. Назначение общенаучных методов познания при обучении химии// Газета «Химия», 2008. №17.
4. Дендебер С.В., Ключникова О.В. Современные технологии в процессе преподавания химии: развивающее обучение, проблемное обучение, проектное обучение, кооперация в обучении, компьютерные технологии. М.: 5 за знания, 2008. 2-е изд. 112с.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

### **ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ**

**У.Г. Магомедбеков, Х.М. Гасанова**

Периодический закон Д.И. Менделеева – одно из самых великих обобщений в науке ..... 3

**Т.Ш. Гаматаев, Б.Ю. Гаматаева, А.М. Гасаналиев, Д.З. Маглаев, М.А. Омарова, У.О. Гаматаева, М.Т. Тагзирев**

Критерии выбора и классификация расплавов – теплонакопителей ..... 7

**I.M. Abdulagatov, N.G. Polikhronidi, R.G. Batyrova.**

Supercritical fluids their thermodynamic and transport properties and technological applications- review..... 10

**А.Ш. Рамазанов, К.Ш. Шахбанов, Ш.А. Балаева**

Извлечение жирного масла из растительного сырья сверхкритическим диоксидом углерода ..... 19

**Н.Н. Вердиев, З.Н. Вердиева, У.Г. Магомедбеков, П.А. Арбуханова, Э.Г. Искендеров, М.Ш. Зейналов**

Триангуляция многокомпонентных солевых систем с соединениями ..... 22

**А.Б. Исаев**

Электрохимическое окисление азокрасителей при повышенных давлениях кислорода ..... 27

### **Секция 1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ**

**А.С. Козленко, А.Д. Пугачев, М.Б. Лукьянова, Б.С. Лукьянов, И.В.**

**Ожогин, В.И. Малай, В.В. Ткачев, Н.И. Макарова**

Изучения влияния природы и положения заместителя в 2Н-хромоновой части спиропиранов на относительную стабильность форм ..... 33

**А.А. Абдуллаев, Г.А. Рабаданов**

Димерные ассоциации молекул воды и их распад ..... 37

**Н.С. Шабанов, М.М. Гафуров, М.А. Ахмедов, К.Ш. Рабаданов, А.Б.**

**Исаев**

Полимерный электролит на основе сульфированного лигнина ..... 40

**Н.С. Шабанов, М.А. Ахмедов, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.Б.**

**Исаев**

Электропроводность полимерного электролита

ПЭО-ПТК-LiClO<sub>4</sub> ..... 44

**Р.М. Гусейнов, Р.А. Раджабов, У.М. Магомедова, З.И. Салпагарова**

Модель фрумкина-мелик-гайказына в режимах линейной развертки тока и потенциала ..... 47

**Д.А. Свешникова, С.И. Сулейманов**

Квантовохимическая оценка устойчивости соединений

кислородсодержащего углеродного кластера с катионами Ca<sup>2+</sup> и Sr<sup>2+</sup> ... 53

<i>М.М. Хамидов, У.Г. Магомедбеков, М.Х. Рабаданов., А.М. Исмаилов, Н.Н.Магомедов</i>	
Влияние примесей Sb и Bi на свойства кристаллов CdS и CdS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ... ..	57
<i>М.М. Хамидов, У.Г. Магомедбеков, М.Х. Рабаданов, А.М. Исмаилов, Г.М. Гаджиев</i>	
Оптическая стимуляция и гашение фотопроводимости в кристаллах CdS с примесями Se, Sb.....	60
<i>У.Г. Магомедбеков, С.С. Етмишева, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова, Г.М. Омаров</i>	
Анализ математической модели кинетики гомогенного окисления цистеина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с дисалицилиденфенилендиамином и цитозинном.....	62
<i>У.Г. Магомедбеков, М.Г. Штанчаева, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова, З.М. Гаджибалаева</i>	
Нелинейная динамика флуктуаций концентраций в системе кофермент Q <sub>10</sub> – координационные соединения кобальта (II) с диметилглиоксимом, бензимидазолом и молекулярным кислородом .....	65
<i>Р.А. Халилов, А.М. Джафарова, В.Р. Абдуллаев</i>	
Кинетика связывания флуоресцентного зонда – 8-анилино-1-нафталинсульфоновой кислоты лактатдегидрогеназой мозга крыс в норме и при гипотермии.....	69

## **Секция 2: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР**

<i>М. Г. Абдуллаев</i>	
Новые органо-металлические катализаторы синтеза азотсодержащих лекарственных веществ... ..	73
<i>А.Д. Пугачев, Б.С. Лукьянов, М.Б. Лукьянова, А.С. Козленко, И.В. Ожогин, В.И. Малай, Е.А. Радченко, Н.И. Макарова, И.А. Ростовцева</i>	
Новые катионные спиропираны индолинового ряда с объемными заместителями в 2Н-хромоновой части .....	75
<i>В.И. Малай, И.В. Ожогин, А.Д. Пугачев, Е.А. Радченко, М.Б. Лукьянова, Б.С. Лукьянов, В.В. Ткачев, Д.А. Остапенко</i>	
Трехстадийный синтез нового спиропирана индолинового ряда, содержащего остаток липоевой кислоты в 2Н-хромоновом фрагменте... ..	80
<i>П.А. Рамазанова, Б.Ш. Мусакадиева, М.К. Мусаева, Р.М. Гаджимурадова, Х.С. Хибиев</i>	
Синтез биологически активных производных 2-меркаптобензотиазола... ..	83
<i>П.А. Рамазанова, Г.М. Абакаров</i>	
Синтез некоторых производных 2- меркаптобензотеллуразола. ....	86
<i>А.Ф. Керемов, И.Р. Габибова</i>	
Новые азокрасители на основе бензидина .....	89

<b>А.Ф. Керемов</b> Реакция 5-амино-4-замещенных-6-меркаптопирими-динов с ароилпировиноградными кислотами.....	92
<b>А.Ф. Керемов</b> Реакции 2,4 динитрофенилгидразина с некоторыми альдегидами и кетонами..	95
<b>А.Ф. Керемов, П.Н. Магомедова, И.А. Исмаилов.</b> Азометины на основе п-нитроанилина .....	97
<b>М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев, М.Г. Какагасанов</b> Колесательная релаксация перхлорат иона в наноккомпозитах состава $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	101
<b>Ф.Г. Гасанова, Г.Г. Гаджиллов</b> Фотокаталитическое окисление фенола с использованием в качестве фотокатализатора нанопорошка оксида железа (III) .....	104
<b>К.О. Ибрагимова, З.М. Магомедова, Ш.Ш. Хидиров</b> Электрохимическое восстановление диметилсульфоксида .....	108
<b>А.И. Расулов, Б.Ю. Гаматаева, А.К. Мамедова</b> Плотность композиций нонвариантного равновесия в системе $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$ .....	113
<b>А.М. Гасаналиев, Б.Ю. Гаматаева</b> Методология исследования многокомпонентных систем .....	115
<b>А.В. Бурчаков, У.А. Емельянова, И.К. Гаркушин</b> Анализ фазового комплекса пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+   \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ .....	120
<b>Ю.М. Султанов, Г.А. Рабаданов, Р.Б. Апандиев</b> Сшитые полимерные комплексы меди для процесса окисления этилбензола..	123
<b>Х.А. Мирзаева, Р.А. Рашидова</b> Условия получения растворимой формы диметилглиоксимата никеля	128
<b>С.Д. Татаева, К.Э. Магомедов, С.М. Курбанова</b> Потенциометрический сенсор на основе пластифицированного 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола .....	131
<b>А.М. Амиров, М.М. Гафуров, С.И. Сулейманов</b> Влияние наноразмерных оксидов $\text{MgO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2$ на фазовые переходы в $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ .....	135
<b>Секция 3. АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ЭКОЛОГИИ</b>	
<b>Д.И. Рабаданова, Д.А. Свешникова, И.Р. Ахмедов, М.М. Гафуров, М.Г. Какагасанов</b> К вопросу получения активированных углей из растительного сырья республики Дагестан.....	140

<b>М.А. Ахмедов, А.Д. Ахмедова, Ш.Ш. Хидиров</b> Электрохимическое восстановление диметилсульфона на платине в кислой среде.....	143
<b>А.В. Акопян, П.Д. Поликарпова, А.В. Анисимов, С.В. Лысенко, О.В. Маслова, О.В. Сенько, Е.Н. Ефременко</b> Окисление дибензотиофена с последующей биоконверсией образующегося сульфона .....	148
<b>Л.Г. Бабаева, Х.С. Хибиев, Ж.М. Курбанова</b> Зависимость значений индексов удерживания ковача n-алканов от природы неподвижной жидкой фазы .....	152
<b>А.Т. Исаханова</b> Сорбент для очистки сточных вод гальванических производств .....	156
<b>Д.Ш. Магомедова, А. Ш. Муталимова, Т.Д. Гатиев, З.М. Алимирзоева</b> Использование перекиси водорода для обесцвечивания и очистки сточных вод.....	159
<b>Д.Ш. Магомедова, А.А. Гусейнов, С.М. Курбанова</b> Использование раствора анолита «Раскат» для обезвреживания термальной воды после промышленного использования .....	164
<b>С.А. Ахмедов, З.Х. Ахмедова</b> Использование теплоэнергетического потенциала минерализованных термальных вод предгорного Дагестана.....	168
<b>Э.Г. Искендеров, Н.Н. Вердиев, П.А. Арбуханова, М.Ш. Зейналов, Я.А. Дибиров, В.И. Дворянчиков.</b> Установка термического анализа на базе универсального измеритель-регулятора ТРМ136 .....	171
<b>Ф.О. Исмаилова, Ф.М. Гусейханова, Л.В. Омариева</b> Содержание основных действующих веществ в траве володушки золотистой.....	174
<b>М.А. Каспарова, З.М. Киявова, З.Д. Мамедова</b> Определение нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ в морской воде в пределах города Махачкалы .....	176
<b>М.Ш. Абдуллаев, М.М. Гафуров, А.М. Магдиев</b> Анализ химического состава питьевых вод горных районов Дагестана.....	179
<b>П.Ш. Мугадова, М.А. Бабуев</b> Определение условий сорбции ионов ртути (II) на бентонитовой глине .....	181
<b>Р.Г. Абдурахманов, Д.М. Мугадова, Д.А. Меджидова</b> Влияние 2,4-динитрофенола на ЭЭГ крыс при гипотермии .....	186
<b>З.М. Магомедова</b> Фитохимическое исследование лекарственного растительного сырья и фитопрепаратов рябины обыкновенной .....	189

***М.А. Гарумова, Р.В. Ильканаев***

Изучение компонентного состава эфирного масла и минерального состава шалфея лекарственного и тимьяна ползучего ..... 192

***Т.А. Ибрагимов, С.Р. Каибова, У.З. Юшаева***

Исследование жирнокислотного состава масла конопли посевной ..... 197

#### ***Секция 4. ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ***

***Х.М. Гасанова, У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева, С.С.***

***Етмишева***

Технология группового обучения как форма организации коллективной познавательной деятельности студентов при изучении химии элементов..... 202

***А.Р. Базаев, Э.А. Базаев, Т.А-Г.Джаппаров, А.А. Абдурашидова, Б.К.***

***Османова***

О докторской диссертации д.и. менделеева и дальнейшие исследования в этой области ..... 206

***Х.А. Османов***

Межпредметные связи естественнонаучных дисциплин и экологизация образовательного процесса ..... 211

***Р.А. Хучаев, Т.Ш. Гаматаев, Б.Ю. Гаматаева, Д.З. Маглаев, М.А.***

***Омарова, У.О. Гаматаева, М.Т. Тагзирова***

Инновационные подходы к изучению неметаллов в школьном курсе химии.. ..... 214

### *Авторский указатель*

- Abdulagatov I.M. - 9  
Polikhronidi N.G. - 9  
R.G. Vatyrova - 9  
Абакаров Г.М. - 79  
Абдуллаев А.А. - 34  
Абдуллаев В.Р. - 64  
Абдуллаев М.Г. - 68  
Абдуллаев М.Ш. - 167  
Абдурахманов Р.Г. - 174  
Абдурашидова А.А. - 194  
Акопян А.В. - 139  
Алимирзоева З.М. - 149  
Амиров А.М. – 94, 126  
Анисимов А.В. - 139  
Апандиев Р.Б. - 114  
Арбуханова П.А. – 21, 160  
Атаев М.Б. - 94  
Ахмедов И.Р. - 131  
Ахмедов М.А. – 37, 41, 134  
Ахмедов С.А. - 157  
Ахмедова А.Д. - 134  
Ахмедова З.Х. - 157  
Бабаева Л.Г. - 142  
Бабуев М.А. - 170  
Базаев А.Р. - 194  
Базаев Э.А. - 194  
Балаева Ш.А. - 18  
Бурчаков А.В. - 112  
Вердиев Н.Н. – 21, 160  
Вердиева З.Н. - 21  
Габибова И.Р. - 82  
Гаджибалаева З.М. - 60  
Гаджиев Г.М. - 56  
Гаджилов Г.Г. - 97  
Гаджимурадова Р.М. - 77  
Гаматаев Т.Ш. – 7, 202  
Гаматаева Б.Ю. - 7, 105, 107, 202  
Гаматаева У.О. – 7, 202  
Гаркушин И.К. - 112  
Гарумова М.А. - 181  
Гасаналиев А.М. – 7, 107  
Гасангаджиева У.Г. – 57, 60, 190  
Гасанова Ф.Г. - 97  
Гасанова Х.М. – 3, 57, 60, 190  
Гатиев Т.Д. - 149  
Гафуров М.М. -37,41, 94, 126, 131, 167  
Гусейнов А.А. - 153  
Гусейнов Р.М. - 44  
Гусейханова Ф.М. - 163  
Дворянчиков В.И. - 160  
Джаппаров Т.А-Г. - 194  
Джафарова А.М. - 64  
Дибиров Я.А. - 160  
Емельянова У.А. - 112  
Етмишева С.С. – 57, 190  
Ефременко Е.Н. - 139  
Зейналов М.Ш. – 21, 160  
Ибрагимов Т.А. - 185  
Ибрагимова К.О. - 101  
Ильканаев Р.В. - 181  
Исаев А.Б. – 26, 37, 41  
Исаханова А.Т. - 146  
Искендеров Э.Г. – 21, 160  
Исмаилов А.М. – 53, 56  
Исмаилов И.А. - 90  
Исмаилова Ф.О. - 163  
Кайбова С.Р. – 185  
Какагасанов М.Г. – 94, 131  
Каспарова М.А. - 164  
Керемов А.Ф. – 82, 85, 88, 90  
Киявова З.М. - 164  
Козленко А.С. – 31, 70  
Кубатаев З.Ю. - 94  
Курбанова Ж.М. - 142  
Курбанова С.М. – 122, 153  
Лукьянов Б.С. – 31, 70, 74  
Лукьянова М.Б. - 31, 70, 74  
Лысенко С.В. - 139  
Магдиев А.М. - 167  
Маглаев Д.З. – 7, 202  
Магомедбеков У.Г. - 3, 21, 53, 56, 57, 60, 190  
Магомедов К.Э. - 122

Магомедов Н.Н. - 53  
Магомедова Д.Ш. – 149, 153  
Магомедова З.М. – 101, 178  
Магомедова П.Н - 90  
Магомедова У.М. - 44  
Макарова Н.И. – 31, 70  
Малай В.И. – 31, 70, 74  
Мамедова А.К. - 105  
Мамедова З.Д. - 164  
Маслова О.В. - 139  
Меджидова Д.А. - 174  
Мирзаева Х.А. - 119  
Мугадова Д.М. - 174  
Мугадова П.Ш. - 170  
Мусаева М.К. - 77  
Мусакадиева Б.Ш. - 77  
Муталимова А. Ш. - 149  
Ожогин И.В. – 31, 70, 74  
Омариева Л.В. - 163  
Омаров Г.М. - 57  
Омарова М.А. – 7, 202  
Османов Х.А. - 198  
Османова Б.К. - 194  
Остапенко Д.А. - 74  
Поликарпова П.Д. - 139  
Пугачев А.Д. – 31, 70, 74  
Рабаданов Г.А. – 34, 114  
Рабаданов К.Ш. – 37, 41, 94  
Рабаданов М.Х. – 53, 56  
Рабаданова Д.И. - 131  
Раджабов Р.А. - 44  
Радченко Е.А. – 70, 74  
Рамазанов А.Ш. - 18  
Рамазанова П.А. – 77, 79  
Расулов А.И. - 105  
Рашидова Р.А. - 119  
Ростовцева И.А. - 70  
Салпагарова З.И. - 44  
Свешникова Д.А. – 49, 131  
Сенько О.В. - 139  
Сулейманов С.И. – 49, 126  
Султанов Ю.М. - 114  
Тагзиров М.Т. – 7, 202  
Татаева С.Д. - 122  
Ткачев В.В. – 31, 74  
Халилов Р.А. - 64  
Хамидов М.М. – 53, 56  
Хибиев Х.С. – 77, 142  
Хидиров Ш.Ш. – 101, 134  
Хучаев Р.А. - 202  
Шабанов Н.С. – 37, 41  
Шахбанов К.Ш. - 18  
Штанчаева М.Г. – 60  
Юшаева У.З. - 185