



УДК 544.723.2: 547.556.9

Исследование особенностей иммобилизации гетарилформазапов на целлюлозосодержащие матрицы

Маслакова Т.И., Первова И.Г., Маслаков П.А.,
Симонова Е.И., Вураско А.В.

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 12.07.2016 г.

С помощью методов ИК-, электронной спектроскопии и квантово-химических расчетов в программных пакетах Spartan 14 и Gaussian-08 с функционалом плотности (DFT B3LYP) с базисом 6-31G** показано, что в «мягкой» модификации бензазолил- и дифенилпиримидинилформазапов на целлюлозосодержащую матрицу участвуют стерически более доступные гидроксильные группы у атома (С-3) целлюлозы. Установлено, что на поверхности матрицы из технической целлюлозы из шелухи риса (ОШР) гетарилформазапов независимо от природы гетероцикла и характера заместителя в арильном фрагменте формазаповой цепи удерживаются за счет образования водородных связей. Однако несмотря на близкие значения физико-химических параметров соединений, при одинаковых условиях адсорбции 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидин-2-ил)формазапов, обладая большей величиной дипольного момента, удерживается на целлюлозной матрице в форме ЕЕЕ-изомера сильнее, чем остальные соединения.

Ключевые слова: дифенилпиримидинил- и бензазолилформазапов, целлюлозосодержащая матрица, модифицированные сорбенты, ИК- и электронная спектроскопия диффузного отражения.

Research of immobilization features of hetarylformazanes onto cellulose containing matrix

Maslakova T.I., Pervova I.G., Zhelnovach A.V., Maslakov P.A.,
Simonova E.I., Vurasko A.V.

Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg

Benzazolyl- and diphenyl pyrimidinyl formazanes before and after immobilization them onto rice-husk cellulose matrices have been studied by IR-, electronic spectroscopies and the DFT method B3LYP/6-31G** using the Spartan'14 and Gaussian 08.

«Hardness» and «softness» of the compounds were determined on the basis of calculated values for the highest occupied molecular orbital energy (E_{HOMO}) and lowest unoccupied molecular orbital energy (E_{LUMO}). It was established that adsorption capacity of 1-phenyl formazanes is increasing in the series: diphenyl-pyrimidinyl-<benzyl-benzimidazolyl-<benzthiazolylformazanes; adsorption capacity of 1-*para*-carboxyphenyl formazanes is increasing in the series: diphenyl-pyrimidinyl-< benzthiazolyl formazanes; and adsorption capacity of 1-*ortho*-tolyl derivatives is increasing in the series: diphenyl-pyrimidinyl-<benzthiazolyl-<benzyl-benzimidazolyl formazanes. Under the same conditions of adsorption, 1-(4-carboxyphenyl)-3-methyl-5-(4,6-diphenylpyridine-2-yl)formazan having a greater dipole moment is kept stronger on the rice-husk cellulose matrix than the others, despite similar values of the physical and chemical parameters of the compounds.

Using the diffuse reflectance spectroscopy in the infrared spectrum, it was shown that sterically more accessible hydroxyl groups of the C-3 atom in the cellulose molecule are involved into the «soft» immobilization of benzazolyl- and diphenylpyrimidinyl formazans onto the cellulose matrix.

High flexibility of the formazan molecule and unlimited possibility to have fine structure variations due to the influence on the nature of the donor atoms and the substituents in the formazan molecule, allow to synthesize cellulose-based sorbents with formazans "fixed" in various tautomeric forms; that directly affects their characteristics, including analytical ones, and consequently, that allows to synthesize sorbents with pre-determined operational characteristics.

Keywords: formazane, hard-phase supporter, modified sorbents, formazan adsorption, scanning electronic microscopy

Введение

В настоящее время особое внимание уделяется синтезу доступных сорбентов, функциональные группировки которых способны удерживать импрегнированный органический реагент на поверхности носителя, не мешая при этом визуальному определению содержания ионов металлов. Целлюлозосодержащие сорбенты удовлетворяют перечисленным требованиям, поскольку особенности строения элементарных звеньев молекулы целлюлозы и наличие полярных гидроксильных групп в них обуславливают значительное сродство к дипольным молекулам воды, и проявлению сильного донорно-акцепторного взаимодействия между ними с образованием водородных связей или других типов межмолекулярных взаимодействий.

Цель работы состояла в установлении с помощью физико-химических методов и квантово-химического обоснования особенностей иммобилизации бензазолил- и пиримидинилформазанов на целлюлозосодержащей матрице.

Эксперимент

Методика иммобилизации гетарилформазановых группировок на целлюлозосодержащий носитель. В коническую колбу емкостью 100 см³, содержащую 20 см³ раствора формазана с концентрацией $(5.0-8.5) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ и pH=(5.6±0.5), помещали диск бумажной отливки целлюлозосодержащей матрицы в виде квадрата со стороной 15 мм и массой (0.0248±0.0050) г. Содержимое колбы перемешивали в течение 40 минут при комнатной температуре. После декантации отливку целлюлозосодержащей матрицы помещали на фильтровальную бумагу и сушили на воздухе.

Остаточную концентрацию формазана в растворе определяли фотометрическим методом по предварительно построенному графику зависимости оптической плотности от концентрации органического реагента. Результаты анализа обрабатывались с вычислением среднего арифметического значения величины адсорбции для каждой исследуемой концентрации из трех выполненных экспериментов.

ИК-спектры получены на приборе ИК-Фурье спектрометре «Spektrum One» фирмы Perkin Elmer с использованием приставки диффузионного отражения (DRA).

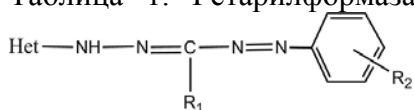
Квантово-химические расчеты исследуемых соединений и адсорбционных комплексов проводились в программных пакетах Spartan 14 и Gaussian-08 с помощью метода функционала плотности (DFT B3LYP) с базисом 6-31G**.

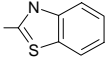
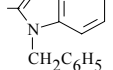
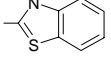
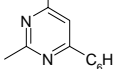
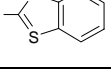
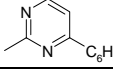
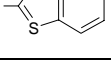
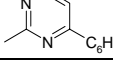
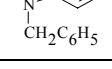
Обсуждение результатов

Для модификации целлюлозосодержащей матрицы были выбраны гетарилформазаны I-IX (таблица 1), образующие с ионами двухвалентных металлов глибо-

кокрашенные комплексные соединения с высоким контрастным цветовым переходом [1-2].

Таблица 1. Гетарилформазаны для модификации целлюлозосодержащих матриц



| № соед. | Het | R ₁ | R ₂ | № соед. | Het | R ₁ | R ₂ |
|---------|--|-----------------------------------|-------------------|---------|--|-------------------------------|-------------------|
| I |  | C ₂ H ₅ | H | VI |  | C ₂ H ₅ | 2-CH ₃ |
| II |  | C ₂ H ₅ | 2-CH ₃ | VII |  | CH ₃ | H |
| III |  | C ₂ H ₅ | 4-COOH | VIII |  | CH ₃ | 2-CH ₃ |
| IV |  | CH(CH ₃) ₂ | 4-COOH | IX |  | CH ₃ | 4-COOH |
| V |  | C ₂ H ₅ | H | | | | |

Согласно [1-2], исследуемые формазаны I-IX в растворе и кристаллическом состоянии в зависимости от природы гетероциклического фрагмента могут находиться в различных таутомерных формах *A*, *B*, *C*, *D* (схема 1). Например, 4-карбоксисодержащие лиганды III, IV и IX помимо иминоформы (*A*) могут находиться и в аминотоме (B, D) [3].

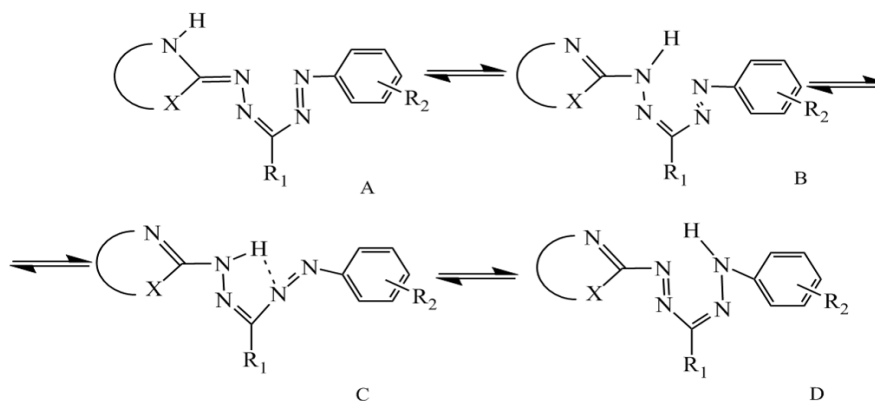


Схема 1

Введение в арильный фрагмент формазановой цепи *орто*-заместителя R₂ приводит к увеличению числа изомеров (схема 2). Так, 2-толилсодержащие бензотиазолил-(II) и дифенилпиримидинил-(VIII) формазаны могут находиться в равновесии амина- $F \rightleftharpoons G$ и имино-таутомерных форм $H \rightleftharpoons K$, а для бензимидазолилпроизводного аналога (VI) реализуется только равновесие форм $H \rightleftharpoons K$.

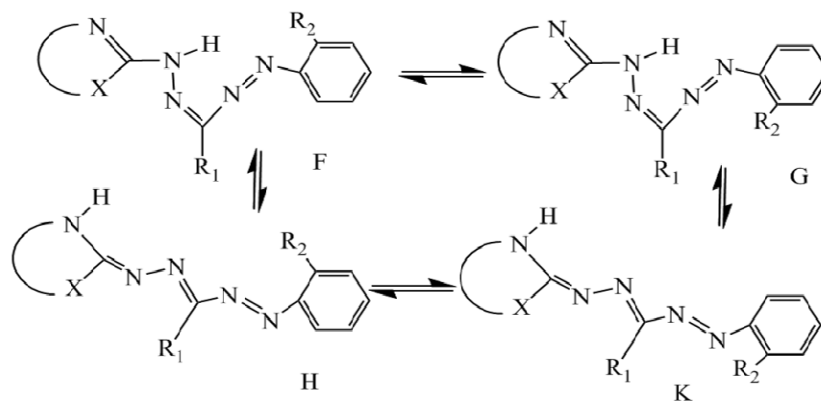


Схема 2

Для выявления способности формазанов I-IX к адсорбции на поверхности твердофазного носителя принципиальное значение имеет электронное и геометрическое строение молекул, поэтому методом квантово-химических расчетов в программных пакетах Spartan 14 и Gaussian-08 с помощью метода функционала плотности (DFT B3LYP) с базисом 6-31G** были рассчитаны возможные структурные состояния (таутомерные формы) исследуемых соединений (табл. 2).

Таблица 2. Рассчитанные энергетические характеристики соединений I-IX

| № соединения | Таутомерная форма | кДж/моль | | | | η | $S \cdot 10^3$ | μ, D |
|--------------|-------------------|----------|---------|------------|--------------|---------|----------------|----------|
| | | -НСМО | -ВЗМО | ΔE | - $E_{гидр}$ | | | |
| I | A | 71.146 | 800.147 | 729.001 | 65.45 | 364.501 | 1.372 | 1.71 |
| | B | 139.911 | 817.270 | 677.359 | 61.04 | 338.680 | 1.476 | 2.99 |
| II | G | 142.292 | 828.410 | 686.118 | 55.81 | 343.059 | 1.457 | 2.43 |
| | F | 111.104 | 834.258 | 723.154 | 45.39 | 361.577 | 1.383 | 1.91 |
| | K | 61.754 | 789.288 | 727.534 | 64.61 | 363.767 | 1.375 | 1.39 |
| | H | 62.374 | 798.197 | 735.823 | 63.73 | 367.912 | 1.359 | 1.73 |
| III | A | 100.781 | 777.589 | 676.808 | 89.52 | 338.404 | 1.478 | 2.75 |
| | B | 174.749 | 809.950 | 635.201 | 78.42 | 317.601 | 1.574 | 3.01 |
| | D | 174.650 | 863.580 | 688.930 | 77.22 | 344.465 | 1.452 | 3.48 |
| IV | A | 102.279 | 811.481 | 709.202 | 82.82 | 354.601 | 1.410 | 2.99 |
| | B | 178.507 | 845.252 | 666.745 | 73.37 | 333.373 | 1.500 | 3.14 |
| | C | 177.542 | 845.252 | 667.710 | 75.06 | 333.855 | 1.450 | 2.15 |
| | D | 199.730 | 855.870 | 656.130 | 69.46 | 328.065 | 1.524 | 4.42 |
| V | A | 54.999 | 754.552 | 699.553 | 60.98 | 349.777 | 1.429 | 1.03 |
| VI | K | 135.086 | 785.429 | 650.343 | 84.17 | 325.172 | 1.538 | 4.26 |
| | H | 78.157 | 733.324 | 655.167 | 44.43 | 327.584 | 1.526 | 1.30 |
| VII | A | 86.84 | 799.900 | 713.060 | 70.64 | 356.530 | 1.402 | 6.18 |
| | B | 87.714 | 832.308 | 744.594 | 58.38 | 372.297 | 1.343 | 2.43 |
| VIII | F | 67.543 | 829.814 | 762.271 | 55.81 | 381.136 | 1.312 | 2.35 |
| | G | 83.946 | 825.954 | 742.008 | 57.79 | 371.004 | 1.348 | 3.28 |
| | H | 85.88 | 801.830 | 715.950 | 87.05 | 357.975 | 1.397 | 4.45 |
| | K | 71.400 | 783.500 | 712.100 | 104.31 | 356.050 | 1.404 | 5.43 |
| IX | A | 89.730 | 817.270 | 727.540 | 126.11 | 363.770 | 1.375 | 8.61 |
| | B | 116.753 | 845.252 | 728.499 | 81.47 | 364.250 | 1.373 | 5.33 |
| | D | 140.900 | 839.460 | 698.560 | 70.64 | 349.280 | 1.431 | 6.18 |

Известно [4], что химическая система всегда стремится к достижению максимальной жесткости, измеряемой как разность энергий высшей занятой ($E_{ВЗМО}$) и низшей свободной ($E_{НСМО}$) молекулярных орбиталей. Оптимизация структур исследуемых соединений I-IX показала, что введение в *para*-положение арильного фрагмента формазановой цепи акцепторного заместителя смещает протолитическое равновесие бензтиазолилформазанов в сторону аминформы (*B*), а *орто*-толилсодержащие бензтиазолил и дифенилпириминилпроизводные находятся в аминформе *G*, а бензилбензимидазолилзамещенные – в иминоформе *K*. 1-(4-Карбоксифенил)-3-изопропил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан находится в равновесии аминформ $B \rightleftharpoons D$.

Согласно рассчитанным по методу Малликена зарядам на атомах, наибольший отрицательный заряд в неионизированных молекулах сосредоточен на атомах кислорода карбонильных групп ($-0.541 \div -0.496$ e). Заряд на атомах азота NH гидразонного фрагмента лежит в пределах: $-0.433 \div -0.211$ e. Кроме того значение энергий ВЗМО и НСМО позволяет определить «жесткость» и «мягкость» исследованных соединений, величины которых рассчитываются на основании следующих формул [5-6]:

$$\text{«жесткость» молекулы } (\eta) - \eta = (E_{НСМО} - E_{ВЗМО})/2,$$

$$\text{«мягкость» молекулы } (S) - S = 1/(2\eta) = 1/(E_{НСМО} - E_{ВЗМО}).$$

Энергии $E_{ВЗМО}$ и $E_{НСМО}$, фактически представляющие потенциал ионизации и сродство к электрону в рамках теоремы Купманса, определяют «мягкость» молекулы, и чем выше «мягкость» молекулы, тем эффективнее адсорбция. С целью установления особенностей иммобилизации формазанов на твердофазные матрицы в работе использовались бумажные отливки (диски), полученные на основе технической целлюлозы из шелухи риса (ОШР).

Следует отметить, что рассчитанная величина S для исследуемых соединений незначительно изменяется в зависимости от природы гетероцикла и характера заместителя R_2 (табл. 2). Так, эффективность адсорбции для лигандов с $R_2=N$ должна увеличиваться в ряду дифенилпиримидинил-<бензилбензимидазолил-<бензтиазолилформазаны, для *para*-карбоксифенилзамещенных – в ряду дифенилпиримидинил-<бензтиазолилформазаны, а для *орто*-толилпроизводных – в ряду дифенилпиримидинил-<бензтиазолил-<бензилбензимидазолилформазаны. Однако несмотря на близкие значения физико-химических параметров соединений, при одинаковых условиях адсорбции 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидин-2-ил)формазан IX, обладая большей величиной дипольного момента, удерживается (при контакте с водой) на матрице сильнее, чем остальные соединения. При этом формазан IX обладает и меньшей величиной энергии гидратации (табл. 2), что также свидетельствует о его несклонности к специфической и неспецифической сольватации с молекулами воды.

Для выявления механизма взаимодействия формазана с функциональными группировками целлюлозосодержащих матриц из ОШР был использован метод инфракрасной спектроскопии в диапазоне волновых чисел $400-4000$ cm^{-1} , который показал в ИК-спектре исходной матрицы ОШР наличие всех связей и группировок, характерных для целлюлоз [7-10].

Следует отметить, что иммобилизация формазанов представляет собой процесс «мягкого» модифицирования, поскольку в ИК-спектрах твердофазных сорбентов 1, 3-5, 7, 9 не найдены значительные изменения по сравнению со спектрами не-

модифицированной целлюлозосодержащей матрицы (табл. 3), т.о. надмолекулярное строение целлюлозы не нарушается.

Таблица 3. Данные ИК-спектроскопии ОШР и целлюлозосодержащих сорбентов 1-9 с иммобилизованными формазамами

| Отнесение полос поглощения* | Максимум полосы поглощения, см ⁻¹ | | | | | | |
|--|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | ОШР | № сорбента | | | | | |
| | | 1 | 3 | 4 | 5 | 7 | 9 |
| ν OH-групп, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связях | 3341 | 3326 | 3342 | 3342 | 3346 | 3342 | 3341 |
| ν связей в группах СН и СН ₂ | 2897 | 2897 | 2893 | 2896 | 2894 | 2896 | 2897 |
| ν связей С=О | - | | 1741 | 1730 | | | 1738 1701 |
| δ связей НОН, обусловлено присутствием прочно связанной воды | 1629 | 1633 | 1642 | 1642 | 1647 | 1645 | 1642 |
| Колебания фенильного кольца | | 1601 | 1603 | 1605 | 1603 | 1605 | 1604 |
| ν связей СОО ⁻ | | | 1572 1560 | 1598 | | | 1590 1574 |
| δ групп СН, обусловлено присутствием ароматических примесей (лигнина) | 1448 | 1450 | 1450 | | | | 1492 |
| δ групп СН ₂ | 1427 1414 | 1430 | 1431 | 1427 | 1430 | 1433 1427 | 1429 |
| δ связей ОН в СН ₂ ОН | 1367 1316 | 1355 1318 | 1369 1316 | 1369 1316 | 1372 1317 | 1368131 6 | 1363 1300 |
| δ групп СН | | | 1244 | 1259 | 1260 | 1249 | 1249 |
| ν связей С-О (характерные для полисахаридов полосы, обусловленные наличием ацетальных связей С-О-С и связей С-О в спиртах) | 1200 1162 | 1200116 2 | 1200 1162 | 1198116 2 | 1200116 2 | 1200116 2 | 1200116 3 |
| δ групп СН ₂ или δ связей СН (у С ₁) | 897 | 896 | 897 | 897 | 897 | 897 | 897 |
| ν связей О-Н, включенных в водородную связь | 661 | 661 | 661 | 663 | 663 | 666 | 678 644 |
| Колебания пиранозного кольца | 608 559 | 608 559 | 608 559 | 609 558 | 616 559 | 616 559 | 616 559 |

* ν – валентные колебания, δ – деформационные колебания

В результате иммобилизации органических реагентов на поверхности целлюлозы происходит «закрепление» молекул, содержащих дополнительные СН₂-группы, колебания которых накладываются на колебания собственных СН₂-групп твердотвердого носителя [11]. В ИК-спектрах бензилбензимидазолилсодержащего (5) и ди-

фенилпиримидинилпроизводных (7, 9) сорбентов полоса поглощения С-Н-связей в метиленовых группах проявляется в области 2894 и 2896 см^{-1} , соответственно, при этом интенсивность полос увеличивается по сравнению с исходным образцом на 22% и 8%, соответственно.

На наличие в сорбентах 3, 4, 9 ионизированных карбоксильных групп указывают валентные симметричные и асимметричные колебания групп (С-О) в диапазоне 1560-1598 см^{-1} и полосы поглощения в области двойных связей С=О (1730-1741 см^{-1}) [12]. В спектрах всех полученных сорбентов в отличие от немодифицированной целлюлозы имеются колебания в области 1601-1605 см^{-1} , характерные для связи С-Нар органических соединений.

Анализ ИК-спектров показал, что на поверхности ОШР соединения I, III-V, VII, IX, независимо от природы гетероцикла и характера заместителя в арильном фрагменте формазановой цепи, удерживаются за счет образования водородных связей. Так, в ИК-спектрах немодифицированной целлюлозы и сорбентов 3-5, 7, 9, полученных на ее основе, наблюдается полоса поглощения симметричной формы с максимумом в области $\nu_{\text{OH}} = 3341\text{-}3346 \text{ см}^{-1}$, что согласно [13] свидетельствует о реализации сильных водородных связей типа ОН...ОН. А смещение максимума полосы поглощения в низкочастотную область ($\Delta\nu = 15 \text{ см}^{-1}$) в ИК-спектре 1-фенилбензтиазолилпроизводного сорбента 1 по сравнению с немодифицированной целлюлозой указывает на увеличение доли гидроксильных, вовлеченных в водородные связи [11].

Для оценки характера изменений надмолекулярной структуры целлюлозы рассчитывали индекс кристалличности по соотношению интенсивностей полос поглощения при 1427 и 897 см^{-1} (максимум при 897 см^{-1} соответствует валентным колебаниям глюкопиранозного кольца целлюлозы), которое не изменяется в процессе модифицирования и поэтому может быть использовано в качестве показателя кристалличности для полученных целлюлозосодержащих сорбентов. Увеличение данного соотношения свидетельствует об уменьшении степени кристалличности [14]. Наибольшую упорядоченность структуры имеют образцы целлюлозы, модифицированных 5-бензилбензимидазолилпроизводным и 1-(4-карбоксифенил)-5-(4,6-дифенилпиримидин-2-ил)замещенным формазаминами, значение индекса кристалличности которых составляет 1.27 и 1.35, соответственно (в отличие от немодифицированной матрицы с индексом кристалличности 1,10).

Отличительной особенностью ИК-спектров модифицированных образцов 1, 3-5, 7, 9 (рис. 1) является уменьшение интенсивности максимума связи (С-3)–О в области $\sim 1051 \text{ см}^{-1}$ относительно полосы поглощения (С-6)–О в диапазоне $\sim 1033 \text{ см}^{-1}$, что позволяет предположить, что в модификации участвуют стерически более доступные гидроксильные группы у (С-3) (рис. 2), т.к. полосу 1030 см^{-1} относят к валентным колебаниям (С-О) в первичной спиртовой группе, полосу 1060 см^{-1} – к валентным колебаниям (С-О) в Н(С-3)–ОН группировке.

Однако детальный обзор ИК-спектров не всегда позволяет выявить структурные особенности взаимодействия молекулы органического лиганда с функциональными группами сорбента, поэтому данный анализ необходимо сопровождать квантовохимическими расчетами.

Используя кластерный подход полуэмпирическим РМ3 методом в рамках приближения Хартри-Фока с полной оптимизацией геометрии имеющихся структур [15] на примере адсорбции 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидин-2-ил)формаза IX в данной работе были рассчитаны энергии формирования возможных структурных моделей L-S, отличающихся механизмом «закрепления» формазановых группировок на поверхности целлюлозной матрицы ОШР.

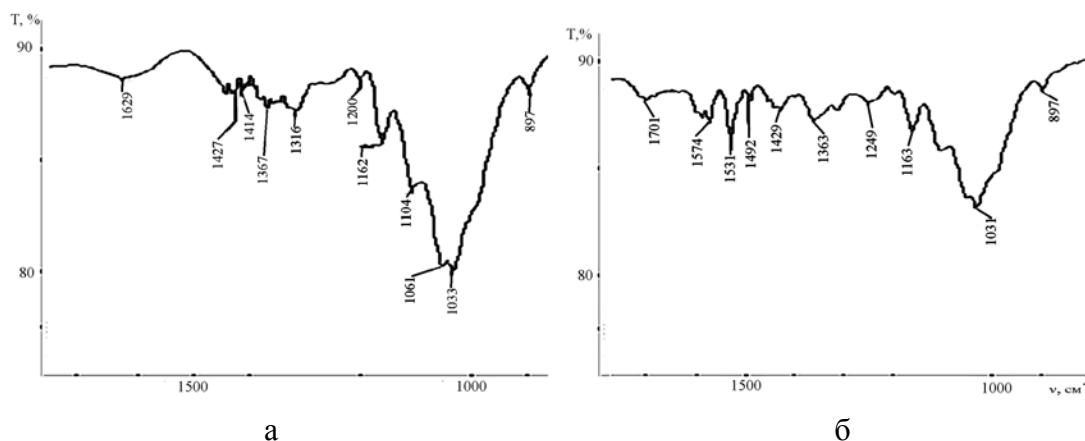


Рис. 1. ИК-спектры целлюлозы из рисовой шелухи (а) и сорбента 9 (б)

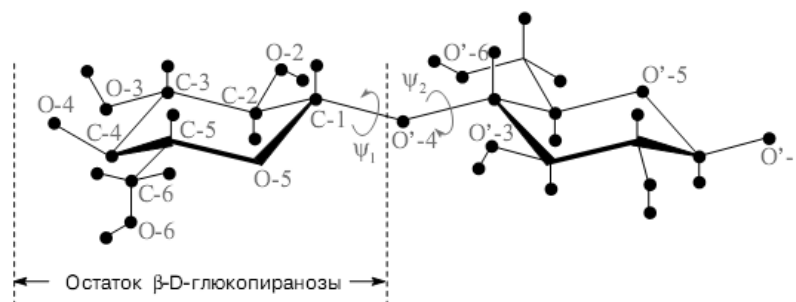


Рис. 2. Химическое строение макромолекулы целлюлозы [14]

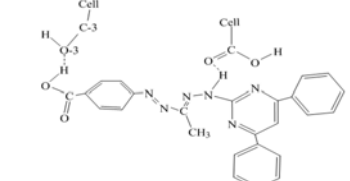
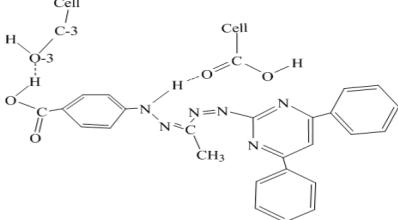
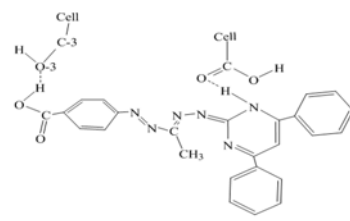
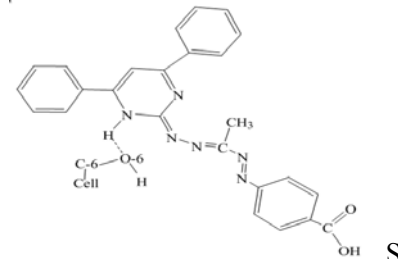
Энергия адсорбционных комплексов (АК) в системе «формазан – целлюлоза» ($\Delta E_{\text{адс}}$, кДж/моль) рассчитывались по следующей формуле:

$$\Delta E_{\text{адс}} = E_{\text{полн}}(\text{АК}) - [E_{\text{полн}}(\text{целлюлозы}) + E_{\text{полн}}(\text{формазан})]$$

Рассчитанные энергетические характеристики структурных моделей (адсорбционных комплексов) представлены в таблице 4.

Таблица 4. Энергетические характеристики структурных моделей на примере адсорбционных комплексов формазана IX

| Модели | Энергетические характеристики, кДж/моль |
|-------------------------------------|--|
| 1 | 2 |
| <p style="text-align: right;">L</p> | $E_{\text{полн}}(\text{АК}) = -1868.27$ $E_{\text{полн}}(\text{целлюлоза}) = 446.83$ $E_{\text{полн}}(\text{формазан}) = -2290.24$ $\Delta E_{\text{адс}} = -24.86$ |
| <p style="text-align: right;">M</p> | $E_{\text{полн}}(\text{АК}) = -1880.19$ $E_{\text{полн}}(\text{целлюлоза}) = 446.83$ $E_{\text{полн}}(\text{формазан}) = -2290.24$ $\Delta E_{\text{адс}} = -36.78$ |

| 1 | 2 |
|--|---|
|  <p style="text-align: right;">N</p> | $E_{\text{полн}}(\text{АК}) = -1828.07$ $E_{\text{полн}}(\text{целлюлоза}) = 446.83$ $E_{\text{полн}}(\text{формазан}) = -2290.24$ $\Delta E_{\text{адс}} = 15.34$ |
|  <p style="text-align: right;">P</p> | $E_{\text{полн}}(\text{АК}) = -1837.01$ $E_{\text{полн}}(\text{целлюлоза}) = 487.78$ $E_{\text{полн}}(\text{формазан}) = -2290.24$ $\Delta E_{\text{адс}} = -11.90$ |
|  <p style="text-align: right;">R</p> | $E_{\text{полн}}(\text{АК}) = -1825.73$ $E_{\text{полн}}(\text{целлюлоза}) = 465.13$ $E_{\text{полн}}(\text{формазан}) = -2290.24$ $\Delta E_{\text{адс}} = -0.62$ |
|  <p style="text-align: right;">S</p> | $E_{\text{полн}}(\text{АК}) = -1902.18$ $E_{\text{полн}}(\text{целлюлоза}) = 465.13$ $E_{\text{полн}}(\text{формазан}) = -2290.24$ $\Delta E_{\text{адс}} = -77.07$ |

Анализ результатов расчетов показывает, что наиболее энергетически выгодной является структурная модель *N* ($\Delta E_{\text{адс}}=15.34$ кДж/моль), где «закрепление» формаза на с целлюлозной матрицей происходит в форме ЕЕЕ-изомера за счет образования водородных связей между водородом карбоксильной группы формаза IX и кислородом при атоме (С-3) целлюлозы, а также водородом аминогруппы формаза IX и кислородом карбоксильной группы целлюлозы.

Дополнительно проведенные квантово-химические расчеты колебательных спектров для структур L-S (с использованием метода функционала плотности DFT B3LYP с базисом 6-31G**) только для модели *N* показали более точное совпадение основных линий «расчетного» и экспериментального ИК-спектров сорбента 9 с иммобилизованным формаза IX.

Заключение

Таким образом, с помощью физико-химических методов и квантово-химических расчетов установлено, что иммобилизация формаза на целлюлозосодержащие подложки представляет собой процесс «мягкого» модифицирования, при этом изменение сорбционных характеристик синтезированных матриц обусловлено особенностями строения гетарилформаза. Высокая гибкость формаза молекулы и неограниченная возможность варьирования тонкой структуры, за счет управления природой донорных атомов и заместителями в формаза молекуле, по-

звolyают вести целенаправленный синтез целлюлозосодержащих сорбентов, отличающихся «закрепленными» в различных таутомерных формах формазанами, что непосредственно отражается на их свойствах, в том числе и на аналитических, и позволит уже на стадии синтеза решить проблемы установления взаимосвязи структуры формазана и сорбционных характеристик, а также прогнозировать возможности использования полученных сорбентов.

Список литературы

1. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П., Русинова Л.И. Химия формазанов. М. Наука. 1992. 376 с.
2. Прогресс в химии формазанов: синтез-свойства-применение / под ред. И.Н. Липунова, Г.И. Сигейкина. М. ООО Издательство «Научный мир». 2009. 296 с.
3. Липунова Г.Н., Шарова Л.И., Дариенко Е.П., Беднягина Н.П. и др. // *Журнал общей химии*. 1982. Т. 53. Вып. 1. С. 178-184.
4. Крылов Е.Н. // «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: III школа-семинар», 20 апреля 2007 г., Иваново, 2007, С. 15-33.
5. Theoretical Aspects of Chemical Reactivity / ed. by A. Toro-Labbe. Oxford: Elsevier, 2007. 322 p.
6. Daniel Glossman-Mitnik. // *Procedia Computer Science*. 2013. No 18. pp. 816-825.
7. Косточко А.В., Шипина О.Т., Валишина З.Т., Гараева М.Р. и др. // *Вестник Казанского технологического университета*. 2010. № 9. С. 267-275.
8. Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А. // «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», материалы V Всероссийской конференции, 24–26 апреля 2012 г., Барнаул, 2012, С. 19-22.
9. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. СПб: Петербург, АНО НПО «Профессионал». 2007. ч. II. 1142 с.
10. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск. Наука и техника. 1972. 456 с.
11. Котенёва И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. // *Химия растительного сырья*. 2011. № 1. С. 21-24.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М. Издательство иностранной литературы. 1963. 590 с.
13. Михайлов Ю.М., Романько Н.А., Гатина Р.Ф. // *Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы*. 2010. № 1. С. 52-62.
14. Базарова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. Методы исследования древесины и ее производных / под ред. Н.Г. Базаровой. Барнаул. Изд-во Алтайского государственного университета. 2002. 160 с.
15. Фларри Р. Квантовая химия. М. Мир. 1985. 472 с.

References

1. Buzykin B.I., Lipunova G.N., Sysoeva L.P., Rusinova L.I., Himija formazanov. M., Nauka, 1992, 376 p.
2. Progress v himii formazanov: sintez-svoystva-primenenie / pod red. I.N. Lipunova, G.I. Sigejkina. Moskva, ООО Izdatel'stvo «Nauchnyj mir», 2009, 296 p.
3. Lipunova G.N., Sharova L.I., Darienko E.P., Bednjagina N.P. et al., *Zhurnal obshhej himii*, 1982, Vol. 53, No 1, pp. 178-184.
4. Krylov E.N., «Kvantovo-himicheskie raschety: struktura i reakcionnaja sposobnost' organicheskikh i neorganicheskikh molekul: III shkola-seminar», April 20, 2007, Ivanovo, 2007, pp. 15-33.
5. Theoretical Aspects of Chemical Reactivity / ed. by A. Toro-Labbe. Oxford: Elsevier, 2007, 322 p.
6. Daniel Glossman-Mitnik, *Procedia Computer Science*, 2013, No 18, pp. 816-825.
7. Kostochko A.V., Shipina O.T., Valishina Z.T., Garaeva M.R. et al., *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta*, 2010, No 9, pp. 267-275.
8. Nugmanov O.K., Grigor'eva N.P., Lebedev N.A. «Novye dostizhenija v himii i himicheskoy

tehnologii rastitel'nogo syr'ja», materialy V Vserossijskoj konferencii, April 24-26, 2012, Barnaul, 2012, pp. 19-22.

9. Novyj spravocnik himika i tehnologa. Syr'e i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshhestv. S-Peterburg, ANO NPO «Professional», 2007, pt. II, 1142 p.

10. Zhbankov R.G. Infrakrasnye spektry i struktura uglevodov, Minsk, Nauka i tehnika, 1972, 456 p.

11. Kotenjova I.V., Sidorov V.I., Kotljarova I.A., *Himija rastitel'nogo syr'ja*, 2011, No 1, pp. 21-24.

12. Bellami L., *Infrakrasnye spektry slozhnyh molekul*, M., Izdatel'stvo inostranoj literatury, 1963, 590 p.

13. Mihajlov Ju.M., Roman'ko N.A., Gatina R.F., *Boepripasy i vysokojenergeticheskie kondensirovannye sistemy*, 2010, No 1, pp. 52-62.

14. Bazarova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B. *Metody issledovanija drevesiny i ee proizvodnyh / pod red. N.G. Bazarovoj*. Barnaul, Izdvo Altajskogo gosudarstvennogo universiteta, 2002, 160 p.

15. Flarri R. *Kvantovaja himija*, M., Mir, 1985, 472 p.

Маслакова Татьяна Ивановна - к.х.н., доцент, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Институт химической переработки растительного сырья и промышленной экологии, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

Первова Инна Геннадьевна - д.х.н., заведующий кафедрой, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Институт химической переработки растительного сырья и промышленной экологии, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

Желновач Анастасия Валерьевна - аспирант, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Институт химической переработки растительного сырья и промышленной экологии, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

Маслаков Павел Александрович - аспирант, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Институт химической переработки растительного сырья и промышленной экологии, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

Симонова Елена Игоревна - ассистент, кафедра технологий целлюлозно-бумажного производства и переработки полимеров, Институт химической переработки растительного сырья и промышленной экологии, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

Вураско Аlesia Валерьевна - д.т.н., заведующий кафедрой, кафедра технологий целлюлозно-бумажного производства и переработки полимеров, Институт химической переработки растительного сырья и промышленной экологии, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

Maslakova Tatiana I. - Associate professor, Department of physical and chemical technologies in environmental engineering, Institute of Plant-Based Chemistry and Industrial Ecology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia

Pervova Inna G. - Professor of Chemistry, Head of the Department of physical and chemical technologies in environmental engineering, Institute of Plant-Based Chemistry and Industrial Ecology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia

Zhelnovatch Anastasia V. - PhD student, Department of physical and chemical technologies in environmental engineering, Institute of Plant-Based Chemistry and Industrial Ecology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia

Maslakov Pavel A. - PhD student, Department of physical and chemical technologies in environmental engineering, Institute of Plant-Based Chemistry and Industrial Ecology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia, pashalx@gmail.com

Simonova Elena I. - Assistant, Department of pulp, paper and polymer technology, Institute of Plant-Based Chemistry and Industrial Ecology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia

Vurasko Alesia V. - Professor of Engineering, Head of Department, Department of pulp, paper and polymer technology, Institute of Plant-Based Chemistry and Industrial Ecology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia