

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный журнал
Выходит 6 раз в год

Том 25, № 2, 2025

ISSN 1680-0613

УЧРЕДИТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Журнал основан в декабре 2000 г.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство ПИ № ФС77-28319 от 15 июня 2007 года

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Журнал принимает публикации и статьи по специальностям: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки), 1.4.4. Физическая химия (химические науки), 1.4.6. Электрохимия (химические науки), 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки), 1.4.9. Биоорганическая химия (химические науки), 1.4.10. Коллоидная химия (химические науки), 1.5.4. Биохимия (биологические науки), 1.5.6. Биотехнология (биологические науки), 1.5.6. Биотехнология (химические науки)

Индексируется:

Scopus, РИНЦ, RSCI, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

При перепечатке ссылка на «Сорбционные и хроматографические процессы» обязательна

Адрес редакции, издателя:
394018, Воронеж, Университетская пл., 1,
Воронежский государственный
университет
Тел. (473) 220-89-32.
E-mail: journal@chem.vsu.ru
<http://www.sorpchrom.vsu.ru>

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

В.Ф. Селеменев, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

А.К. Буряк, член-корреспондент РАН (ИФХЭ РАН, Москва)
О.Б. Рудаков, д-р хим.наук, проф. (ВГТУ, Воронеж)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

О.В. Бобрешова, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
Е.В. Бутырская, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
В.И. Васильева, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
А.М. Долгоносов, д-р хим. наук, вед. науч. сотр.
(ГЕОХИ РАН, Москва)
В.И. Дейнека, д-р хим.наук, проф. (НИУ «БелГУ», Белгород)
А.Н. Зяблов, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
Т.В. Елисеева, канд. хим.наук, доц. (Воронеж)
А.Т. Епринцев, д-р биол.наук, проф. (Воронеж)
В.А. Иванов, д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)
С.И. Карпов, д-р хим.наук, доц. (Воронеж)
Т.А. Кравченко, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
С.Н. Ланин, д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)
В.М. Мухин, д-р техн.наук, проф. (НПО «Неорганика»,
Электросталь)
Б.Ф. Мясоедов академик РАН, д-р хим.наук, проф.
(ИФХЭ РАН, Москва)
П.Н. Нестеренко д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)
И.А. Платонов, д-р техн.наук, проф. (СГАУ, Самара)
Т.Н. Попова, д-р биол.наук, проф. (Воронеж)
SenGupta Arup, Ph.D., prof. (Lehigh University,
Bethlehem, U.S.A)
С.М. Староверов, д-р хим.наук (МГУ, Москва)
Р.Х. Хамизов, член-корреспондент РАН (ГЕОХИ РАН, Москва)
В.Ю. Хохлов, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
Х.С. Шихалиев, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
О.А. Шпигун, член-корреспондент РАН (МГУ, Москва)

Ответственные секретари:

И.В. Воронюк, канд. хим.наук, доц. (Воронеж)
Л.Н. Коломиец, канд. хим.наук (ИФХЭ РАН, Москва),

Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons
"Attribution" («Атрибуция») 4.0



©Воронежский государственный университет, 2025

SORBTIONNYE I KHROMATOGRAFICHESKIE PROTSESSY (SORPTION AND CHROMATOGRAPHY PROCESSES)

Scientific journal
Published 6 times per year

Volume 25, No 2, 2025

ISSN 1680-0613

FOUNDER:

Voronezh State University

Journal was founded in December 2000

Journal has been registered by Federal Service for Supervision for Compliance with the Law in the Sphere of Mass Communications and Cultural Heritage Protection. Certificate PI № FS 77-28319 from 15 June 2007.

The journal is included in the List of Russian Peer-Reviewed Scientific Journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Russian Ministry of Education and Science that publishes dissertation abstracts submitted as partial fulfillment of the requirements for the degrees of Candidate and Doctor Sciences.

The journal accepts publications and articles on specialties: 1.4.1. Non-organic chemistry (chemical sciences), 1.4.2. Analytical Chemistry (Chemical sciences), 1.4.4. Physical Chemistry (Chemical Sciences), 1.4.6. Electrochemistry (Chemical sciences), 1.4.7. High Molecular Compounds (Chemical sciences), 1.4.9. Bioorganic Chemistry (Chemical sciences), 1.4.10. Colloidal Chemistry (chemical sciences), 1.5.4. Biochemistry (biological sciences), 1.5.6. Biotechnology (biological sciences), 1.5.6. Biotechnology (Chemical sciences)

Journal is indexed: Russian Scientific Index Citations, Scopus, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

Editorial Board Office, Publisher:
1, Universitetskaya pl., 394018,
Voronezh, Russian Federation
Phone number +7 (473) 220-89-32.

E-mail: journal@chem.vsu.ru
<http://www.sorpchrom.vsu.ru>

EDITOR-IN-CHIEF:

V.F. Selemenev, Prof., Dr.Sc. (Voronezh)

DEPUTY-EDITORS-IN-CHIEF:

A.K. Buryak, corresponding member of the RAS (IPCE RAS, Moscow)
O.B. Rudakov, Dr.Sc., Prof. (VSTU, Voronezh)

EDITORIAL BOARD:

O.V. Bobreshova, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)
E.V. Butyrskaya, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)
V.I. Vasil'eva, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)
A.M. Dolgonosov, Leading scientific researcher (GEOKHI RAS, Moscow)
V.I. Deineka, Dr.Sc., Prof. (Belgorod State National Research University, Belgorod)
A.N. Zyablov, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)
T.V. Eliseeva, Ph.D. (Voronezh)
A.T. Eprintcev, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)
V.A. Ivanov, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)
S.I. Karpov, Dr. Sc., Assoc. Prof. (Voronezh)
T.A. Kravchenko, Dr. Sc., Prof. (Voronezh)
S.N. Lanin, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)
V.M. Mukhin, Dr.Sc., Prof. (SPA «Neorganika», Electoslal')
B.F. Myasoedov, Academician of the RAS, Dr.Sc., Prof. (IPEC RAS, Moscow)
P.N. Nesterenko, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)
I.A. Platonov, Dr.Sc., Prof. (SSAU, Samara)
T.N. Popova, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)
SenGupta Arup, Ph.D., prof. (Lehigh University, Bethlehem, U.S.A)
S.M. Staroverov, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)
R.Kh. Khamizov, corresponding member of the RAS (GEOKHI RAS, Moscow)
V.Yu. Khokhlov, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)
Kh.S. Shikaliev, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)
O.A. Shpigun, corresponding member of the RAS (MSU, Moscow)

Responsible secretaries:

I.V. Voronyuk, Ph.D. (Voronezh)
L.N. Kolomietz, Ph.D. (IPCE RAS, Moscow)

When reprinting the materials, a reference to the Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy must be cited

All the material of the journal are available under Creative Commons Attribution' 4.0 license



© Voronezh State University, 2025

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

2025, Том 25, № 2

СОДЕРЖАНИЕ



Выходит 6 раз в год

CONTENTS

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х.
О коэффициентах диффузии катионов в сульфокатионитах

Беланова Н.А., Селеменев В.Ф., Карпов С.И., Семенов В.Н., Кущев П.О., Головина А.А.
Физико-химические аспекты взаимодействия индолил-3-уксусной кислоты с суперабсорбентом «Твердая вода»

Саранов И.А., Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Востроилов А.В., Полянский К.К.
Комплексный контроль качества сливочного масла с применением ГЖХ, ДСК и химического анализа

Дядищев М.Е., Моргачева Н.В., Зяблов А.Н.
Определение додецилсульфата натрия в водных растворах амперометрическим сенсором

Дорошенко А.В., Томина Е.В.
Адсорбционно-катализическая активность композитных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ на основе биоугля в процессах очистки воды от 2,4-динитрофенола

Овсянникова Е.Р., Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н.
Оценка $\pi-\pi$ -взаимодействий ароматических аминокислот в фазе раствора и сорбента с помощью квантово-химического моделирования

Свешникова Д.А., Рамазанов А.Ш., Кунжуева К.Г.
Адсорбция ионов цезия из водных растворов на модифицированной глине Левашинского месторождения Республики Дагестан

140-145 **Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh.**
On the diffusion coefficients of cations in sulfonic cation exchangers.

146-159 **Belanova N.A., Selemenev V.F., Karпов S.I., Semyonov V.N., Kushchev P.O., Golovina A.A.**
Physicochemical aspects of interaction of indolyl-3-acetic acid with superabsorbent «Solid Water».

160-170 **Saranov I.A., Selemenev V.F., Rudakov O.B., Vostroilov A.V., Polyansky K.K.**
Comprehensive quality control of butter using GRF, DSC and chemical analysis

171-176 **Dyadishchev M.E., Morgacheva N.V., Zyablov A.N.**
Determination of sodium dodecylsulphate in aqueous solutions by amperometric methods

177-187 **Doroshenko A.V., Tomina E.V.**
Activity of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ composite materials based on biochar in water purification processes from 2,4-dinitrophenol

188-197 **Ovsyannikova E.R., Khokhlov V.Yu., Khokhlova O.N.**
Estimation of the $\pi-\pi$ interactions of aromatic amino acids in the phase of solution and sorbent using quantum chemical modeling

198-210 **Sveshnikova D.A., Ramazanov A.Sh., Kunzhueva K.G.**
Adsorption of cesium ions from aqueous solutions on modified clay of the Levashinsky deposit of the Republic of Dagestan

Полковникова Ю.А., Леньшин А.С., Кузнецов А.Ю., Фролова В.Е., Домашевская Э.П.	211-222	Polkovnikova Yu. A., Lenshin A.S., Kuznetsov A.Yu., Frolova V.E., Domashevskaya E.P.
Сорбционные и токсикологические свойства наночастиц пористого крем- ния с осажденным циннаризином	223-230	Sorption and toxicological properties of porous silicon nanoparticles with precipitated cinnarizine
Зотова И.С., Карелина К.О., Ковыгин Ю.А., Шихалиев Х.С. Исследование условий рециклизации N-арилитаконимидов фенилгидрази- ном с применением ВЭЖХ-масс- спектрометрии	231-239	Zotova I.S., Karelina K.O., Kovygin Yu.A., Shikhaliev Kh.S. Investigation of the conditions of recy- cling of N-aryltaconimides with phe- nylhydrazine using HPLC mass spec- trometry
Карелина К.О., Зотова И.С., Потапов А.Ю. Применение ВЭЖХ-МС анализа в исследовании формилирования 2- алкил-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5- а]пиридин-7(4Н)-оно	240-249	Karelina K.O., Zotova I.S., Potapov A.Yu. Application of HPLC-MS analysis in the study of formylation 2-alkyl-5- methyl-[1,2,4]triazolo[1,5- a]pyrimidine-7(4H)-ones
Дунилин А.Д., Тринеева О.В. Исследование аминокислотного со- става извлечений из цветков кашта- на конского различных регионов произрастания	250-259	Dunilin A.D., Trineeva O.V. Investigation of the amino acid com- position of extracts from horse chestnut flowers from various growing regions
Агарков А.А., Попов С.С., Попова Т.Н., Лаврущев А.И., Звягинцев Е.С. Активность глутатионредук-тазы при сахарном диабете 2 типа и ката- литические свойства фермента, вы- деленного с помощью хроматогра- фических методов		Agarkov A.A., Popov S.S., Popova T.N., Lavrushev A.I., Zvyagincev E.S. Activity of glutathione reductase in type 2 diabetes mellitus and catalytic properties of the enzyme isolated using chromatographic methods.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.777

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12952

О коэффициентах диффузии катионов в сульфокатионитах

Анатолий Михайлович Долгоносов[✉], Руслан Хажсетович Хамизов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия,

amdolgo@mail.ru[✉]

Аннотация. В статье впервые дана теоретическая интерпретация результатов широко известной экспериментальной работы Б. Солдано, которую до сих пор не удавалось объяснить и теоретически описать. Этот результат получен с помощью модели диффузии ионов с разными зарядами внутри полимерных ионитов, разработанной на основе новой теории ионного обмена, развиваемой авторами в ряде работ, опубликованных в последние годы. Теория описывает равновесие и кинетику ионного обмена в зависимости от характера и концентрации функциональных групп ионита, набухаемости его полимерной матрицы и параметров ионов, таких как заряд, ионный радиус и гидрофильность. Важными элементами теории являются зависимости локальной диэлектрической проницаемости жидкого диэлектрика, модель гидратации ионов и связь набухаемости гидрофильного полимера со степенью его сшивки. Развитая теория позволяет вывести выражение для константы ионного обмена, следующую из него формулу для коэффициентов распределения ионов между фазами внутри ионита. Кроме того, приведенная в настоящей работе модель содержит предложенную ранее одним из авторов статьи формулу для связи между коэффициентами диффузии в ионитах и табличными значениями коэффициентов самодиффузии ионов в воде. В результате, модель позволяет объяснить связи коэффициентов внутренней диффузии с характеристиками ионов, температурой и степенью сшивки полимерной основы ионообменника. Показано, что зависимость коэффициентов внутренней диффузии ионов от сшивки сильно-кислотного ионита определяется, главным образом, эффектами гидратации ионов внутри полимерной матрицы, которые, в свою очередь, связаны с размерами негидратированных ионов и их зарядами.

Ключевые слова: теория ионного обмена; константа ионного обмена; коэффициент внутренней диффузии; сульфокатионит; гидратирование ионов; набухаемость ионита; сшивка полимера.

Для цитирования: Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х. О коэффициентах диффузии катионов в сульфокатионитах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 140-145. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12952>

Original article

On the diffusion coefficients of cations in sulfonic cation exchangers

Anatoly M. Dolgonosov[✉], Ruslan Kh. Khamizov

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI RAS), Russian Federation,
amdolgo@mail.ru[✉]

Abstract. The article provides the first theoretical interpretation of the results of the widely known experimental work by B. Soldano, which has not yet been explained and described theoretically. This result was obtained using a model of diffusion of ions with different charges inside polymer ion exchangers, developed on the basis of a new theory of ion exchange, developed by the authors in a number of works published in recent years. The theory describes the equilibrium and kinetics of ion exchange depending on the nature and concentration of the functional groups of the ion exchanger, the swelling capacity of its polymer matrix and the parameters of ions, such as charge, ionic radius and hydrophilicity. Important elements of the theory are the dependences of the local permittivity of the liquid dielectric, the model of ion hydration and the relationship between the swelling capacity of the hydrophilic polymer and the degree of its crosslinking. The developed



theory allows one to derive an expression for the ion exchange constant, the formula for the distribution coefficients of ions between the phases inside the ion exchanger following from it. In addition, the model presented in this paper contains a formula previously proposed by one of the authors of the article for the relationship between the diffusion coefficients in ion exchangers and the tabular values of the self-diffusion coefficients of ions in water. As a result, the model allows one to explain the relationships between the particle diffusion coefficients and the characteristics of ions, temperature, and the degree of cross-linking of the polymer base of the ion exchanger. It is shown that the dependence of the internal diffusion coefficients of ions on the cross-linking of a strongly acidic ion exchanger is determined mainly by the effects of ion hydration inside the polymer matrix, which, in turn, are associated with the sizes of non-hydrated ions and their charges.

Keywords: ion exchange theory; selectivity coefficient; particle diffusion coefficient; sulfonic cation exchanger; ion hydration; ion exchanger swelling; polymer crosslinking.

For citation: Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh. On the diffusion coefficients of cations in sulfonic cation exchangers. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(2): 140-145. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2025.25/12952>

Введение

Несмотря на громадный экспериментальный опыт в области кинетики ионообменных процессов, накопленный с начала 50-х годов прошлого столетия, количественная теория кинетики ионного обмена создается только в последние десятилетия. Ф. Гельферих задолго до сегодняшних дней писал о проблеме кинетики в своей известной монографии, се- туя на отсутствие количественной теории диффузии в ионитах [1]. Там же в качестве наиболее яркого примера выдающихся экспериментальных результатов по кинетике он приводил данные Б. Солдано [2] по зависимости коэффициентов самодиффузии ионов разного заряда от концентрации поперечных связей в ионите и температуры. Попытки количественного теоретического описания этой зависимости не дали тогда результата. С тех пор эти данные остаются своеобразным «вызовом» для теоретиков. Об этом, в частности, говорится в известной отечественной монографии [3].

Для химиков особенно актуальны понятные правила расчета коэффициентов диффузии в ионитах из табличных данных по коэффициентам диффузии в воде. Несмотря на то, что Солдано работал в одной лаборатории с таким выдающимся теоретиком, как Г. Бойд, можно предположить, что в группе Бойда не возникал интерес к расчетам такого типа [4]. Одной из первых работ, в которых были предложены теоретические возможности

расчета коэффициентов диффузии в ионитах, нам представляется работа [5]/

Настоящая работа посвящена объяснению связи коэффициентов внутренней диффузии с характеристиками ионов, температурой и степенью сшивки полимерной основы ионообменника, т.е. теоретической интерпретации результатов работы Б. Солдано [2].

Модель, описанная в работах [5-8], дает выражение для коэффициента внутренней диффузии:

$$D = \frac{D_l}{\Gamma_0 + 1} \quad (1)$$

где D_l – коэффициент диффузии иона в растворе, Γ_0 – коэффициент распределения иона внутри ионита между внутренним раствором и функциональными группами.

Коэффициент распределения иона «2» связан с константой обмена на однозарядный ион «1» формулой:

$$\ln K_{12} = \frac{1}{z_2} \ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_1 \quad (2)$$

В работе [9] для сильнокислотного катионита в водородной форме (индекс «1») получено уравнение:

$$\ln K_{12} \approx \frac{0.767}{RT} \left[0.204(0.37 - r_2) + \frac{\sqrt{X}}{5.5} \left(8.3 - \frac{n_2^0}{z_2} \right) \right], \quad (3)$$

где z, r, n^0 – соответственно: заряд в атомных единицах, радиус негидратированного иона в Å и гидратное число иона в разбавленном водном растворе, R – газовая константа (0.00831 кДж/моль/град),



T – абсолютная температура (К). Сравнивая (2) и (3) и группируя члены по сорту ионов, получим в общем случае (для удобства: индекс «2» иона опущен, используем десятичные логарифмы):

$$\log \Gamma_0 = \frac{40.07z}{T} (A\sqrt{X} + B) + C, \\ A, B, C = \text{const} \quad (4)$$

Смысл коэффициентов уравнения следует из теории, развитой в статьях [7,8]: A отражает степень влияния эффектов гидратации, а B – кулоновского поля, на равновесную концентрацию противоионов внутри ионита, C – связан с величиной концентрации противоиона во внешнем растворе.

В опыте по определению коэффициента самодиффузии иона в ионите должно выполняться условие:

$$\Gamma = \frac{a_0}{c_0}$$

– для распределения иона между собственным раствором, окружающим ионит, (концентрация c_0) и собственной формой ионита (емкость a_0). В идеальном случае, когда упругость матрицы полимера не дает вклада в энергию сорбции, и в пренебрежении концентрированием противоионов в кулоновском поле во внутреннем растворе, коэффициенты распределения внутри и вне ионита равны:

$$\Gamma_0 = \Gamma$$

В данной модели отсутствие вклада матрицы соответствует значению $X = 0$, а отсутствие влияния на распределение во внутреннем растворе кулоновского поля – $B = 0$, поэтому свободный член

$$C = \log \frac{a_0}{c_0}, \quad (5)$$

и уравнение (4) можно переписать в виде:

$$\log \Gamma_0 = \log \frac{a_0}{c_0} + \frac{40.07z}{T} (A\sqrt{X} + B) \quad (6)$$

Здесь, согласно [8], параметр B пропорционален равновесному расстоянию между ионом во внутреннем растворе и функциональной группой

$$B \approx -0.204(r_l + r_R + d_w) \approx -0.204(r_l + 2d_w), \quad (7)$$

где d_w – диаметр молекулы воды, r_l и r_R – радиусы противоиона и функциональной группы, соответственно. Там же для сульфокатионита получено $r_R \approx d_w$.

Согласно (3), величина A выражается через n^0 :

$$A = \frac{1}{5.5} \left(A_0 - \frac{n^0}{z} \right), \quad (8)$$

а из работы [10] следует, что предельная величина для монослоя гидратной оболочки ионов типа «М», к которым относятся ионы металлов, равна $A_0 = \nu_M = 20$. (Согласно критерию работы [10], рассмотрение более сложных случаев с несколькими гидратными слоями вокруг ионов здесь не потребуется.)

Итак, после подстановок получим:

$$\log \Gamma_0 = \log \frac{a_0}{c_0} + \frac{7.29z}{T} \left[\left(20 - \frac{n^0}{z} \right) \sqrt{X} - 0.204(r_l + 2d_w) \right] \quad (9)$$

Подставим (9) в (1) и пренебрежем неизначительным вкладом единицы в большую величину $D_l/D \gg 1$:

$$\begin{aligned} \log D &= \log D_l - \log \Gamma_0 = \\ &= \log D_l - \log \frac{a_0}{c_0} - \\ &- \frac{7.29z}{T} \left[\left(20 - \frac{n^0}{z} \right) \sqrt{X} - 0.204(r_l + 2d_w) \right] \quad (10) \end{aligned}$$

Обсуждение результатов

В таблице 1 даны коэффициенты внутренней диффузии, найденные в эксперименте Солдано, преобразованные в отрицательные логарифмы: $y = -\log D$.

Для температур 0.2 и 25°C отношение коэффициентов диффузии находили с помощью формулы Эйнштейна и соответствующего отношения эквивалентных электропроводностей разбавленного раствора KCl: $\lambda_{25}/\lambda_{0.2} = 1.80$ [11]:

$$\frac{D_{l;25}}{D_{l;0.2}} \text{KCl}(0.1\text{M}) = \frac{\lambda_{T_1} T_1}{\lambda_{T_0} T_0} = 1.80 \cdot \frac{298}{273} = 1.96.$$

Температурные зависимости эквивалентных электропроводностей ионов в воде, а значит и коэффициентов диффузии, подобны, поэтому найденное отношение для какого-то иона приблизительно верно и для других ионов:



Таблица 1. Экспериментальные значения отрицательных логарифмов коэффициентов внутренней самодиффузии катионов в сильноислотном катионите ($\text{см}^2/\text{s}$) в зависимости от степени сшивки, взятых из работы Солдано [2].

Table 1. Experimental values of the negative logarithms of the coefficients of internal self-diffusion of cations in strongly acidic cationite (cm^2/s) as a function of the degree of crosslinking, taken from Soldano [2].

Ион	Заряд z	№ на графике	Температура T, K	Доля сшивки $X, \%$				
				4	8	10	16	24
Na^+	1	1	298	5.82	-	6.56	6.92	6.96
		2	273.2	6.15	-	6.96	7.40	7.52
Zn^{2+}	2	3	298	6.40	7.15	7.54	8.22	8.52
		4	273.2	6.74	7.65	8.00	8.76	9.22
Y^{3+}	3	5	298	7.10	-	8.50	-	9.70
		6	273.2	7.52	-	9.00	-	10.26

Таблица 2. Данные для расчета коэффициентов внутренней диффузии катионов

Table 2. Data for calculation of internal diffusion coefficients of cations

Ион	$D_l \cdot 10^6$ (298K), $\text{см}^2/\text{s}$ [11]	$D_l \cdot 10^6$ (273K), $\text{см}^2/\text{s}$ (11)	$r, \text{\AA}$ [12]	n^0 [10]	$\frac{n^0}{z}$	$\frac{a_0}{c_0}$	$X_0, \%$
Na^+	13.3	6.78	1.02	5.7	5.7	5	2.5
Zn^{2+}	7.03	3.59	0.74	15.6	7.8	5	2.5
Y^{3+}	5.50	2.81	0.90 (0.84)*	19.8 (22)	6.6 (7.3)	5	2.5

* в скобках даны исправленные величины

*in parenthesis are given the values corrected

$$\frac{D_{l,298}}{D_{l,273}} \approx 1.96 \quad (11)$$

Расчет проводили по уравнению (10), модифицированному поправкой к величине сшивки:

$$\log D = \log D_l - \log \frac{a_0}{c_0} - \frac{7.29z}{T} \left[\left(20 - \frac{n^0}{z} \right) \sqrt{X - X_0} - 0.204(r + 2d_w) \right] \quad (12)$$

Реальное влияние присутствия спивающего агента на упругость полимера может начать проявляться с небольших, но не строго нулевых значений, что учитывается в формуле (10) параметром X_0 . Наиболее хорошее соответствие эксперименту было получено при значении $X_0 = 2.5\%$.

В описании эксперимента есть значение концентрации растворов (0.22 N), но не дано значение емкости катионита, однако, взяв значение для набухшего сульфокатионита типа Dowex-50x8 (2.0

мэkv/см³) можно оценить отношение емкости к концентрации растворов $\frac{a_0}{c_0} \approx 9$.

Подгонка теоретического расчета к результатам эксперимента дает вместо значения 9 меньшее эффективное значение 5. Снижение эффективной емкости получается особенно сильным при длительных кинетических экспериментах с низкими значениями коэффициентов диффузии, когда время экспозиции соответствует низкому заполнению. Например, в экспериментах с диффузией иттрия в катионит с сшивкой 24% экспозиция в соответствии с величиной параметра $\tau \sim 0.1$ должна была составлять несколько суток.

При расчете иттрия подставляли гидратное число 22, которое по соотношению, выведенному в [10], соответствует ионному радиусу 0.84 Å вместо справочной величины 0.90 Å [12].

Указанные поправки могут быть вызваны как систематическими ошибками в

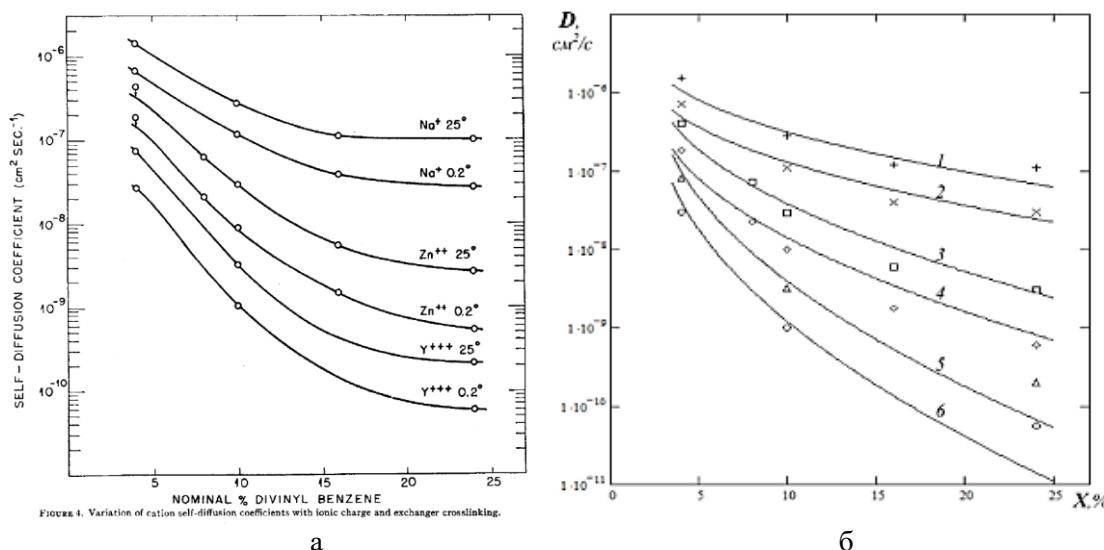


Рис. 1. (а) Данные эксперимента из статьи Солдано; (б) теоретический расчет зависимости коэффициента внутренней самодиффузии катионов натрия, цинка и иттрия в сульфокатионите на основе сополимера стирола с дивинилбензолом от доли дивинилбензола в матрице полимера

Fig. 1. (a) Experimental data from Soldano's paper; (b) theoretical calculation of the dependence of the internal self-diffusion coefficient of sodium, zinc and yttrium cations in sulfocationite based on styrene-divinylbenzene copolymer on the fraction of divinylbenzene in the polymer matrix.

экспериментальной работе, так и упрощениями использующихся моделей.

В таблице 2 представлены данные для расчета по уравнению (12).

На рис. 1а приведены данные эксперимента из статьи Солдано. На рис. 1б с этими результатами проводится сравнение теоретических зависимостей (12) с учетом поправок.

Заключение

Развиваемые в Лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН представления о равновесии и кинетике ионного обмена получили в ряде публикаций количественное описание. Закономерности, связывающие коэффициенты внутренней диффузии и параметры равновесия с фундаментальными характеристиками ионов (такими, как размер, заряд, способность к

образованию водородных связей) и ионов, позволили найти связь коэффициентов внутренней диффузии с долей сшивавшего агента в матрице ионита. Показано, что зависимость внутренней диффузии ионов от сшивки сильнокислотного ионита определяется, главным образом, эффектами гидратации ионов внутри полимерной матрицы, которые, в свою очередь, связаны с размерами негидратированных ионов и их зарядами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Nov 11; 57(3): 116-24. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1953.tb36391>

3. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena. Leningrad: Khimiya, 1970. (In Russ.)



4. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S.Jr., Ion Charge and Exchange Rates with Ion-exchange Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950; 72: 4807.
5. Dolgonosov A.M., Garbar A.M., Raschet koeffitsientov diffuzii vnutr' polimernykh ionitov, *Russ.J.Phys.Chemistry*, 1986; 60(1): 199-200.
6. Khamizov R.Kh., Dolgonosov A.M., O stat'e V.A.Shaposhnika "Elektrostaticheskaya teoriya selektivnosti ionoobmennikov, *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2020; 20(5): 641-646. (In Russ.)
7. Dolgonosov A.M. Problems of the Theory of Ion Exchange I: Describing Forces of Ion Exchange in Classical Systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022; 96(10): 2252-2258.
8. Dolgonosov A.M. Problems of the Theory of Ion Exchange II: Selectivity of Ion Exchangers. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022; 96(11): 2515-2522.
9. Dolgonosov A.M., Vliyanie struktury polimernoi osnovy na nabukhaemost' I selektivnost' ionoobmennikov, *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2024; 24(5): 662-671. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2024.24/12506> (In Russ.)
10. Dolgonosov A.M., Hydrogen Bonding and Local Electrostatic Interactions in a Non-Empiric Analytical Model of Ion Hydration Shell. *Sorbtionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2025; 25(1): 5-16. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2025.25/12788>
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics (95th ed.), Ed. by WM Hayes (2014) CRC Press.
12. Lange's handbook of chemistry (15th ed.), Ed. by JA Dean (1999) McGraw-Hill, Inc.

Информация об авторах / Information about the authors

А.М. Долгоносов – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

Р.Х. Хамизов – д.х.н., чл. корр. РАН, директор ГЕОХИ РАН, зав. лабораторией сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

A.M. Dolgonosov – Dr. sci. (chem), Leading scientific fellow, Laboratory of Sorption Methods, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russian Federation, email: amdolgo@mail.ru

R.Kh. Khamizov – Dr.Sci.(Chem), Correspondent member of RAS, Director of GEOKHI RAS, Head of the Laboratory of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia

Статья поступила в редакцию 27.03.2025; одобрена после рецензирования 15.04.2025; принята к публикации 16.04.2025.

The article was submitted 27.03.2025; approved after reviewing 15.04.2025; accepted for publication 16.04.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081+577.175.122

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12954

Физико-химические аспекты взаимодействия индолил-3-уксусной кислоты с суперабсорбентом «Твердая вода»

Наталья Анатольевна Беланова, Владимир Федорович Селеменев[✉],
Сергей Иванович Карпов, Виктор Николаевич Семенов,
Петр Олегович Кущев, Анастасия Андреевна Головина

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, common@chem.vsu.ru[✉]

Аннотация. Индолил-3-уксусная кислота (ИУК) принадлежит к фитогормонам ряда ауксинов, которые регулируют рост и развитие растений. Активация обмена веществ ауксинами в растительных клетках (а, следовательно, повышение урожайности сельскохозяйственных культур) тесно связана с проблемами влагоудерживания в почве. Для успешного решения данной проблемы весьма перспективным является использование редкосшитого полимерного гидрофильного материала со свойствами суперабсорбента (под названием «Твердая вода»). Целью данного исследования явилось установление механизма взаимодействия индолил-3-уксусной кислоты с суперабсорбентом «Твердая вода».

Проведено исследование адсорбционного взаимодействия суперабсорбента «Твердая вода» с индолил-3-уксусной кислотой. Показано, что в водных и водно-спиртовых растворах индолил-3-уксусная кислота (ИУК) протонирует с образованием катионов, биполярных ионов и анионов. Представлены электронные спектры вышеназванных ионных форм ИУК. Выбрана аналитическая длина волны $\lambda_{max}=279$ нм для определения концентрации ИУК в рабочих растворах.

Приведены условия синтеза суперабсорбента, способного поглощать воду, в соотношении 500 дм³ на 1 кг полимера; а также данные по наличию функциональных групп в сорбенте, которые способны вступать в реакции ионного обмена в виде катионов, цвиттер-ионов и анионов. Сорбцию индолил-3-уксусной кислоты изучали с использованием метода ограниченного объема при pH=5.2 (T=298 K). Рассмотрены варианты сорбционного поглощения цвиттер-иона ИУК[±] фрагментами матрицы суперабсорбента, имеющими в структуре «амидные + COOH»-группировки и «аминные + COOH» группировки. Установлено, что поглощение ИУК[±] данными фрагментами полимера является суммарным и может соответствовать закону распределения. Предложены вероятные механизмы взаимодействия ИУК[±] с функциональными группами суперабсорбента с образованием ассоциатов COO[−]·H₂O, H₂O[−]·H-N⁺H₂, COO[−]·H₂O[−]·H-N⁺H₂, H-OH[−]·O=C-NH. Данные механизмы нашли подтверждение в результатах, полученных методом ИК-спектроскопии. Представлены термодинамические характеристики водородных связей в вышеприведенных ассоциатах «ИУК[±]–вода – сорбент».

Ключевые слова: индолил-3-уксусная кислота, редкосшитый полимерный материал, сорбция, ИК-спектроскопия.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

Для цитирования: Беланова Н.А., Селеменев В.Ф., Карпов С.И., Семенов В.Н., Кущев П.О., Головина А.А. Физико-химические аспекты взаимодействия индолил-3-уксусной кислоты с суперабсорбентом «Твердая вода» // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 146-159. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12954>



Original article

Physicochemical aspects of interaction of indolyl-3-acetic acid with superabsorbent «Solid Water»

Natalia A. Belanova, Vladimir F. Selemenev[✉], Sergey I. Karpov, Victor N. Semyonov, Petr O. Kushchev, Anastasia A. Golovina

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, common@chem.vsu.ru[✉]

Annotation. Indolyl-3-acetic acid (IAA) belongs to the phytohormones of a number of auxins that regulate plant growth and development. The activation of auxin metabolism in plant cells (and, consequently, an increase in crop yields) is closely related to the problems of moisture retention in the soil. To successfully solve this problem, it is very promising to use a rare-crosslinked polymer hydrophilic material with superabsorbent properties (called "Solid Water"). The purpose of this study was to establish the mechanism of interaction of indolyl-3-acetic acid with the superabsorbent "Solid water".

The study of the adsorption interaction of the superabsorbent "Solid water" with indolyl-3-acetic acid was carried out. It has been shown that indolyl-3-acetic acid (IAA) protonates in aqueous and water-alcohol solutions to form cations, bipolar ions, and anions. The electronic spectra of the above-mentioned ionic forms of IAA are presented. An analytical wavelength of $\lambda_{max}=279$ nm was chosen to determine the concentration of IAA in working solutions.

The conditions for the synthesis of a superabsorbent capable of absorbing water in the ratio of 500 dm³ per 1 kg of polymer are given; as well as data on the presence of functional groups in the sorbent that are capable of entering into ion exchange reactions in the form of cations, zwitter ions and anions. The sorption of indolyl-3-acetic acid was studied using a limited volume method at pH=5.2 (T=298 K). The variants of sorption absorption of the zwitterion IAC \pm by fragments of the superabsorbent matrix having "amide + COOH" groups and "amine + COOH" groupings in the structure are considered. It has been established that the absorption of IAA \pm by these polymer fragments is cumulative and may correspond to the distribution law. Possible mechanisms of interaction of IAA \pm with the functional groups of the superabsorbent with the formation of associates of COO $^-$...H₂O, H₂O...H-N $^+$ H₂, COO $^-$...H₂O...H-N $^+$ H₂, H-OH...O=C-NH are proposed. These mechanisms have been confirmed in the results obtained by IR spectroscopy. The thermodynamic characteristics of hydrogen bonds in the above-mentioned "IUK \pm -water - sorbent" associates are presented.

Keywords: indolyl-3-acetic acid, rare-crosslinked polymer material, sorption, IR spectroscopy.

Acknowledgements: the work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the state assignment for universities in the field of scientific activity for 2023-2025, project FZGU-2023-0009.

For citation: Belanova N.A., Selemenev V.F., Karpov S.I., Semyonov V.N., Kushchev P.O., Golovina A.A. Physicochemical aspects of interaction of indolyl-3-acetic acid with superabsorbent «Solid Water». *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(2): 146-159. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12954>

Введение

Индолил-3-уксусная кислота (ИУК) принадлежит к фитогормонам ряда ауксинов, которые регулируют рост и развитие растений [1-2]. Основным (общепринятым) метаболическим предшественником биосинтеза ИУК является триптофан [1,3]. Метаболизм ИУК в тканях высших растений включает в себя образование ее связанных форм (конъюгатов) с аминокислотами, пептидами, сахарами, фермен-

тами [2, 4]. Следует отметить, что активация обмена веществ ауксинами в растительных клетках (а, следовательно, повышение урожайности сельскохозяйственных культур) тесно связана с проблемами влагоудерживания в почве. Для успешного решения данной проблемы весьма перспективным является использование редкосшитого полимерного гидрофильного материала со свойствами суперабсорбента (под названием «Твердая вода»), один килограмм которого способен по-

глощать до 500 дм³ воды [5, 6]. Суперабсорбент способен к влагопоглощению в щелочных, нейтральных и кислых средах. Наивысшими показателями по величине степени набухания и по влагопоглощению данный полимер обладает в щелочных средах, что делает перспективным использование его для влагоудерживания в выщелоченных почвах (в том числе в выщелоченных черноземах Воронежской области). Поэтому и ауксины, и суперабсорбент «Твердая вода» являются эффективными препаратами, ускоряющими рост сельскохозяйственных растений и повышающими их урожайность. Можно полагать, что перспективным будет использование в сельском хозяйстве комплексов (ассоциатов): «Твердая вода+ИУК». Однако, физико-химические характеристики ИУК, механизм ее взаимодействия с суперабсорбентом «Твердая вода» изучены недостаточно. Поэтому целью данного исследования явилось частичное восполнение данного пробела.

Экспериментальная часть

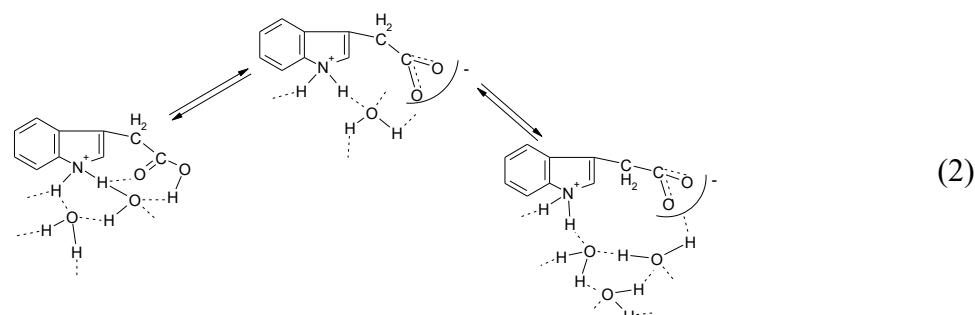
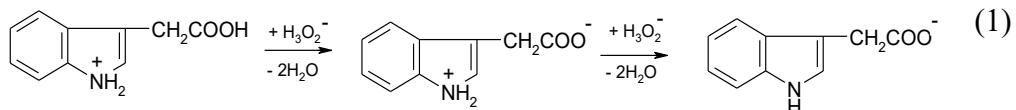
Спектральные характеристики ионов индолил-3-уксусной кислоты. Индолил-3-уксусная кислота (ИУК) способна вступать в реакции протолиза и находиться в растворах в виде катионов, биполярных ионов и анионов и (схема 1) [3]:

По теории Бренстеда обязательным условием протекания реакций, приведенных на схеме (1), является перенос протона. В данной реакции в протолизе

участвует гидратированный ион гидроксила [H₃O₂]⁻. Один из возможных вариантов образования гидратированных структур ионов ИУК представлен на схеме (2), из которой следует, что наилучшие гидратационные характеристики свойственны анионам индолил-3-уксусной кислоты, а наименьшие – ее биполярным ионам [7]. При этом рК констант протолиза ИУК, рассчитанные в программе Marvin Sketch (<http://www.chemaxon.com>), равны рKa₍₁₎=3.64 и рKa₍₂₎=6.71 соответственно.

Распределение ионных форм индолил-3-уксусной кислоты в растворах в зависимости от pH среды приведено на рис. 1.

Исходя из данных, представленных на схемах (1) и (2) и на рис. 1 можно предположить, что ионные формы ИУК различным образом влияют на спектральные характеристики индолил-3-уксусной кислоты. Были получены спектральные характеристики ИУК (Shimadzu UV-1800 (Japan-USA) при pH=2.0; pH=5.8 и pH=10.7, где реагент находился в катионной, цвиттер-ионной и анионной формах соответственно. Приведенные на рис. 2 данные свидетельствуют о наличии ряда полос поглощения в УФ-области спектра для ионных форм ИУК. Полосы поглощения при $\lambda=274-292$ нм проявляются в спектрах ИУК за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в ароматической системе индольного кольца с сопряженными кратными связями [3, 8]. Наличие полос при $\lambda=220-225$ нм соответствует сопряжению кратной связи в группе C=C-N-H и неподеленной пары



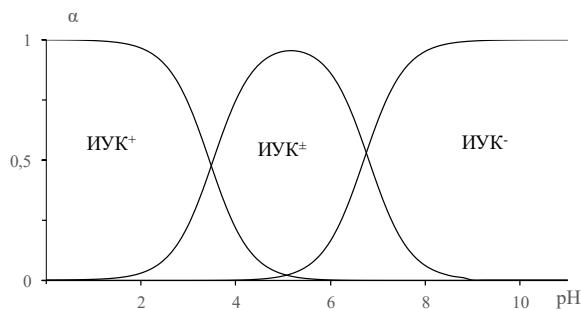


Рис. 1. Диаграмма равновесий в растворах индолил-3-уксусной кислоты в зависимости от pH среды (расчет в программе Marvin Sketch (<https://www.chemaxon.com>))

Fig. 1. Equilibrium diagram in indolyl-3-acetic acid solutions depending on the pH of the medium (calculated using the Marvin Sketch program (<https://www.chemaxon.com>))

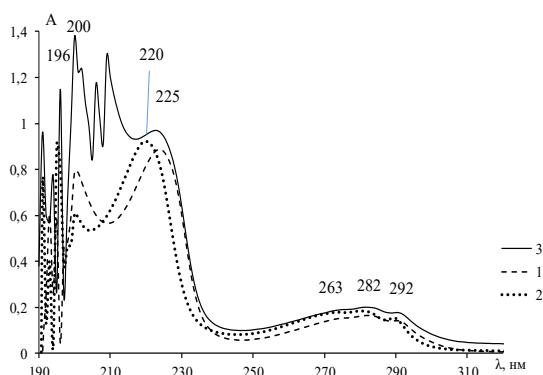


Рис. 2. УФ-спектры этанольного раствора, содержащего катионы (1); биполярные ионы (2) и анионы (3) β -индолилуксусной кислоты

Fig. 2. UV spectra of an ethanol solution containing cations (1); bipolar ions (2) and anions (3) of β -indolylacetic acid

электронов азота. Переходами $n \rightarrow \sigma^*$ в группах $>\text{NH}$ и в группах $>\text{N}^+\text{H}_2$ имидазольного кольца обусловлено наличие полос поглощения при $\lambda=200$ нм [3, 8-10].

Обращает на себя внимание наличие максимумов при 196-191 нм, проявляющиеся для всех ионных форм ИУК. Данная группа максимумов может быть вызвана особенностями строения имидазольных радикалов в индольных циклах. Для ненасыщенных соединений, содержащих гетероатомы с неподеленными электронными парами на n -уровне (в том числе имидазольным фрагментам), характерны электронные перестройки с переходом электрона с n -уровня на σ уровень [3, 8, 9]. Для такой перестройки требуется дополнительная энергия. Последующий за этим переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и ведет к появлению в УФ-спектре четких полос при $\lambda=196-191$ нм. Наряду с этим данная

полоса м.б. отнесена к электронным переходам $n \rightarrow \sigma^*$ в $-\text{O}-$ карбоксильных групп [11]. Пока не находит корректного объяснения наличие максимумов поглощения при $\lambda=210$ нм и при $\lambda>208$ нм исключительно для анионной формы ИУК. Возможно, данный эффект вызван особенностями сольватационных структур анионов индолил-3-уксусной кислоты. Кроме того, данные полосы можно объяснить переходом $n \rightarrow \sigma^*$ в аминогруппах индольного цикла [12].

В нашем случае имеет место взаимное влияние нескольких хромофорных групп на электронные переходы в ионах ИУК, что будет менять характер спектра. Если расположение хромофорных групп близко друг к другу, то проявляется смещение в длинноволновую область спектра и повышение оптической плотности [3, 8] (табл. 1).

Таблица 1. Электронные переходы в хромофорных группах [8] и в структурах индолил-3-уксусной кислоты [3]

Table 1. Electronic transitions in chromophore groups [8] and in indolyl-3-acetic acid structures [3]

Хромофоры	Переходы	λ , нм	λ , нм (ИУК)
$>\text{C}=\text{C}<$	$\pi \rightarrow \pi^*$	285	274-292
$>\text{C}=\text{O}$ или $>\text{C}=\text{C}<$	$\pi \rightarrow \pi^*$	250	220-225
$>\text{N}^+\text{H}_2$	$\text{n} \rightarrow \sigma^*$	170-215	210, 208
$>\text{N}^+ -$ или $>\text{N}^+ <$	$\text{n} \rightarrow \sigma^*$	195	200
$>\text{C}-\text{C}<$ и $>\text{C}-\text{H}$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$		
-O- в карбоксильных группах	$\text{n} \rightarrow \sigma^*$	176	191-196

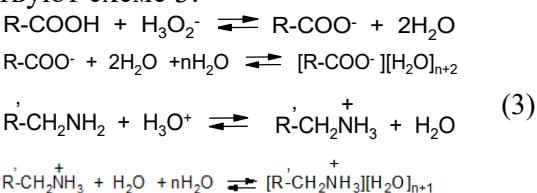
Для определения концентрации индолил-3-уксусной кислоты в рабочих растворах спектрофотометрическим методом в качестве аналитического сигнала использовалась полоса при $\lambda_{max}=279$ нм.

Физико-химические свойства суперабсорбента «Твердая вода». В данной работе в качестве объекта исследования использован гидрогель (суперабсорбент) на основе акриловой кислоты (Acros Organics, США) и акриламида (Acros Organics, США), полученный методом радикальной сополимеризации [5, 6]. Для увеличения влагопоглощения и набухаемости акриловая кислота перед проведением синтеза нейтрализовывалась на 95% с использованием гидроксида калия. В качестве гидрофильной биодеградирующей добавки при получении гидрогеля использован крахмал (Вектон, Россия), количество полисахаридных звеньев в котором составляло 5%. Сшивающим агентом служил *N,N*-метилен-бис-акриламид (Acros Organics, США), а инициатором – персульфат калия. Полученный гидрогель извлекали из реактора, сушили в токе воздуха при температуре 30-40°C. Высушенный гидрогель измельчали. Для проведения экспериментов использовали гранулы полимера размером $d \leq 1.2$ мм.

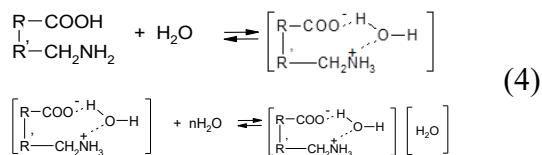
Учитывая условия синтеза гидрогеля и исходный набор мономеров, можно полагать о наличии в полимере карбоксильных, амино- и амидных групп [3, 5, 13] (рис. 3).

При этом, возможно как дальнее расположение COOH-групп и аминогрупп

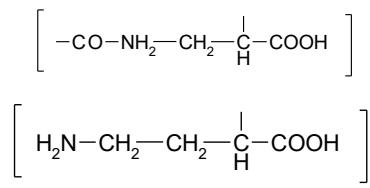
друг от друга, так и их контактное функционирование. В первом случае протолитические процессы в гидрогеле соответствуют схеме 3:



Во втором случае правомерно говорить о возможности образования биполярных ионов за счет реакций протолиза (схема 4):



Исходя из того, что матрица суперабсорбента содержит карбоксильные, амидные и аминогруппы, полагаем возможность существования следующих фрагментов в сорбенте:



Влагопоглощающую способность суперабсорбента «Твердая вода» определяли следующим образом. Навески образца 0.2000 ± 0.0002 г последовательно помещали в 200 cm^3 дистиллированной воды или в 0.1 М растворы HCl и NaOH. Образцы оставляли на 8 часов для достижения равновесия. Затем отделяли от жидкой фазы, помещали в сушильный

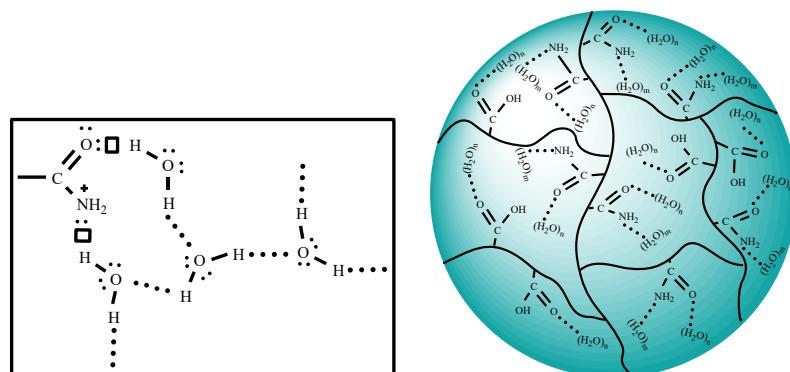


Рис. 3. Один из вариантов строения матрицы суперабсорбента «Твердая вода»
Fig. 3. One of the variants of the structure of the matrix of the superabsorbent "Solid water"

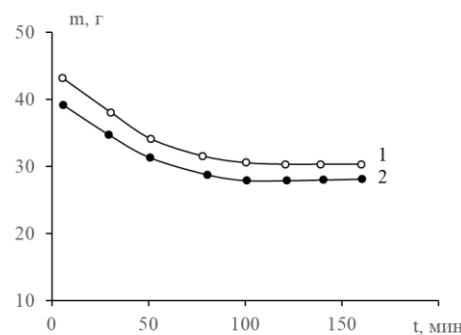


Рис. 4. Кривые потери массы суперабсорбента «Твердая вода» в кислотной (1) и в щелочной (2) средах
Fig. 4. Curves of mass loss of superabsorbent "Solid water" in acidic (1) and alkaline (2) media

шкаф и выдерживали при температуре 60°C. Образцы извлекали через каждые 15 минут и взвешивали. Эксперимент продолжали до достижения полимером постоянной массы и рассчитывали степень набухания по формуле 5:

$$\omega = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \cdot 100\% \quad (5)$$

где m_0 – масса пустого бокса; m_1 – масса бокса с сорбентом до высыпывания; m_2 – масса бокса с сорбентом после высыпывания.

Данные по влагопоглощению (на основе дегидратации суперабсорбента) приведены на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что наиболее интенсивная потеря влаги наблюдается в первые 80 минут. При этом общее влагопоглощение образцов суперабсорбента при $\text{pH} < 7.0$ составляет 348 см^3 на 1 г полимера, а при $\text{pH} > 7.0$ – 340 см^3 на 1 г поли-

мера. Емкость гидрогеля по аминогруппам равна 1.20 мг-экв/г, по карбоксильным группам – 3.04 мг-экв/г.

Взаимодействие индолил-3-уксусной кислоты с суперабсорбентом изучали с использованием ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр VERTEX 70v, Bruker, Германия) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) 225/Q Platinum. Образцы помещались на алмазный оптический элемент и регистрировались ИК-спектры в диапазоне $4000-400 \text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 4 см^{-1} и усреднением по 64 сканам.

Обсуждение результатов

Для изучения количественных характеристик поглощения ИУК суперабсорбентом использовали метод ограниченного объема. Равновесие в системе «супе-

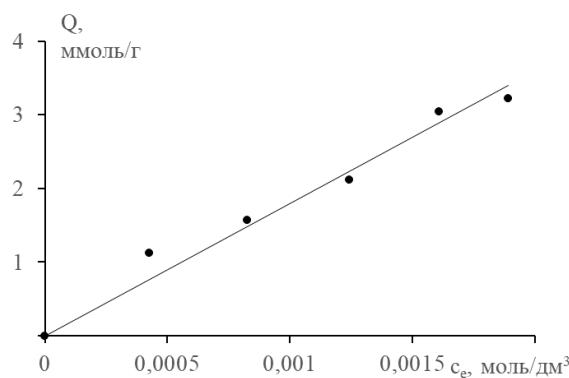


Рис. 5. Изотерма сорбции цвиттер-иона (ИУК \pm) суперабсорбентом «Твердая вода»
 Fig. 5. Isotherm of sorption of zwitter ion (IUK \pm) by superabsorbent "Solid water"

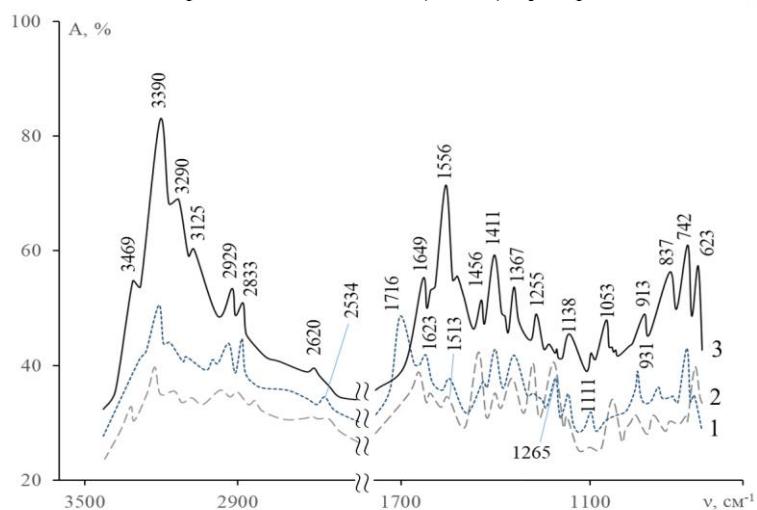


Рис. 6. ИК-спектры катиона (1), биполярного иона (2) и аниона (3) индолил-3-уксусной кислоты

Fig. 6. IR spectra of the cation (1), bipolar ion (2), and anion (3) of indolyl-3-acetic acid

абсорбент-ИУК» исследовалось на основе анализа данных по сорбции индолил-3-уксусной кислоты в диапазоне ее концентраций 0.001-0.005 моль/дм³ при температуре 298 К (рис. 5) и при pH раствора, равным 5.2.

При рассмотрении данных результатов следует учитывать возможные протолитические процессы, происходящие в системе «сорбат-абсорбент». Согласно схемам (1, 2) и рис. 1 индолил-3-уксусная кислота в рассматриваемой системе находится при pH=5.2 в виде цвиттер-иона. Данный факт подтверждается спектральными характеристиками в ИК-области для ионов ИУК различной зарядности (рис. 6).

Следует отметить, что представленные на рис. 6 данные, дополняют результаты исследований по ИК-спектрам, приведенные в литературных источниках [4, 8, 10] для систем, включающих катионы, биполярные ионы и анионы ИУК. Прежде всего следует отметить наличие интенсивных максимумов в области 3469-3125 см⁻¹ для анионов индолил-3-уксусной кислоты. Указанные максимумы характеризуют колебания -OH в молекулах воды с ослабленными H-связями (3469 см⁻¹), а также колебания νOH в H₂O с ненарушенной структурой (3390 см⁻¹); колебания νOH в ассоциатах [COO⁻···H₂O···NH] (3292 см⁻¹) и колебания νOH в группировках [COO⁻···H₂O] и в [COO⁻···OH₂]

(3125 cm^{-1}). Заметим, что полосы поглощения 3390 и 3125 cm^{-1} являются совмещенными и характеризуют колебания $-\text{NH}$ в пиррольном цикле [8-10, 13-14].

Полосы поглощения 2929 и 2833 cm^{-1} вызваны колебаниями ν_{as} в $\text{CH}_2(\text{CH})$ -группах и ν_s в $\text{CH}_2(\text{CH})$ -группах. Максимумы в области 2620 и 2534 cm^{-1} относятся к колебаниям ν_{OH} в ассоциатах $-\text{COOH}\cdots\text{OH}_2$ (или $-\text{COO}^- \text{H}_2\text{O}$) и в группировках $\nu_{\text{NH}}\cdots\text{OH}_2$ пиррольного кольца. Максимум 1716 cm^{-1} характерный колебаниям ν_s $\text{C}=\text{O}$ в недиссоциированных COOH -группах, проявляется только в катионной форме ИУК $^+$ и отсутствует в ИК-спектрах цвиттер-иона и аниона ИУК. Пики 1649 cm^{-1} соответствуют колебаниям $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ и проявляется только в спектрах биполярных ионов и анионов ИУК [3, 7, 9, 10]. Данный пик, а также максимум при 1623 cm^{-1} в ИК-спектре ИУК, характерны колебаниям $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{C}$ в ароматических кольцах.

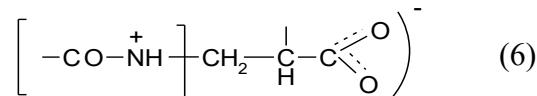
Наличие максимумов при 1556 и 1513 cm^{-1} характеризуют колебания ν_s COO^- -групп. Наряду с этим пик при 1513 cm^{-1} может принадлежать колебаниям пиррольного цикла.

Максимумы 1456 и 1411 cm^{-1} объясняются ножничными σCH_2 и маятниковыми γCH_2 колебаниям [3, 8, 13]. Пики при 1381-1367 cm^{-1} свидетельствуют о наличии вицинальных $[\text{CH}\cdots\text{O}-\text{C}]$ в ионах индолил-3-уксусной кислоты, а максимумы 1265-1255 cm^{-1} являются составными для крутильных τ $\text{CH}_2(\text{CH})$, веерных ω $\text{CH}_2(\text{CH})$ -групп и $\text{CH}\cdots\text{O}$ -связей [3, 9, 13]. Группа полос поглощения 1154-1138 cm^{-1} также характеризует веерные ω и крутильные τ колебания в ароматических циклах. Пики при 1111-913 cm^{-1} обусловлены как деформационными σ колебаниями OH в карбоксильных группах, а также веерными ω и крутильными τ колебаниями CH ароматического кольца. Полосы поглощения 837-623 cm^{-1} являются составными и объясняются маятниковыми τ колебаниями CH -групп бензольного цикла и веерными ω колебаниями

CH в $\text{CH}\cdots\text{OC}$ -группировках [3, 9]. Следовательно, при $\text{pH}=5.2$ растворы индолил-3-уксусной кислоты содержат преимущественно цвиттер-ионы (схема 2), которые участвуют в образовании ассоциатов $[\text{COO}^-\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NH}]$; $[\text{COO}^-\cdots\text{H}_2\text{O}]$.

При сорбции цвиттер-иона суперабсорбент может (согласно схемам 3 и 4) функционировать в зависимости от pH среды как катионит, биполярный сорбент или анионообменник [3, 5, 7, 14]. Поэтому было рассчитано содержание ионных форм отдельных фрагментов в суперабсорбенте при различных pH (с использованием программы Marvin Sketch (<https://www.chemaxon.com>)), представленное на рис. 7.

Из рисунка следует, что при $\text{pH}=5.2$ фрагмент (1) находится в форме $\left[-\text{CO}-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH} \right]$, а при $\text{pH}<5$ фрагменту будет соответствовать форма (6):



В этом случае при $\text{pH}=5.2$ фрагмент (1) функционирует подобно слабокислотному карбоксильному катиониту, в котором при $\text{pH} > 4.49$ амидная группа депротонирует и не имеет заряда [13-14].

Межфазное распределение для систем «ИУК-слабокислотный катионит» в данном контексте следует рассматривать как сорбцию исключительно цвиттерлитов ИУК $^\pm$ [14]:

$$K_p = \frac{\bar{C}_{\text{ИУК}^\pm}}{C_{\text{ИУК}^\pm}} = \frac{q_{\text{ИУК}^\pm}}{\bar{V} \cdot C_{\text{ИУК}^\pm}}, \quad (7)$$

где K_p – коэффициент (константа) распределения; $C_{\text{ИУК}^\pm}$, $\bar{C}_{\text{ИУК}^\pm}$ – концентрация индолил-3-уксусной кислоты в растворе и в фазе сорбента, $q_{\text{ИУК}^\pm}$ – количество сорбированного цвиттер-иона, в расчете на 1 cm^3 набухшего (или 1 г сухого) сорбента.

Одним из возможных вариантов взаимодействия цвиттер-иона ИУК $^\pm$ с функциональными группами суперабсорбента

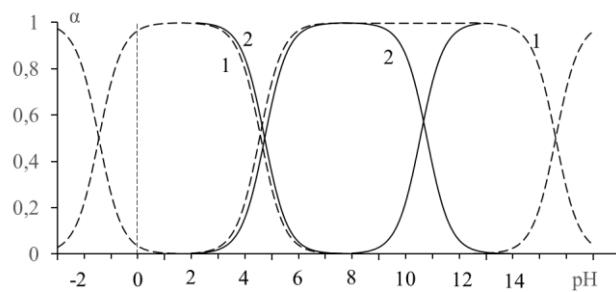


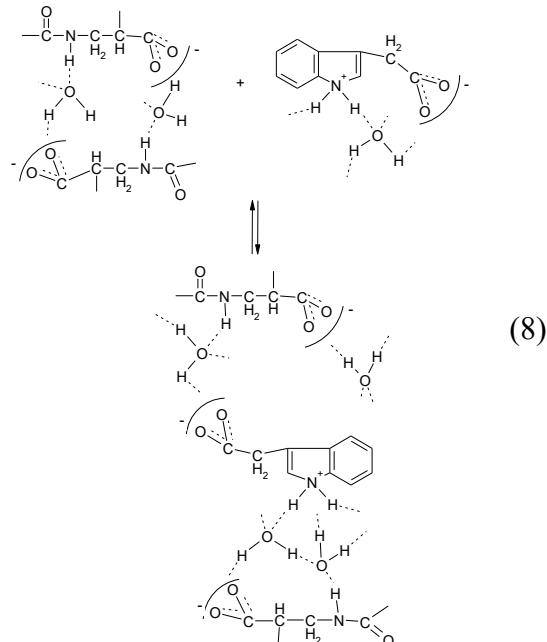
Рис. 7. Диаграммы ионных форм фрагментов $\left[-\text{CO}-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOH} \right]$ (штриховая линия 1) и $\left[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOH} \right]$ (сплошная линия 2) в суперабсорбенте «Твердая вода» при изменении величины pH раствора. Для фрагмента (1): $\text{pK}_a(\text{C=O}) = -1.44$; $\text{pK}_a(\text{COOH}) = 4.49$, $\text{pK}_a(\text{NH}) = 15.84$. Для фрагмента (2): $\text{pK}_a(\text{COOH}) = 4.58$; $\text{pK}_a(\text{NH}_2) = 10.21$

Fig. 7. Diagrams of the ionic shapes of fragments $\left[-\text{CO}-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOH} \right]$ (dashed line 1) and $\left[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOH} \right]$ (solid line 2) in the superabsorbent "Solid water" when the pH value of the solution changes. For fragment (1): $\text{pK}_a(\text{C=O}) = -1.44$; $\text{pK}_a(\text{COOH}) = 4.49$, $\text{pK}_a(\text{NH}) = 15.84$. For fragment (2): $\text{pK}_a(\text{COOH}) = 4.58$; $\text{pK}_a(\text{NH}_2) = 10.21$

в этом случае может быть процесс, представленный схемой (8).

Необходимо учитывать, что емкость суперабсорбента по аминогруппам равна 1.20 мг-экв/г (что определяется наличием NH_2 -групп рис. 7, схема 6). В то же время общая емкость полимера по COOH -группам равна 3.02 мг-экв/г. Эта емкость складывается из емкости 1.20 мг-экв/г по COOH , входящих в фрагмент (2) с аминной составляющей. Другая часть емкости по COOH -группам, равная 1.82 мг-экв/г принадлежит фрагменту (1) с амидными группировками и обеспечивает сорбцию ИУК $^\pm$ по схеме (8).

Следовательно, поглощение цвиллер-ионов индолил-3-уксусной кислоты суперабсорбентом, представленное на рис. 6 и рассчитанное по (6), является суммой двух составляющих. При этом коэффициент (константа) распределения K_p сорбата будет равен 1.90.



Поглощение bipolarного иона ИУК $^\pm$ фрагментами (2) осуществляется при $\text{pH}=5.2$ в условиях, когда аминогруппы и COOH -группы составляют ионную (цвиллер-ионную) пару. Фактически имеем редкий случай сорбции цвиллер-иона из цвиллерионной фазы сорбента,

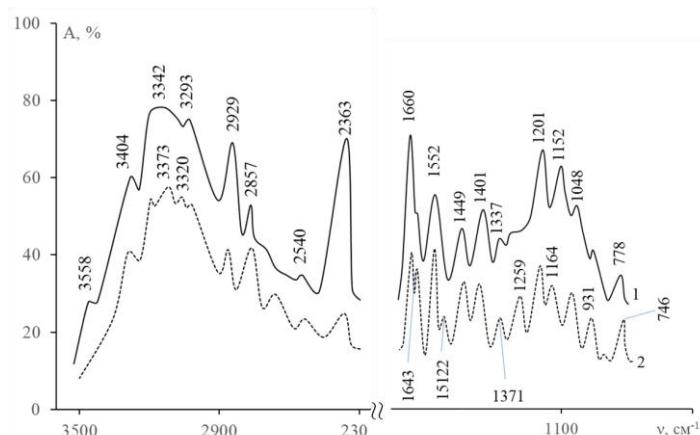
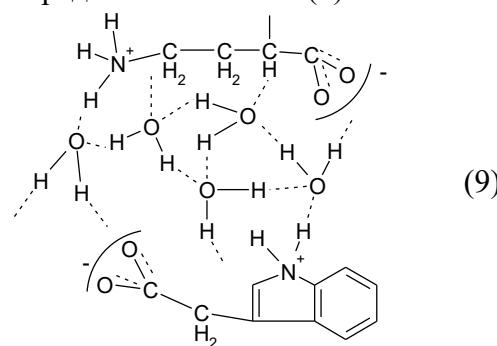


Рис. 8. ИК-спектры суперабсорбента «Твердая вода» исходного (1) и его образцов с добавками биполярного иона β -индолилуксусной кислоты (2)

Fig. 8. IR spectra of the superabsorbent "Solid water" of the initial (1) and its samples with additives of the bipolar ion β -indolylacetic acid (2)

которая (как представляется выше) составляет 1.20 мг-экв. Один из возможных вариантов такого взаимодействия может быть представлен схемой (9):



Предлагаемые варианты взаимодействия биполярных ионов индолил-3-уксусной кислоты с фрагментами (1) и (2) суперабсорбента нашли отражение в данных, полученных с использованием ИК-спектроскопии (рис. 8; табл. 2).

Прежде всего обращает внимание появление в ИК-спектре ассоциатов «суперабсорбент-ИУК $^\pm$ » новых полос поглощения при 3373 и 3320 cm^{-1} , которые характеризуют валентные колебания νOH в ассоциатах « $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{N}^+\text{H}_2$ » и « $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2\cdots\text{OOC}$ » (табл. 2) по сравнению с исходными компонентами. Наряду с этим, в ассоциатах сохраняются максимумы 3342, 3125, 2627, 1643, 1522, 931 cm^{-1} , которые наблюдались только в одном из исходных (до контакта) компонентов, что

свидетельствует о возникновении водородных связей между соответствующими функциональными группами сорбата и сорбента с участием диполей воды (табл. 2). Особо следует отметить наличие в ассоциатах совмещенных пиков 1371 и 1259 cm^{-1} , которые указывают как на присутствие COO^- -групп и структур типа Амид III; так и на участие CH_2 -групп (в полимерных цепочках) в образовании Н-связей $\text{CH}\cdots\text{O}$. Участие в образовании водородных связей амидных, аминных, карбоксильных групп и H_2O подтверждается также смещением деформационных колебаний в области 1522, 1371, 1259 и 1052 cm^{-1} для ассоциатов (по сравнению с исходными веществами).

Для расчета параметров водородных связей между цвиттер-ионом ИУК $^\pm$ и функциональными группами суперабсорбента с учетом величин смещения максимумов в ИК-спектрах использовали формулы, представленные в табл. 3. Следует заметить, что в табл. 4 (с использованием данных в [9]) представлена возможность расчета энергетических параметров Н-связей $\text{CH}_2\cdots\text{O}$.

Результаты расчета термодинамических характеристик ассоциатов «суперабсорбент- H_2O -ИУК $^\pm$ » (табл. 4) свидетельствуют о вариативности в прочности

Таблица 2. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов суперабсорбента «Твердая вода» (ТВ) исходного и его образцов с добавками индолил-3-уксусной кислоты (ИУК $^{\pm}$)
 Table 2. Assignment of absorption bands in the IR spectra of the samples of the superabsorbent "Solid water" (TV) initial and its samples with additives of indolyl-3-acetic acid (IAC $^{\pm}$)

Исходн. сорбент	ИУК $^{\pm}$	ТВ с ИУК $^{\pm}$	Отнесение полос поглощения
3558	3469	-	νOH^- с ослабленными Н-связями
3404	3390	3404	νOH^- в H_2O с ненарушен. структурой
-	-	3373	νOH^- в ассоциатах « $\text{HN}^+\text{H}\cdots\text{OH}_2^-$ »
3342	-	3342	νOH^- в ассоциатах « H_2O -амидогруп.»
-	-	3320	νOH^- в ассоциатах « $\text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$ »
3293	3292	3293	νOH^- в ассоциатах « $\text{N}^+\text{H}_3^- \cdots \text{OOC}$ »
-	3125	3125	νOH^- « $\text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$ », $\nu\text{N-CH}$ в индол. циклах
2927	2929	2929	ν_{as} в CH_3^- и в CH_2 -группах
2857	2839	2846	ν_{s} в CH_3^- и в CH_2 -группах
-	2620	2627	νOH^- в ассоциатах с $\text{CH}_2\cdots\text{O}$; $\text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$
2540	2534	2536	$\nu\text{N}^+\text{H}_2$ в $\text{C-N}^+\text{H}_2$ и в O=C-NH -группах
1660	1649	1658	$\nu\text{C=O}$ в амидах (Амид I); ν_{as} COO^- в амидо-кислотах
-	1623	1643	
1552	1550	1561	νNH в амидах (Амид II), $\nu_{\text{s}}\text{N}^+\text{H}_3$ в амидокислотах
-	1513	1522	σ ножничные CH_2 , колеб. индольного кольца
1449	1456	1463	σ ножничные CH_2 , σ CH_2 в $-\text{CH}_2\text{COOH}$
1337	1367	1371	ν_{s} COO^- , деформ. σ CH_2
1201	1265	1259	Колебания $\text{CH}\cdots\text{O}$, Амид III ($\nu_{\text{s}}\text{OCN} + \sigma\text{NH}$)
1152	1138	1164	γ_{ω} веерные, γ_{t} крутильные в бензольных кольцах
1048	1111	1052	Амид IV (CONH), γ_{t} крутильные в бензольных кольцах
-	931	931	σ_{s} ножничные CH , γ_{ω} веерные CH , σOH в COOH
778	242	746	σ_{s} ножничные CH , γ_{t} крутильные

Таблица 3. Формулы для расчета параметров водородных связей по величинам смещения полос поглощения ($\Delta\nu$) в ИК-спектрах

Table 3. Formulas for calculating the parameters of hydrogen bonds by the values of the absorption band shift ($\Delta\nu$) in the IR spectra

Параметр	Формула для расчета
Энергия связи (E_H), ккал/моль	$-\Delta\nu/\nu^{\circ}\text{OH} = E_H \cdot 1.6 \cdot 10^{-2}$
Энタルпия Н-связи (ΔH), ккал/моль	$-\Delta H = 2.9 \Delta A^{1/2}; \Delta\nu = [\Delta A^{1/2}]^2 \cdot 80$
Силовая постоянная Н-связи (K_H), см^{-2}	$K_H = (5.5 \pm 1.2) \cdot 10^4 \cdot E_H$
Силовая постоянная OH-связи (K_{OH}), см^{-2}	$-K_{\text{OH}} = 8.63 \cdot (5.5 \pm 1.2) \cdot 10^4 \cdot E_H - 12,879 \cdot 10^6$
Длина Н-мостика, \AA $R_{\text{OH}\cdots\text{O}}$ $R_{\text{OH}\cdots\text{N}}$ $R_{\text{NH}\cdots\text{O}}$ $R_{\text{NH}\cdots\text{N}}$ $R_{\text{CH}_2\cdots\text{O}}$	$\Delta\nu = 4.4 \cdot 10^3 (2.84 - R_{\text{O}\cdots\text{O}})$ $\Delta\nu = 6.92 \cdot 10^2 (3.04 - R_{\text{O}\cdots\text{N}})$ $\Delta\nu = 5.48 \cdot 10^2 (3.21 - R_{\text{N}\cdots\text{O}})$ $\Delta\nu = 1.05 \cdot 10^3 (3.38 - R_{\text{N}\cdots\text{N}})$ $\Delta\nu = 0.89 \cdot 10^2 (3.42 - R_{\text{CH}_2\cdots\text{O}})$
Удлинение ковалентной связи (Δr_{OH}), \AA	$\Delta r_{\text{OH}} = 5.3 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta\nu$

ν_0 для $\text{R}_{\text{OH}\cdots\text{O}} = 3700 \text{ см}^{-1}$; ν_0 для $\text{R}_{\text{OH}\cdots\text{N}} = 3400 \text{ см}^{-1}$; ν_0 для $\text{R}_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 3550 \text{ см}^{-1}$;

ν_0 для $\text{R}_{\text{NH}\cdots\text{N}} = 3300 \text{ см}^{-1}$; ν_0 для $\text{R}_{\text{CH}_2\cdots\text{O}} = 3200 \text{ см}^{-1}$

Таблица 4. Параметры водородных связей в системе «суперабсорбент «Твердая вода» - биполярный ион индолил-3-уксусной кислоты («ТВ-ИУК»)

Table 4. Parameters of hydrogen bonds in the system "superabsorbent "Solid water" - bi-polar ion of indolyl-3-acetic acid ("TV-IUK")

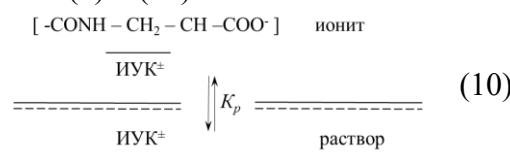
ν_{OH} , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	E_{H} , ккал/моль	$E_{\text{ОН}}$, ккал/моль	$K_{\text{H}} \cdot 10^5$, см^{-2}	$K_{\text{ОН}} \cdot 10^6$, см^{-2}	$\Delta r_{\text{OH}} \cdot 10^2$, \AA
3404	296	21.3	23.8	2.844	10.261	1.76
3373	327	23.2	24.5	3.086	10.196	1.70
3342	358	25.4	26.9	3.268	9.890	1.91
3320	380	27.2	27.2	3.581	9.787	2.03
3293	407	28.8	27.8	3.784	9.613	2.15
3125	575	41.6	34.0	4.006	7.256	3.04
2627	269	19.1	22.3	2.508	10.701	1.43
2536	1164	82.6	47.3	10.781	3.504	6.11
ν_{OH} , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	$R_{\text{OH}\cdots\text{O}}$, \AA	$R_{\text{OH}\cdots\text{N}}$, \AA	$R_{\text{NH}\cdots\text{O}}$, \AA	$R_{\text{NH}\cdots\text{N}}$, \AA	$R_{\text{CH}_2\cdots\text{O}}$, \AA
3404	296	2.778	2.640	-	-	-
3373	327	-	2.764	-	-	-
3342	358	-		2.504	-	-
3320	380	2.762	2.516	-	-	-
3293	407	-	2.470	-	-	-
3125	575	2.261	-	-	-	-
2627	269	-	-	-	-	3.020
2536	1164	2.560	-	-	-	-

связей $\text{R}\text{OH}\cdots\text{O}$ в группировках $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H-OH}$, $\text{COO}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$, $\text{H-OH}\cdots\text{O=C-NH}$. Подобный эффект характерен и для ассоциатов $\text{R}\text{OH}\cdots\text{N}$ в группировках $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H-OH}$, $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H-N}^+\text{H}_2$, $\text{COO}^-\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H-N}^+\text{H}_2$. Наряду с этим наблюдается четкое отличие силовых постоянных (K_h) H -связей; силовых постоянных (K_{OH}) OH -связей в ассоциатах, а также вариаций в удлинении Δg_{OH} ковалентных связей.

Заключение

Проведено исследования адсорбционного взаимодействия суперабсорбента «Твердая вода» с индолил-3-уксусной кислотой. Показано, что в водных и водно-спиртовых растворах индолил-3-уксусная кислота (ИУК) протонирует с образованием катионов, биполярных ионов и анионов. Представлены электронные спектры вышеназванных ионных форм ИУК. Приведены условия синтеза суперабсорбента, способного поглощать воду, в соотношении 500 дм³ на 1 кг полимера; а также данные по наличию функци-

ональных групп в сорбенте, которые способны вступать в реакции ионного обмена в виде катионов, цвиттер-ионов и анионов. Рассмотрены варианты сорбционного поглощения цвиттер-иона ИУК $^{\pm}$ фрагментами матрицы суперабсорбента, имеющими в структуре «амидные + COOH»-группировки и «аминные + COOH» группировки. Установлено, что поглощение ИУК $^{\pm}$ данными фрагментами полимера является суммарным и может соответствовать закону распределения согласно схемам (7) и (10):



Предложены вероятные механизмы взаимодействия ИУК $^{\pm}$ с функциональными группами суперабсорбента с образованием ассоциатов $\text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}^+\text{H}_2$, $\text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}^+\text{H}_2$, $\text{H}-\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}-\text{NH}$. Предложенные механизмы нашли подтверждение в данных, полученным методом ИК-спектроскопии.



Представлены термодинамические характеристики водородных связей в высокомолекулярных ассоциатах «ИУК[±]-вода – сорбент».

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-

Список литературы/References

1. Patten C.L., Glick B.R. Bacterial biosynthesis of indole-3-acetic acid, *Canadian Journal of Microbiology*, 1996. 42(3): 207-220. <https://doi.org/10.1139/m96-032>.
2. Zhrebtssov N.A., Popova T.N., Artyukhov V.G. Biokhimiya. Voronezh, VGU, 2002, 696 p. (In Russ.)
3. Selemenev V.F., Semenov V.N., Eliseeva T.V., Karpov S.I., Belanova N.A. i dr. Fitogormony i superabsorbenty v ekologii i meditsine. Voronezh, Izd.-poligraf. tsentr «Nauchnaya kniga», 2024, 226 p. (In Russ.)
4. Kamnev A.A., Perfil'ev Yu.D. Fiziko-khimicheskie i ekologicheskie aspekty vzaimodeistviya indomil-3-uksusnoi kislotoy s zhelezom, *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya*, 2000. 41(3): 205-210. (In Russ.)
5. Zenitseva A.V., Semenov V.N., Kuznetsov V.A., Kushchev P.O. Sintez i gidratisionnye svoistva superab-sorbenta «Tverdaya voda», *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2020. 22(1): 66-74. (In Russ.)
6. Kushchev P.O., Kuznetsov V.A., Selemenev V.F., Semenov V.N., Zenishcheva A.V., Lukin A.N. Vzaimodeistvie superabsorbenta «Tverdaya voda», modifitsirovannogo ionami tsinka i margantsa. V kn.
7. Nasledie M.S. Tsveta v trudakh voronezhskikh khimikov. T.2. Voronezh, Nauchnaya kniga, 2021, pp. 153-169. (In Russ.)
8. Bekker Yu. Spektroskopiya. Moskva, Tekhnosfera, 2009, 528 p. (In Russ.)
9. Pimentell D., Mak-Klellan O. Vodorodnaya svyaz'. Moskva, Mir, 1964, 462 p. (In Russ.)
10. Kazitsyna L.A. Primenenie UF-, IK-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoi khimii. Moskva, Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta, 1979, 236 p. (In Russ.)
11. Shtern Je., Timmons K. Jelektronnaja absorbciionnaja spektroskopija v organicheskoi himii. Moskva, Mir, 1974, 296 p. (In Russ.)
12. Sverdlova O.V. Jelektronnye spektry v organicheskoi himii. Leningrad, Himija, 1985, 248 p. (In Russ.)
13. Dekhant I., Dants R., Kimmer B., Shmol'ke R. Infrakrasnaya spektroskopija polimerov. Moskva, Khimiya, 1976, 471 p. (In Russ.)
14. Libinson G.S. Sorbtsiya organicheskikh soedinenii ionitami. Moskva, Meditsina, 1979, 184 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Н.А. Беланова – к.х.н; доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

В.Ф. Селеменев – д.х.н., проф. каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

С.И. Карпов – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

вестных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Nasledie M.S. Tsveta v trudakh voronezhskikh khimikov. T.2. Voronezh, Nauchnaya kniga, 2021, pp. 153-169. (In Russ.)

7. Selemenev V.F. Obmennye protsessy i mezhmolekulyarnye vzaimodeistviya v sisteme ionit-voda-aminokislota. Diss. dokt. khim. nauk. Voronezh, 1993, 591 p. (In Russ.)

8. Bekker Yu. Spektroskopiya. Moskva, Tekhnosfera, 2009, 528 p. (In Russ.)

9. Pimentell D., Mak-Klellan O. Vodorodnaya svyaz'. Moskva, Mir, 1964, 462 p. (In Russ.)

10. Kazitsyna L.A. Primenenie UF-, IK-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoi khimii. Moskva, Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta, 1979, 236 p. (In Russ.)

11. Shtern Je., Timmons K. Jelektronnaja absorbciionnaja spektroskopija v organicheskoi himii. Moskva, Mir, 1974, 296 p. (In Russ.)

12. Sverdlova O.V. Jelektronnye spektry v organicheskoi himii. Leningrad, Himija, 1985, 248 p. (In Russ.)

13. Dekhant I., Dants R., Kimmer B., Shmol'ke R. Infrakrasnaya spektroskopija polimerov. Moskva, Khimiya, 1976, 471 p. (In Russ.)

14. Libinson G.S. Sorbtsiya organicheskikh soedinenii ionitami. Moskva, Meditsina, 1979, 184 p. (In Russ.)

N.A. Belanova – PhD, assistant professor of Analytical Chemistry Department of Chemistry Faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: belanovana@mail.ru

V.F. Selemenev – DSci in chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: common@chem.vsu.ru

S.I. Karpov – Professor, Dr. Sci, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: karsiv@mail.ru



В.Н. Семенов – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Российская Федерация

П.О. Кущев – к.х.н., ассистент каф. высокомолекулярных соединений и колloidной химии, Воронежский государственный университет, Российская Федерация

А.А. Головина – студент фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Российская Федерация

V.N. Semenov – Doctor of Chemistry, Full Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: se-menov@chem.vsu.ru

P.O. Kuschev – PhD in Chemistry, the assistant of the department of Polymer Science and Colloid Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: pter.kuschev@gmail.com

A.A. Golovina – student of the Faculty of Pharmacy, Voronezh State University, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 06.04.2025; одобрена после рецензирования 30.04.2025; принята к публикации 07.05.2025.

The article was submitted 06.04.2025; approved after reviewing 30.04.2025; accepted for publication 07.05.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544:663.51

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12955

Комплексный контроль качества сливочного масла с применением ГЖХ, ДСК и химического анализа

Игорь Александрович Саранов^{1✉}, Владимир Федорович Селеменев²,
Олег Борисович Рудаков³, Александр Викторович Востроилов⁴,
Константин Константинович Полянский⁵

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия,
mr.saranov@mail.ru[✉]

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

³Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

⁴Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж, Россия

⁵Воронежский филиал Российского университета экономики им. Плеханова Г.В., Воронеж, Россия

Аннотация. В работе изучен методом ГЖХ состав жирных кислот (ЖК), триацилглицеринов (ТАГ), методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены теплофизические свойства сливочного масла, прослежена взаимосвязь между результатами, полученными этими методами. Изучена динамика окисления сливочного масла кислородом воздуха при комнатной температуре с применением комплекса аттестованных хроматографических методик, альтернативной методики, основанной на методе ДСК, а также на химических методиках определения интегральных показателей окисления (определение перекисного, анизидинового и кислотного числа). В качестве объектов исследования были взяты образцы сливочного масла, выработанные из молока коров голштинской, монбельярдской и джерсейской пород, которых разводят на юге Воронежской области. Установлено, что состав ЖК и ТАГ за 18 суток хранения при комнатной температуре остается в пределах нормируемых диапазонов, в тоже время всеми использованными методами фиксируется образование продуктов окисления. Установлена относительно лучшая хранимоспособность сливочного масла из молока голштинской породы в сравнении с сливочным маслом из молока коров монбельярдской и джерсейской пород.

Ключевые слова: коровий молочный жир, хранимоспособность, окислительная порча, газожидкостная хроматография, дифференциальная сканирующая калориметрия, перекисное число, анизидиновое число, кислотное число.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01166.
<https://rscf.ru/project/23-73-01166/>

Для цитирования: Саранов И.А., Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Востроилов А.В., Полянский К.К. Комплексный контроль качества сливочного масла с применением ГЖХ, ДСК и химического анализа // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 160-170.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12955>

Original article

Comprehensive quality control of butter using GRF, DSC and chemical analysis

Igor A. Saranov^{1✉}, Vladimir F. Selemenev², Oleg B. Rudakov³,
Alexander V. Vostroilov⁴, Konstantin K. Polyansky⁵

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation,

mr.saranov@mail.ru[✉]

© Саранов И. А., Селеменев В. Ф., Рудаков О. Б., Востроилов А. В., Полянский К. К., 2025



²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

³Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation

⁴Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter I, Voronezh, Russian Federation

⁵Voronezh Branch of the Russian University of Economics, Plekhanova G.V, Voronezh, Russian Federation

Abstract. The composition of fatty acids (FA), triacylglycerols (TAG), and differential scanning calorimetry (DSC) were studied by the GC method, the thermophysical properties of butter were determined, and the relationship between the results obtained by these methods was traced. The dynamics of the oxidation of butter by atmospheric oxygen at room temperature has been studied using a set of certified chromatographic techniques, an alternative technique based on the DSC method, as well as chemical methods for determining integral oxidation indices (determination of peroxide, anisidine and acid numbers). The objects of the study were samples of butter produced from the milk of cows of Holstein, Montbilliard and Jersey breeds, which are bred in the south of the Voronezh region. It was found that the composition of LC and TAG for 18 days of storage at room temperature remains within the normalized ranges, at the same time, the formation of oxidation products is recorded by all methods used. The relatively better storage capacity of butter from milk of the Holstein breed has been established in comparison with butter from milk of cows of the Montbilliard and Jersey breeds.

Keywords: cow's milk fat, storage capacity, oxidative damage, gas-liquid chromatography, differential scanning calorimetry, peroxide number, anisidine number, acid number.

Acknowledgments: the research was carried out at the expense of the Russian Science № 23-73-01166. <https://rscf.ru/project/23-73-01166/>

For citation: Saranov I.A., Selemenev V.F., Rudakov O.B., Vostroilov A.V., Polyansky K.K. Comprehensive quality control of butter using GRF, DSC and chemical analysis. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy. 2025. 25(2): 160-170. (In Russ.).* <https://doi.org/10.17308/sorpcchrom.2025.25/12955>

Введение

На хранимоспособность сливочного масла влияет множество факторов [1-5]. Сливочное масло, в частности, имеет значительную склонность к окислению кислородом воздуха, а глубина процессов окисления зависит от конкретных условий хранения или переработки, от внесения в сливочное масло добавок тех или иных натуральных или синтетических антиоксидантов. Оценку степени окисления сливочного масла можно осуществить различными аналитическими методами, но преимущественно, определяют перекисное число, кислотное число, Тотох-число, аницидиновое и тиобарбитурное число [2]. Эти интегральные показатели характеризуют только наличие и количество образовавшихся функциональных групп в продуктах окисления. Вместе с тем представляет интерес насколько стабильным в процессе хранения остается содержание основных компонентов жировой фазы сливочного масла, выработанного из молока коров разных пород. Важным свойством с точки зрения технологии переработки молока является также стабильность теплофизических характеристик жировой фазы при хранении

сливочного масла. На эти вопросы, помимо стандартного определения приведенных выше чисел, может ответить только комплексное исследование методами ГЖХ и ДСК.

Цель работы - исследовать образцы сливочного масла, приготовленного из натурального молочного жира без внесения каких-либо антиоксидантов, на хранимоспособность в условиях хранения при комнатной температуре методом ГЖХ (аттестованными методиками определения жирно-кислотного и триглицеридного состава), методом ДСК и химическим анализом (определением перекисного, аницидинового и кислотного чисел).

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись три образца сливочного масла, изготовленные из молока трех различных пород коров: голштинская, монбельярдская и джерсейская. Все образцы молочного жира получены в ЦКП «Испытательный Центр» ВГУИТ из сырого молока различных хозяйств Воронежской области при контроле каждой дойки. Молоко сепарировалось на бытовом сепараторе «Ротор» при температуре 40-45°C, с получением сливок и обрата. Соотношение объема



сливок и обезжиренного молока (обрата) 1:7.5. Сливочное масло получали методом сбивания из сливок, охлажденных в бытовом холодильнике до 3°C и последующим отделением жировой фазы от пахты промыванием ледяной водой.

Газохроматографические определения жирно-кислотного и триглицеридного состава аттестованными методиками осуществляли по ГОСТ 31663-2012, ГОСТ 32261-2013, ГОСТ 33490-2015, ГОСТ ISO 17678-2015 и ГОСТ Р 70238-2022.

Перекисное число определяли по ГОСТ ISO 27107-2016, анизидиновое – по ГОСТ Р 31756-2012, а кислотное число – по ГОСТ Р 50457-92.

Измерения методом ДСК проводились на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Предварительно проводилась калибровка Е-сенсора по температуре и энталпии, снятых с калибровочных веществ (In, Bi, Zn). Образец массой 20-30 мг в расплавленном состоянии помещался в алюминиевый тигель вместимостью 30 мкл, накрывался алюминиевой крышкой и помещался в ячейку для образца на сенсоре прибора. ДСК измерения проводили по следующей температурной программе: 1) нагрев от комнатной температуры до 70°C для полного расплавления молочного жира и снятия тепловой предыстории; 2) изотермическая выдержка при 70°C для стабилизации прибора (с параллельной подачей жидкого азота в рубашку печи; 3) охлаждение со скоростью 5 К/мин до температуры -170°C для полной кристаллизации образца, а также исключения влияния инерционной составляющей работы печи прибора на кривую ДСК на интересующем нас диапазоне от -80°C и выше; 4) изотермическая выдержка для стабилизации прибора с подачей в рубашку печи жидкого азота; 5) нагрев до +60°C со скоростью 5 град/мин. Охлаждение системы проводили жидким азотом с помощью системы СС300. Измерения выполняли в ат-

мосфере особо чистого гелия (6 класс) (расход продувочного газа – 50 см³/мин, расход защитного газа – 10 см³/мин).

Обсуждение результатов

В табл. 1-3 представлены результаты ГЖХ по оценке жирнокислотного и триглицеридного состава образцов сливочного масла в начале и в конце хранения в течение 18 суток при комнатной температуре. Из табл. 1 следует, что состав основных ЖК во всех 3 образцах практически не меняется (содержание основных ЖК или их соотношения не возрастают и не уменьшаются в пределах нормируемой погрешности определения) при хранении в течение 18 суток при комнатной температуре и соответствуют норме по ГОСТ 32261-2013, в тоже время обращает на себя внимание, что на 7 % возрастает количество так называемых «прочих» жирных кислот у двух образцов масла, что может говорить о том, что процесс окисления можно заметить при анализе состава ЖК. Нормируемые ГОСТ 32261-2013 соотношения ЖК в течение 18 суток для всех 3-х образцов также не претерпевают существенных изменений (табл.2).

В табл. 3 представлен состав фракций триацилглицеринов СN, где N – сумма атомов С в ацильных фрагментах ТАГ образцов молочного жира. Фракции СN, определяемые методом ГЖХ, не учитывает строение ТАГ, а в табл. 4 дано вероятное распределение ацильных остатков во фракциях ТАГ. Как видно из ГЖХ-хроматограммы (рис.1) и данных табл. 3, вероятное распределение ТАГ по фракциям (табл. 4) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Остатки ненасыщенных кислот (C18:1, C18:2, C18:3), судя по хроматограммам (рис.1) и вероятному распределению ацилов по фракциям (табл. 4), скорее всего, сосредоточены в ТАГ C36-C40, C46-C50. Именно они подвержены мягкому окислению кислородом воздуха с образованием на начальном стадиях гидропероксидных



Таблица 1. Жирнокислотный состав образцов сливочного масла (% отн.) при хранении 0 и 18 суток
Table 1. Fatty acid composition of butter samples (% rel.) during storage for 0 and 18 days

Жирная кислота	Норма по ГОСТ 32261- 2013	1-е сутки			18-е сутки		
		1	2	3	1	2	3
Масляная (C4:0)	2.4-4.2	3.03	3.09	3.17	3.05	3.05	3.21
Капроновая (C6:0)	1.5-3.0	2.19	2.14	2.47	2.19	2.09	2.46
Каприловая (C8:0)	1.0-2.0	1.10	1.08	1.25	1.09	1.06	1.24
Каприновая (C10:0)	2.0-3.8	2.43	2.31	2.76	2.38	2.28	2.71
Деценовая (C10:1)	0.2-0.4	0.30	0.24	0.32	0.29	0.23	0.32
Лауриновая (C12:0)	2.0-4.4	3.29	3.27	3.71	3.31	3.24	3.66
Миристиновая (C14:0)	8.0-13.0	10.99	9.75	10.91	10.91	9.63	10.71
Миристолеиновая (C14:1)	0.6-1.5	1.17	0.75	1.04	1.17	0.74	1.02
Пальмитиновая (C16:0)	21.0-33.0	34.79	32.14	35.29	34.35	31.93	34.71
Пальмитолеиновая (C16:1)	1.5-2.4	2.01	1.94	1.72	2.00	1.95	1.71
Стеариновая (C18:0)	8.0-13.5	8.54	9.49	10.44	8.74	9.62	10.48
Олеиновая (C18:1)	20.0-32.0	22.28	25.87	19.27	22.24	26.09	19.35
Линолевая (C18:2)	2.2-5.5	2.50	2.36	2.05	2.52	2.43	2.15
Линоленовая (C18:3)	До 1.5	0.38	0.38	0.31	0.41	0.45	0.46
Арахиновая (C20:0)	До 0.3	0.14	0.16	0.16	0.14	0.16	0.20
Бегеновая (C22:0)	До 0.1	0.010	0.004	0.005	0.003	0.003	0.002
Прочие жирные кислоты	4.0-6.5	4.85	5.04	5.12	5.21	5.03	5.61

Примечание: неопределенность $\pm 3.0\%$ отн. Образцы сливочного масла: 1 – голштинская порода, 2 – монбельярдская порода, 3 – джерсейская порода.

Таблица 2. Соотношения концентраций жирных кислот сливочных масел
Table 2. Ratios of fatty acid concentrations in butter

Соотношение ЖК	Норма по ГОСТ 32261- 2013	1-е сутки			18-е сутки		
		1	2	3	1	2	3
C16:0/C12:0	5.8-14.5	10.6	9.8	9.5	10.4	9.9	9.5
C18:0/C12:0	1.9-5.9	2.6	2.9	2.8	2.6	3.0	2.9
C18:1/C14:0	1.6-3.6	2.0	2.7	1.8	2.0	2.7	1.8
C18:2/C14:0	0.1-0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
$\Sigma(C18:1+C18:2)$	0.4-0.7	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.4
$\Sigma(C12:0+C14:0+C16:0+C18:0)$							

Таблица 3. Триглицеридный состав молочного жира, масс.%.

Table 3. Triglyceride composition of milk fat, mass%.

Фракция ТАГ, СН	Норма по ГОСТ 32261-2013	1-е сутки			18-е сутки		
		1	2	3	1	2	3
I	2	3	4	5	6	7	8
C24	0.15-0.39	0.33	0.29	0.33	0.41	0.16	0.25
C26	0.51-1.05	0.87	0.91	0.88	0.86	0.72	0.72
C28	0.76-1.19	0.80	0.86	0.85	0.77	0.79	0.82
C30	1.27-1.78	1.25	1.33	1.34	1.23	1.25	1.31
C32	2.54-3.34	2.23	2.47	2.44	2.33	2.51	2.55
C34	4.01-8.02	4.85	5.00	5.13	5.01	5.12	5.13
C36	9.08-14.01	10.61	10.81	11.81	10.68	10.95	11.51
C38	11.04-15.09	10.71	11.38	12.01	10.76	11.53	11.79

<i>I</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
C40	9.02-13.01	8.33	8.82	9.39	8.41	8.95	9.26
C42	6.57-7.57	6.62	6.32	7.63	6.67	6.43	7.51
C44	4.52-7.04	8.09	7.13	8.61	8.1	7.31	8.63
C46	5.01-6.59	8.98	7.44	8.4	8.95	7.70	8.80
C48	6.51-10.04	12.63	10.73	10.8	12.49	10.89	11.33
C50	8.06-12.08	13.31	13.22	11.56	13.08	13.35	11.82
C52	7.08-11.02	8.70	10.74	7.46	8.53	9.76	7.30
C54	2.01-4.07	1.68	2.54	1.35	1.67	2.56	1.27

Примечание: неопределенность $\pm 3.0\%$ отн. Образцы сливочного масла: 1 – голштинская порода, 2 – монбельярдская порода, 3 – джерсейская порода.

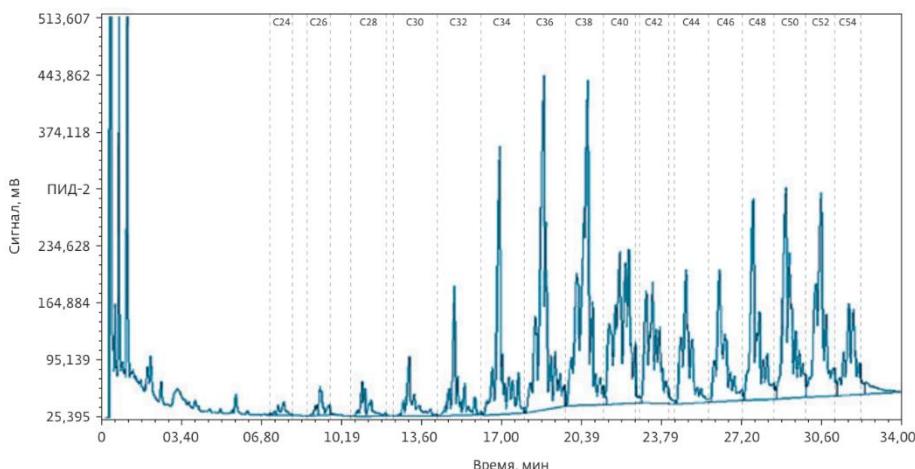


Рис. 1. Типичная ГЖХ-хроматограмма ТАГ молочного жира
 Fig. 1. Typical GLC chromatogram of milk fat TAG

Таблица 4. Наиболее вероятные комбинации состава жирных кислот во фракциях ТАГ
 Table 4. The most probable combinations of fatty acid composition in TAG fractions

Фракции ТАГ																	
C24	C26	C28	C30	C32	C34	C36	C38	C40	C42	C44	C46	C48	C50	C52	C54		
C10	C10	C10	C10	C10	C10	C18	C16	C16	C14	C16	C16	C18	C18	C18	C18	C18	
C10	C8	C10	C10	C10	C12	C12	C18	C18	C14	C16	C16	C18	C18	C18	C18	C18	
C4	C8	C8	C10	C12	C12	C6	C4	C8	C14	C12	C14	C12	C14	C16	C16	C18	
C8	C10	C10	C10	C12	C16	C16	C18	C14	C16	C18	C18	C18	C18	C18	C20	C20	
C8	C10	C12	C12	C10	C12	C10	C10	C14	C18	C16	C16	C16	C18	C20	C18	C18	
C8	C6	C6	C8	C10	C6	C10	C10	C12	C8	C10	C12	C14	C14	C14	C14	C16	
				C10	C16	C18	C18	C16	C16	C18							
				C14	C10	C14	C12	C16	C12	C14	C14	C16	C18	C16	C16	C18	
				C8	C4	C8	C22	C10	C12	C14	C14	C16	C14	C16	C16	C14	
				C14	C12	C16	C18					C16	C16	C16	C16	C16	
				C14	C12	C18	C12					C16	C16	C16	C16	C18	
				C6	C12	C10	C4										
								C18	C18					C16	C16	C16	
								C8	C8					C14	C20	C20	
								C10	C12								
												C18	C18	C12	C14	C14	
												C12	C14	C6	C6	C6	

производных, затем диольных групп по месту нахождения двойной связи, которые впоследствии рвутся с образованием альдегидных групп, образующих в свою очередь карбоксильные группы. Остатки

ненасыщенных кислот (C18:1, C18:2, C18:3), судя по хроматограммам (рис.1) и вероятному распределению ацилов по фракциям (табл. 4), скорее всего, сосредоточены в ТАГ C36-C40, C46-C50.



Именно они подвержены мягкому окислению кислородом воздуха с образованием на начальном стадиях гидропероксидных производных, затем диольных групп по месту нахождения двойной связи, которые впоследствии рвутся с образованием альдегидных групп, образующих в свою очередь карбоксильные группы. Альдегидные группы также могут вступать в различные реакции конденсации. Наряду с диольными фрагментами возможно образование оксирановых циклов [6]. Полиненасыщенные ацилы окисляются легче мононенасыщенных. Можно предположить, что именно в этих фракциях ТАГ должны быть максимальные изменения. В тоже время за 18 суток фракционный состав образцов молочного жира, как и ЖК, изменился несущественно, особенно для голштинской породы, состав ТАГ джерсейской породы оказался наиболее подвержен изменениям при хранении.

У гидропероксидных, диольных и оксирановых производных ТАГ углеродный состав (число СН) не изменяется, но они могут элюировать медленнее ТАГ с ненасыщенными связями за счет увеличения кислородсодержащих функциональных групп, образующихся при мягким окислении.

При разрыве двойных связей с образованием короткоцепочных карбоновых кислот можно ожидать увеличение масляной и других низших кислот, которые могут вступать в реакцию переэтерификации, вызывая рост содержания ТАГ с меньшим числом СН. В тоже время окисленные ТАГ со свободной карбоксильной группой в ацильном фрагменте, имея меньшее число СН, могут в тоже время элюироваться медленнее за счет «якорного» эффекта группы -СООН.

Анализ изменения состава ТАГ по хроматографическим данным (табл. 3) показывает, что на 18 сутки количество минорной фракции С24 в сливочном масле коров голштинской породы увеличивается на 20%, а монбельярдской и

джерсейской – на 25-55 % падает, что явно выше декларируемой ГОСТ погрешности определения $\pm 3\%$, аналогично в этих образцах на 8-25% уменьшается содержание фракции С26. При этом примерно на 5% возрастает доля фракций С46-С48 и на 5-9% уменьшается доля С52-С54. Содержание этих фракций в масле голштинской породы остается в пределах точности измерений примерно одинаковой.

Напрашивается вывод, что газохроматографическими гостированными методиками определения ЖК и ТАГ заметить окисление сливочного масла можно, если есть данные для свежеприготовленного образца. Одновременно можно сделать вывод, что химический состав молочного жира коров разных пород различается в пределах установленных усредненных диапазонов, различия обусловлены генотипическими (порода) и фенотипическими факторами (условия содержания и питания) [7,8]. Эти различия отражаются в том числе на ходе окислительных процессов.

В работах [9,10] показана взаимосвязь между содержанием ЖК и ТАГ в молочном жире и его теплофизическими свойствами. Метод ДСК дополняет хроматографическую информацию об особенностях свойств молочного жира разных пород коров. Рассмотрим возможности этого метода в контроле процессов окисления.

Результаты исследования методом ДСК изменения процессов плавления молочного жира, полученного из исследуемых образцов сливочных масел при хранении до 18 суток представлены на рис. 2-4. Характеристические пики и экстремумы кривой ДСК исследуемых породы коров представлены в табл. 5.

Анализ данных ДСК показывает, что температуры, при которых проявляются экстремумы термических эффектов молочного жира разных пород, близки друг другу, но имеются некоторые особенности, и в значениях температуры эффекта, и в динамике их изменения (табл. 5 и 6).

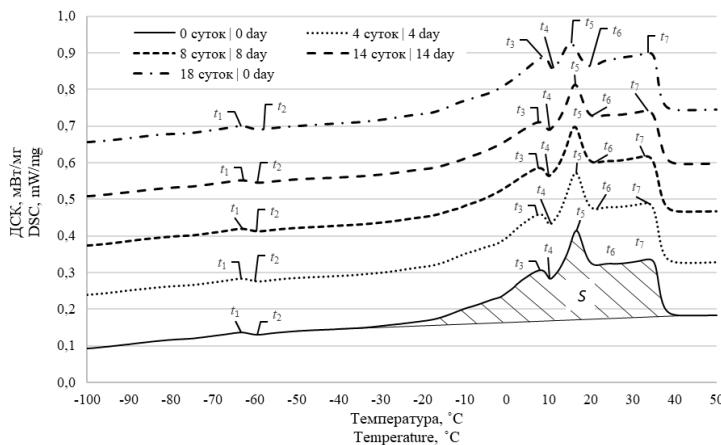


Рис. 2. ДСК плавления молочного жира голштинской породы коров при хранении
Fig. 2. Melting range of milk fat from Holstein cows during storage

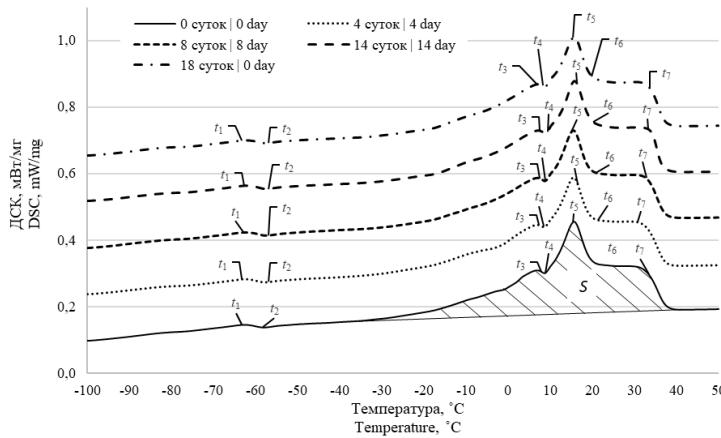


Рис. 3. ДСК плавления молочного жира монбельярдской породы коров при хранении
Fig. 3. DSC melting of milk fat of the Montbéliard breed of cows during storage

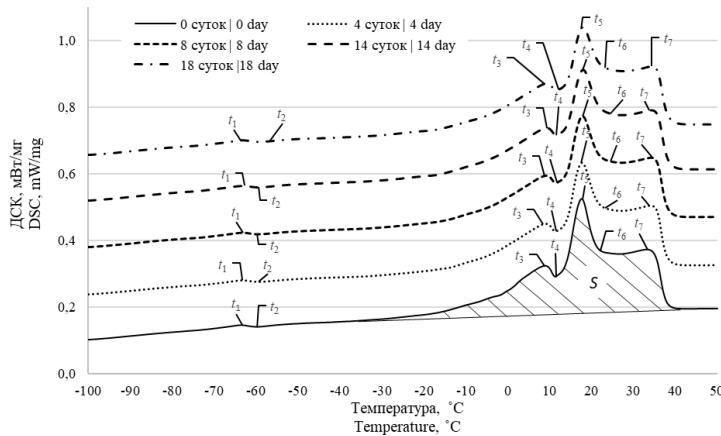


Рис. 4. ДСК плавления молочного жира джерсейской породы коров при хранении
Fig. 4. Melting range of milk fat of Jersey cow breed during storage

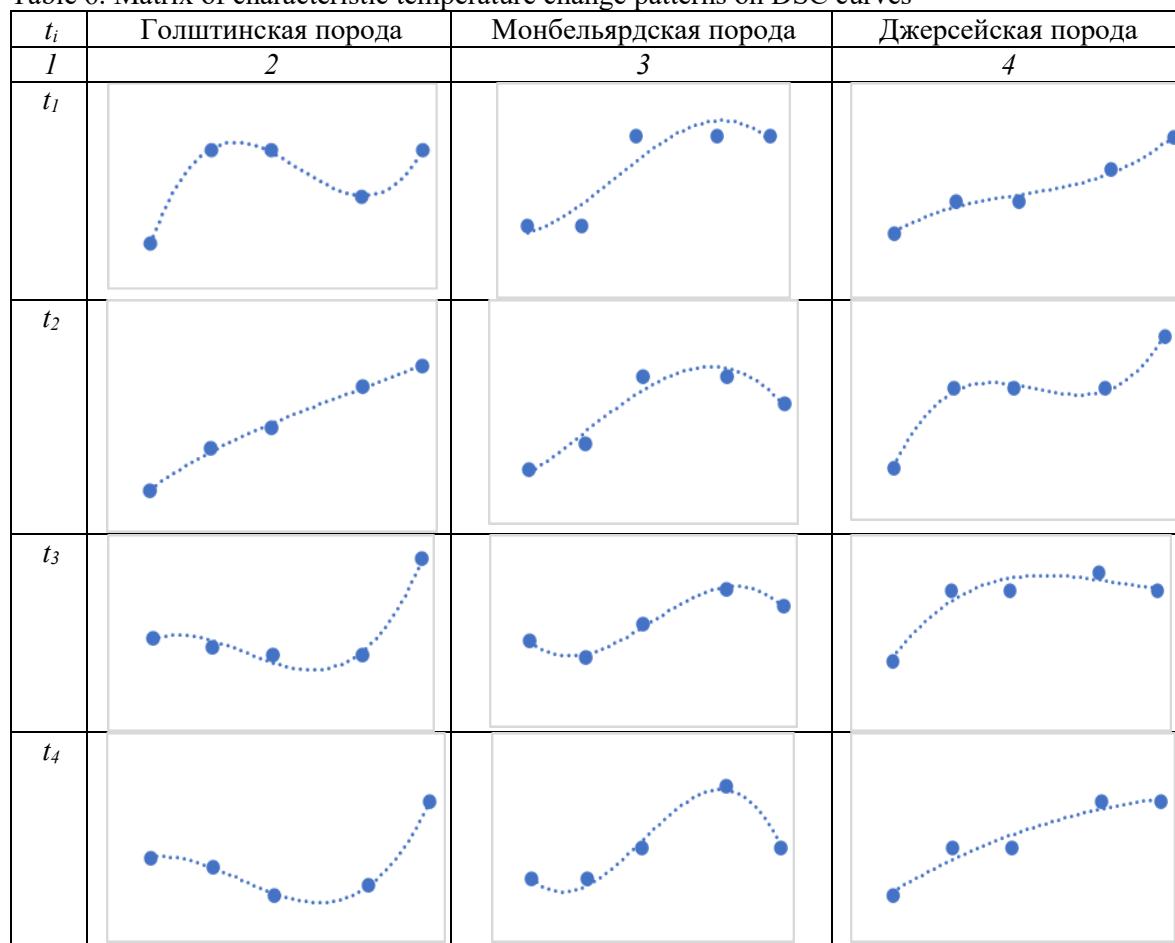
Диапазон температур плавления основных фракций молочного жира составляет от -40 до 37°C. ТАГ с более высокой температурой плавления растворяются в расплавленных фракциях с более низкой

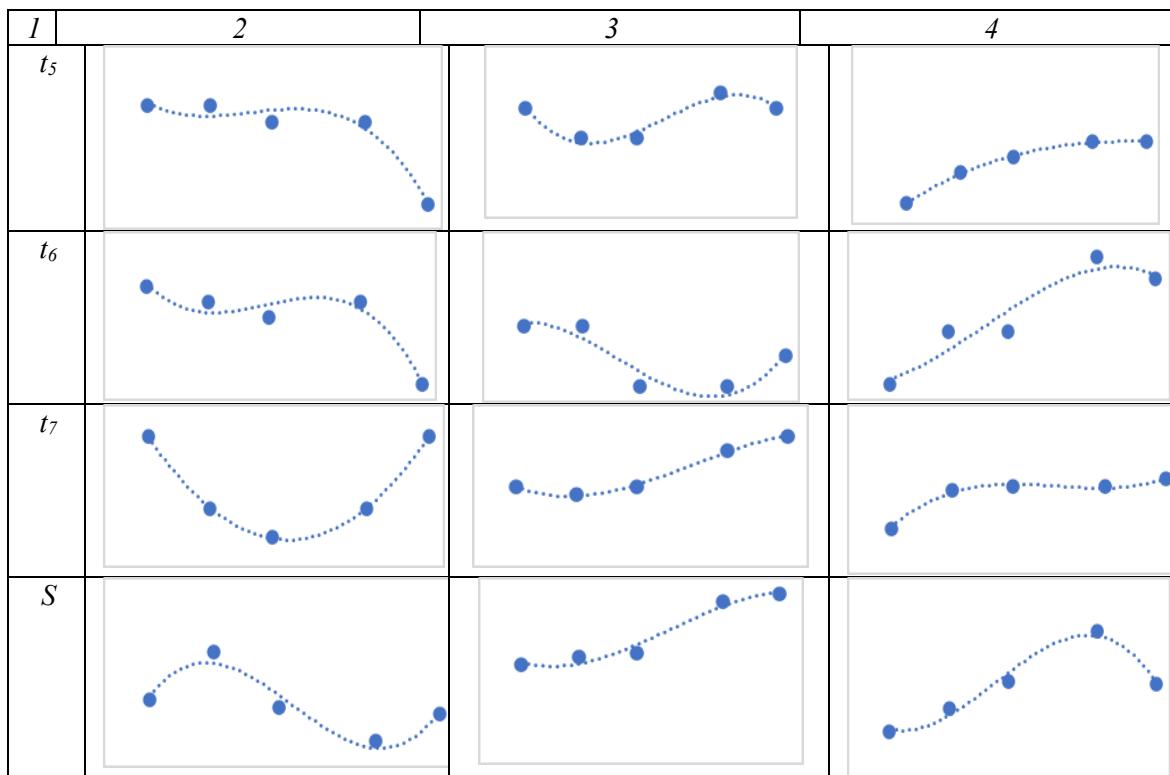
температурой плавления. Пики и впадины, обусловленные эндо- или экзоэффектами полиморфных переходов фиксируются при разных температурах, с разной интенсивностью.

Таблица 5. Характеристические термические эффекты на термограммах ДСК плавления молочного жира различных пород коров при хранении от 0 до 18 суток при t комнатной
Table 5. Characteristic thermal effects on thermograms of DSC melting of milk fat of various breeds of cows during storage from 0 to 18 days at room temperature

Порода	Кол-во суток хранения	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	Площадь, Дж/г
Голштинская	0	-63.4	-59.3	8.0	10.4	16.5	21.5	33.9	71,00
	4	-63.2	-59.1	7.9	10.3	16.5	21.3	33.4	75,14
	8	-63.2	-59.0	7.8	10.0	16.3	21.1	33.2	70,27
	14	-63.3	-58.8	7.8	10.1	16.3	21.3	33.4	67,34
	18	-63.2	-58.7	8.9	11.0	15.3	20.2	33.9	69,74
Монбельярд-ская	0	-62.4	-58.1	7.0	8.6	15.7	23.5	34.1	69,84
	4	-62.4	-57.9	6.9	8.6	15.5	23.5	34.0	70,32
	8	-62.3	-57.4	7.1	8.7	15.5	23.1	34.1	70,50
	14	-62.3	-57.4	7.3	8.9	15.8	23.1	34.6	73,60
	18	-62.3	-57.6	7.2	8.7	15.7	23.3	34.8	74,07
Джерсейская	0	-63.4	-60.1	8.9	11.4	17.6	24.2	33.2	77,52
	4	-63.3	-59.5	9.3	11.5	17.8	24.9	34.2	78,29
	8	-63.3	-59.5	9.3	11.5	17.9	24.9	34.3	79,20
	14	-63.2	-59.5	9.4	11.6	18.0	25.9	34.3	80,90
	18	-63.1	-59.1	9.3	11.6	18.0	25.6	34.5	79,12
Тип ТАГ		UUU	UUU	USS	SSS	SSS	SSS	SSS	

Таблица 6. Матрица трендов изменения характеристических температур на кривых ДСК
Table 6. Matrix of characteristic temperature change patterns on DSC curves





Полиморфное поведение молочного жира усложняет интерпретацию термограмм, полученных для молочного жира. Вместе с тем, триглицеридный состав молочного жира, состоящий из триненасыщенных (UUU), мононасыщенных, диненасыщенных (SUU), динасыщенных, мононенасыщенных (SSU) и тринасыщенных (SSS) ТАГ формирует определенную последовательность теплофизических эффектов на термограммах ДСК. ТАГ типа UUU, UUS плавятся при отрицательных температурах, USS и SSS – при положительных. Максимумы при $t_i \leq -36$ относят [9] к фракциям триненасыщенных триацилглицеринов (UUU), имеющих самые низкие $T_{\text{пл}}$. Максимумы при $t_i \geq -28.5$ до ≈ -1.5 формируются смесью фракций триненасыщенных (UUU) и диненасыщенных, мононасыщенных триацилглицеринов (UUU, UUS). Максимумы при t_i от -1.5 до 9.0 образуются при плавлении фракций мононенасыщенных триацилглицеринов (преимущественно USS и короткоцепочечных SSS), $t_i \geq 9$ образуют SSS. В молочном жире преобладают USS и SSS. В соответствии с этими

наблюдениями в табл. 5 тепловые эффекты отнесены к той или иной фракции ТАГ с разной степенью насыщенности. В отличие от ГОСТ 32261-2013, учитывающий только число атомов С в ацилах, термограммы ДСК позволяют учесть степень ненасыщенности. Следует отметить, что степень ненасыщенности должна сказываться и на временах удерживания, известно, что ненасыщенные ЖК элюируются быстрее в условиях хроматографирования по ГОСТ 32261-2013.

Видна некая согласованность теплофизических свойств и хроматографических данных. При нагревании вначале плавятся ТАГ с короткоцепочечными и ненасыщенными остатками жирных кислот, в конце – ТАГ с насыщенными, содержащими преимущественно остатки пальмитиновой и стеариновой кислоты. В условиях ГЖХ наиболее летучими также являются ТАГ с ненасыщенными и короткими остатками жирных кислот, ТАГ типа SSS (C50-C54) удерживаются в колонке максимально долго. Но из-за большой вариабельности состава ТАГ с

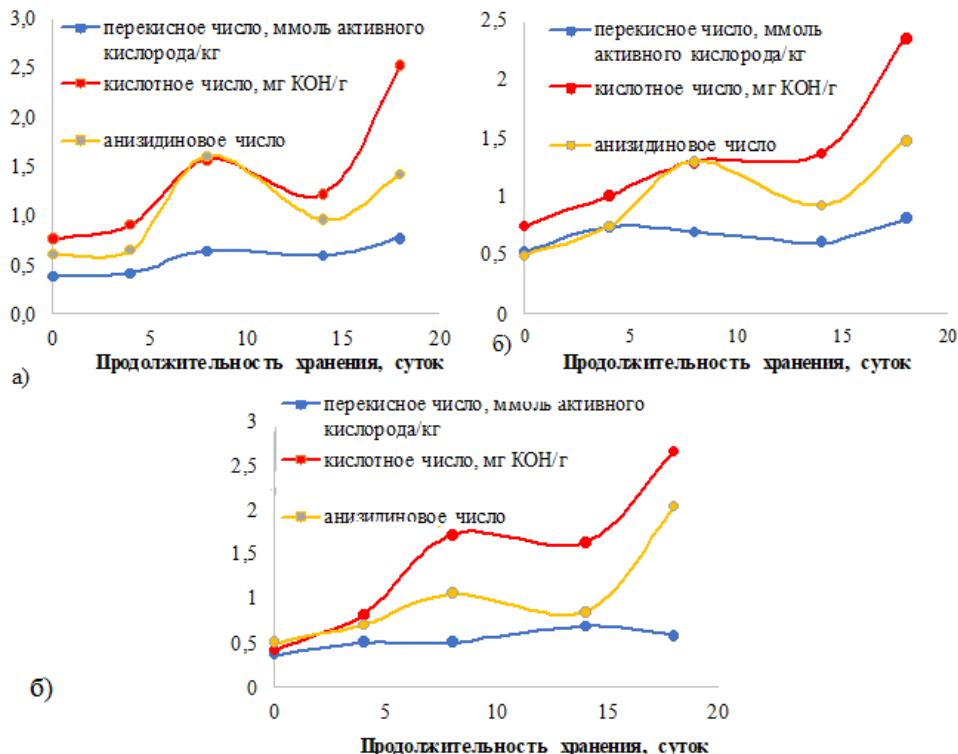


Рис. 5. Диаграммы изменения показателей перекисных, кислотных и анизициновых чисел при хранении сливочного масла: а) голштинской; б) монбельярдской; в) джерсейской пород

Fig. 5. Diagrams of changes in peroxide, acid, and anisidine numbers during butter storage: a) Holstein; b) Montbel Yard; c) Jersey breeds

одинаковыми углеродными числами СН, из-за полиморфизма точная интерпретация термограмм и хроматограмм молочного жира затруднена.

Глядя на тренды смещения t_i (табл. 6.) можно сделать вывод, что степень ненасыщенности по мере окисления суммы ТАГ уменьшается из-за образования кислородсодержащих функциональных групп. Поскольку механизм окисления радикальный и последовательно-параллельный, одновременно идет несколько процессов: от образования гидропероксидов до диольных групп и оксирановых циклов с разрывом π -связей ненасыщенных остатков ацилов, затем эти связи рвутся с образованием альдегидных групп, а альдегиды окисляются до карбоновых групп или конденсируются, радикалы частично рекомбинируют, или диспропорционируют. Это приводит к сложной динамике брутто-процесса, которая

наблюдается на термограммах плавления. Аналогичная картина наблюдается при определении перекисного, анизицинового и кислотного чисел (рис.5).

Жировая фаза сливочного масла, согласно данным ГЖХ, ДСК и химического анализа, показала относительно более высокую хранимоспособность для голштинской породы и наименьшую для джерсейской породы, но эти различия не носят критического характера.

Заключение

Результаты газохроматографического анализа жирнокислотного и триглицеридного состава сливочного масла на ранних стадиях окисления хорошо согласуются с данными дифференциальной сканирующей калориметрии и химического определения перекисного, анизицинового и кислотного чисел, комплексный



подход позволяет полнее охарактеризовать хранимоспособность сливочного масла в зависимости от его происхождения, времени и условий хранения.

Список литературы/References

1. Vyshemirskij F.A. Hranimosposobnost' slivochnogo masla russkogo i klassicheskogo metoda proizvodstva. *Syrodelie i maslodelie*. 2017; 4: 52-55. (In Russ.)
2. Makarova N.V., Voronina M.S. Issledovanie okislitel'noj stabil'nosti slivochnogo masla. *Syrodelie i maslodelie*. 2019; 5: 48-51. (In Russ.)
3. O'Brayen R.D. Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svojstva, primenenie / per. s angl. 2-go izd. SPb.: ID «Professiya». 2007. 752 p. (In Russ.)
4. Rudakov O.B., Korol'kova N.V., Polyanskij K.K., Rudakova L.V., Kotik O.A. Tekhnohimicheskij kontrol' v tekhnologii zhirov i zhirozamenitelej. SPb: Lan'. 2024. – 576 p. (In Russ.)
5. Rudakov O.B., Lesnikova E.P., Polyanskij K.K., Semenova I.N. Tovarnyj menedzhment. ekspertiza i ocenka kachestva zhirovых tovarov. SPb: Lan'. 2020. 304 p. (In Russ.)
6. Shikhaliev Kh., Stolpovskaya N.V., Krysin M.Yu. Production and Emulsifying Effect of Esters on The Basis of Polyglycerol and
7. Saranov I.A., Rudakov O.B., Polyanskij K.K. Zhirno-kislotnyj sostav molochnogo zhira korov raznyh porod. *Pererabotka moloka*. 2024; 5(295): 66-69. <https://doi.org/10.33465/2222-5455-2024-5-66-69>
8. Rudakov O.B., Saranov I.A., Rudakov Ya.O. Triglyceridy korov'ego molochnogo zhira. *Pererabotka moloka*. 2024; 10(300): 65-67. (In Russ.)
9. Saranov I.A., Rudakov Ya.O., Rudakov O.B. Metody GZhH, DSK i IK-spektroskopii v izuchenii korov'ego molochnogo zhira. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024; 24(3): 335-352. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2024.24/12236> (In Russ.)
10. Saranov I.A., Rudakov O.B., Rudakov Ya.O. Differencial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya v opredelenii kachestva produkci na osnove molochnogo zhira. *Laboratoriya i proizvodstvo*, 2024; 3-4: 102-111. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

И.А. Саранов – к.т.н., доцент кафедры информационной безопасности Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж, Россия

В.Ф. Селеменев – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

О.Б. Рудаков – д.х.н., зав. кафедрой химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета, Воронеж, Россия

А. В. Востроилов – д.с-х.н., зав. кафедрой частной зоотехнии Воронежского государственного аграрного университета им. Петра I, Воронеж, Россия

К.К. Полянский – д.т.н., профессор кафедры управления социально-экономическими системами и бизнес-процессами Воронежского филиала РЭУ им. Г.В. Плеханова, Воронеж, Россия

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Epoxidized Derivatives of Sunflower and Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2018; 95: 1561-1574. <https://doi.org/10.1002/aocs.12154>

7. Saranov I.A., Rudakov O.B., Polyanskij K.K. Zhirno-kislotnyj sostav molochnogo zhira korov raznyh porod. *Pererabotka moloka*. 2024; 5(295): 66-69. <https://doi.org/10.33465/2222-5455-2024-5-66-69>

8. Rudakov O.B., Saranov I.A., Rudakov Ya.O. Triglyceridy korov'ego molochnogo zhira. *Pererabotka moloka*. 2024; 10(300): 65-67. (In Russ.)

9. Saranov I.A., Rudakov Ya.O., Rudakov O.B. Metody GZhH, DSK i IK-spektroskopii v izuchenii korov'ego molochnogo zhira. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024; 24(3): 335-352. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2024.24/12236> (In Russ.)

10. Saranov I.A., Rudakov O.B., Rudakov Ya.O. Differencial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya v opredelenii kachestva produkci na osnove molochnogo zhira. *Laboratoriya i proizvodstvo*, 2024; 3-4: 102-111. (In Russ.)

I.A. Saranov – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Information Security of the Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation

V.F. Selenenov – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

O.B. Rudakov – Doctor of Chemical Sciences, Head of Department of Chemistry and Chemical Technology of Materials of Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation

A.V. Vostroilov – Doctor of Agricultural Sciences, Head of the Department of Private Zootechny of Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russian Federation

K.K. Polyansky – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Management of Socio-Economic Systems and Business Processes of the Voronezh Branch of Plekhanov Russian University of Economics, Voronezh, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 03.04.2025; одобрена после рецензирования 20.04.2025; принята к публикации 21.04.2025.

The article was submitted 03.04.2025; approved after reviewing 20.04.2025; accepted for publication 21.04.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.054:661.185.22

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12956

Определение додецилсульфата натрия в водных растворах амперометрическим сенсором

Михаил Евгеньевич Дядищев¹,

Наталья Викторовна Моргачева¹, Александр Николаевич Зяблов^{1,2✉}

¹Елецкий государственный университет имени И.А. Бунина, Елец, Россия, alex-n-z@yandex.ru✉

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Натриевые соли органосульфатных эфиров являются основными представителями поверхностно-активных веществ анионного характера, которые находят широкое промышленное применение, к которым относится додецилсульфат натрия. Преимущественно это вещество используется в различных отраслях химической промышленности: фармацевтической, химической, косметической и некоторых других. Ввиду его распространённости важно иметь надёжные экспрессные методы идентификации и контроля его содержания в различных средах. Один из способов может быть реализован на основе амперометрического метода с использованием сенсоров, модифицированных полимерами с молекулярным отпечатком додецилсульфата натрия. Известно, что наибольший интерес среди селективных материалов представляют полиимида, вследствие чего на основе сополимера диангидрида 1,2,4,5-бензотетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида были разработаны данные МИП. В ходе работы экспериментально определены метрологические характеристики полученных сенсоров на основе анализируемого ПАВ. Определение вещества в водных растворах проводили с использованием метода градуровочного графика. Диапазон определяемых концентраций додецилсульфата натрия составил 0.03-0.5 г/дм³ и предел обнаружения – 0.015 г/дм³. Отработку методики определения додецилсульфата натрия проводили на модельных растворах, приготовленных методом последовательного разбавления. Проверку правильности определения устанавливали методом «введено-найдено». Экспериментально полученные данные свидетельствуют о возможности амперометрического сенсора определять анализируемое вещество. Значение относительного стандартного отклонения проведенных сравнительных экспериментов концентраций додецилсульфата натрия в приготовленных модельных растворах и установленных с помощью МИП-сенсора на основе отпечатка додецилсульфата натрия незначительно превышает 10%. Применение предложенного способа обеспечивает быстрый и простой способ оценки содержания поверхностно-активного вещества в водных растворах, что делает его перспективным для применения в аналитической химии и контроле качества водных растворов.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, додецилсульфат натрия, водный раствор, амперометрический метод, молекулярно-импринтированные полимеры.

Для цитирования: Дядищев М.Е., Моргачева Н.В., Зяблов А.Н. Определение додецилсульфата натрия в водных растворах амперометрическим сенсором // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 171-176. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12956>

Original article

Determination of sodium dodecylsulphate in aqueous solutions by amperometric methods

Mikhail E. Dyadishchev¹, Natalia V. Morgacheva¹, Alexander N. Zyablov^{1,2✉}

¹Yelets State University named after I.A. Bunina, Yelets, Russian Federation, alex-n-z@yandex.ru✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation



Abstract. Sodium salts of organosulfate ethers are the main representatives of anionic surfactants that are widely used in industry; sodium dodecyl sulfate belongs to these salts. This substance is mainly used in various branches of the chemical industry: pharmaceutical, chemical, cosmetic and some others. Due to its prevalence, it is important to have reliable express methods for identifying and monitoring its content in various environments. One of the methods can be implemented based on the amperometric method using sensors modified with polymers with a molecular imprint of sodium dodecyl sulfate. It is known that polyimides are of the greatest interest among selective materials, as a result of which these MIPs were developed based on a copolymer of 1,2,4,5-benzenetracarboxylic acid dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl oxide. In the course of the work, the metrological characteristics of the obtained sensors based on the analyzed surfactant were experimentally determined. The substance in aqueous solutions was determined using the calibration graph method. The range of determined concentrations of sodium dodecyl sulfate was 0.5-0.03 g/dm³ and the detection limit is 0.015 g/dm³. The development of the method for determining sodium dodecyl sulfate was carried out on model solutions prepared by the method of successive dilution. The correctness of the determination was verified by the "added - found" method. The experimentally obtained data indicate the ability of the amperometric sensor to determine the analyzed substance. The value of the relative standard deviation of the conducted comparative experiments of sodium dodecyl sulfate concentrations in the prepared model solutions and determined using the MIP sensor based on the sodium dodecyl sulfate imprint slightly exceeds 10%. The use of the proposed method provides a fast and simple way to assess the content of surfactant in aqueous solutions, which makes it promising for use in analytical chemistry and quality control of aqueous solutions.

Keywords: surfactant, sodium dodecyl sulfate, aqueous solution, amperometric method, molecularly imprinted polymers.

For citation: Dyadishchev M.E., Morgacheva N.V., Zyablov A.N. Determination of sodium dodecylsulphate in aqueous solutions by amperometric methods. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy. 2025. 25(2): 171-176. (In Russ.).* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12956>

Введение

В настоящее время немалый интерес представляют поверхностно-активные вещества (ПАВ) в связи с их масштабным и повсеместным использованием в различных сферах жизни человека. На сегодняшний день, мы чаще имеем дело с синтетическими ПАВ, следовательно эти органические соединения являются значительной составляющей химической промышленности. Области применения ПАВ самые разнообразные, к ним можно отнести вышеупомянутую химическую промышленность (в частности, химико-фармацевтическая промышленность), нефтяную промышленность и некоторые другие [1].

Одним из широко применяемых поверхностно-активных веществ является додецилсульфат натрия. Он входит в состав моющих средств (мыла, шампуни и гели для душа, кремы для бритья, зубные пасты, пены для ванн и стиральных порошков) и средств для удаления различных жирных пятен и масляных остатков. Известно, что данное анионное поверх-

ностно-активное вещество является частью не только очищающих, косметических и промышленных средств, но и некоторых продуктов фармацевтической промышленности, в которой додецилсульфат натрия активно выступает в роли ионного солюбилизатора и эмульгатора. Кроме того, додецилсульфат натрия относится к пищевым добавкам (E487), хотя его применение в пищевых продуктах в ряде стран, включая Россию, запрещено.

Также следует отметить, что многие ПАВ являются одними из основных загрязнителей окружающей среды, имеют длительное время разложения и оказывают негативное влияние на флору и фауну, и на здоровье человека [2].

Поэтому определение ПАВ в различных объектах является актуальной задачей аналитической химии. Как правило, для этого применяют спектральные, электрохимические и хроматографические методы [3, 4]. Не менее актуален и перспективен внелабораторный анализ, который может быть осуществлен с помощью портативных устройств, таких как сенсорные системы [5-9].

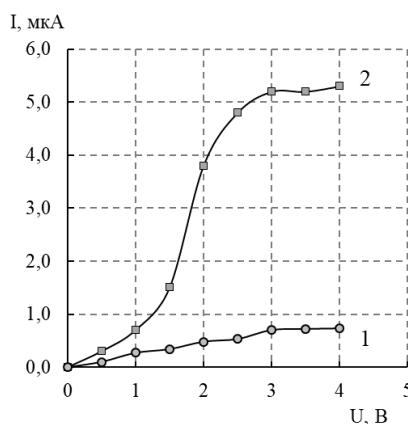
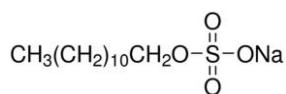


Рис. 1. Вольтамперограмма холостой пробы (1) и водного раствора додецилсульфата натрия (2)
Fig. 2. Voltammogram of a blank sample (1) and an aqueous solution of sodium dodecyl sulfate (2)

В связи с этим, целью работы была разработка амперометрического способа определения додецилсульфата натрия в модельных водных растворах сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками.

Экспериментальная часть

В работе использовалось поверхностно-активное вещество – додецилсульфат натрия (лаурилсульфат натрия). Соединение анионного характера, представляет собой натриевую соль органосульфата, состоящую из двенадцати атомов углерода. Органосульфаты (сульфатные эфиры) в свою очередь представляет собой сложные эфиры, полученные из различных спиртов и серной кислоты. Молярная масса додецилсульфата натрия составляет 288.372 г/моль.



Для исходных растворов анализируемого вещества использовали стандартное вещество додецилсульфата натрия, по навеске, взятой на аналитических весах. Следующим этапом готовили серию растворов методом последовательного разбавления в диапазоне концентраций 0.5–0.03 г/дм³.

Планарные двухэлектродные амперометрические сенсоры получены методом термопринта на медном фольгированном

текстолите. Поверхность электродов сенсоров покрыли молекулярно-импринтированным полимером на основе полиимида [10].

Синтез МИП осуществляли из сополимера диангидрида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом в N,N-диметилформамиде и темплаты – додецилсульфат натрия в объемном соотношении 1:1 [11] по двухстадийной методике, описанной в работах [12-14]. Полученные сенсоры с МИП сравнивали с сенсорами покрытыми неимпринтированным полимером (НП), представляющим собой чистый полиимид [15].

Эксперименты проводили на установке, состоящей из источника питания (QJ1803C, Китай), мультиметра (B7-78/1, Китай) и амперометрического сенсора.

Вначале эксперимента строили вольтамперную зависимость I, мА от U, В согласно которой, предельному току соответствует 3.0 В (рис.1). При этом напряжении проводили все последующие измерения.

Поскольку метод не относится к категории безэталонных методов, то вначале измеряли величину тока (I₁, мА) протекающего в системе, когда модифицированные электроды нагружены 1 мкл «холостой» пробой (В качестве «холостой» пробы была дистиллированная вода, из которой были приготовлены стандартные

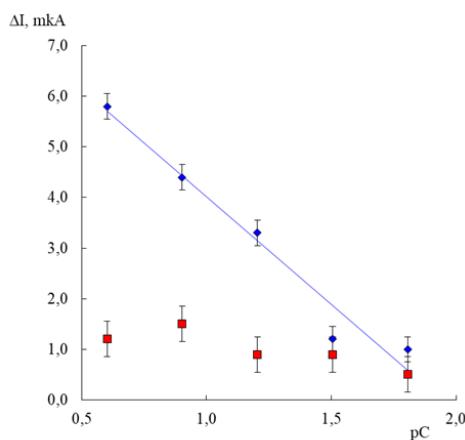


Рис. 2. Зависимость силы тока от pC ($-\lg C$) в водном растворе 1 – для сенсора на основе МИП-Е487; 2 – для сенсора на основе НП

Fig. 2. Dependence of current on pC ($-\lg C$) in aqueous solution 1 – for a sensor based on MIP – E487; 2 – for non-imprinted polymer based sensor

Таблица 1. Метрологические характеристики сенсора на основе МИП-Е487
Table 1. Metrological characteristics of a sensor based on MIP-E487

Сенсор	Аналит	Диапазон определяемых концентраций, $\text{г}/\text{дм}^3$	C_{\min} , $\text{г}/\text{дм}^3$	Sr, %
МИП-Е487	Додецилсульфат натрия	0.5-0.03	0.015	5.7

растворы). Затем «холостую» пробу удаляли фильтровальной бумагой и наносили 1 мкл анализируемого раствора и фиксировали значение I_2 , мА. Изменение силы тока вычисляли по разности двух значений:

$$\Delta I = I_2 - I_1 \quad (1)$$

Измерения проводили, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным.

Коэффициент чувствительности амперометрических сенсоров (S , мА, $\text{дм}^3/\text{г}$) вычисляли в качестве соотношения изменения значения силы тока к концентрации определяемого вещества (C , $\text{г}/\text{дм}^3$) согласно формуле (2):

$$S = \frac{\Delta I}{C} \quad (2)$$

Обсуждение результатов

Определение додецилсульфата натрия в водных растворах проводили с использованием метода градуровочного графика (рис. 2). Для МИП-сенсора наблюдается линейная зависимость ΔI от $(-\lg C)$, с высоким коэффициентом детерминации

$R^2=0.95$, описываемая прямой вида: $\Delta I_{\text{МИП}} = -(3.79 \pm 0.02) \cdot C + (7.61 \pm 0.04)$.

Экспериментально установленные метрологические характеристики амперометрического сенсора на основе – додецилсульфата натрия представлены в таблице 1. Экспериментально установленный предел обнаружения додецилсульфата натрия составил $0.015 \text{ г}/\text{дм}^3$.

Правильность определения додецилсульфата натрия в модельных растворах с помощью модифицированного амперометрического сенсора проверено методом «введено – найдено» (табл.2).

Из полученных данных видно, что относительное стандартное отклонение не превышает 8%.

Также было проведено определение додецилсульфата натрия в модельных растворах. Результаты определения представлены в таблице 3.

Таким образом, экспериментально полученные данные свидетельствуют о возможности МИП-сенсора определять анализируемое вещество. Относительное стандартное отклонение проведенного



Таблица 2. Определение додецилсульфата натрия в модельных растворах с помощью амперометрического сенсора методом «введенено – найдено»

Table 2. Determination of sodium dodecyl sulfate in model solutions using an amperometric sensor using the “introduced-found” method

Сенсор	Аналит	Введено С, г/дм ³	Найдено С, г/дм ³	Sr, %
МИП-Е487	Додецилсульфат натрия	0.5	0.62±0.04	4.0
		0.25	0.27±0.04	5.9
		0.125	0.126±0.009	7.8

Таблица 3. Определение додецилсульфата натрия в модельных растворах с помощью амперометрического сенсора методом добавок

Table 3. Determination of sodium dodecyl sulfate in model solutions using an amperometric sensor using the additive method

Сенсор	Аналит	Введено С, г/дм ³	Найдено С, г/дм ³	Sr, %
МИП-Е487	Додецилсульфат натрия	0.5	0.62±0.04	4.0
	Хлорид натрия	0.5	0.00007±0.00003	15.6

сравнения концентраций додецилсульфата натрия приготовленных модельных растворов и установленных с помощью МИП-сенсора на основе отпечатка додецилсульфата натрия незначительно превышает 10%.

Заключение

В работе разработан сенсор с отпечатком додецилсульфат натрия и амперометрическим методом проведено определение этого ПАВ в жидких средах. Экспериментально установлено, что диапазон определяемых концентраций додецилсульфата натрия составляет 0.5-0.03 г/дм³ и предел обнаружения – 0.015 г/дм³. Следует отметить, что данный метод харак-

теризуется высокой степенью избирательности, чувствительности, экспрессности, а также возможностью автоматизации и относительно невысокой стоимостью. Среди большого количества других методов анализа, именно амперометрический метод, основанный на использовании амперометрических сенсоров, является более удобным, быстрым и все более и более универсальным.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Neudachina L.K., Petrova Yu.S. Application of surfactants in analysis. - Ekaterinburg: Publishing house of the Ural. University, 201. 76 p. (In Russ.)
2. Ostroumov S.A. Biological effects of surfactants on organisms. M.: MAX Press, 2001 331 p. (In Russ.)
3. Tikhonova M.V., Physicochemical methods of analysis: Textbook [Electronic resource] Tomsk: TUSUR, 201. 71 p. (In Russ.)
4. Dyadishchev M.E. Methods for Determining Sodium Dodecyl Sulfate in Wastewater. School of Young Scientists: Proceedings of the Regional Profile Seminar on Problems of Natural Sciences, Lipetsk, November 27, 2024. Lipetsk: Lipetsk State Pedagogical University named after P.P. Semenov-Tyan-Shansky, 2024; 174-176. (In Russ.)
5. Leite V. Determination of organic pollutants in drinking, natural and waste water. M.: Chemistry, 1975. 133 p.



6. Ziyatdinova G.K., Antonova T.S., Mubarakova L.R., Budnikov G.K. Amperometric sensor based on tin dioxide and cetylpyridinium bromide nanoparticles for the determination of vanillin. *Journal of Analytical Chemistry*. 2018; 73(8): 632-640 <https://doi.org/10.1134/S0044450218080121>
7. Shankaran D.R., Narayanan S.S. Amperometric sensor for hydrazine determination based on electrode modified with mechanically immobilized nickel. *Electrochemistry*. 2001; 37(11): 1322-1326.
8. Buzanovsky V.A. Amperometric and voltammetric sensors with carbon nanotubes for medical, pharmaceutical and biochemical research. *Applied Physics and Mathematics*. 2013; 1: 40-67.
9. Holmberg K., Jensson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solutions. M.: BINOM. Knowledge Laboratory, 2020. 531 p.
10. Merenkova A.A., Wu H.I., Grechkina M.V., Zyablov A.N. Surface morphology of molecularly imprinted polymers based on polyimide. *Sorbtionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2020; 20(6): 760-764. (In Russ.)
11. Cao Nhat Linh, Zyablov A.N., Duvanova O.V., Selemenev V.F. Sorption of carboxylic acids by molecularly imprinted polymers. *News of universities. Chemistry and chemical technology*. 2020; 63(2): 71-76. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206302.6071>
12. Vu Hoang Yen, Zyablov A.N. Determination of potassium sorbate and sodium benzoate in soft drinks using piezosensors based on molecularly imprinted polymers. *News of universities. Chemistry and chemical technology*. 2022; 65(10): 14-20. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226510.6584>
13. Cao Nhat Linh, Duvanova O.V., Zyablov A.N., Nguyen Anh Tien. Application of piezosensors based on molecularly imprinted polyimide for the determination of caffeine in tea. *Chemistry of plant raw materials*. 2021; 2: 173-180. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021028239>
14. Merenkova A.A., Zhuzhukin K.V., Zyablov A.N., Belchinskaya L.I. Determination of formaldehyde in industrial solutions using piezoelectric sensors. *Analytics and control*. 2021; 25(2): 140-145. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.2.003>
15. Korolev A.I., Zavarykina S.A., Kao N.L. Determination of the content of carboxylic acids in industrial solutions using piezoelectric sensors modified with molecularly imprinted polymers. *Sorbtionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2020; 20(2): 271-276. <https://doi.org/10.17308/sorphrom.2020.20/2782> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

М.Е. Дядищев – аспирант кафедры химико-биологических дисциплин и фармакологии, ЕГУ имени И.А. Бунина, Елец, Россия

Н.В. Моргачева – к.п.н., доцент, заведующий кафедрой химико-биологических дисциплин и фармакологии, ЕГУ имени И.А. Бунина, Елец, Россия

А.Н. Зяблов – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, профессор кафедры химико-биологических дисциплин и фармакологии, ЕГУ имени И.А. Бунина, Елец, Россия

М.Е. Dyadishchev – post graduate student of the Department of Chemical and Biological Disciplines and Pharmacology, ESU named after I.A. Bunin, Yelets, Russian Federation

N.V. Morgacheva – Ph.D. of Pedagogic Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Chemical and Biological Disciplines and Pharmacology, ESU named after I.A. Bunin, Yelets, Russian Federation

A.N. Zyablov – Dr.Sci. (Chemistry), professor, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, professor department of Chemical and Biological Disciplines and Pharmacology, ESU named after I.A. Bunin, Yelets, Russian Federation, e-mail: alex-n-z@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 19.10.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2025; принята к публикации 16.04.2025.

The article was submitted 19.10.2024; approved after reviewing 10.04.2025; accepted for publication 16.04.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 54:628.34

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12957

Адсорбционно-катализическая активность композитных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ на основе биоугля в процессах очистки воды от 2,4-динитрофенола

Алёна Владимировна Дорошенко^{1,2✉}, Елена Викторовна Томина^{1,2}

¹Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация, al.doroschenko2016@yandex.ru[✉]

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

Аннотация. Композиты с участием наноразмерных магнитных ферритов со структурой шпинели привлекают все большее внимание как функциональные материалы для катализа и сорбции. Преимущество таких катализаторов и сорбентов определяется их термической стабильностью, химической устойчивостью в агрессивных средах, большой площадью удельной поверхности, высокой намагниченностью насыщения, позволяющей создавать на их основе магнитоуправляемые материалы с адсорбционно-катализической активностью, извлекаемые из водной среды методами магнитной сепарации.

Методом цитратного горения синтезированы композитные материалы $\text{CF}@\text{C400}$, $\text{CF}@\text{C500}$, $\text{CF}@\text{C600}$ на основе углей, полученных карбонизацией березовых опилок размером не более 1 мм при температурах 400, 500, 600°C, и наноразмерного феррита кобальта CoFe_2O_4 со структурой шпинели. Методом рентгенофазового анализа установлено присутствие наноразмерных кристаллитов шпинели CoFe_2O_4 во всех композитных материалах. Средний размер областей когерентного рассеяния частиц феррита кобальта, рассчитанный с использованием формулы Дебая-Шеррера, составляет 18 ± 4 нм в композите $\text{CF}@\text{C400}$; 16 ± 4 нм в композите $\text{CF}@\text{C500}$ и 17 ± 4 нм в композите $\text{CF}@\text{C600}$. Методом инфракрасной спектроскопии выявлено наличие целого ряда функциональных групп на поверхности углей ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $-\text{CH}_3$).

Установлена высокая адсорбционно-катализическая активность композитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ в процессе очистки водного раствора от 2,4-динитрофенола (ДНФ) с концентрацией 0.15 г/дм³ при ультрафиолетовом облучении. Осуществлена дифференциация окисления и сорбции 2,4-динитрофенола на композитных материалах $\text{CF}@\text{C400}$, $\text{CF}@\text{C500}$, $\text{CF}@\text{C600}$. Сорбционная емкость композитов по отношению к ДНФ уменьшается в ряду $\text{CF}@\text{C500} > \text{CF}@\text{C600} > \text{CF}@\text{C400}$. Суммарная степень очистки для композитов $\text{CF}@\text{C400}$, $\text{CF}@\text{C500}$, $\text{CF}@\text{C600}$ составляет 96, 97 и 96% соответственно.

Синтезированные на основе отходов деревообрабатывающей промышленности композитные материалы обеспечивают высокие степени очистки воды от 2,4-динитрофенола, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для процессов очистки сточных вод.

Ключевые слова: композит, биоуголь, феррит кобальта, наночастицы, гетерогенный катализ, реакция Фентона, сорбция.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-23-00122.

Для цитирования: Дорошенко А.В., Томина Е.В. Адсорбционно-катализическая активность композитных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ на основе биоугля в процессах очистки воды от 2,4-динитрофенола // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 2. С. 177-187. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12957>



Original article

Activity of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ composite materials based on biochar in water purification processes from 2,4-dinitrophenol

Alyena V. Doroshenko^{1,2}✉, Elena V. Tomina^{1,2}

¹Morozov Voronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh, Russian Federation,
al.doroschenko2016@yandex.ru✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Abstract. Composites with nanosized magnetic ferrites with spinel structure are attracting increasing attention as functional materials for catalysis and sorption. The advantage of such catalysts and sorbents is determined by their thermal stability, chemical resistance in aggressive environments, large specific surface area, high saturation magnetization, which allows creating magnetically controlled materials with adsorption-catalytic activity on their basis, extracted from the aqueous medium by magnetic separation methods. Composite materials $\text{CF}@\text{C400}$, $\text{CF}@\text{C500}$, $\text{CF}@\text{C600}$ based on carbons obtained by carbonization of birch sawdust no more than 1 mm in size at temperatures of 400, 500, 600 °C and nanosized cobalt ferrite CoFe_2O_4 with spinel structure were synthesized by the citrate combustion method. The X-ray phase analysis method revealed the presence of nanosized crystallites of spinel CoFe_2O_4 in all composite materials. The average size of coherent scattering regions of cobalt ferrite particles, calculated using the Debye-Scherrer formula, is 18 ± 4 nm in the $\text{CF}@\text{C400}$ composite; 16 ± 4 nm in the $\text{CF}@\text{C500}$ composite and 17 ± 4 nm in the $\text{CF}@\text{C600}$ composite. The infrared spectroscopy method revealed the presence of a number of functional groups on the surface of coals ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $-\text{CH}_3$). High adsorption and catalytic activity of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ composites was established in the process of purifying an aqueous solution from 2,4-dinitrophenol (DNP) with a concentration of 0.15 g/l under ultraviolet irradiation. Differentiation of oxidation and sorption of 2,4-dinitrophenol on composite materials $\text{CF}@\text{C400}$, $\text{CF}@\text{C500}$, $\text{CF}@\text{C600}$ was carried out. The sorption capacity of the composites with respect to DNP decreases in the series $\text{CF}@\text{C500} > \text{CF}@\text{C600} > \text{CF}@\text{C400}$. The total degree of purification for composites $\text{CF}@\text{C400}$, $\text{CF}@\text{C500}$, $\text{CF}@\text{C600}$ is 96, 97 and 96%, respectively.

Composite materials synthesized on the basis of wood processing waste provide high degrees of water purification from 2,4-dinitrophenol, which allows considering them as promising materials for wastewater treatment processes.

Keywords: composite, biochar, cobalt ferrite, nanoparticles, heterogeneous catalysis, Fenton reaction, sorption.

Acknowledgments: the work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project 23-23-00122.

For citation: Doroshenko A.V., Tomina E.V. Activity of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ composite materials based on biochar in water purification processes from 2,4-dinitrophenol. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(2): 177-187. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12957>

Введение

Вопросы очистки сточных вод актуальны для всех развитых стран, в том числе, и Российской Федерации. Несмотря на постоянный контроль на водных объектах, качество воды в значительной части рек, водохранилищ и озёр не соответствует современным санитарно-гигиеническим требованиям [1,2]. Органические и неорганические вещества в сточных водах различных промышленных и сельскохозяйственных производств, такие как фармпрепараты, красители, тяжёлые металлы и нитраты, будучи токсичными, наносят вред водным

экосистемам, если их концентрация становится слишком высокой. Длительное воздействие этих вредных веществ может вызывать как острые, так и хронические заболевания у людей и животных. Поэтому крайне важно разрабатывать эффективные технологии очистки воды, способные удалять различные виды загрязнений, чтобы обеспечить надёжное и устойчивое водоснабжение [3,4].

В последние годы наблюдается активное развитие методов удаления загрязняющих веществ из воды. Среди ключевых разработок – фотокаталит, адсорбция, мембранные технологии [5-8]. В послед-



нее время тестируется технология активного окисления токсикантов, так называемые Advanced Oxidation Processes (AOPs) [9-13], которые являются простым, экономически эффективным и экологически безопасным методом удаления почти всех типов токсикантов окружающей среды. Механизм таких процессов заключается в генерации реактивных радикалов (сульфатных, гидроксильных, пергидроксильных и т.п.), которые окисляют загрязняющие вещества, переводя их в воду, углекислый газ и нетоксичные неорганические соединения. Лидирующие позиции занимают фотоактивируемые окислительные методы, основанные на применении ультрафиолетового излучения. В рамках этого тренда значительно возрос интерес к наноразмерным ферритам со структурой шпинели (MFe_2O_4) как катализаторам AOPs-процессов. Однако наночастицы ферритов-шпинелей могут быть склонны к некоторой агломерации и проявлять временную нестабильность. Перспективным представляется использование композитного материала, в котором шпинель распределена в устойчивой матрице, желательно также активной в плане очистки сточных вод от токсикантов.

В контексте снижения уровня загрязнения окружающей среды и переработки органических отходов все более широкое применение находит биомасса (сельскохозяйственные отходы и отходы лесного комплекса, побочные продукты промышленных процессов и осадки сточных вод), преобразуемая в биоуголь (БУ). Высокая удельная площадь поверхности биоугля, наличие различных кислородсодержащих функциональных групп обуславливают его высокую эффективность в процессах адсорбции [14-18]. Необходимо отметить возросший интерес к углеродным материалам как катализаторам [19, 20]. Большое количество различных функциональных групп, гетероатомных включений, дефектов, радикальных и

карбеновых центров на поверхности углеродных материалов, способных выступать в качестве активных центров, может приводить к синергетическому эффекту в катализе и делает углеродные материалы потенциальной платформой для создания катализитических систем [21, 22].

Таким образом, стремление снизить использование металлических катализаторов по экономическим и экологическим соображениям, с одной стороны, и дешевизна, нетоксичность, менее затратная утилизация после применения углеродных материалов с другой стороны, вызывают интерес к композитам на основе биоугля и наноразмерных ферритов со структурой шпинели.

Целью данной работы являлся синтез композитного материала на основе биоугля из опилок березы повислой и наноразмерного феррита кобальта $CoFe_2O_4@C$ и выявление его эффективности в процессе очистки водного раствора от 2,4-динитрофенола.

Экспериментальная часть

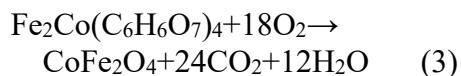
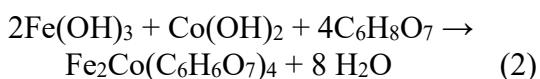
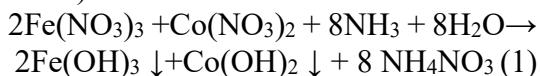
Для получения биоугля использовали опилки березы повислой размером не более 1 мм. Карбонизацию осуществляли в закрытом реакторе со скоростью нагрева 10°C/мин до 400, 500 или 600°C, выдерживая при каждой температуре 3 ч.

Для исследования фракций биоугля использовали механический метод просеивания на ситах [23]. Ситовой анализ для установления распределения по размерам частиц угля осуществляли просеиванием проб материала через набор стандартных сит, размер отверстий которых составлял 200 и 315 мкм.

Биоуголь (БУ) активировали щелочью (КОН, 2 М) в соотношении уголь – КОН 1:4 при 21°C в течение 2 часов с одновременной обработкой УЗ-облучением в ультразвуковой ванне ВУ-09-«Я-ФП»-0 мощностью 110 Ватт на частоте 22 КГц в течение 30 мин, после активации биоуголь высушивали при 110°C.



Формирование композитов феррит кобальта-уголь в соотношении 1:4 CF@C осуществляли в процессе синтеза шпинели методом цитратного горения. Кристаллогидраты нитрата железа (III) (ЧДА ТУ 6-09-02-553-96) и нитрата кобальта (II) (ЧДА CAS 10035-06-0) в стехиометрическом соотношении растворяли в дистиллированной воде, к раствору добавляли 28% раствор аммиака (ХЧ ГОСТ 3760-79):



Далее к смеси гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ при нагревании добавляли 1М раствор лимонной кислоты. На стадии образования растворимых цитратов железа-кобальта (реакция 2) вводили уголь, полученный карбонизацией березовых опилок при разных температурах. При дальнейшем нагревании происходило образование CoFe_2O_4 на угольной матрице. Образовавшийся чёрный нерастворимый композит CF@C промывали дистиллированной водой, фильтровали, высушивали на воздухе и отжигали в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) при 600°C в течение 1 часа.

Фазовый состав получившихся образцов изучали методом рентгеновской дифракции (дифрактометр Empyrean B.V. с анодом Cu ($\lambda=1.54060$ нм)). Фазы идентифицировали с привлечением базы данных JCPDC [24]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц на основании уширения линий рентгеновской дифракции рассчитывали по формуле Дебая-Шеррера [25]:

$$\beta = \frac{m\lambda}{D \cos \theta}, \quad (4)$$

где β – физическое уширение, рад; $m=1$; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; D – диаметр частицы.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker с использованием приставки Platinum ATR с алмазным кристаллом, позволяющей снимать ИК-спектры в режиме НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) без дополнительной пробоподготовки в интервале волновых чисел $4000-100\text{ cm}^{-1}$. Обработка результатов проводилась в программе Opus 8.0.

Исследование фотокаталитических свойств полученных композитов (CF@C400, CF@C500, CF@C600) под воздействием УФ-излучения ($\lambda=270$ нм, УФ-лампа Nuobi UVC-E27, 40W) проводили, используя модельную реакцию окисления 2,4-динитрофенола пероксидом водорода. Измерение концентрации токсиканта производили на фотоколориметре «КФК-3-01 «ЗОМЗ». Для измерений использовали кварцевые кюветы с длинной оптического пути 20.00 мм. Аналитическая длина волны для 2,4-динитрофенола составляла 364 нм. Для исследования фотокаталитических свойств феррита кобальта готовили реакционный раствор, содержащий 0.15 g/dm^3 2,4-динитрофенола. Уровень pH раствора 4,4 поддерживали ацетатным буфером. К 15.00 мл приготовленного реакционного раствора добавляли 0.25 г композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ и выдерживали в темной камере (размером 30 x 20 см, изготовленной из нержавеющей стали) в течение 60 мин для установления адсорбционного равновесия. Концентрации растворов ДНФ после выдержки в темноте составляли: в случае CF@C400 – 0.035 g/dm^3 , CF@C500 – 0.027 g/dm^3 , CF@C600 – 0.030 g/dm^3 . После этого к растворам добавляли 0.15 cm^3 10%-ного раствора пероксида водорода (ОСЧ, CAS номер: 7722-84-1, «ISOLAB»), что соответствовало его концентрации 75 ммоль/дм³. Измерение концентрации ДНФ осуществляли через определенные временные интервалы.

Равновесную сорбционную емкость рассчитывали по формуле:



Таблица 1. Фракционный состав биоуглей
Table 1. Fractional composition of biochars

Температура карбонизации березовых опилок, °C	Сито № 0/315 (315 мкм)	Сито № 0/2 (200 мм)	Фракции с размером частиц более 315 мкм
400	28.81%	34.82%	35.77%
500	25.20%	43.36%	30.59%
600	30.20%	41.04%	28.77%

$$A = \frac{(C_n - C_p) * V}{m}, \quad (5)$$

где A – количество адсорбированного красителя, мг/г, C_n – начальная концентрация раствора, мг/дм³, C_p – равновесная концентрация раствора, мг/дм³, V – объем раствора, дм³, m – масса образца, г.

Степень очистки R раствора от ДНФ рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100\%, \quad (6)$$

где C_0 – начальная концентрация красителя в растворе, г/дм³; C – концентрация красителя в растворе в определенный момент времени, г/дм³.

Обсуждение результатов

Установлено, что температура карбонизации березовых опилок при одинаковых режимах последующей активации влияет на фракционный состав образующегося биоугля (табл.1). Доля частиц с размером более 315 мкм уменьшается с ростом температуры карбонизации, тогда как доля фракции размером 200 мкм и менее увеличивается при переходе от 400 к 500°C, а затем уменьшается при переходе к 600°C. Для фракции частиц в интервале 200-315 мкм наблюдается противоположная тенденция: ее доля уменьшается при переходе от 400 к 500°C, а затем возрастает при 600°C. Карбонизация биомассы выше 600°C не проводилась, так как согласно данным [26, 27] рост температуры процесса до 500°C способствует открытию микропор и мезопор в образующемся угле, что благоприятно влияет на сорбционные и каталитические свойства. При дальнейшем увеличении температуры карбонизации (до 600-650°C) поры становятся крупнее, но их количество может

уменьшаться из-за агломерации частиц. Для синтеза композита брали уголь с размером частиц менее 315 мкм при всех температурах карбонизации.

На дифрактограммах композитов CF@C наблюдаются отражения от плоскостей (220), (311), (400), (422), (440), (511), что указывает на образование однофазной кубической шпинели CoFe₂O₄ (JCPDS № 79-1744) в составе композита. Высокий уровень фона дифрактограмм подтверждает рентгеноаморфность биоугля (рис. 1).

Средний размер ОКР частиц феррита кобальта, рассчитанный с использованием формулы Дебая-Шеррера, составляет 18±4 нм в композите CF@C400; 16±4 нм в композите CF@C500 и 17±4 нм в композите CF@C600 (табл. 2).

На ИК-спектрах CF@C (рис. 2) можно выделить минимумы пропускания в области 1600-1710 см⁻¹, относящиеся к колебаниям группы С-С. В области 1600 см⁻¹ проявляются колебания хиноидных группировок совместно с колебаниями связей С=С [28, 29]. Полоса при 1450-1500 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связи С-ОН. Полоса при 1250 см⁻¹ связана с колебаниями связи С-О. Минимум пропускания в области 800 см⁻¹ объясняется наличием арильных компонентов и деформационными модами С-Н групп. Минимумы пропускания, характерные для ферритов-шпинелей выражены слабо. С ростом температуры карбонизации березовых опилок увеличивается минимум пропускания в области 1600-1710 см⁻¹, что свидетельствует о возрастании степени ароматизации биоугля. Достаточно

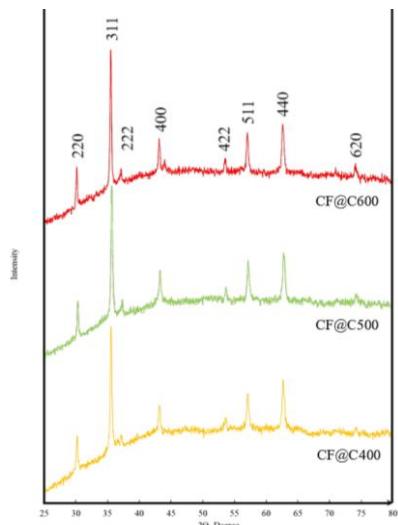


Рис. 1. Дифрактограмма образцов CF@C, синтезированных цитратным методом

Fig. 1. Diffractogram of CF@C samples synthesized by the citrate method

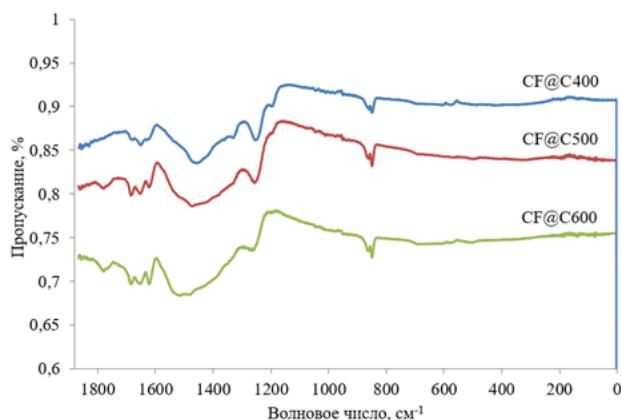


Рис. 2. ИК-спектры композитов CoFe₂O₄@C при температурах пиролиза биоугля 400, 500 и 600°C

Fig. 2. IR spectra of CoFe₂O₄ composites@C at temperatures of pyrolysis of biochar 400, 500 and 600°C.

Таблица 2. Размер ОКР частиц CoFe₂O₄ в композитных материалах (данные РФА)
Table 2. Size of OCD CoFe₂O₄ particles in composite materials (XRD data)

Образец	Размер ОКР D ₁ , нм	Размер ОКР D ₂ , нм	Размер ОКР D ₃ , нм	Размер ОКР D _{cp} , нм
CoFe ₂ O ₄ @C400	18±4	17±4	18±4	18±4
CoFe ₂ O ₄ @C500	18±4	14±4	16±4	16±4
CoFe ₂ O ₄ @C600	20±4	17±4	14±4	17±4

высокая доля ароматической составляющей в биоугле может быть связана с дегидратацией и ароматизацией углеводных колец во время пиролиза биомассы. Не исключено протекание циклизации алифатических углеводородов, образующихся в результате крекинга, с последующим преобразованием их в ароматические углеводороды. С увеличением температуры карбонизации уменьшается интенсивность полосы при 1250 cm^{-1} , что говорит об уменьшении содержания кислорода в биоугле, а следовательно, и кислородсодержащих функциональных групп, являющихся активными адсорбционными/катализитическими центрами.

Осуществлена оценка адсорбционно-катализитической активности композитов CF@C в отношении окисления ДНФ пероксидом водорода. Степень очистки

раствора с начальной концентрацией ДНФ 0.15 г/дм³ после выдержки в темноте в течение часа за счет сорбции на композитах CF@C400, CF@C500, CF@C600 составляет 77, 82 и 80% соответственно. Сорбционная емкость после часа выдержки в темноте раствора ДНФ с композитом несколько уменьшается в ряду CF@C500 > CF@C600 > CF@C400, тем не менее эти различия весьма незначительны: CF@C400 – 6.87 ммоль/г, CF@C500 – 7.32 ммоль/г, CF@C600 – 7.18 ммоль/г.

Последующая фотокаталитическая очистка раствора от оставшегося поллютанта при УФ облучении протекает с несколько большей скоростью в случае композита CF@C500 (0.0176 мин^{-1}). Для CF@C600 скорость процесса составляет

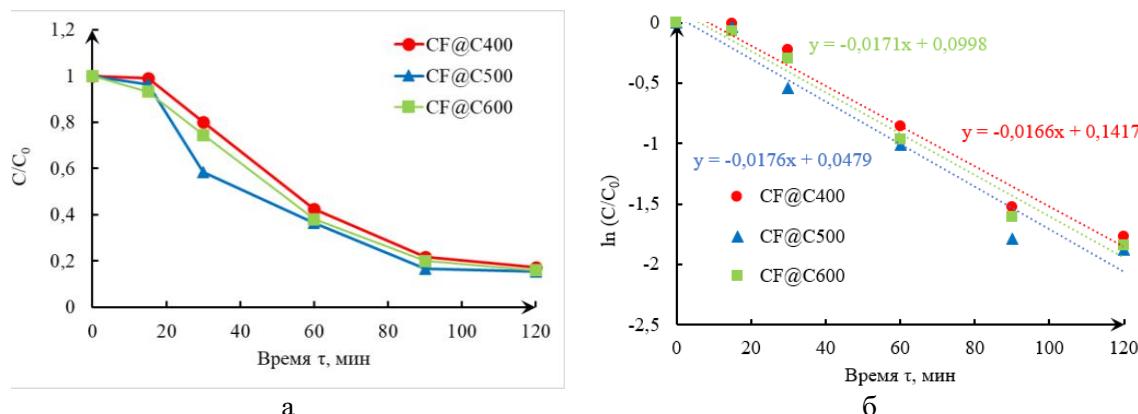


Рис. 3. Кинетические кривые окисления ДНФ пероксидом водорода в присутствии композитов CF@C400, CF@C500, CF@C600 в координатах $C/C_0 - t$ (а) и в координатах $\ln C/C_0 - t$ (б)

Fig. 3. Kinetic curves of DNP oxidation by hydrogen peroxide in the presence of CF@C400, CF@C500, CF@C600 composites in coordinates $C/C_0 - t$ (a) and in coordinates $\ln C/C_0 - t$ (b)

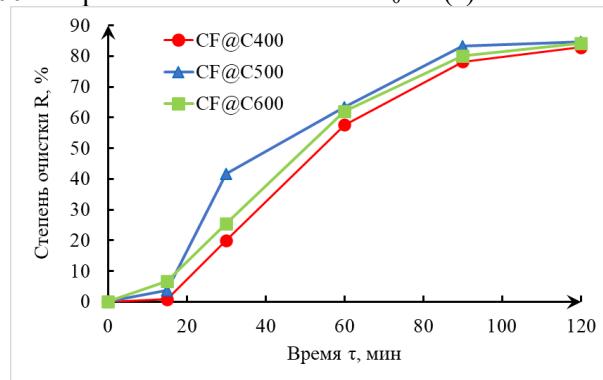


Рис. 4. Степень фотокаталитической очистки раствора ДНФ в присутствии композитов CF@C400, CF@C500, CF@C600.

Fig. 4. The degree of photocatalytic purification of the DNPH solution in the presence of CF@C400, CF@C500, and CF@C600 composites.

0.0171 мин^{-1} , для CF@C400 – 0.0166 мин^{-1} (рис. 3).

Степень фотокаталитической очистки раствора от ДНФ также убывает в ряду CF@C500 > CF@C600 > CF@C400 и составляет 85, 84 и 82% соответственно (рис. 4). Таким образом, очистка раствора от ДНФ осуществляется за счет сорбции на пористых композитных материалах, фотокаталитического окисления динитрофенола в условиях УФ облучения и фентоноподобных реакций окислительной деструкции токсиканта с участием ионов Fe^{3+} феррита-шпинели. Суммарная степень очистки для композитов CF@C400, CF@C500, CF@C600 составляет 96, 97 и 96% соответственно. Таким

образом, температура пиролиза 500°C является наиболее приемлемой из рассматриваемых температур с точки зрения решаемой задачи получения мелкодисперсных углеродных частиц с хорошей пористостью и высокой сорбционной способностью для создания композита CF@C с адсорбционно-катализитической активностью в отношении органических токсикантов.

Поскольку формирование кобальтовой шпинели происходит по большей части на поверхности углеродного носителя [30] при УФ облучении феррита кобальта происходит генерация свободных электронов (e^-) в зоне проводимости и дырок (h^+) в валентной зоне. Фотогенерированный электрон может взаимодействовать с

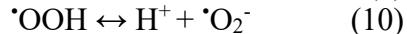
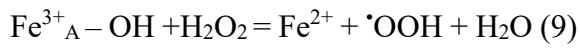
молекулой пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов:



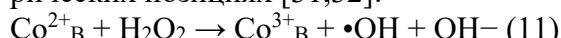
Фотогенерированная дырка h^+ может реагировать с водой или гидроксильным ионом с образованием гидроксильных радикалов:



Синтезированная наноразмерная кобальтовая шпинель, как правило, является частично обращенной шпинелью [30,31], в которой ионы Co^{2+} занимают позиции и в тетраэдрической, и в октаэдрической подрешетках. При протекании фентоноподобной реакции, вероятно, первой стадией является образование поверхностных комплексов H_2O_2 с активными центрами, в качестве которых выступают гидроксилированные ионы Fe^{3+} [32]. Центры Fe^{3+} в тетраэдрической подрешетке обладают электроноакцепторными свойствами:



Образующиеся пероксидный радикал и супероксидный анион-радикал являются очень активными окислителями. Образование гидроксил радикалов возможно и с участием ионов Co^{2+} в октаэдрических позициях [31,32]:



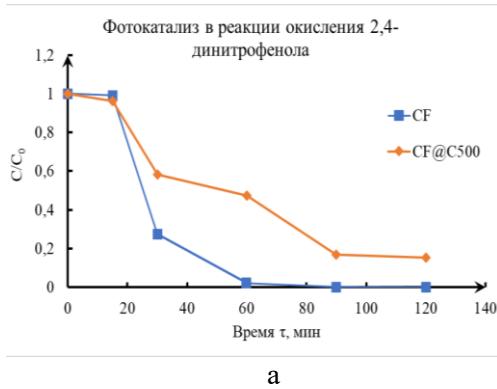
Для композитов на основе биоугля возможно протекание безметалловой

фентоноподобной реакции с участием H_2O_2 . Гидрохинон/хинон-подобные окислительно-восстановительные пары на поверхности угля могут выступать как катализаторы реакции Фентона, обладая необходимым потенциалом восстановления H_2O_2 [33].

За счет возбуждения УФ-излучением хиноноподобные структуры углеродной матрицы биоугля могут индуцировать и образование синглетного кислорода [34]. Необходимо учесть возможность присутствия в углях и каталитических радикальных центров, которые взаимодействуют с кислородом в водных растворах, давая пероксоподобные частицы, а путем последовательного переноса электронов и восстановления возможно образование и супероксидного радикала $\cdot\text{O}_2^-$ [34].

Образовавшиеся активные окислители вступают во взаимодействие с молекулами токсикантов, приводя к их окислительной деструкции. Такое кооперативное действие сразу нескольких типов активных центров, одновременно присутствующих на поверхности композитного материала, определяют механизм каталитической очистки водного раствора от токсиканта.

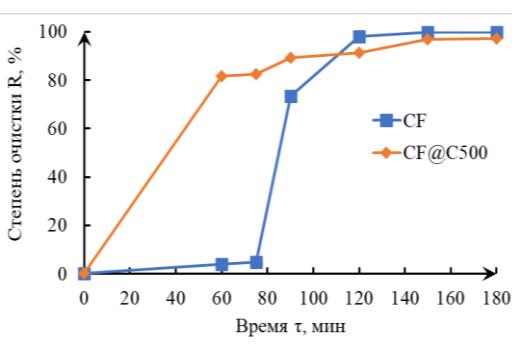
Сравнительный анализ данных для CF (феррита кобальта) и CF@C500 (как наиболее эффективного композита) показал, что в общий процесс очистки от пол-



а

Рис. 5. Изменение концентрации ДНФ в процессе фотокатализического окисления (а) и степень очистки раствора за счет фотокатализического окисления 2,4 – динитрофенола (б)

Fig. 5. Change in the concentration of DNP during photocatalytic oxidation (a) and the degree of purification of the solution due to the photocatalytic oxidation of 2,4 – dinitrophenol (b)



б



лютанта наибольший вклад сорбция вносит для композита, феррит кобальта проявляет незначительную сорбционную активность [35]. В случае фотокаталитического окисления уменьшение концентрации ДНФ в первые 20 мин процесса практически одинаково для CF и CF@C500, тогда как по мере развития процесса феррит кобальта проявляет себя как более активный катализатор (рис. 5а). Суммарные сорбционно-катализитические степени очистки раствора от ДНФ для CF и композита CF@C500 близки и составляют 99 % и 97 % соответственно (рис. 5б).

Заключение

Методом цитратного горения в присутствии в качестве темплата биоуглей, полученных карбонизацией березовых опилок при температурах 400, 500, 600°C, синтезированы композитные материалы с участием наноразмерного феррита кобальта CF@C400, CF@C500, CF@C600. Результаты рентгеновской дифракции подтверждают присутствие наноразмерных кристаллитов шпинели CoFe_2O_4 во всех композитах. Методом ИК спектроскопии подтверждается полифункциональный характер поверхности биоугля (основные группы $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $-\text{CH}_3$).

Синтезированные композиты CF@C обладают высокой адсорбционной актив-

Список литературы/References

1. Hygienic standards "Tentative permissible levels (TPL) of chemicals in water of water bodies for domestic and recreational water use GN 2.1.5.2307-07". 2008; 10923.
2. Hygienic standards "Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in water of water bodies for domestic and recreational water use GN 2.1.5.1315-03". 2003.
3. Vetrova M.A., Ivantsova N.A., Loganova A.V., Kurbatov A.Yu. A promising method for treating wastewater from pharmaceutical enterprises. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2022; 261(12): 34-36.
4. Jiang R., Xiao M., Zhu H.-Y., Zhao D.-X., Zang X., Fu Y.-Q., Zhu J.-Q., Wang Q., Liu H. Sustainable chitosan-based materials as heterogeneous catalyst for application in wastewater treatment and water purification: An up-to-date review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024; 273(1): 133043.
5. Konkova T.V., Ivantsova N.A., Alekhina M.B., Kandelaki N.I. Catalytic oxidation of carmoisine azo dye in wastewater. *Water: Chemistry and Ecology*, 2014; 76(10): 38-43.
6. Artemyanov A.P., Zemskova L.A., Ivanov V.V. Catalytic liquid-phase oxidation of phenol in aqueous media using a carbon fiber/iron catalyst. *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2017; 60(8): 88-95. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017608.5582>
7. Korak J.A., Mungan A.L., Watts L.T. Critical Review of Waste Brine Management Strategies for Drinking Water Treatment Using Strong Base Ion Exchange. *J. Hazard. Mater.* 2023; 441: 129473. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129473>

ностью по отношению к 2,4-динитрофенола и являются его эффективными катализаторами окислительной деструкции, чему способствует одновременное действие сразу нескольких типов активных центров на поверхности композитного материала. Суммарная адсорбционно-катализитическая степень очистки раствора от ДНФ составляет 96, 97 и 96% для CF@C400, CF@C500, CF@C600 соответственно.

Сравнение эффективности композита CF@C500 и чистого наноразмерного феррита кобальта в качестве материалов для очистки сточных вод от органических токсикантов выявило практически одинаковую эффективность (97 и 99% степень очистки от ДНФ). При этом композит на 80% состоит из переработанных отходов деревообрабатывающей промышленности, что обуславливает значительный экологический эффект при его использовании и с точки зрения утилизации отходов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

8. Sahoo T.R., Prelot B. Chapter 7 – Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*. 2020: 161-222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>
9. Saleh T.S., Badawi A.K., Salama R.S., Mostafa M.M.M. Design and Development of Novel Composites Containing Nickel Ferrites Supported on Activated Carbon Derived from Agricultural Wastes and Its Application in Water Remediation. *Mater.* 2023; 16(6): 2170. <https://doi.org/10.3390/ma16062170>
10. Tomina E.V., Sladkopevtsev B.V., Tien N.A., Mai V.Q. Nanocrystalline Ferrites with Spinel Structure for Various Functional Applications. *Inorganic Materials*. 2023; 59(13): 1363-1385. <https://doi.org/10.1134/S0020168523130010>
11. Zekić E., Vuković Ž., Halkijev I. Application of Nanotechnology in Wastewater Treatment. *Grudevinar*. 2018; 70(4): 315-323. <https://doi.org/10.14256/JCE.2165.2017>
12. Abdelbasir S.M., Shalan A.E. An Overview of Nanomaterials for Industrial Wastewater Treatment. *Korean J. Chem. Eng.* 2019; 36: 1209-1225. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0306-y>
13. Yang J., Hou B., Wang J., Tian B., Bi J., Wang N., Li X., Huang X. Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Nanomaterials*. 2019; 9: 424. <https://doi.org/10.3390/nano9030424>
14. Kim W.-K., Shim T., Kim Y.-S., Hyun S., Ryu C., Park Y.-K., Jung J. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*. 2013; 138: 266-270. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.186>
15. Tan X., Liu Y., Zeng G., Wang X., Hu X., Gu Y., Yang Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 2015; 125: 70-85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
16. Tomina E.V., Khodosova N.A., Nguyen A.T., et al. Features of methylene blue adsorption by biochars based on pine and birch carbonizes. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2024; 24(1): 44-55. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12020>
17. Tomina E.V., Khodosova N.A., Manukovskaya V.E., Zhuzhukin K.V. Effect of physicochemical activation on the sorption activity of biochar derived from pine sawdust. *Ecology and Industry of Russia*, 2023; 27(6): 67-71. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-6-67-71>
18. Xie Ya., Wang L., Li H., Westholm L.J., Carvalho L., Thorin E., Yu Zh., Yu X., Skreiberg Ø. A critical review on production, modification and utilization of biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2022; 161: 105405. <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2021.105405>
19. Su D.S., Wen G., Wu S., et al. Carbocatalysis in Liquid-Phase Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2017; 56(4): 936-964. <https://doi.org/10.1002/anie.201600906>
20. Honda K., Waki Y., Matsumoto A., et al. Amorphous Carbon Having Higher Catalytic Activity toward Oxygen Reduction Reaction: Quinone and Carboxy Groups Introduced onto Its Surface. *Diamond Relat. Mater.* 2020; 107: 107900. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107900>
21. Antonietti M., Lopez-Salas N., Primo A. Adjusting the Structure and Electronic Properties of Carbons for Metal-Free Carbocatalysis of Organic Transformations. *Adv. Mater.* 2019; 31(13): e1805719. <https://doi.org/10.1002/adma.201805719>
22. Konwar L.J., Maki-Arvela P., Mikkola J.P. SO3H-Containing Functional Carbon Materials: Synthesis, Structure, and Acid Catalysis. *Chem. Rev.* 2019; 119(22): 11576-11630. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00199>
23. Toktorbaeva G.P., Tashpolotov Y. Determination of the granulometric composition of walnut coal by the sieve method. *The Scientific Heritage*, 2023; 106: 64-68.
24. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display Program for Accessing the ICDD PDF-2 Database. *International Centre for Diffraction Data*. 1997.
25. Akimova O.V. Identification of packing defects in palladium-based alloys by X-ray diffraction. *Moscow University Bulletin*, 2024; 3(1): 59-64.
26. Kuznetsov B.N., Chesnokova N.V., Tsyganova S.I., Mikova N.M., Ivanov I.P., Ivanchenko N.M. Porous carbon materials obtained by chemical activation of birch wood. *Chemistry of Solid Fuels*, 2016; 1(1): 25-32.



27. Lebedeva N.Sh., Hesse Zh.F., Snegirev D.G. Thermochemical study of the thermo-oxidative decomposition of various wood species. *Modern Problems of Civil Protection*, 2022; 4(45): 86-92.
28. Zawadzki J. *Chemistry and Physics of Carbon*. N.Y.: Marcel Dekker, 1989; 21: 147-369.
29. Zhang X., Zhao B., Liu H., Zhao Y., Li L. *Environmental Technology & Innovation*. 2022; 26: 102288. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102288>
30. Shabelskaya N.P., Radjabov A.M., Egorova M.A., Arzumanova A.V., Ulyanova V.A. Study of conditions for obtaining cobalt(II) ferrite on the surface of biochar. *Inorganic Materials*. 2024; 60(2): 249-256. <https://doi.org/10.31857/S0002337X24020131>
31. Zhang F, Wei C, Wu K, Zhou H, Hu Y, Preis S (2017) Mechanistic evaluation of ferrite AFe₂O₄ (A=Co, Ni, Cu, and Zn) catalytic performance in oxalic acid ozonation. *Appl Catal A*. 2017; 547: 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.025>
32. Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., Yaremiy I., Pędziwiatr A.T., Kurzydło P., Bogacz B.F., Gargula R. Spinel Cobalt (II) Ferrite-Chromites as Catalysts for H₂O₂ Decomposition: Synthesis, Morphology, Cation Distribution and Antistructure Model of Active Centers Formation. *Ceram. Int.*, 2020; 46: 27517-27530.
33. Espinosa J.C., Navalon S., Primo A., et al. Graphenes as Efficient Metal-Free Fenton Catalysts. *Chemistry*, 2015; 21(34): 11966-11971.
34. Pentsak E.O., Gordeev E.G., Ananikov V.P. Carbocatalysis: From acetylene trimerization to modern organic synthesis. Review. *Russian Academy of Sciences Reports: Chemistry and Materials Science*, 2020; 492-493(1): 70-103.
35. Khodosova N.A., Novikova L.A., Tomina E.V. Magnetic Nanosorbents Based on Bentonite and CoFe₂O₄ Spinel. *Minerals*, 2022; 12(11): 1474. <https://doi.org/10.3390/min12111474>

Информация об авторах / Information about the authors

А.В. Дорошенко – преподаватель СПО кафедры химии и биотехнологии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

Е.В. Томина – д.х.н., зав. кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

A.V. Doroschenko – Lecturer of the Department of Chemistry and Biotechnology, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; post-graduate student of the Department of Materials Science and Nanosystem Industry, Voronezh state University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: al.doroschenko2016@yandex.ru, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7487-507>.

E.V. Tomina – DSc in Chemistry, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; associate professor of the Department of Materials Science and Nanosystem Industry, Voronezh state University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>

Статья поступила в редакцию 17.01.2025; одобрена после рецензирования 17.03.2025; принята к публикации 19.03.2025.

The article was submitted 17.01.2025; approved after reviewing 17.03.2025; accepted for publication 19.03.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723: 544.722.132

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12958

Оценка π – π –взаимодействий ароматических аминокислот в фазе раствора и сорбента с помощью квантово-химического моделирования

Елизавета Романовна Овсянникова,

Владимир Юрьевич Хохлов, Оксана Николаевна Хохлова[✉]

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, okhox@yandex.ru[✉]

Аннотация. В работе проведено квантово-химическое моделирование π – π –взаимодействий между аминокислотами, имеющими в своем строении ароматический радикал, в различных фазах. Исследовались ароматические аминокислоты фенилаланин и триптофан и сорбенты, имеющие гидрофобную ароматическую матрицу, такие как, стиролдивинилбензольные ионообменники и сверхсшитые сорбенты на основе этого полимера. Квантово-химическое моделирование проводили с помощью программы Gaussian 09 методом функционала электронной плотности DFT с гибридным функционалом B3LYP и базисом 6-31G++(d,p) с поправкой GD3 с использованием метода PCM с коррекцией суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE) по процедуре Бойса–Бернарди.

Как установлено в результате моделирования димеров аминокислот в растворе, полученные величины энергии и геометрия согласуются с классическими представлениями о π – π –связи. Димер фенилаланина, образованный за счет π – π –взаимодействий бензольных колец бокового радикала, может существовать в двух вариантах – параллельном со смещением и Т-образном варианте расположения бензольных колец. Для триптофана характерно существование трех вариантов димера – помимо двух указанных, реализуется Т-образный вариант «гетероатом-кольцо», в котором одна из молекул триптофана ориентируется гетероатомом бокового радикала (атом азота индольного цикла) к центру бензольного кольца бокового радикала другой молекулы триптофана. Вариант параллельного со смещением расположения является более выгодным для обеих аминокислот, однако характерный для триптофана Т-образный вариант «гетероатом-кольцо» также характеризуется большой энергией, что отличает эту аминокислоту и требует учета при изучении различных систем с ее участием.

При моделировании формирования второго сорбционного слоя за счет π – π –взаимодействий сорбат–сорбат рассмотрены системы, состоящие из трех частиц – элемента матрицы сорбента и двух молекул аминокислоты. В результате моделирования систем с участием фенилаланина при всех способах комбинирования стартовых фрагментов показано, что формируются структуры с параллельным расположением колец, смещенных друг относительно друга. При моделировании второго сорбционного слоя триптофана в сорбенте получено, что реализуется двойной Т-образный вариант расположения с участием шести- и пятичленных циклов боковых радикалов обеих молекул аминокислоты или структура, формирующаяся из трех замкнутых в треугольник Т-взаимодействий радикалов триптофана.

Установлено, что формирование π – π –связей в многочастичной системе энергетически более выгодно, чем образование единичной связи, поскольку число π -электронов, участвующих в образовании единой многослойной π -электронной системы, больше, при этом множественные π – π –взаимодействия наименее подвержены влиянию заместителей в бензольном кольце.

Ключевые слова: аминокислота, π – π –взаимодействия, квантово-химическое моделирование.

Для цитирования: Овсянникова Е.Р., Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н. Оценка π – π –взаимодействий ароматических аминокислот в фазе раствора и сорбента с помощью квантово-химического моделирования // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 188-197. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12958>



Original article

Estimation of the π – π interactions of aromatic amino acids in the phase of solution and sorbent using quantum chemical modeling

Elizaveta R. Ovsyannikova, Vladimir Yu. Khokhlov, Oksana N. Khokhlova[✉]

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, okxox@yandex.ru[✉]

Abstract. Quantum chemical modeling of the π – π interactions between amino acids with an aromatic radical in their structure in various phases is carried out in this work. Aromatic amino acids phenylalanine and tryptophan and sorbents with a hydrophobic aromatic matrix, such as styrene-divinylbenzene ion exchangers and super-crosslinked sorbents based on this polymer, were studied. Quantum chemical modeling was performed using the Gaussian 09 program using the DFT electron density functional method with a hybrid B3LYP functional and a 6-31G++(d,p) basis with GD3 correction using the PCM method with correction of the superposition error of the basic set (BSSE) according to the Beuys–Bernardi procedure.

As established by modeling amino acid dimers in solution, the energy values and geometry obtained are consistent with the classical concepts of the π – π bond. The phenylalanine dimer formed by the π – π interactions of the benzene rings of the side radical can exist in two variants – a parallel offset and a T-shaped arrangement of the benzene rings. Tryptophan is characterized by the existence of three dimer variants. In addition to the two mentioned, a T-shaped "heteroatom ring" variant is implemented, in which one of the tryptophan molecules is oriented by the heteroatom of the side radical (the nitrogen atom of the indole cycle) to the center of the benzene ring of the side radical of the other tryptophan molecule. The parallel offset arrangement option is more advantageous for both amino acids, however, the T-shaped "heteroatom ring" variant characteristic of tryptophan is also characterized by high energy, which distinguishes this amino acid and requires consideration when studying various systems with its participation.

When modeling the formation of the second sorption layer due to π – π sorbate–sorbate interactions, systems consisting of three sorbent matrix element particles and two amino acid molecules are considered. As a result of modeling systems with the participation of phenylalanine in all methods of combining starting fragments, it is shown that structures with parallel arrangement of rings are formed, displaced relative to each other. When modeling the second tryptophan sorption layer in the sorbent, it was found that a double T-shaped arrangement involving six- and five-membered side radical cycles of both amino acid molecules or a structure formed from three triangular T-interactions of tryptophan radicals is realized.

It has been found that the formation of π – π bonds in a multiparticle system is energetically more advantageous than the formation of a single bond, since the number of π -electrons involved in the formation of a single multilayer π -electron system is greater, while multiple π – π interactions are least affected by substituents in the benzene ring.

Keywords: amino acid, π – π interactions, quantum chemical modeling.

For citation: Ovsyannikova E.R., Khokhlov V.Yu., Khokhlova O.N. Estimation of the π – π interactions of aromatic amino acids in the phase of solution and sorbent using quantum chemical modeling. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2025. 25(2): 188-197. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpb-chrom.2025.25/12958>

Введение

Известно, что ароматические аминокислоты, такие как фенилаланин и триптофан в водных растворах и особенно фазе сорбентов различной природы способны к образованию димеров и более крупных ассоциатов как за счет полярных взаимодействий между амино-карбоксильными группировками, так и за счет π – π -взаимодействий между гидрофобными радикалами [1-3]. Однако в литературе отсутствует систематический

анализ геометрии и энергетики образования ассоциатов аминокислот, в то время как это необходимо для создания целостной картины формирования аминокислотных ассоциатов в различных фазах, а также при описании и реализации процессов сорбции из концентрированных растворов, сопровождающихся формированием второго и последующих сорбционных слоев в фазе сорбента.

Одним из наиболее информативных современных методов исследования межчастичных взаимодействий является



квантово-химическое моделирование, позволяющее установить геометрию образующихся структур и оценить энергетику взаимодействий различной природы в таких системах [4-6]. Ранее были подробно описаны полярные взаимодействия аминокислот в фазе ионообменников [6], а также π - π -взаимодействия ароматических аминокислот с матрицей стиролдивинилбензольных сорбентов [7]. Однако моделирование гидрофобных взаимодействий между аминокислотами в растворе и выявление закономерностей формирования второго сорбционного слоя в сорбенте за счет π - π -взаимодействий ранее не проводилось, что и является целью данной работы.

Экспериментальная часть

В работе исследованы ароматические аминокислоты фенилаланин и триптофан и сорбенты, имеющие гидрофобную ароматическую матрицу, например, стиролдивинилбензольные ионообменники и сверхсшитые сорбенты на основе этого полимера.

Квантово-химическое моделирование структур, образующихся в фазе раствора и сорбента, проводили с помощью программы Gaussian 09 [8] методом функционала электронной плотности DFT с гибридным функционалом B3LYP и базисом 6-31G++(d,p) с поправкой GD3 для учета дисперсионных взаимодействий. Последние позволяют учитывать все электроны молекулы (в том числе функциональных групп аминокислот), т.е. индивидуальные особенности ароматических молекул, в противном случае, без учета заместителей, расчет сводится к взаимодействию бензольных колец, что подробно исследовано ранее [9]. При моделировании использован метод PCM, при применении которого репрезентативный фрагмент помещается в полость в поларизуемом континууме, имитирующем растворитель (воду), что позволяет учитывать конкретную среду, а не вакуум. Коррекция суперпозиционной ошибки

базисного набора (BSSE) осуществлялась по процедуре Бойса-Бернарди [4-6, 10-11]. В результате моделирования получены структуры, образующиеся за счет π - π и дисперсионных взаимодействий, основную роль в образовании которых играют первые из них, поэтому, в дальнейшем, будем говорить о π - π -взаимодействиях.

В качестве стартовых фрагментов использовали биполярные ионы гидрофобных аминокислот (Ак) фенилаланина (Phe) и триптофана (Trp). Структурным элементом матрицы сорбента выбрано бензольное кольцо с двумя метильными группами в пара-положении (Аг). Каждый тип расположения элементов в растворе и сорбенте относительно друг друга моделировали из четырех и более различных стартовых вариантов. Оптимальной считалась структура с наименьшей энергией. Энергию образования ассоциата, стабилизированного π - π -взаимодействиями (ДЕ, кДж/моль), рассчитывали, как разницу между энергией итоговой структуры, и суммой энергий структурных элементов. Для расчета использовались вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета.

Обсуждение результатов

Известно, что при π - π -взаимодействиях возможно несколько вариантов расположения ароматических колец относительно друг друга – это параллельное, параллельное со смещением и промежуточное расположение (в нем строгая параллельность колец не соблюдается, что вызывается, в первую очередь, наличием заместителей в бензольном кольце), а также Т-образное расположение бензольных колец относительно друг друга. Известна энергия и геометрия этих взаимодействий в случае димеров бензола [9, 12].

При моделировании и выборе итоговых структур, сформированных за счет π - π -взаимодействий более сложных моле-

кул, важным является стерический фактор – расстояние между бензольными кольцами (r , Å), а также углы между плоскостями колец и векторами центроидов ($\gamma, {}^\circ$) [12, 13], поскольку для перекрытия орбиталей и обобществления π -электронов необходимо, чтобы ароматические молекулы приблизились друг к другу определенным образом.

В качестве порога для реализации π – π -взаимодействий расстояние между центрами бензольных колец сложных молекул (независимо от их взаимного расположения) принимают несколько выше значений, характерных для бензола [9], например, 4.9 Å, 6.5 Å и 7.2 Å [5, 13, 14] из-за влияния заместителей в кольце. Угол γ между двумя плоскостями колец, определяющий параллельную ориентацию, определяют так же неоднозначно, например, менее 30° [13], менее 20° [15], а в некоторых работах [14] эта граница составляет 15°. В работе [13] полагают, что Т-вариант расположения бензольных колец реализуется, если $\gamma > 50^\circ$, а если $30^\circ < \gamma < 50^\circ$, то реализуется промежуточная геометрия.

Полученные в результате моделирования оптимизированные структуры димеров фенилаланина и триптофана в растворе, образованные за счет π – π -взаимодействий, представлены на рис. 1-2.

Некоторые характеристики димеров аминокислот в растворе, образующихся за счет π – π -взаимодействий представлены в таблице 1.

Как установлено в результате моделирования и видно из рис. 1, рис. 2 и табл. 1, энергия и геометрия димеров аминокислот согласуются с классическими представлениями о π – π -связи [9]. Димер фенилаланина, образованный за счет π – π -взаимодействий бензольных колец бокового радикала, может существовать в двух вариантах – параллельном со смещением и Т-образном варианте расположения бензольных колец (рис. 1). Для триптофана характерно существование трех вариантов димера – помимо двух указанных, реализуется Т-образный вариант «гетероатом-кольцо», в котором одна из молекул триптофана ориентируется гетероатомом бокового радикала (атом азота индольного цикла) к центру бензольного кольца бокового радикала другой молекулы триптофана (рис. 2). Все варианты димеров аминокислот характеризуются противоположным направлением полярных амино-карбоксильных группировок. Стоит отметить, что вариант параллельного со смещением расположения является более выгодным для обеих аминокислот. Характерный для триптофана Т-образный



Рис. 1. Оптимизированные структуры димеров фенилаланина в растворе, образованные за счет π – π -взаимодействий: а – параллельное расположение, б – Т-образное расположение.

Fig. 1. Optimized structures of dimers of phenylalanine in solution formed due to π - π interactions: a – parallel arrangement, b – T-shaped arrangement.

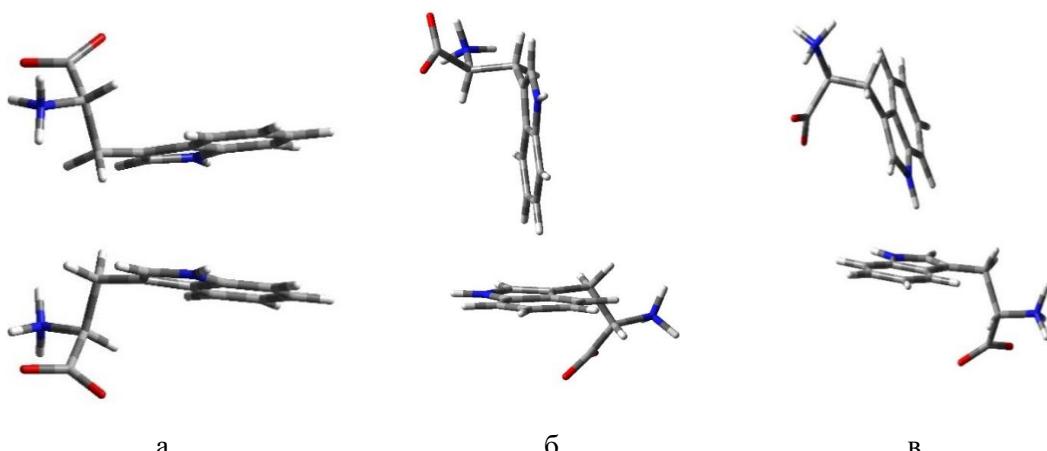


Рис. 2. Оптимизированные структуры димеров триптофана в растворе, образованные за счет $\pi-\pi$ -взаимодействий: а – параллельное со смещением расположение, б – Т-образное расположение «кольцо-кольцо», в – Т-образное расположение «гетероатом-кольцо»
 Fig. 2. Optimized structures of tryptophan dimers in solution formed by $\pi-\pi$ interactions: a – parallel with displacement arrangement, b – T-ring-ring arrangement, c – T-heteroatom-ring arrangement

Таблица 1. Некоторые характеристики образования димеров аминокислот за счет $\pi-\pi$ -взаимодействий в фазе раствора

Table 1. Some characteristics of amino acid dimer formation due to $\pi-\pi$ interactions in the solution phase

		Phe + Phe				Trp + Trp			
Геометрия		ΔE , кДж/моль	r, Å центр-центр	γ , °	${}^*R_{\max}$, Å	ΔE , кДж/моль	r, Å центр-центр	γ , °	${}^*R_{\max}$, Å
параллельно со смещением		35.9	4.9	16	10.5	33.2	4.0	10	9.6
Т-образно	кольцо-кольцо	17.4	4.8	60	13.7	21.5	4.8	89	13.9
	гетероатом-кольцо		–			31.6	**4.2	63	14.8

* максимальный размер димера аминокислоты – расстояние между максимально удаленными атомами

**расстояние между центрами пиридинового кольца одной молекулы триптофана и бензольного кольца второй молекулы триптофана

вариант «гетероатом-кольцо» реализуется в 60% случаев от суммарного количества рассмотренных вариантов взаимных расположений элемента матрицы сорбента и аминокислоты и характеризуется высокой энергией, что отличает эту аминокислоту и требует учета при изучении различных систем с ее участием.

В сорбционных системах, состоящих из аминокислот и сильнонабухающих сорбентов, при поглощении из концентрированных растворов возможно фор-

мирование второго и последующих сорбционных слоев, что неоднократно доказано экспериментально [16-20], при этом в сильно концентрированной фазе сорбента возможны гидрофобные сорбат-сорбатные и взаимодействия боковых радикалов аминокислот с матрицей сорбента.

$\pi-\pi$ -взаимодействия между элементом матрицы сорбента и ароматическим радикалом аминокислоты исследованы ранее [7]. Для моделирования формирования второго сорбционного слоя за счет $\pi-\pi$ -

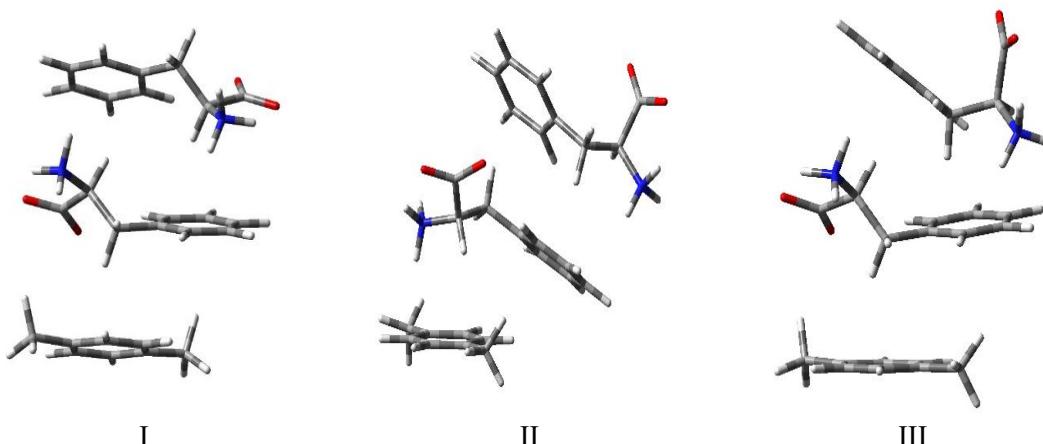


Рис. 3. Структуры ассоциатов элемента матрицы сорбента и двух молекул фенилаланина, оптимизированные согласно вариантам, описанным в тексте

Fig. 3. Structures of associates of the sorbent matrix element and two phenylalanine molecules optimized according to the variants described in the text

взаимодействий сорбат-сорбат рассмотрены системы, состоящие из трех частиц - элемента матрицы сорбента (Ar) и двух молекул аминокислоты (Ак). Использовано несколько вариантов моделирования данных систем:

I. Последовательное формирование сорбционных слоев: $(Ar+Ak)+Ak$. К оптимизированной системе, состоящей из двух частиц, одна из которых элемент матрицы сорбента, а вторая аминокислота (моделирование первого сорбционного слоя, характеризующийся энергией $\Delta E_{(Ar+Ak)}$ [7]), добавляется еще одна молекула аминокислоты (формирование второго сорбционного слоя, характеризующийся энергией $\Delta E_{(Ar+Ak)+Ak}$). В результате суммарная энергия взаимодействий в трехчастичной системе рассчитывается как $\Delta E = \Delta E_{(Ar+Ak)} + \Delta E_{(Ar+Ak)+Ak}$.

II. Моделирование сорбции димера аминокислот: $(Ak+Ak)+Ar$. К ассоциату аминокислоты, который предварительно оптимизирован в растворе и характеризуется энергией $\Delta E_{(Ak+Ak)}$ добавляется ароматический элемент матрицы сорбента ($\Delta E_{Ar+(Ak+Ak)}$). Суммарная энергия взаимодействий в трехчастичной системе рассчитывается как $\Delta E = \Delta E_{(Ak+Ak)} + \Delta E_{Ar+(Ak+Ak)}$.

III. Одновременное формирование сорбционных слоев: $Ar+Ak+Ak$. Все три

частицы сразу формируют итоговую структуру без оптимизации промежуточных этапов ($\Delta E_{(Ar+Ak+Ak)}$).

В результате моделирования систем с участием фенилаланина при всех способах комбинирования стартовых фрагментов установлено, что формируются структуры с параллельным расположением колец, смещенных друг относительно друга (рис. 3). При этом существуют вариации с незначительным изменением угла между плоскостями и направлением амино-карбоксильных группировок относительно плоскостей бензольных колец, однако энергия формирования итоговой структуры, которая складывается из энергий взаимодействия всех фрагментов, является практически одинаковой величиной.

В таблице 2 представлены некоторые характеристики оптимизированных структур ассоциатов аминокислот, образующихся за счет $\pi-\pi$ -взаимодействий в фазе сорбента при формировании второго сорбционного слоя.

При моделировании второго сорбционного слоя триптофана в сорбенте за счет $\pi-\pi$ -взаимодействий в двух вариантах комбинирования стартовых фрагментов (при последовательном формирова-

Таблица 2. Некоторые характеристики оптимизированных структур, образующихся при формировании второго сорбционного слоя аминокислот в сорбенте.

Table 2. Some characteristics of the optimized structures formed during the formation of the second sorption layer of amino acids in the sorbent.

Характеристики системы		Ar + Phe + Phe		Ar + Trp + Trp	
		Энергия этапа моделирования ΔE , кДж/моль	Суммарная энергия ΔE , кДж/моль	Энергия этапа моделирования ΔE , кДж/моль	Суммарная энергия ΔE , кДж/моль
Вариант моделирования	I	(Ar+Ак)+ Ак	23.5	26.1	26.1+44.8=70.9
			53.4		
	II	(Ак+Ак)+ Ar	35.9	21.5	21.5+50.2=71.7
			42.8		
	III	Ar+Ак+Ак	71.5	71.5	71.9
Максимальный размер димера R_{max} , Å		9.0		14.0	

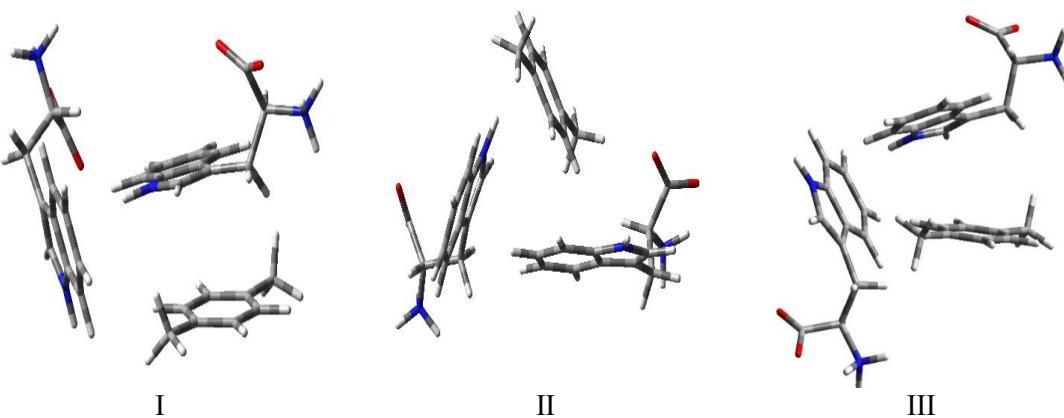


Рис. 4. Структуры ассоциатов элемента матрицы сорбента и двух молекул триптофана, оптимизированные согласно вариантам, описанным в тексте

Fig. 4. Structures of associates of the sorbent matrix element and two tryptophan molecules optimized according to the variants described in the text

ний сорбционных слоев (I) и одновременном формировании сорбционных слоев (III)) получено, что вторая молекула аминокислоты располагается перпендикулярно и к первой сорбированной молекуле, и к ароматическому элементу матрицы, т.е. реализуется двойной Т-образный вариант расположения с участием шести- и пятичлененных циклов боковых радикалов обеих молекул аминокислоты (рис. 4(I), 4(III)) при этом плоскости колец двух участников смешены от центра

колец третьей частицы, а амино-карбоксильные группировки направлены по-разному. При моделировании сорбции димера триптофана, образовавшегося в растворе (вариант II), оптимальной является структура, формирующаяся из трех замкнутых в треугольник Т-взаимодействий радикалов этой аминокислоты (рис. 4(II)). Однако, несмотря на различие в геометрии, суммарная энергия трехчастичных взаимодействий одинакова.



Необходимо отметить, что, несмотря на различную геометрию полученных ассоциатов аминокислот в сорбенте, максимальные размеры димеров (табл. 2) меньше размера пор, например, стирол-дивинилбензольных ионообменников [21-23], что доказывает возможность формирования таких структур в фазе пористых сорбентов. Кроме того, необходимо отметить, что максимальный размер димеров аминокислот в фазе раствора несколько больше, чем в фазе сорбента (табл. 1 и 2), что свидетельствует о том, что множественные взаимодействия приводят к большему сближению частиц и образованию более компактного ассоциата, что наиболее важно для более концентрированной фазы сорбента.

Из таблицы 2 видно, что для обеих аминокислот при последовательном варианте моделирования (вариант I) формирование второго сорбционного слоя энергетически более выгодно, чем присоединение к матрице первой молекулы аминокислоты. И в целом, при других способах моделирования формирование π - π -связей в многочастичной системе энергетически более выгодно, чем образование единичной связи, поскольку число π -электронов, участвующих в образовании единой многослойной π -электронной системы, больше. Кроме того, представляет интерес тот факт, что различие в структуре и энергии при взаимодействии двух частиц в фазе раствора или сорбента для триптофана и фенилаланина нивелируется при трехчастичном взаимодействии – суммарные энергии практически не отличаются (71.5 и 71.9 кДж/моль), что, вероятно, свидетельствует о том, что множественные π - π -взаимодействия наименее подвержены

Список литературы/References

1. Dougherty D.A. Cation-pi interactions in chemistry and biology: a new view of benzene, Phe, Tyr, and Trp, *Science*, 1996; 271(5246): 163-168. <https://doi.org/10.1126/science.271.5246.163>

влиянию заместителей в бензольном кольце, в то время как исходная природа – межмолекулярное перекрывание p -орбиталей в π -сопряженных системах – остается неизменной. Таким образом, общие закономерности формирования многослойных π - π -связей одинаковы для обеих аминокислот.

Заключение

Установлено, что основным вариантом образования π - π -связей между молекулами фенилаланина в растворе и сорбенте является параллельное со смещением расположение бензольных колец боковых радикалов с различными вариантами направления амино-карбоксильных группировок. Отличительной особенностью триптофана является возможность реализации Т-вариантов π - π -взаимодействий по принципу «кольцо-кольцо» и «гетероатом-кольцо» помимо параллельного со смещением расположения боковых радикалов. Несмотря на различия в π - π -взаимодействиях исследуемых аминокислот, общие закономерности образования связей одинаковы: формирование π - π -связей в многочастичной системе энергетически более выгодно, чем образование единичной связи, при этом влияние заместителей в бензольном кольце нивелируется, и множественные взаимодействия в фазе сорбента приводят к образованию аминокислотных ассоциатов меньшего размера.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2. HU Xin-Gen, YU Li, LIN Rui-Sen, FANG Ying-Ying, LI Wen-Bing. Study on Hydrophobic Self-association of Aliphatic α -amino Acids by Flow Microcalorimetry, *J. Acta Phys.-Chim. Sin*, 2006; 22(08):1034-1039. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20060825>

3. Trunaeva E.S., Khokhlova O.N., Khokhlov V.Yu. Kvantovo-himicheskoe modelirovanie gidratacii i associacii fenilalanina v rastvore. *J. of Structural Chemistry*, 2015; 56(6): 1111-1115. (In Russ.)
4. Akher F.B., Ebrahimi A., Mostafavi N. Characterization of π -stacking interactions between aromatic amino acids and quercetagetin, *J. Mol. Struct.* 2017; 1128: 13-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.08.040>
5. Huber R.G., Margreiter M.A., Fuchs J.E., S. von Grafenstein, Tautermann C.S., Liedl K.R., Fox T. Heteroaromatic π -Stacking Energy Landscapes, *J. Chem. Inf. Model.*, 2014;54(5):1371-1379. <https://doi.org/10.1021/ci500183u>
6. Khokhlova O.N., Kashirtseva E.R., Khokhlov V.Yu., Trunaeva E.S. Nonexchange sorption of amino acids on an AV-17 anion exchanger: quantum-chemical simulation, *J. Phys. Chem. A.*, 2021; 95(4): 762-768. <https://doi.org/10.1134/S0036024421040130>
7. Khokhlova O.N., Kashirtseva E.R., Khokhlov V.Yu., Lisitsyna S.A. Some Features of Non-Exchangeable Sorption of Tryptophan: The Role of Polar and π - π Interactions, *J. Phys. Chem. A.*, 2024; 98: 2757-2762. <https://doi.org/10.1134/S0036024424701991>
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09. Rev. D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
9. Tsuzuki S., Honda K., Uchimaru T., Mikami M., Tanabe K. Origin of attraction and directionality of the p/p interaction: model chemistry calculations of benzene dimer interaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002; 124(1): 104-112. <https://doi.org/10.1021/ja0105212>
10. Waller M.P., Robertazzi A., Platts J.A., Hibbs d. E., Williams P.A. Hybrid Density Functional theory for pi-stacking interactions: application to benzenes, pyridines, and DNA bases, *J. Comput. Chem.*, 2006; 27(4): 491-50. <https://doi.org/10.1002/jcc.20363>.
11. Nechaeva L.S., Butyrskaja E.V., Zaprjagaev S.A. Komp'yuternoe modelirovanie sorbci aminokislot na uglerodnyh nanotrubkah. *J. of Structural Chemistry*, 2017; 58(2): 233-241. <https://doi.org/10.15372/JSC20170201> (In Russ.)
12. McGaughey G.B., Gagné M., Rappé A. K. Stacking Interactions. Alive and well in proteins, *J. of biological chem.*, 1998; 273 (25): 15458-15463. <https://doi.org/10.1074/jbc.273.25.15458>.
13. Zhao Y., Li J., Gu H. et al. Conformational Preferences of π - π Stacking Between Ligand and Protein, Analysis Derived from Crystal Structure Data Geometric Preference of π - π Interaction, *Interdiscip. Sci.: Comput. Life Sci.*, 2015; 7: 211-220. <https://doi.org/10.1007/s12539-015-0263-z>
14. McCoy V.R., Chong P.A., Tsang B., Kim T.H., Bah A., Farber P., Lin H., Forman-Kay J. D. Pi-Pi contacts are an overlooked protein feature relevant to phase separation, *eLife* 7: e31486., 2018; 1-48. <https://doi.org/10.7554/eLife.31486>
15. Janiak C. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands, *J. Chem. Soc.*, 2000; 21: 3885-3896. <https://doi.org/10.1039/B003010O>



16. Lee K., Hong J Nonionic adsorption of aromatic amino acids on a cation-exchange resin, *Reactive and Functional Polymers*, 1995; 28(1): 75-80.
17. Selemenev V.F., Khohlov V.Ju., Bobreshova O.V. et al. Fiziko-himicheskie osnovy sorbcionnyh i membrannyh metodov vydelenija i razdelenija aminokislot. M.: Stelajt, 2002, 299 p. (In Russ.)
18. Mechkovskij S.A., Vejze M.A., Lipaj E.V., Molotok E.V. Jeffekty sverhjekvivalentnoj sorbcii v processah kationnogo obmena, Vybranyja naukovyja pracy BDU. Minsk, 2001, pp. 548-554. (In Russ.)
19. Khohlova O.N., Khohlov V.Ju., Bashlykova O.Ju., Trunaeva E.S. Termodinamika sverhjekvivalentnoj sorbcii v mnogokomponentnyh ionoobmennyh sistemah s uchastiem aminokislot, *J. Phys. Chem.*, 2017; 91(4): 725-729. DOI: 10.7868/S0044453717040124
20. Gapeev A.A., Bondareva L.P., Astapov A.V., Kornienko T. S. Hydration and sorption of amino acids by an iminophosphonic ion exchanger, *Prot Met Phys Chem Surf*, 2016; 52: 689-694. <https://doi.org/10.1134/S2070205116040110>
21. Yan Yao, Abraham M Lenhoff. Pore size distributions of ion exchangers and relation to protein binding capacity, *J Chromatogr A*, 2006; 1126 (1-2): 107-119. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.06.057>
22. Kenneth A. Kun, Robert Kunin. The pore structure of macroreticular ion exchange resins, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1967; 16(3): 1457-1469 <https://doi.org/10.1002/polc.5070160323>
23. Selemenev V.F., Khohlov V.Ju., Matveeva M.V., Chikin G.A., Ustinovskij V.A. Porometricheskij analiz ionoobmennikov, nasyshennyh aminokislotami, *J. Phys. Chem.*, 1996; 70(2): 370-373

Информация об авторах / Information about the authors

Е.Р. Овсянникова – аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

В.Ю. Хохлов – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

О.Н. Хохлова – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

E.R. Ovsyannikova – the postgraduate student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: kashirtseva_e@mail.ru

V.Yu. Khokhlov – professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: vladkh70@mail.ru

O.N. Khokhlova – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: okxox@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 30.03.2025; одобрена после рецензирования 15.04.2025; принята к публикации 16.04.2025.

The article was submitted 30.03.2025; approved after reviewing 15.04.2025; accepted for publication 16.04.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12959

Адсорбция ионов цезия из водных растворов на модифицированной глине Левашинского месторождения Республики Дагестан

Джаннет Алексеевна Свешникова^{1,2✉},

Арсен Шамсудинович Рамазанов^{1,3}, Камила Гусейновна Кунжуева¹

¹Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН, Махачкала, Россия, jannet49@yandex.ru[✉]

²Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

³Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

Аннотация. Проблема извлечения и концентрирования редких щелочных (Rb^+ , Cs^+) и щелочноземельных металлов (Sr^{2+}) возникает как при освоении геотермальных вод, так и при очистке природных и сточных вод атомных электростанций от долгоживущих радионуклидов. Потребность для решения этих задач в эффективных сорбентах делает актуальным расширение ассортимента сырьевой базы сорбентов на основе минерального сырья. Среди природных сорбентов для очистки растворов от радионуклидов цезия хорошо зарекомендовали себя глины разного состава, при этом отмечается, что наибольшей селективностью к Cs^+ обладает глинистый минерал - иллит, содержание которого в нативной глине Левашинского месторождения Республики Дагестан составляет ~ 32%. Важной задачей становится поиск эффективных методов улучшения физико-химических свойств и сорбционных характеристик природного сырья, для чего используется обработка исходной глины различными кислотами (главным образом, HCl) и солями (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+}). Целью настоящей работы является изучение сорбционных свойств по ионам Cs^+ , модифицированной хлоридом натрия глины Левашинского месторождения Республики Дагестан. В работе использована методика модификации исходной глины хлоридом натрия, предусматривающая предварительную кислотную активацию исходной глины. Исследование адсорбции ионов проводили в модельных растворах в ограниченном объеме, варьируя концентрацию исследуемых ионов в растворах от 5 до 700 мг/дм³. Обнаружено, что обработка исследуемой глины, предварительно подвергнутой кислотной активации, раствором $NaCl$ приводит к увеличению в ~ 1.3 раза ее сорбционной емкости по Cs^+ и способствует вовлечению в процесс адсорбции высокоселективных по отношению к ионам Cs^+ центров FES (Frayed Edge Sites). Установлено влияние ионной силы раствора и концентрации отдельных ионов на сорбцию цезия.

Ключевые слова: иллит, модификация раствором $NaCl$, изотермы адсорбции, ионы цезия, селективная сорбция.

Для цитирования: Свешникова Д.А., Рамазанов А.Ш., Кунжуева К.Г. Адсорбция ионов цезия из водных растворов на модифицированной глине Левашинского месторождения Республики Дагестан // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 198-210. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12959>

Original article

Adsorption of cesium ions from aqueous solutions on modified clay of the Levashinsky deposit of the Republic of Dagestan

Dzhannet A. Sveshnikova^{1,2✉}, Arsen Sh. Ramazanov^{1,3}, Kamila G. Kunzhueva¹

¹Institute for Geothermal Research and Renewable Energy of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia, jannet49@yandex.ru[✉]

²Institute of Physics of the Dagestan Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia

³Dagestan State University, Makhachkala, Russia



Abstract. The problem of extracting and concentrating of rare alkali (Rb^+ , Cs^+) and alkaline earth metals (Sr^{2+}) arises both during the development of geothermal waters and during the purification of natural and wastewater from nuclear power plants from long-lived radionuclides. The need for effective sorbents to solve these problems makes it urgent to expand the range of raw materials for sorbents based on mineral raw materials. Among natural sorbents for purifying solutions from cesium radionuclides, clays of different compositions have proven themselves well, and it is noted that illite has the greatest selectivity to Cs^+ , the content of which in the native clay of the Levashinsky deposit of the Republic of Dagestan is $\sim 32\%$. An important task is to find effective methods for improving the physicochemical properties and sorption characteristics of natural raw materials, which involves treating the original clay with various acids (mainly HCl) and salts (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+}). The purpose of this work is studying the sorption properties of clay from the Levashinsky deposit of the Republic of Dagestan modified with sodium chloride for Cs^+ ions. The work used a technique for modifying the original clay with sodium chloride, which involves preliminary acid activation of the original clay. The study of ion adsorption was carried out in model solutions in a limited volume, varying the concentration of the studied ions in solutions from 5 to 700 mg/dm^3 . It was found that treatment of the studied clay, previously subjected to acid activation, with a NaCl solution leads to an increase in its sorption capacity for Cs^+ by ~ 1.3 times and promotes the involvement of highly selective with respect to Cs^+ ions FES centers (Frayed Edge Sites) in the adsorption process. The influence of the ionic strength of the solution and the concentration of individual ions on the sorption of cesium has been established.

Keywords: illite, modification with NaCl solution, adsorption isotherms, cesium ions, selective sorption.

For citation: Sveshnikova D.A., Ramazanov A.Sh., Kunzhueva K.G. Adsorption of cesium ions from aqueous solutions on modified clay of the Levashinsky deposit of the Republic of Dagestan. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(2): 198-210. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12959>

Введение

При комплексном освоении геотермальных ресурсов возникает проблема извлечения и концентрирования таких компонентов как редкие щелочные (Rb^+ , Cs^+) и щелочноземельные металлы (Sr^{2+}) [1]. Эта проблема существует и при очистке природных и сточных вод атомных электростанций от долгоживущих радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr [2,3]. Извлечение этих ионов из растворов сложного состава, включающих ионы магния, кальция, натрия, калия в концентрациях, существенно превышающих содержание целевых ионов, представляет большие трудности и возможно лишь при использовании селективных сорбентов.

В качестве сорбентов используют органические ионообменные смолы, а также неорганические сорбенты, как синтетического, так и природного происхождения. Основным преимуществом сорбентов на основе природных материалов является их доступность и низкая стоимость. Анализ литературных данных показал, что актуальным является расширение ассортимента сырьевой базы высокоэффективных сорбентов многопланового использования на основе минерального

или растительного сырья. Среди природных сорбентов наибольшее применение для очистки растворов от радионуклидов цезия получили различные алюмосиликатные минералы, в частности, природные глины различного состава. В работах [4-7] отмечается, что на глинистых минералах (ГМ) с кристаллической решеткой типа 2:1, к которым можно отнести иллит, нонтронит, монтмориллонит, имеется как минимум 2, хотя чаще указывается на 3 типа центров адсорбции ионов Cs^+ . Первый тип, имеющий высокую селективность, но невысокую сорбционную емкость к Cs^+ , расположен на расширенных краевых участках межпакетных пространств слоистых глинистых минералов, в литературе этот тип называется Frayed Edge Sites (FES), его сорбционная емкость составляет $\sim 1\text{-}2\%$ от общей емкости образца глины. Второй тип сорбционных мест, имеющий меньшую селективность, но большую емкость ($\sim 70\text{-}80\%$ от общей емкости), представляет собой поверхностные обменные места на базальной плоскости и обозначается как Regular Exchange Sites (RES). И, наконец, еще один тип центров, на который указывают авторы [4,5,7], занимающий промежуточное положение между центрами



FES и RES, рассматривается как второй тип центров FES, обладающий меньшей селективностью, но большей емкостью (~15-20% от общей емкости) по отношению к Cs^+ . Отмечается [4-7], что наибольшей селективностью к Cs^+ обладает глинистый минерал иллит.

Как показали исследования [8], в натурной глине Левашинского месторождения Республики Дагестан содержание иллита составляет ~ 32%, а в обработанной соляной кислотой достигает 40%. Основным механизмом сорбции Cs^+ на иллите большинством авторов [9-11] признается ионный обмен с присутствующими в структуре сорбентов обменными ионами натрия, калия, магния, кальция и др. И, хотя в литературе [9,12] приводится достаточно широкий разброс значений катионообменной емкости (СЕС) иллита по цезию (от 120 до 600 мг-экв/кг), авторы работы [4] считают наиболее адекватным значение 225 мг-экв/кг.

Важной задачей является поиск эффективных методов активации природного сырья с целью улучшения его физико-химических параметров и сорбционных характеристик. Одним из методов повышения ионообменных характеристик алюмосиликатных минералов является обработка глинистых минералов солями Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} . Полученные нами результаты по влиянию солей этих металлов на сорбционные свойства глины Левашинского месторождения по ионам цезия показали, что более высокие сорбционные емкости достигались при обработке глины солями NaCl и KCl , причем результаты в обоих случаях незначительно отличались друг от друга, поэтому, учитывая большую доступность и меньшую стоимость хлорида натрия, в дальнейшем все эксперименты проводили на глине в Na-форме. В литературе приводятся сведения об использовании натриевой формы различных глин [9,13,14] для увеличения их сорбционной емкости по ионам цезия.

Целью настоящей работы является изучение сорбционных свойств по ионам Cs^+ , модифицированной хлоридом натрия глины Левашинского месторождения Республики Дагестан.

Экспериментальная часть

Фракции глины Левашинского месторождения диаметром 0.16-0.25 мм промывали дистиллированной водой и высушивали до воздушно-сухого состояния. В работе использована методика модификации исходной глины хлоридом натрия, предусматривающая кислотную активацию, предшествующую солевой обработке.

Целью кислотной обработки исходной глины, которую проводили 1 М раствором HCl при комнатной температуре в течение 1.5 часов [8], было удаление карбонатной фракции, без структурных изменений глинистых минералов. По истечению времени обработки глину отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой до $\text{pH} 4$, что привело к замене обменных ионов ионами H^+ [8].

Обработку глины раствором NaCl проводили аналогично процедуре, описанной в [15]. Предварительно модифицированную 1 М раствором HCl глину подвергали воздействию 1 М раствором хлорида натрия в течение 1.5 часов при комнатной температуре, после чего глину отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион.

Исследование адсорбции ионов проводили в модельных растворах в ограниченном объеме при постоянном встряхивании в течение 4 часов. Для построения изотерм использовали метод неизменных навесок (0.5 г) и переменных концентраций (от 5 до 700 мг/дм³), объем раствора составлял 40 см³, отношение Т:Ж 1:80. Исследования проводили при температуре 25°C. Влияние ионной силы раствора ($I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i$) на сорбцию Cs^+ изучалось при постоянной их концентрации



и переменной концентрации других катионов и анионов, взятых в определенных соотношениях.

Десорбцию адсорбированных ионов Cs^+ осуществляли 0.1 М раствором HCl при температуре 25°C в течение 4 часов.

Определение содержания исследуемых ионов до и после адсорбции проводили с помощью атомно-абсорбционного метода на атомном спектрометре Квант 2А.

Количество адсорбированных ионов (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_i)V}{m \cdot 1000} \quad (1)$$

где C_0 и C_i – концентрации исходного раствора и раствора после адсорбции, соответственно, мг/дм³, V – объем раствора в дм³, m – масса сорбента, г.

Растворы готовили из солей Cs_2CO_3 , NaCl, KCl, CaCl₂, MgSO₄·7H₂O, Sr(NO₃)₂ квалификации «хх» растворением в дистilledированной воде.

Исследование удельной поверхности, удельного объема пор и распределения пор по размерам образца глины осуществляли с помощью прибора «СОРБИ-МС» (разработчик и производитель ЗАО «МЕТА», Новосибирск) путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом ГСО 7912-2001 с аттестованным значением удельной поверхности 76 м²/г. Перед началом измерений образец подвергался дегазации (термотренировке) в специальной станции, заключающейся в контролируемом прогреве при температуре 110°C в течение 90 мин в токе инертного газа. В качестве газа-адсорбата использовали азот газообразный ГОСТ 9293-74, в качестве газа-носителя – газообразный гелий высокой чистоты по ТУ 0271-001-45905715-02. Полная изотерма адсорбции N_2 изучалась в диапазоне Р/Р₀ от 0.06 до 0.99. Измерение адсорбированных объемов газа-адсорбата проводится методом термодесорбции. Определение полной удельной поверхности проводилось по 4-х точечному ме-

тоду БЭТ. Анализ распределения мезопор по размерам проводился по используемому в приборе методу капиллярной конденсации, расчеты проводились по заложенному в программе прибора методу Барретта-Джойнера-Халенда.

Для определения точки нулевого заряда (рН_{тнз}) поверхности использован, предложенный Шварцем и сотр. [16], метод массового титрования, заключающийся в следующем: три раствора: 0.001 М HNO₃ и 0,001 М NaOH на фоне NaNO₃, и 0.1 М NaNO₃ со значениями pH 3.1; 10.8; 5.9, соответственно, по 40 см³ помещаются в колбы, куда вносятся навески исследуемого образца в количестве: 0.05; 0.1; 0.5; 1; 5; 10% от массы раствора. Измерение pH проводят через 24 часа. По результатам измерений строят зависимость pH от массы образца. Все три кривые для разных начальных значений pH должны приближаться к асимптотическому значению. В качестве точки нулевого заряда бралось среднее из этих трех величин, ошибка составляла ±0.2 единицы.

Обсуждение результатов

Характеристика сорбента. Из данных рентгенофазового анализа известно, что минералогический состав нативной глины Левашинского месторождения представлен иллитом, нонtronитом, монтмориллонитом. Наряду с глинистыми минералами в образце данной глины идентифицированы кальцит и кварц (рис.1) [8].

Обработка 1 М раствором соляной кислоты привела к практически полному растворению фазы карбоната кальция и увеличению содержания ГМ с 62% в исходной глине до 79% в глине, обработанной HCl (рис.2) [8].

Установлено, что кислотная активация характеризуется переходом части обменных катионов металлов в раствор. В растворе HCl после обработки исходных глин были обнаружены катионы Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} [8]. Из табл. 1 [8], в которой

БЕНТОНИТ ИСХОДНЫЙ



Рис.1. Минералогический состав нативной глины Левашинского месторождения.

Fig.1. Mineralogical composition of native clay of the Levashinskoе deposit



Рис.2. Минералогический состав глины Левашинского месторождения, обработанной 1 M соляной кислотой.

Fig.2. Mineralogical composition of clay from the Levashinskoе deposit treated with 1 M hydrochloric acid

Таблица 1. Химический состав исходной, обработанной соляной кислотой и NaCl глины

Table 1. Chemical composition of the original, hydrochloric acid- and NaCl treated clay

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	CO ₂	п.п.	сумма
Исход	43.1	13.2	5.0	10.5	1.9	2.2	13.0	9.5	1.6	100
Обр. HCl	50.7	16.6	6.4	12.6	1.7	2.0	0.6	-	9.4	100
Обр. NaCl	50.5	16.5	6.3	12.4	2.8	2.0	0.5	-	9.0	100

приведено содержание в пересчете на оксины, видно, что в результате обработки исходной глины раствором соляной кислоты содержание оксида натрия (Na₂O) снижается ~ в 1.12 раза, а оксид кальция (CaO) удаляется практически полностью, при этом содержание SiO₂ возрастает примерно на 18%, Al₂O₃ на 26%, Fe₂O₃ на 20%. В [17] отмечается, что катионы K⁺, находящиеся между слоями 2:1 иллита не вымываются кислотной активацией. Некоторое увеличение процентного содержания оксида K₂O связано уменьшением количества ионов, участвующих в ионном обмене с H⁺.

Исследованы физико-химические и сорбционные характеристики полученного сорбента.

Из табл. 2, в которой приведены текстурные характеристики исходной, обработанной раствором HCl и активированной раствором NaCl глины, видно, что при активации исходной глины соляной

кислотой ее удельная поверхность увеличивается в ~ 1.8 раз (от 27 до 48 м²/г), а удельный объем пор от 0.029 до 0.041 см³/г) [8]. Последующая солевая обработка кислотно-активированной глины раствором NaCl привело к незначительному уменьшению S_{уд} и V_Σ. Аналогичные результаты получены и в работе [18] при изучении текстурных свойств глинистых минералов, модифицированных раствором MgCl₂. В табл. 2 приведены также средние значения диаметров пор данных образцов глин, вычисленных по правилу Гуревича (D_{ср}=4V_Σ/S_{уд}) [19], которые уменьшаются при переходе от исходной глины к глине, модифицированной хлоридом натрия. Изменилось и распределение пор по размерам (рис.3): в образце, активированном NaCl, по сравнению с исходной глиной, имеет место увеличение (в процентном соотношении) удельного объема мезопор небольшого диа-

Таблица 2. Текстура и pH_{thz} исходной и модифицированной растворами HCl и NaCl глины
Table 2. Texture of hydrochloric acid- and NaCl-treated clay samples

Образец глины	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	ΣV , $\text{см}^3/\text{г}$	D_{cp} , нм	pH_{thz}
Исходная глина	27.3	0.029	42.5	8.38
Обработ. HCl	48.0	0.041	34.1	6.53
Обработ. NaCl	39.4	0.031	31.4	8.85

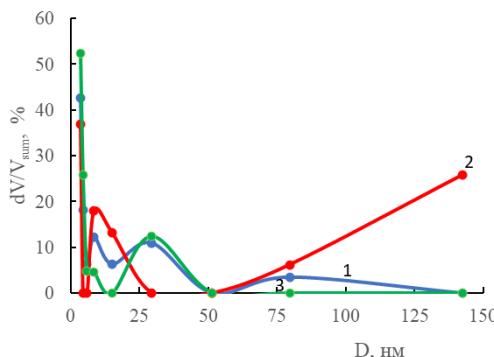


Рис. 3. Распределение объема мезо- и макропор образцов исходной глины (1), глины, обработанной HCl (2) и глины, модифицированной NaCl (3) по размерам
Fig. 3. Size distribution of meso- and macropores of samples of original clay (1), clay treated with HCl (2) and clay modified with NaCl (3)

метра (3.5 и 4.4 нм) и уменьшения практически до нуля удельного объема макропор, что привело к уменьшению среднего диаметра пор с 42.5 нм для исходной глины до 31.4 нм для глины в Na-форме. Таким образом, кислотная и последующая солевая активация глины привела к увеличению удельной поверхности и пористости образца, а также к уменьшению среднего диаметра пор, а это, как отмечается в [20], приводит к снижению степени кристалличности глинистых минералов.

Изотермы адсорбции. Влияние ионной силы и концентрации мешающих ионов. Из рис. 4, на котором приведены изотермы сорбции ионов цезия на исходной, обработанной HCl и модифицированной раствором NaCl глине Левашинского месторождения, видно, что до исходной концентрации $Cs^+ \sim 50 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ($C_e \sim 15 \text{ мг}/\text{дм}^3$) зависимость величины сорбции Cs^+ от концентрации на модифицированной раствором NaCl носит квазилинейный характер.

Полученные экспериментальные данные были обработаны по линеаризованным формам уравнений изотерм Фрейнд-

лиха (2), Ленгмюра (3), Темкина (4), Дубинина-Радушкевича (5), Флори-Хаггинса (8) и Редлиха-Петерсона (10) [21], каждая из которых дает определенную информацию о свойствах сорбционной системы.

Уравнение Фрейндлиха:

$$\lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2)$$

где q (моль/г), C_e (моль/дм³), K_F и n – константы Фрейндлиха.

Уравнение Ленгмюра:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_\infty A} + \frac{C_e}{q_\infty}, \quad (3)$$

где q – величина сорбции адсорбата в состоянии равновесия (мг/г); q_∞ – теоретическая сорбция монослоя (мг/г); C_e – равновесная концентрация сорбата в растворе (мг/дм³); A – константа уравнения Ленгмюра (дм³/мг).

Уравнение Темкина:

$$q = A + B \lg C, \quad (4)$$

где A и B – эмпирические коэффициенты уравнения Темкина, $B = \frac{2,303}{f}$, где f – фактор неоднородности, $A = \frac{2,303}{f} \lg K_T$.

Уравнение Дубинина-Радушкевича:

$$\lg q = \ln q_\infty - \beta \varepsilon^2, \quad (5)$$

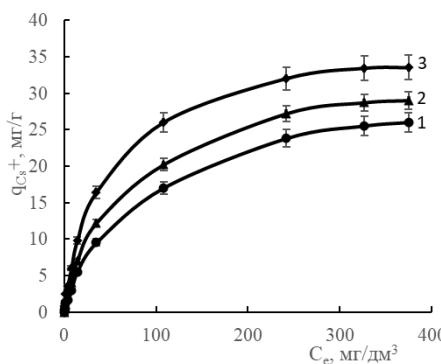


Рис. 4. Изотермы адсорбции Cs^+ на исходной (1), обработанной HCl (2) и модифицированной Na^+ (3) глине

Fig. 4. Cs^+ adsorption isotherms on the original (1), treated with HCl (2) and modified with Na^+ (3) clay

β – константа, относящаяся к средней свободной энергии адсорбции (моль²/Дж²), ε – потенциал Поляни, который связан с равновесной концентрацией раствора C_e (моль/дм³) уравнением:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad (6)$$

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{0.5}} \quad (7)$$

Уравнение Флори-Хаггинса:

$$\ln\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \ln K_{FH} + q_\infty \ln(1 - \theta), \quad (8)$$

где $\theta = \frac{q}{q_\infty}$ – степень заполнения поверхности, K_{FH} – константа равновесия Флори-Хаггинса, q_∞ – максимальная величина сорбции.

Константа равновесия, может быть использована для расчета свободной энергии Гиббса по уравнению:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{FH} \quad (9)$$

Уравнение Редлиха-Петерсона:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{a_R}{K_{RP}} C_e^\beta \quad (10)$$

где K_{RP} , a_R – константы уравнения Редлиха-Петерсона, β – константа, значение которой лежит в интервале $0 < \beta < 1$.

Следует отметить, что в отличии от уравнений (2)-(5) и (8), которые содержат два параметра, линейная форма уравнения Редлиха-Петерсона (10) содержит три параметра, поэтому воспользоваться этим уравнением возможно, применив метод итераций [22] с известным ограни-

чением $0 < \beta < 1$. Задавалось начальное значение параметра β и выбирался шаг его приращения 0.05, после чего строилось семейство прямых, в координатах $\frac{C_e}{q}$ – $f(C_e^\beta)$. Линия регрессии с максимальным значением коэффициента детерминации R^2 выбиралась в качестве искомой и по ней определялись два других коэффициента уравнения (10).

Результаты расчетов по приведенным уравнениям позволили оценить максимальную адсорбционную способность исследуемой глины по Cs^+ . Рассчитанные по уравнению Ленгмюра $q_\infty=39.1$ мг/г, по уравнению Флори-Хаггинса $q_\infty=44.8$ мг/г и по уравнению Дубинина-Радушкевича $q_\infty=41.9$ мг/г удовлетворительно согласуются между собой и с литературными данными. Похожие результаты для сорбционных емкостей различных ГМ по Cs^+ приводятся и в работах [23] – 46.3 мг/г и [24] – 45.2 мг/г.

Использование уравнения Дубинина-Радушкевича для определения природы сорбционного процесса по величине энергии адсорбции (уравнение 7) показало, что рассчитанные значения $E=10.93$ кДж/моль для Cs^+ свидетельствует об ионообменном характере данного процесса. Рассчитанная свободная энергия Гиббса (уравнение 9) составила $\Delta G = -15.23$ кДж/моль для Cs^+ , что указывает на возможность самопроизвольного протекания сорбции

Таблица 3. Значения сорбционных параметров, рассчитанных по уравнениям Фрейндлиха, Ленгмюра, Темкина, Дубинина-Радушкевича, Флори-Хаггинса, Редлиха-Петерсона

Table 3. Values of sorption parameters calculated using the equations of Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Flory-Huggins, Redlich-Peterson

Модель	Параметры	Значения параметров для Cs^+
Фрейндлиха	$K_F ((dm^3)^{1/n} \text{моль}^{1-1/n}/\text{г})$	$6.92 \cdot 10^{-2}$
	n	1.73
	R^2	0.951
Ленгмюра	$q_\infty (\text{мг}/\text{г})$	39.06
	$A (\text{dm}^3/\text{мг})$	$2.21 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0.994
Темкина	f	0.154
	R^2	0.984
Дубинина-Радушкевича	$q_\infty (\text{ммоль}/\text{г})$	0.315
	$\beta (\text{моль}^2/\text{Дж}^2)$	$4.2 \cdot 10^{-3}$
	R^2	0.989
Флори-Хаггинса	$q_\infty (\text{ммоль}/\text{г})$	0.337
	$K_{FH} (\text{dm}^3/\text{ммоль})$	0.445
	R^2	0.936
Редлиха-Петерсона	$K_{RP} (\text{dm}^3/\text{г})$	0.817
	$a_R (\text{dm}^3)^\beta/\text{ммоль}^\beta$	0.016
	β	0.95
	R^2	0.998

ионов цезия на модифицированной глине.

Полученные значения этих параметров, а также коэффициенты детерминации представлены в табл. 3, из которой видно, что все использованные модели, описывающие сорбцию как на однородной (модель Ленгмюра), так и на неоднородной (модели Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радушкевича, Флори-Хаггинса) поверхностях удовлетворительно описывают адсорбцию ионов цезия на модифицированной ионами натрия глине.

Графическое представление зависимостей q_{Cs^+} от C_e по уравнениям Фрейндлиха, Ленгмюра, Темкина, Дубинина-Радушкевича, Флори-Хаггинса, Редлиха-Петерсона представлены на рис. 5.

Данные рис. 5 и табл. 3 свидетельствуют о том, что лучше всего сорбция Cs^+ на Na-форме Левашинской глины описывается уравнением Редлиха-Петерсона.

Для анализа экспериментальных данных был использован полуэмпирический K_d -подход, предлагаемый различными

авторами [7,9,14,25,26]. На рис. 6 приведены зависимости $\lg K_d - \lg C_e$, где K_d – коэффициент распределения ($K_d = q_{Cs^+}/C_e$).

Из данного рисунка видно, что зависимость $\lg K_d - \lg C_e$ нелинейна, что, как отмечается в [9], указывает на возможность существования нескольких сорбционных центров, имеющих различное сродство к ионам Cs^+ , при этом форма зависимости (1) характерна для иллита [7,9]. При низких концентрациях Cs^+ в растворе ($2.2 \cdot 10^{-6}$ - $9.3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³) на зависимости $\lg K_d - \lg C_e$ наблюдается небольшое плато, на которое указывает стрелка, которое, как предполагается в [25], свидетельствует о насыщении центров FES. Первая точка перегиба указывает на то, что такое насыщение произошло. Величина сорбции на этих центрах по данным наших экспериментов не превышает $\sim 1.5\%$ от максимальной сорбционной емкости Левашинской глины в Na-форме. Однако, несмотря на столь низкую сорбцию Cs^+ на

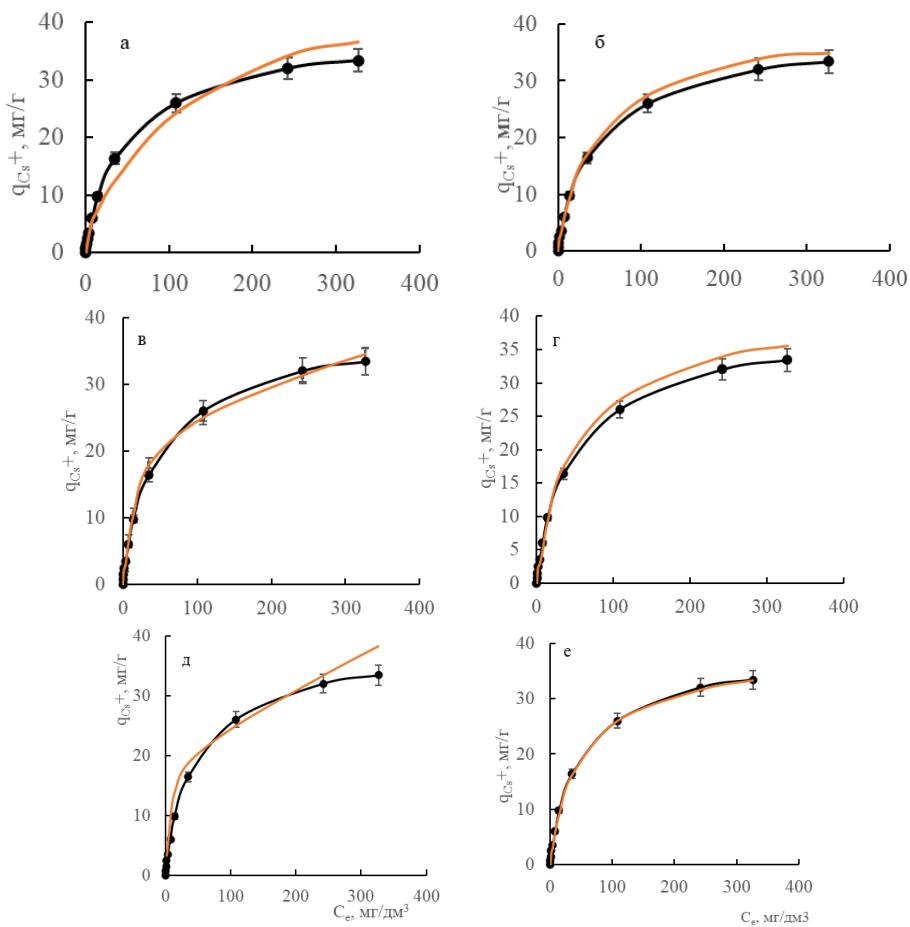


Рис. 5. Графическое представление зависимостей q_{Cs^+} от C_e по уравнениям Фрейндлиха (а), Ленгмюра (б), Темкина (в), Дубинина-Радушкевича (г), Флори-Хаггинса (д), Редлих-Петерсона (е): точки – эксперимент, красная линия – расчет по уравнениям

Fig. 5. Graphic representation of the dependences of q_{Cs^+} - C_e according to the equations of Freundlich (a), Langmuir (b), Temkin (c), Dubinin-Radushkevich (d), Flory-Huggins (e), Redlich-Peterson (f): points - experiment, red line - calculation using equations

этих центрах, они доминируют в процессе сорбции этих ионов при низких концентрациях.

После насыщения центров FES появляется вторая площадка (стрелка), где $lgK_d = \text{const}$ при концентрациях Cs^+ $1.9 \cdot 10^{-5}$ - $1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Вторая точка перегиба свидетельствует о насыщении этого типа центров, сорбционная емкость которых составила около 23% от максимальной сорбционной емкости, что находится в удовлетворительном согласии с приводимыми в литературе значениями для этих центров [4].

И, наконец, при концентрации $Cs^+ > 1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ в сорбции данных ионов задействованы обменные центры

на базальных поверхностях (RES), сорбционная емкость которых составила около 75% от максимальной сорбционной емкости исследуемой глины.

На исходной глине сорбция Cs^+ линейна в интервале концентраций $1.4 \cdot 10^{-5}$ - $8.7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, выше $8.7 \cdot 10^{-5}$ сорбция Cs^+ исходной глиной становится нелинейной. Такая форма зависимости lgK_d – lgC_e на исходной глине (рис.6 (2)) вероятно может быть связана с тем, что на нативной глине количество FES центров значительно меньше, чем на модифицированной. Подтверждением такого предположения может стать отмеченная в работе [10] корреляция между количеством центров FES и кристалличностью глины.

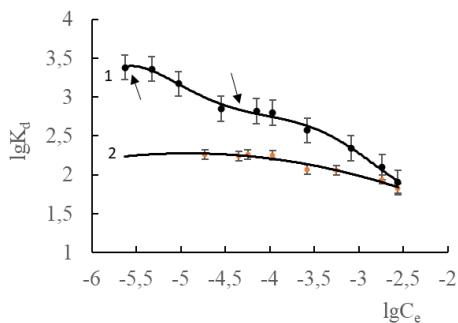


Рис. 6. Зависимости коэффициентов распределения (K_d) цезия от его равновесной концентрации в растворе (C_e) при адсорбции на глине в Na-форме (1) и на исходной глине (2)

Fig. 6. Dependences of the distribution coefficients (K_d) of cesium on its equilibrium concentration in solution (C_e) upon adsorption on clay in Na-form (1) and on the original clay (2)

Так, по данным авторов [10] сорбция Cs^+ на низкокристаллическом иллите, имеющем большое количество FES центров, значительно выше сорбции на высоко-кристаллическом иллите. Выше уже отмечалась связь изменения текстурных характеристик обработанной растворами HCl , $NaCl$ глины с уменьшением степени ее кристалличности [20].

Исследования показали, что десорбция Cs^+ , как из образцов исходной, так и модифицированной раствором $NaCl$ глины, при сорбции этих ионов из растворов с их высокой концентрацией, где сорбция контролируется в основном обменом на базальных участках поверхности, составила более 95%. В литературе [7] отмечается, что десорбция Cs^+ с центров FES затруднена, что является результатом чрезвычайно высокой селективности этих центров к данному иону.

Учитывая, что процессы извлечения Cs^+ из природных вод осуществляются в растворах, содержащих K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} в концентрациях, значительно превышающих концентрации целевых компонентов, актуальными являются исследования мешающего влияния этих компонентов как в отдельности, так и ионной силы раствора в целом на величины сорб-

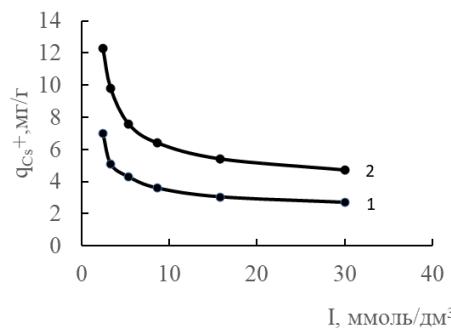


Рис. 7. Влияние ионной силы раствора на величину сорбции Cs^+ на исходной глине (1) и на глине, модифицированной ионами Na (2) $C_{Cs^+} = 135 \text{ mg/dm}^3$.

Fig. 7. The influence of the ionic strength of the solution on the amount of Cs^+ sorption on the original clay (1) and on clay modified with Na ions (2) $C_{Cs^+} = 135 \text{ mg/dm}^3$

ции исследуемых ионов. Из рис. 7, на котором показано влияние ионной силы раствора на адсорбцию ионов Cs^+ как на исходной, так и на модифицированной глине, видно, что в обоих случаях при увеличении ионной силы раствора с 2.45 до 30 ммоль/дм³ снижение величины сорбции Cs^+ составляет около 60%.

Из литературы [6,7,9] известно, что конкуренцию Cs^+ при адсорбции на селективных центрах FES составляют в основном ионы K^+ и NH_4^+ , в то время как за места сорбции на базальных плоскостях поверхности глины с ионами Cs^+ конкурируют разные ионы. Нами было установлено, что по степени влияния на сорбцию на глине Левашинского месторождения ионов Cs^+ мешающие ионы можно расположить в ряд $Mg^{2+} > Ca^{2+} \geq Sr^{2+} > K^+ > Na^+$. Отмечалось, что хотя Na^+ стоит в этом ряду последним, содержание его в геотермальных водах, превышает содержание Cs^+ в несколько десятков тысяч раз.

Для установления диапазона концентраций ионов K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , в котором целесообразно использовать модифицированную ионами натрия глину Левашинского месторождения в качестве сорбента для извлечения и концентрирования Cs^+ из водных растворов сложного состава, изучены зависимости сорбции



ионов цезия на этом сорбенте от концентрации данных ионов. Результаты исследований показали, что на 40% величина сорбции ионов цезия снижается в присутствии ~ 900 мг/дм³ Na^+ , ~ 350 мг/дм³ K^+ , ~ 50 мг/дм³ Mg^{2+} , ~ 80 мг/дм³ Ca^{2+} , ~ 90 мг/дм³ Sr^{2+} . Следует отметить, что концентрация раствора по Cs^+ во всех этих случаях составляла 100 мг/дм³.

Заключение

Обнаружено, что обработка глины Левашинского месторождения, предварительно подвергнутой кислотной активации, раствором NaCl приводит к увеличению в ~ 1.3 раза ее сорбционной емкости по ионам Cs^+ .

Проведенные исследования подтвердили, что основным механизмом сорбции Cs^+ на Na-форме Левашинской глины является ионный обмен.

Установлено, что проведенная модификация изменяет кристалличность исходной глины и, тем самым, способствует

Список литературы/References

1. Osvoenie geothermal'noj energii /Red. V.E. Fortov. M., FIZMATLIT. 2022. 320 p. (In Russ.)
2. Efremov R.V., Ivanov V.V., Busareva E.A. Zagryaznenie vodnoj i vozдушnoj sredy obitaniya radioaktivnymi veshchestvami. *Zhurnal tekhnicheskikh issledovanij*. 2018; 4: 1-5. (In Russ.)
3. Krupskaya V.V., Biryukov D.V., Belousov P.E. Primenenie prirodnyh glinistykh materialov dlya povysheniya urovnya yadernoj i radiacionnoj bezopasnosti ob'ektorov yadernogo naslediya. *Radioaktivnye othody*. 2018; 2: 30-43. (In Russ.)
4. Baeyens B., Bradbury M.H., Cation exchange capacity measurements on illite using the sodium and cesium isotope dilution technique: effects of the index cation, electrolyte concentration and competition: modeling, *Clays and Clay Miner.*, 2004; 52(4): 421-431. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520403>
5. Fuller A.J., Shaw S., Ward M. B. Caesium incorporation and retention in illite interlayers, *Appl. Clay Sci.*, 2015; 108: 128-134.
6. Konopleva I.V., Selektivnaya sorbciya radioceziya sorbentami na osnove prirodnyh glin, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016; 16(4): 448-456. (In Russ.)
7. Hwang J., Han W.S. Choung S. et al, Diverse sorption capacities an end contribution of multiple sorptive sites on illitic clays to assess the immobilization of dissolved cesium in subsurface environments, *J. Hazard. Mater.*, 2023; 441: Art. 129973. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129973>
8. Sveshnikova D.A., Rabadanova D.I., Ataev D.R., Ramazanov A.Sh., Physico-chemical and sorption properties of original and modified clay from the Levashinskoye deposit of the Republic of Dagestan, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2023; 23(6): 993-1005. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpcchrom.2023.23/11860>

вовлечению в процесс адсорбции высокоселективных по отношению к ионам Cs^+ центров FES.

Установлено влияние ионной силы раствора и концентрации отдельных ионов на сорбцию цезия.

Достаточно высокая сорбционная емкость натриевой формы глины Левашинского месторождения по ионам цезия позволяет использовать ее для извлечения этих ионов из геотермальных вод на определенном этапе их переработки, предусматривающем снижение концентрации мешающих ионов натрия, магния, кальция, а также для извлечения радионуклидов из сточных вод объектов атомной энергетики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.



9. Benedicto A., Missana T., Fernandez A.M., Interlayer collapse affects on cesium adsorption onto illite, *Environ. Sci. Technol.*, 2014; 48: 4909-4915. <https://doi.org/10.1021/es5003346>
10. Hwang J., Choung S., Shin W. et al, A batch experiment of cesium uptake using illitic clays with different degrees of crystallinity, *Water*, 2021; 13: 409-420. <https://doi.org/10.3390/w13040409>
11. Giacobbo F., Pezzoli F., Cydzik I. Study of caesium adsorption onto alluvial sediments from the Italian Po Plain, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2024; <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05814-2>
12. Cornell R.M., Adsorption of cesium on minerals: a review, *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.*, 1993; 171(2): 483-500. <https://doi.org/10.1007/BF02219872>
13. Milyutin V.V., Vezencev A.I., Sokolovskij P.V., Nekrasov N.A., Sorbciya radionuklidov ceziya iz vodnyh rastvorov na prirodnyh i modificirovannyh glinah, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014; 14(5): 879-883. (In Russ.)
14. Missana T., Benedicto A., García-Gutiérrez M., Alonso U., Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014; 128: 266-277. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.007>
15. Belchinskaya L.I., Kozlov K.A., Bondarenko A.V., Petukhova G.A., Protsessy ionnogo obmena pri obrabotke kislotnoaktivirovannogo montmorillonite rastvorom MgCl₂, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007; 7: 895-901 (In Russ.)
16. Noh J., Schwarz J., Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid and Interface Sci.*, 1989; 130(1): 157-164.
17. Bendou S., Amrani M. Effect of Hydrochloric acid on structural of sodium -bentonite clay. *J. Mineral. Mater. Character. Eng.* 2014; 2: 404-413. <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2014.25045>
18. Vezencev A.I., Korol'kova S.V., Buhanov V.D. Teksturnye harakteristiki i sorbcionnye svojstva prirodnoj i magnij-zameshchennoj montmorillonit soderzhashchej gliny. *Nauchnye vedomosti BelGU. Seriya Estestvennye nauki*. 2010; 9(80); 11: 119-123.
19. Sobina E.P. Sovershenstvovanie sistemy metrologicheskogo obespecheniya sredstv izmerenij poristosti i pronicaemosti tverdyh veshchestv i materialov Avtoreferat dissertacii dok. tekhn. nauk. Special'nost' 05.11.15. Ekaterinburg. 2020. 48 p.
20. Kwon S., Kim Y., Roh Y. Cesium removal using acid- and base-activated biotite and illite. *J. Hazard. Mater.* 2021; 401: 123319. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123319>
21. Foo K.Y., Hameed B.H., Insights into modelling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, 2010; 156: 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
22. Rysev A.P. Razrabortka metoda regulirovaniya adsorbsbtsionnoj sposobnosti prirodnogo montmorillonita dlya izvlecheniya anionnykh primesei iz vodnykh rastvorov. Diss. cand. chem. nauk. M., 2021, 153 p. (in Russ.)
23. Abdel-Karim A-A.M., Zaki A.A., Elwan W. et al, Experimental and modeling investigations of cesium and strontium adsorption onto clay of radioactive waste disposal, *Appl. Clay Sci.*, 2016; 132-133: 391-401. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.005>
24. Streba J.H., Sperrer H., Walenko F., Welch J.M., Adsorption characteristics of clinoptilolite-rich zeolite compound for Sr and Cs, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2018; 318: 267-270. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6096-6>
25. Missana T., García-Gutiérrez M., Benedicto A. et al, Modeling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition, *Appl. Geochem.*, 2014; 49: 95-102. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.011>



26. Durrant Ch. B., Begg J.D., Kersting A. B., Zavarin M., Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite,

and kaolinite, *Sci. Tot. Environ.*, 2018; 610-611: 511-520. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.122>

Информация об авторах / Information about the authors

Дж.А. Свешникова – к.х.н, ведущий научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиала ОИВТ РАН, научный сотрудник, Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

А.Ш. Рамазанов – профессор, д.х.н., зав.лабораторией, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиала ОИВТ РАН, заведующий кафедрой аналитической и фармацевтической химии Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

К.Г. Кунжуева – к.х.н. научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиала ОИВТ РАН, Махачкала, Россия

Dz.A. Sveshnikova – Candidate of chemical sciences, Leading researcher, Institute for Geothermy Research and Renewable Energy of JIHT RAS; Researcher, Institute of Physics of DFRC, RAS, Makhachkala, Russia, jannet49@yandex.ru

A.Sh. Ramazanov – Professor, Dr. Sci. (Chemistry), Head of the laboratory of the Institute for Geothermy Research and Renewable Energy of JIHT RAS; Head of department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry, Dagestan State University, Makhachkala, Russia

K.G. Kunzhueva – Candidate of chemical sciences, Researcher, Institute for Geothermy and Renewable Energy, of JIHT, Makhachkala, Russia

Статья поступила в редакцию 29.11.2024; одобрена после рецензирования 14.04.2025; принята к публикации 16.04.2025.

The article was submitted 29.11.2024; approved after reviewing 14.04.2025; accepted for publication 16.04.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 615.453.4.014.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12960

Сорбционные и токсикологические свойства наночастиц пористого кремния с осажденным циннаризином

**Юлия Александровна Полковникова[✉], Александр Сергеевич Леньшин,
Александр Юрьевич Кузнецов, Вера Евгеньевна Фролова,
Эвелина Павловна Домашевская**

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, juli-polk@mail.ru[✉]

Аннотация. Низкая растворимость, приводящая к незначительному растворению в желудочно-кишечном тракте, является основной проблемой для лекарственных средств, предназначенных для перорального применения. Одним из таких лекарственных средств является циннаризин. Лекарственные средства циннаризина на фармацевтическом рынке представлены препаратами с немедленным высвобождением, характеризующимися невысокой абсорбцией и низкой биодоступностью. С целью повышения растворимости в настоящее время актуален вопрос использования наночастиц кремния.

Целью данного исследования является исследование особенностей сорбции-десорбции циннаризина с поверхности пористого кремния *por-Si*, и определение острой и хронической токсичности наночастиц пористого кремния без циннаризина и с осажденным циннаризином, в teste функциональной нагрузки на инфузориях *Paramesium caudatum*.

Образцы макро- и мезопористого кремния получали двусторонним анодным электрохимическим травлением пластин монокристаллического кремния. Средний размер наночастиц кремния, полученных после механического и ультразвукового измельчения пористого слоя, составил ~10-20 нм.

Методом диализа через полупроницаемую мембрану изучены процессы сорбции –десорбции циннаризина с поверхности макро- и мезопористого кремния. Оптимальное время адсорбции циннаризина на поверхности макро- и мезопористого кремния составило 30 минут. При изучении десорбции циннаризина с поверхности *por-Si* установлено, что за 45 минут эксперимента концентрация циннаризина в среде 0.1 М кислоты хлористоводородной составила 0.73 и 0.51 мг/мл соответственно.

При изучении острой и хронической токсичности наночастиц пористого кремния с осажденным циннаризином на тест-объекте из типа простейших инфузорий *Paramesium caudatum* установлено, что наночастицы мезопористого кремния повышают жизнеспособность парамеций в teste функциональной нагрузки, не проявляя токсических эффектов по отношению к ним, в то время как наночастицы мезопористого кремния с осажденным циннаризином могут снижать жизнеспособность инфузорий.

Ключевые слова: пористый кремний, наночастицы кремния, инфузория *Paramesium caudatum*, сорбция, десорбция, острые токсичность, хроническая токсичность, индекс биологической активности.

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-22-00292.

Для цитирования: Полковникова Ю.А., Леньшин А.С., Кузнецов А.Ю., Фролова В.Е., Домашевская Э.П. Сорбционные и токсикологические свойства наночастиц пористого кремния с осажденным циннаризином // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 2. С. 211-222. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12960>

Original article

Study of sorption and toxicological properties of porous silicon nanoparticles with precipitated cinnarizine

**Yulia A. Polkovnikova[✉], Alexandr S. Lenshin, Alexandr Yu. Kuznetsov,
Vera E. Frolova, Evelina P. Domashevskaya**

Voronezh State University, Voronezh, Russia, juli-polk@mail.ru[✉]

© Полковникова Ю. А., Леньшин А. С., Кузнецов А. Ю., Фролова В. Е., Домашевская Э. П., 2025



Abstract. Low solubility, leading to insignificant dissolution in the gastrointestinal tract, is the main problem for drugs intended for oral use. One of such drugs is cinnarizine. Cinnarizine drugs on the pharmaceutical market are represented by immediate-release drugs, characterized by low absorption and low bioavailability. In order to increase solubility, the issue of using silicon nanoparticles is currently relevant.

The purpose of this study is to study the features of sorption-desorption of cinnarizine from the surface of porous silicon, to study the acute and chronic toxicity of porous silicon nanoparticles without cinnarizine and with precipitated cinnarizine, in the functional load test on ciliates *Paramecium caudatum*.

Samples of macro- and mesoporous silicon were obtained by two-sided anodic electrochemical etching of single-crystal silicon. After mechanical and ultrasonic grinding of the porous layer, the average size of silicon nanoparticles was ~10-20 nm.

The processes of sorption-desorption of cinnarizine from the surface of macro- and mesoporous silicon were studied by dialysis through a semipermeable membrane. The optimal time of adsorption of cinnarizine on the surface of macro- and mesoporous silicon was 30 minutes. When studying the desorption of cinnarizine from the surface of por-Si, it was found that after 45 minutes of the experiment, the concentration of cinnarizine in a medium of 0.1 M hydrochloric acid was 0.73 and 0.51 mg/ml, respectively. When studying the acute and chronic toxicity of porous silicon nanoparticles with precipitated cinnarizine on a test object from the type of protozoan ciliates *Paramecium caudatum*, it was found that mesoporous silicon nanoparticles increase the viability of paramecia in a functional load test without exhibiting toxic effects towards them, while mesoporous silicon nanoparticles with precipitated cinnarizine can reduce the viability of ciliates.

Keywords: porous silicon, silicon nanoparticles, ciliate *Paramecium caudatum*, sorption, desorption, acute toxicity, chronic toxicity, biological activity index

Acknowledgments: this work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 25-22-00292)

For citation: Polkovnikova Yu. A., Lenshin A.S., Kuznetsov A.Yu., Frolova V.E., Domashevskaya E.P., Sorption and toxicological properties of porous silicon nanoparticles with precipitated cinnarizine. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy. 2025. 25(2): 211-222. (In Russ.).* <https://doi.org/10.17308/sorptchrom.2025.25/12960>

Введение

Низкая растворимость активных фармацевтических субстанций в воде представляет серьезное препятствие для разработки систем доставки лекарственных средств. Пероральный путь введения считается общепринятым и наиболее простым для введения лекарственного средства. Однако, плохая растворимость может ограничить растворение лекарственного средства в желудочно-кишечном тракте, что приведет к низкой биодоступности, которая может фармакологически повлиять на терапевтическую эффективность [1]. Следовательно, для активных фармацевтических субстанций, относящихся к классу II и IV по биофармацевтической классификационной системе, актуальным является вопрос разработки новых эффективных лекарственных форм.

Одним из распространенных лекарственных средств является циннаризин, предназначенный для профилактики и лечения нарушений периферического кровообращения [2-4]. Циннаризин, (E)-1-(дифенилметил)-4-(3-фенилпроп-2-

енил) пиперазин, молекулярная формула: $C_{26}H_{28}N_2$ и молекулярная масса: 368.51 г/моль, представляет собой белый или почти белый порошок. Первоначально полученный из корней тростника (*Cinna*), циннаризин был впервые синтезирован Janssen Pharmaceutica в 1955 году и поступил в продажу в 1958 году под торговой маркой Stugeron. Это слабое основание с плохой растворимостью в воде. Согласно литературным данным, растворимость циннаризина зависит от pH, и составляет 0.29 мг/см³ при pH 2, 0.017 мг/см³ при pH 5 и 0.002 мг/см³ при pH 6.5 [5].

Среди различных носителей лекарственных средств наиболее существенный интерес вызывает пористый кремний (por-Si) [6-8], одной из областей применения которого в настоящее время является биомедицина. В биомедицинских устройствах por-Si может быть использован в качестве различных функциональных элементов [9-12]: в качестве материала-носителя для адресной доставки лекарств, в том числе нескольких лекарственных препаратов одновременно, в ка-



честве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии, в инженерии тканей, в биодатчиках различного типа, для получения биомедицинских изображений, в том числе для визуализации опухолей, при лечении глазных заболеваний.

Модифицированные слои пористого кремния могут быть использованы в биосенсорах различного назначения [13-15]. Биосенсоры и лаборатории-на – чипе на основе *por-Si* используют для обнаружения различных анализируемых веществ, в том числе, глюкозы, ДНК, антител, вирусов и бактерий. Это электрические, электрохимические, оптические сенсоры, с использованием меток и др. [16-18].

Пористый кремний привлекает значительное внимание в качестве носителя для доставки лекарственных средств из-за уникальных особенностей, таких как биосовместимость, большой размер пор, равномерное распределение и обширная площадь поверхности [19]. Эксперименты, проводимые как *in vitro*, так и *in vivo*, свидетельствуют о наличии минимальной токсичности пористого кремния или о полном ее отсутствии [20-23].

Одним из обязательных исследований разрабатываемых лекарственных средств являются доклинические токсикологические исследования, в частности оценка повреждающего действия лекарственного кандидата при его однократном (острая токсичность) и многократном повторном (хроническая токсичность) введении [24]. В настоящее время особую значимость приобретают токсикологические исследования с использованием биологических моделей второго порядка, в которых биообъектами являются представители простейших [25]. Часто в качестве моделей используют лабораторных животных и клеточные культуры. Доклинические исследования относятся к наиболее экономически обоснованным в качестве экспресс-оценки токсикометрических показателей объектов. Исследования с использованием биологических мо-

делей второго порядка не имеет отрицательного значения с точки зрения гуманности и законности. Так, культура клеток инфузории *Paramecium caudatum* представляет собой адекватный тест-объект для выявления острой токсичности веществ, и ее использование возможно для проведения токсикологических исследований [26].

Цель работы – исследование особенностей сорбции-десорбции циннаризина с поверхности пористого кремния и определение острой и хронической токсичности нанопорошков пористого кремния и нанопорошков пористого кремния с осажденным циннаризином в teste функциональной нагрузки на инфузориях *Paramecium caudatum*.

Экспериментальная часть

Материалы и методы. В экспериментальных исследованиях в качестве активной фармацевтической субстанции циннаризина использован 1-(Дифенилметил)-4-(3-фенил-2-пропенил) пиперазин (Ph. Eur, USP / NF) [27]. Его структурная формула приведена на рисунке 1. Химическая формула циннаризина $C_{26}H_{28}N_2$.

Получение образцов пористого кремния и нанопорошков из пористого кремния. Образцы пористого кремния (*por-Si*) получены двусторонним анодным электрохимическим травлением полированных с обеих сторон пластин монокристаллического кремния *c-Si(100)* в растворах плавиковой кислоты в режиме постоянного тока с последующей промывкой в дистиллированной воде и изопропиловом спирте. Нанопорошки кремния получали механическим отделением от пластин кремния пористых слоев с последующим измельчением в изопропиловом спирте пористого кремния ультразвуком до порошкообразного состояния [28,29]. Для получения *por-Si* использовались пластины *c-Si(100)* *n*-типа с удельным сопротивлением 0.3 Ом·см. Состав раствора и режимы электрохимического

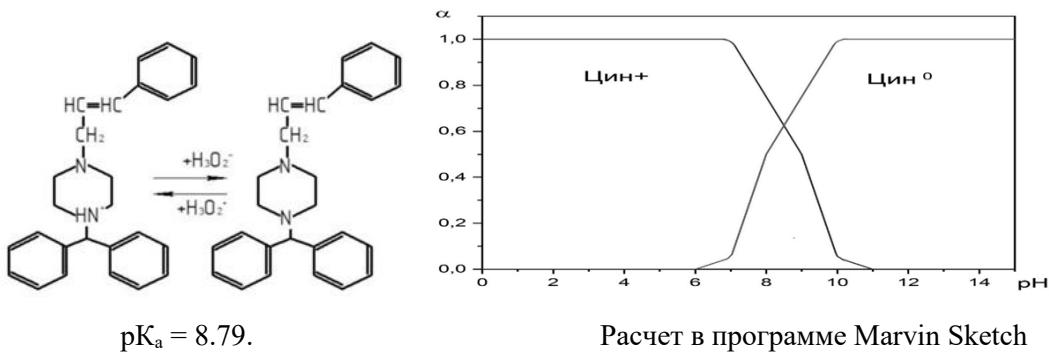


Рис. 1. Протолиз циннаризина в водных растворах
 Fig. 1. Protolysis of cinnarizine in aqueous solutions

травления мезо- и макропористого кремния подробно описаны в работах [28,29].

Для определения морфологических особенностей полученных образцов рог-Si использовалась растровая электронная микроскопия (РЭМ) на приборе JSM-6380LV, JEOL. Для определения средних размеров частиц нанопорошков, полученных из рог-Si, использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), микроскоп LIBRA 120 PLUS.

Изучение особенностей сорбции-десорбции циннаризина с поверхности пористого кремния. Пластины кремния со слоями рог-Si помещались в 0,1 М раствор кислоты хлористоводородной, содержащей 0.5 мг/см³ циннаризина. Объем среды 100 см³. Пробы диализата (5 мл) отбирали через каждые 30 минут. Для определения содержания циннаризина использовали спектрофотометрический метод в УФ-области (254±2 нм) с использованием спектрофотометра СФ-2000. Концентрацию циннаризина в растворах находили по калибровочному графику. Расчет количества циннаризина (X, %), адсорбированного на пластинах, проводили по формуле:

$$X_{i(\text{мг}/\text{см}^3)} = g_x - \frac{g_1 * V_1}{V_2}, \quad (1)$$

где X_i – количество циннаризина, мг/см³; g_x – количество циннаризина, содержащегося в среде, мг/мл; g_1 – содержание циннаризина в пробе (5 см³), мг/см³; V_1 – объем среды, см³ (100 см³); V_2 – объем среды, отобранный для анализа, см³ (5

см³); i – номер пробы по порядку ее отбора.

Для расчета константы времени (b) использовали уравнение Генри:

$$g_1 = g_{\max} \cdot b \cdot c_i \quad (2)$$

Исследование десорбции (высвобождения) циннаризина с поверхности образцов пористого кремния с осажденным циннаризином. Высвобождение циннаризина с поверхности изучали методом диализа через полупроницаемую целлофановую мембрану (толщина 0.25 мм, размер пор 50 мкм) при температуре 37±0.5°C. В качестве среды высвобождения были выбран 0.1 М раствор кислоты хлористоводородной. Объем среды растворения 100 см³. Пробы диализата (5 см³) отбирали через каждые 15 минут. Объем среды восполняли тем же растворителем. Для определения содержания циннаризина использовали спектрофотометрический метод в УФ-области (254±2 нм) с использованием спектрофотометра СФ-2000. Концентрацию циннаризина в растворах находили по калибровочному графику. Расчет количества циннаризина (X, %), продиализированного за определенный промежуток времени с учетом невозвращенного вещества, проводили по формуле:

$$X_i(\text{мг}/\text{см}^3) = \frac{C_1 * V_1}{V_2} + C_x, \quad (3)$$

где X_i – количество циннаризина, мг/см³; C_1 – содержание циннаризина в пробе (5 см³ диализата), мг/см³; V_1 – объем диализата, см³ (100 см³); V_2 – объем диализата, отобранный для анализа, см³ (5 см³); C_x –



количество циннаризина, содержащегося в ранее отобранных пробах диализата, $\text{мг}/\text{см}^3$; i – номер пробы по порядку ее отбора.

Изучение острой и хронической токсичности порошков пористого кремния (серия 1) и кремния с осажденным циннаризином (серия 2). Культура инфузорий была получена на кафедре фармакологии и клинической фармакологии ВГУ. Средой для культивирования инфузорий служил раствор Лозина-Лозинского следующего состава: NaCl , KCl , CaCl_2 2-водный, MgCl_2 6-водный, NaHCO_3 . Рабочий раствор готовили путем разбавления в 10 раз (1:9) концентрированной среды дистиллированной водой.

Культивирование инфузорий происходило в термостате при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ при 10 часовом искусственном освещении ((не менее 500-3000 лк) в люминостате, с естественной сменой дня и ночи).

Для проведения эксперимента использовали семидневную культуру в стационарной фазе роста. Для нормирования начального состояния тест-системы культуру промывали раствором Лозина-Лозинского и затем проводили синхронизацию культуры инфузорий посредством метода тепловых шоков. Для этого культуру нагревали на водяной бане до $+35^\circ\text{C}$ и быстро охлаждали в воде со льдом до $+5^\circ\text{C}$, повторяя данную процедуру 3 раза. После этого инкубировали в течение двух суток в термостате в растворе Лозина-Лозинского. Для эксперимента использовали инфузорий, равномерно плавающих в объеме среды, не осевших на дно пробирки. Оценка биологической активности проводилась по модифицированной методике, предложенной Шабуниным С.В. с соавт. [30].

На первом этапе оценки биологической активности определяли количество раствора 10% натрия хлорида, которое вызывало гибель 100% инфузорий в течение 5 минут (контроль). Для этого 0.1 см^3 среды, содержащей инфузории, наносили на предметное стекло, добавляли хлорид

натрия в определенном объеме и засекали время до момента гибели инфузорий (время контроля), определяемому по полному прекращению движений. Контроль проводился визуально на оптическом микроскопе Levenhuk M1000 PLUS при увеличении в 20 раз. Изображение в режиме реального времени выводилось на экран компьютера с помощью цифровой камеры для микроскопа Levenhuk M1000 PLUS и программного обеспечения Levenhuk Lite.

Пластины кремния с двухсторонним пористым слоем por-Si выдерживали в течение 30 минут в 0.1 М растворе кислоты хлористоводородной, далее механически удаляли пористый слой. Для каждой из двух серий (серия 1 – с наночастицами мезопористого кремния и серия 2 – образцы с наночастицами мезопористого кремния с осажденным циннаризином) брали по 3 пробирки, в каждую вносили по 3.0 см^3 культуры инфузорий. В первую пробирку добавляли 30 мг мезопористого кремния, предварительно, затем из нее отбирали 0.3 см^3 среды и вносили в следующую и так далее, достигая таким образом серийного разведения исследуемого объекта с получением концентраций мезопористого кремния 0.03% (1-ая проба), 0.003% (2-ая проба), 0.0003% (3-я проба). Затем определяли время гибели инфузорий после предварительной инкубации пробы в течение 0 минут, 60 минут, 120 минут, 24 часа.

Индекс биологической активности (ИБА) рассчитывали по формуле [30]:

$$\text{ИБА} = \text{ТО}/\text{TK} \quad (4)$$

где ИБА – индекс биологической активности скринингуемого (исследуемого) соединения; ТО – продолжительность жизни (в мин) инфузорий под действием 10%-ного раствора хлористого натрия в среде Лозина-Лозинского с исследуемой концентрацией исследуемого соединения; ТК – продолжительность жизни (в мин) инфузорий-туфелек под действием 10%-ного раствора хлористого натрия, в контрольной среде;

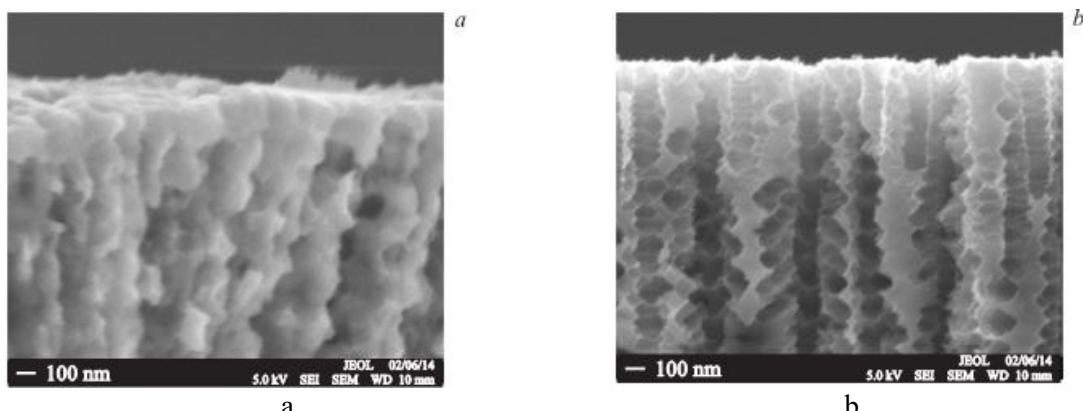


Рис. 2. РЭМ-изображения скола образцов мезо- (а) и макропористого кремния (б)
Fig. 2. SEM images of cleavage of meso- (a) and macroporous silicon (b) samples

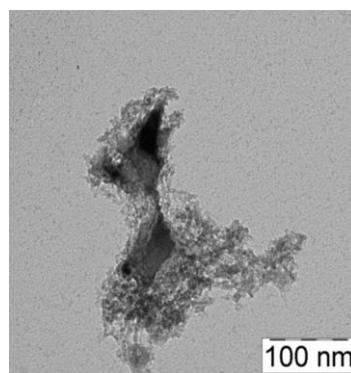


Рис. 3. ПЭМ-изображение порошка кремния
Fig. 3. TEM image silicon powder

Известны критерии оценок ИБА [30]: ИБА= 1.00 ± 0.10 – соединение не активно; ИБА > 1.00 ± 0.10 – соединение повышает жизнеспособность парамеций; ИБА < 1.00 ± 0.10 – соединение снижает жизнеспособность парамеций.

Для получения достоверных данных эксперимент в контрольной и трёх опытных пробах проводили трижды. Статистическая обработка данных проводилась в соответствии с ОФС.1.1.0013 Государственной Фармакопеи XV издания.

Обсуждение результатов

Характеристика образцов мезопористого и макропористого кремния с помощью РЭМ и ПЭМ. На рис. 2 представлены РЭМ-изображения слоев мезопористого и макропористого кремния por-Si на сколах пластин кремния c-Si(100).

При приблизительно одинаковой толщине пористого слоя (~10-12 мкм), сред-

ний диаметр пор в полученном по описанной выше методике электрохимического травления в мезопористом кремнии составляет от 50 до 100 нм, а для макропористого кремния от 100-200 нм. Скорость травления составляла приблизительно 1 мкм/мин. Оценочная пористость образцов, полученных по данной методике, составляет ~50% [31,32].

На рис. 3 представлены ПЭМ изображения наночастиц порошка, полученного из мезопористого кремния. Средний размер частиц по данным ПЭМ составляет ~10-20 нм. Оценочно удельная площадь поверхности нанопорошка составляет порядка $100 \text{ м}^2/\text{г}$, согласно предыдущим исследованиям [28].

Исследование сорбции-десорбции циннаризина с поверхности образцов пористого кремния с осажденным циннаризином. При изучении адсорбции циннаризина на поверхность пластин кремния с

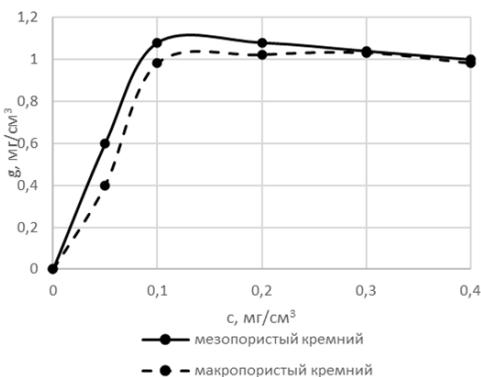


Рис. 4. Зависимость концентрации циннаризина от времени осаждения на поверхность мезо- и макропористого кремния

Fig. 4. Dependence of cinnarizine concentration on wafers on deposition time on the surface of meso- and macroporous silicon

двуихсторонним пористым слоем por-Si установлено, что при времени адсорбции 30 минут концентрация циннаризина на пластинах мезо- и макропористого кремния составляет 1.11 и 1.04 $\text{мг}/\text{см}^3$ соответственно (рис.4). Константа времени, рассчитанная по уравнению (2) составила 10. С увеличением времени адсорбции концентрация циннаризина на пластинах незначительно уменьшается до 1.00 и 0.96 $\text{мг}/\text{см}^3$ соответственно. Таким образом, оптимальным временем для адсорбции циннаризина является 30 минут.

При изучении десорбции циннаризина с поверхности пластин кремния с двухсторонним пористым слоем por-Si установлено, что за 45 минут эксперимента концентрация циннаризина в среде 0,1 М кислоты хлористоводородной составила 0.70 и 0.51 $\text{мг}/\text{см}^3$ для мезо- и макропористого кремния соответственно (рис. 5). Полученные результаты показали перспективность использования мезопористого кремния для осаждения циннаризина.

Изучение острой и хронической токсичности исходных нанопорошков por-Si и нанопорошков с осажденным циннаризином. Для проведения исследования острой и хронической токсичности были

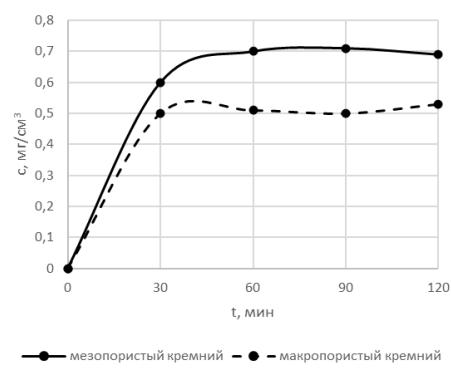


Рис. 5. Зависимость концентрации циннаризина в среде 0,1 М кислоты хлористоводородной от времени десорбции с поверхности мезо- и макропористого кремния

Fig. 5. Dependence of cinnarizine concentration in 0,1 M hydrochloric acid on desorption time from the surface of meso- and macroporous silicon

получены нанопорошки пористого кремния механическим и ультразвуковым измельчением пористого кремния в изопропаноловом спирте (рис. 6) с последующей сушкой при комнатной температуре, на которые впоследствии был осажден циннаризин

Наиболее надежной реакцией выявления токсических свойств различных веществ является гибель клеток инфузорий. В таблице 1 представлены времена гибели инфузорий (в секундах) при различных временах инкубации (в растворе Лозина-Лозинского, в минутах) в среде с наночастицами мезопористого кремния (серия 1) и с наночастицами мезопористого кремния с осажденным циннаризином (серия 2)

На первом этапе исследования («контроль») установлено, что объем 10% раствора натрия хлорида, вызывающего гибель 100% инфузорий в течение 5 минут, составил 35 мкл. Среднее время гибели (время контроля) составило 290 секунд в серии 1 и 252 секунд в серии 2.

Установлено, что введение в пробу нанопорошка мезопористого кремния увеличивало время выживания инфузорий в пробе 1 на 34.7%, пробе 3 на 69%. Полученные результаты показывают, что

Таблица 1. Время гибели инфузорий в секундах (сек) при инкубации в среде (мин) с наночастицами кремния (серия 1) и в среде с наночастицами кремния с осажденным циннаризином (серия 2)

Table 1. Time of ciliate death in seconds (s) during incubation in a medium with silicon nanoparticles (series 1) and with silicon nanoparticles with precipitated cinnarizine (series 2)

Время инкубации (мин)	Серия 1			Серия 2		
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 1	Проба 2	Проба 3
0 минут	340±15	261±24	427±40	252±16	291±23	255±25
Разница с контролем, %	34.7	3.6	69.1	-13.2	0.1	-12.3
60 минут	322±35	212±9	267±20	223 ±9	338±14	215±24
Разница с контролем, %	27.5	-15.9	5.9	-23.4	16.3	-26.1
120 минут	310±4	279±17	265 ±15	303±35	355±24	333±25
Разница с контролем, %	22.9	10.6	4.8	4.1	22.0	14.6
24 часа	339 ±15	313 ±24	336±13	195±16	251 ±11	266±30
Разница с контролем, %	34.1	23.8	33.1	-32.8	-13.6	-8.5



Рис. 6. Нанопорошок por-Si в изопропиловом спирте
 Fig. 6. Por-Si nanopowder in isopropyl alcohol

после инкубации в течение 60 минут время выживания инфузорий в пробе 1 остается выше, чем в контроле на 27.5%, незначительно на 5.9 % превышало время контроля в пробе 3. Через 120 минут время выживания в пробе 1 было выше на 23% и незначительно на 10 и 5% соответственно превышало время контроля в пробах 2 и 3. Через сутки время до гибели

инфузорий было на 34, 24 и 33% выше во всех пробах в сравнении с контролем.

Далее был проведен анализ времени выживания инфузорий при инкубации в среде мезопористого кремния с осажденным циннаризином в серии 2 (таблица 1). Показано, что непосредственно после введения в пробу мезопористого кремния



Таблица 2. Индексы биологической активности ИБА наночастиц кремния (серия 1) и наночастиц кремния с осажденным циннаризином (серия 2)

Table 2. Indices of biological activity of silicon nanoparticles (series 1) and silicon nanoparticles with precipitated cinnarizine (series 2)

Время инкубации	Серия 1			Серия 2		
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 1	Проба 2	Проба 3
0 минут	1.35	1.03	1.70	0.86	1.00	0.88
60 минут	1.28	0.84	1.06	0.76	1.16	0.74
120 минут	1.23	1.10	1.04	1.04	1.22	1.15
24 часа	1.34	1.24	1.33	0.67	0.86	0.91

с осажденным циннаризином время выживания в пробе 1 и 3 на 12 и 13% соответственно ниже контроля. Влияние введения в пробу мезопористого кремния с осажденным циннаризином на время выживания в пробе 2 не выявлено.

После инкубации в течении 60 минут время выживания инфузорий снизилось во всех пробах на – 23.4, 16.3, 26.1% в сравнении с контролем. В то же время через 120 минут время выживания в пробе 1 не отличалось от контроля и было выше на 22% в пробе 2 и на 15% выше в пробе 3. Через сутки время до гибели инфузорий было на -32.8, -13.6, -8.5% ниже во всех пробах в сравнении с контролем.

Индексы биологической активности. В таблице 2 приведены значения индексов биологической активности, рассчитанные в соответствии с формулой (4).

Анализ рассчитанных значений ИБА для наночастиц из мезопористого кремния, во всех пробах которого ИБА > 1.00 (за исключением одного значения ИБА=0.84 в пробе 2 с временем инкубации 60 минут) показывает, что наночастицы мезопористого кремния повышают жизнеспособность инфузорий в тесте функциональной нагрузки и не проявляют токсических эффектов по отношению к ним в соответствии с критериями ИБА, представленными в работе [30].

Анализ по тем же критериям значений ИБА для наночастиц из мезопористого кремния с осажденным циннаризином свидетельствуют о том, что эти наноча-

стицы с циннаризином снижают жизнеспособность инфузорий в teste функциональной нагрузки во всех случаях (ИБА < 1,00) кроме инкубации в течение 60 минут (проба 2) и 120 минут (пробы 1-3) (табл. 2). Данный эффект, по-видимому, связан со способностью циннаризина влиять на ток ионов натрия через кальциевые каналы в мембранах инфузорий, наличие которых было продемонстрировано в ряде работ [31].

Заключение

Электрохимическим травлением пластин монокристаллического кремния получены слои пористого кремния с диаметром пор в мезопористом кремнии 50-100 нм, и в макропористом кремнии 100-200 нм. Средний размер наночастиц, полученных из пористых слоев последующей механической и ультразвуковой обработкой составляет ~10-20 нм.

Определено оптимальное время адсорбции циннаризина с поверхности макро- и мезопористого кремния: 30 минут. При изучении десорбции циннаризина с поверхности *por-Si* установлено, что за что за 45 минут эксперимента концентрация циннаризина в среде 0.1 М кислоты хлористоводородной составила 0.70 и 0.51 мг/см³ для мезо- и макропористого кремния соответственно. Полученные результаты показали перспективность использования мезопористого кремния для осаждения циннаризина.

Показана возможность использования культуры клеток инфузории *Paramecium*



caudatum при исследовании острой и хронической токсичности нанопорошков из мезопористого кремния и нанопорошков из мезопористого кремния с осажденным циннаризином.

Рассчитанные индексы биологической активности ИБА демонстрируют, что наночастицы мезопористого кремния повышают жизнеспособность парамеций в teste функциональной нагрузки и не проявляют токсических эффектов по отноше-

нию к ним, тогда как наночастицы мезопористого кремния с осажденным циннаризином могут снижать жизнеспособность инфузорий.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Gu C.-H., Rao D., Gandhi R. B., Hilden J., Raghavan K. Using a novel multicompartment dissolution system to predict the effect of gastric pH on the oral absorption of weak bases with poor intrinsic solubility. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2005; 94(1): 199-208. <https://doi.org/10.1002/jps.20242>
2. Scholtz A.W., Hahn A., Stefflova B., Medzhidieva D., Ryazantsev S.V., Paschini A., Kunelskaya N., Schumacher K., Weisshaar G. Efficacy and Safety of a Fixed Combination of Cinnarizine 20 mg and Dimenhydrinate 40 mg vs Betahistine Dihydrochloride 16 mg in Patients with Peripheral Vestibular Vertigo: A Prospective, Multinational, Multicenter, Double-Blind, Randomized, Non-inferiority Clinical Trial. *Clin Drug Investig*. 2019;39(11):1045-1056. <https://doi.org/10.1007/s40261-019-00858-6>
3. Ivanova L., Nikolov R., Tsikalova P., Nikolova M. Experimental rheoencephalographic studies on the effect of the cinnarizine analogue As2 on cerebral circulation. *Acta Physiol Pharmacol Bulg*. 1979;5(2):47-52.
4. Asadi P., Zia Ziabari S.M., Majdi A., Vatanparast K., Naseri Alavi S.A. Cinnarizine/betahistine combination vs. the respective monotherapies in acute peripheral vertigo: a randomized tripleblind placebo-controlled trial. *Eur J Clin Pharmacol*. 2019;75(11):1513-1519. <https://doi.org/10.1007/s00228-019-02741-x>
5. Shakeel F., Kazi M., Alanazi F.K., Alam P. Solubility of Cinnarizine in (Transcutol + Water) Mixtures: Determination, Hansen Solubility Parameters, Correlation, and Thermodynamics. *Molecules*. 2021;26(22):7052. <https://doi.org/10.3390/molecules26227052>
6. Raghuvanshi S., Pathak K. Recent advances in delivery systems and therapeutics of cinnarizine: a poorly water soluble drug with absorption window in stomach. *J Drug Deliv*. 2014; 2014: 479246. <https://doi.org/10.1155/2014/479246>
7. Polkovnikova Y.A., Lenshin A.S., Seredin P.V., Minakov D.A. Porous silicon nanoparticles containing neurotropic drugs. *Inorganic Materials*. 2017;53(5): 477-483. <https://doi.org/10.1134/S0020168517050156>
8. Eremina A.S., Kargina Y.V., Kharin A.Y., Timoshenko V.Y., Petukhov D.I. Mesoporous silicon nanoparticles covered with peg molecules by mechanical grinding in aqueous suspensions. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022; 331: 111641. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111641>
9. Canham L.T. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers. *Appl. Phys. Lett.* 1990; 57(10): 1046-1048.
10. Park J.-H., Gu L., von Maltzahn G., Ruoslahti E., Bhatia S. N.; Sailor M. J. Biodegradable Luminescent Porous Silicon Nanoparticles for in Vivo Applications. *Nat. Mater.* 2009; 8(4): 331-336.
11. Qi S., Zhang P., Ma M., Yao M., Wu J., Mäkilä E., Salonen J., Ruskoaho H., Xu Y. Santos H. A.; Zhang H. Cellular Internalization-Induced Aggregation of Porous Silicon Nanoparticles for Ultrasound Imaging and Protein-Mediated Protection of Stem Cells. *Small*. 2019;5(1):1804332. <https://doi.org/10.1002/smll.201804332>
12. Yan J., Siwakoti P., Shaw S., Bose S., Kokil G., Kumeria T. Porous silicon and silica carriers for delivery of peptide therapeutics. *Drug Deliv Transl Res*. 2024;14(12):3549-3567. <https://doi.org/10.1007/s13346-024-01609-7>
13. Maximchik P.V., Tamarov K., Sheval E.V., Tolstik E., Kirchberger-Tolstik T., Yang



- Z., Sivakov V., Zhivotovsky B., Osminkina L.A. Biodegradable porous silicon nanocontainers as an effective drug carrier for regulation of the tumor cell death pathways. *ACS Biomater Sci Eng*. 2019; 5: 6063-6071. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b01292>
14. Wang F., Hui H., Barnes T.J., Barnett C., Prestidge C.A. Oxidized mesoporous silicon microparticles for improved oral delivery of poorly soluble drugs. *Mol Pharm*. 2010; 7: 227-236 <https://doi.org/10.1021/mp900221e>
15. Chew T.L., Ahmad A.L., Bhatia S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂). *Adv Colloid Interface Sci*. 2010; 153(1-2): 43-57. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.12.001>
16. Li W., Liu Z., Fontana F., Ding Y., Liu D., Hirvonen J.T., Santos H.A. Tailoring porous silicon for biomedical applications: from drug delivery to cancer immunotherapy. *Adv Mater*. 2018; 30: 1703740. <https://doi.org/10.1002/adma.201703740>
17. Peng F., Cao Z., Ji X., Chu B., Su Y., He Y. Silicon nanostructures for cancer diagnosis and therapy. *Nanomedicine (Lond)*. 2015; 10: 2109-2023. <https://doi.org/10.2217/nmm.15.53>
18. Santos H.A., Mäkilä E., Airaksinen A.J., Bimbo L.M., Hirvonen J. Porous silicon nanoparticles for nanomedicine: preparation and biomedical applications. *Nanomedicine (Lond)*. 2014; 9(4): 535-54. <https://doi.org/10.2217/nmm.13.223>
19. Bakshi S., Pandey P., Mohammed Y., Wang J., Sailor M.J., Popat A., Parekh H.S., Kumaria T. Porous silicon embedded in a thermoresponsive hydrogel for intranasal delivery of lipophilic drugs to treat rhinosinusitis. *J Control Release*. 2023; 363: 452-463. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2023.09.045>
20. Kilpelainen M., Riikonen J., Vlasova M.A., Huotari A., Lehto V.P., Salonen J., Herzig K.H., Jarvinen K. In vivo delivery of a peptide, ghrelin antagonist, with mesoporous silicon microparticles. *J. Control. Release*. 2009; 137: 166-170.
21. Ferreira M.P., Ranjan S., Correia A.M., Mäkilä E.M., Kinnunen S.M., Zhang H., Shahbazi M.A., Almeida PV, Salonen J.J., Ruskoaho H.J., Airaksinen A.J., Hirvonen J.T., Santos H.A. In vitro and in vivo assessment of heart-homing porous silicon nanoparticles. *Biomaterials*. 2016; 94: 93-104. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.03.046>
22. Buzlama A. V., Nikolaevskiy V. A., Chernov Yu. N., Slivkin A. I. Preclinical studies of medicinal substances. Moscow: GEOTAR-Media; 2017. 383 p. (In Russ.)
23. Andreev V.A., Andreeva E.Yu., Erdniev L.P., Stepanov Y.A., Mikshta A.Yu., Mokshakov I.V., Ermolaeva I.A., Stepanova N.V., Apchel V. I. Using the *Paramecium caudatum* test object to determine the acute toxicity of physiologically active substances. *Bulletin of the russian military medical academy*. 2019; 21(2): 110-113. <https://doi.org/10.17816/brmma25929> (In Russ.)
24. Rao J.V., Gunda V.G., Srikanth K., Arepalli S.K. Acute toxicity bioassay using *Paramecium caudatum*, a key member to study the effects of monocrotophos on swimming behaviour, morphology and reproduction. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2007; 89(2): 307-317. <https://doi.org/10.1080/02772240601010071>
25. State Pharmacopoeia of the Russian Federation XV [Electronic edition]. Access mode: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/> (In Russ.)
26. Lenshin A.S., Kashkarov V.M., Seredin P.V., Agapov B.L., Minakov D.A., Tsipenyuk V.N., Domashevskaya E.P. Optical characteristics of various structures of porous silicon. *Zhurnal tehnicheskoy fiziki*. 2014; 84(2): 70-75. (In Russ.)
27. Lenshin A.S., Kashkarov V.M., Goloschapov D.L., Seredin P.V., Polumestnaya K.A., Maraeva E.V., Soldatenko S.A., Yurakov Yu.A., Domashevskaya E.P. Composition and reactivity of porous silicon nanopowders. *Inorganic Materials*. 2012; 48(10): 1091-1096. (In Russ.)
28. Shabunin S.V., Buzlama V.S., Ermakova T.I., Meshcheryakov N.P., Buzlama S.V., Buzlama A.V., Trutaev I. V., Dolgopolov V.N., Maksimova L. N. Screening of biostimulating and biocidal substances (adaptogens, bactericides and other drugs). Moscow - Voronezh. All-Russian Research Veterinary Institute of Pathology, Pharmacology and Therapy. 2006. 51 p. (In Russ.)
29. Lenshin A.S., Peshkov Ya.A., Chernousova O.V., Barkov K.A., Kannykin S.V. Influence of etching modes on the morphology and



composition of the surface of multilayer porous silicon. *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2023; 57(8): 613-616. <https://doi.org/10.61011/FTP.2023.08.56953.4966C> (In Russ.)

30. Lenshin A.S., Peshkov Ya.A., Chernousova O.V., Kannykin S.V., Grechkina M.V., Minakov D.A., Zolotukhin D.S., Agapov B.L. Influence of etching modes on the porosity of

layers and photoluminescence of multilayer porous silicon. *Optical journal*. 2024; 91(11): 100-106. <https://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-11-100-106> (In Russ.)

31. Vinokhodov D.O. Scientific foundations of biotesting using ciliates: author's abstract. diss. ... Doctor of Biological Sciences. Saint Petersburg. 2007. 45 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Ю.А. Полковникова –д. фарм. н., доцент кафедры фармацевтической технологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.С. Леньшин –д ф.-м. н., в. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.Ю. Кузнецов – ассистент кафедры фармакологии и клинической фармакологии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

В.Е. Фролова – к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Э.П. Домашевская – д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Y.A. Polkovnikova – DSc in Pharmacy, Associate Professor of the Department of Pharmaceutical Technology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: juli-polk@mail.ru

A.S. Lenshin – Dr.Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: lenshinas@mail.ru

A.Yu. Kuznetsov – assistant of the Department of Pharmacology and Clinical Pharmacology, Faculty of Pharmacy, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: cuznetsov.aleksandr04@yandex.ru

V.E. Frolova – Cand. Sci. (Phys.-Math.), ass. Prof., Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: ternovaya@phys.vsu.ru

E.P. Domashevskaya – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Статья поступила в редакцию 19.04.2025; одобрена после рецензирования 29.04.2025; принята к публикации 07.05.2025.

The article was submitted 19.04.2025; approved after reviewing 29.04.2025; accepted for publication 07.05.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 547.776:543.544.5.068.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12961

Исследование условий рециклизации N-арилитаконимидов фенилгидразином с применением ВЭЖХ-масс-спектрометрии

Ирина Сергеевна Зотова[✉], Кристина Олеговна Карелина,
Юрий Александрович Ковыгин, Хидмет Сафарович Шихалиев

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, zotova@chem.vsu.ru[✉]

Аннотация. Фармацевтические препараты, обладающие способностью воздействовать сразу на несколько целей, находят всё более широкое применение в качестве противораковых, противовоспалительных средств, используются в терапии атеросклероза и вируса иммунодефицита человека. Как правило, их действующими веществами являются сложные гетероциклические соединения, содержащие несколько фармакофорных центров. Одним из эффективных методов синтеза таких соединений является рециклизация.

С применением данного синтетического подхода нами была получена пара региоизомерных продуктов реакции N-арилитаконимида, универсального предшественника для ряда гетероциклических систем, и фенилгидразина. Полученные 2-(5-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)-N-арилацетанилиды и 2-(3-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)-N-арилацетанилиды могут объединять в себе противовоспалительные, антибактериальные, обезболивающие, противотуберкулёзные свойства пиразол-содержащих соединений и противораковую активность, связываемую с наличием в молекуле ацетанилидного фрагмента.

Однако возможность дальнейшего изучения биологической активности, использования полученных систем в качестве лекарственных соединений напрямую связана с простотой и доступностью их синтеза. Поэтому совершенствование способов получения перспективных соединений является актуальной задачей. Оценка эффективности метода требует отслеживания состава реакционной смеси, степени конверсии реагентов, селективности, для чего весьма удобен метод жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией. В связи с этим, целью настоящего исследования является подбор условий для проведения синтеза 2-(5-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)-N-арилацетанилидов и 2-(3-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)-N-арилацетанилидов, а именно выбор температурного режима и среды проведения реакции, с помощью ВЭЖХ-МС.

Было установлено, что проведение реакции N-арилитаконимидов с фенилгидразином при комнатной температуре не приводит к образованию 5-оксопиразолидин-4-илацетанилида и 3-оксопиразолидин-4-илацетанилида. Выявлено, что при повышении температуры проведения реакции увеличивается степень конверсии исходных веществ. Однако при применении слабополярных растворителей, таких как диэтиловый эфир, гексан, бензол, толуол, диоксан, конверсия исходных соединений в продукты реакции остаётся низкой либо отсутствует.

Выявлено, что взаимодействие реагентов в спиртовой среде при кипении приводит к образованию 5-оксопиразолидин-4-илацетанилида и 3-оксопиразолидин-4-илацетанилида. Максимальная конверсия исходных веществ в продукты реакции за промежуток времени 60 минут наблюдается при кипячении в бутаноле.

Ключевые слова: ВЭЖХ/МС спектроскопия, пиразолидин-5-оны, пиразолидин-3-оны, пиразолилацетанилиды, растворители.

Для цитирования: Зотова И.С., Карелина К.О., Ковыгин Ю.А., Шихалиев Х.С. Исследование условий рециклизации N-арилитаконимидов фенилгидразином с применением ВЭЖХ-масс-спектрометрии // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2025. Т. 25, № 2. С. 223-230. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12961>



Original article

Investigation of the conditions of recycling of N-aryllitaconimides with phenylhydrazine using HPLC mass spectrometry

Irina S. Zotova[✉], Kristina O. Karelina, Yuri A. Kovygin, Khidmet S. Shikhaliev

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, zotova@chem.vsu.ru[✉]

Abstract. Pharmaceutical preparations with the ability to act on several targets at once are increasingly used as anti-cancer, anti-inflammatory drugs, and are used in the treatment of atherosclerosis and human immunodeficiency virus. As a rule, their active substances are complex heterocyclic compounds containing several pharmacophore centers. One of the effective methods of synthesis of such compounds is cyclization.

Using this synthetic approach, we obtained a pair of regiosomeric products of the reaction of N-aryllitaconimide, a universal precursor for a number of heterocyclic systems, and phenylhydrazine. The resulting 2-(5-oxo-1-phenylpyrazolidine-4-yl)-N-aryllacetanilides and 2-(3-oxo-1-phenylpyrazolidine-4-yl)-N-aryllacetanilides can combine anti-inflammatory, antibacterial, analgesic, anti-tuberculosis properties of pyrazole-containing compounds and anti-cancer activity associated with the presence of an acetanilide fragment in the molecule.

However, the possibility of further studying the biological activity and using the obtained systems as medicinal compounds is directly related to the simplicity and accessibility of their synthesis. Therefore, the improvement of methods for obtaining promising compounds is an urgent task. Evaluating the effectiveness of the method requires tracking the composition of the reaction mixture, the conversion rate of reagents, and selectivity, for which the method of liquid chromatography in combination with mass spectrometry is very convenient. In this regard, the purpose of this study is to select the conditions for the synthesis of 2-(5-oxo-1-phenylpyrazolidine-4-yl)-N-aryllacetanilides and 2-(3-oxo-1-phenylpyrazolidine-4-yl)-N-aryllacetanilides, namely, the choice of temperature regime and reaction media, using HPLC-MS.

It was found that the reaction of N-aryllitaconimides with phenylhydrazine at room temperature does not lead to the formation of 5-oxopyrazolidine-4-ylacetanilide and 3-oxopyrazolidine-4-ylacetanilide. It was found that as the temperature of the reaction increases, the degree of conversion of the starting materials increases. However, when using weakly polar solvents such as diethyl ether, hexane, benzene, toluene, dioxane, the conversion of the starting compounds into reaction products remains low or absent.

It was revealed that the interaction of reagents in an alcoholic medium during boiling leads to the formation of 5-oxopyrazolidine-4-ylacetanilide and 3-oxopyrazolidine-4-ylacetanilide. The maximum concentration of the starting substances into the reaction products over a period of 60 minutes is observed during boiling in butanol.

Keywords: HPLC/MS spectroscopy, pyrazolidine-5-ones, pyrazolidine-3-ones, pyrazolyl acetanilides, solvents.

For citation: Zotova I.S., Karelina K.O., Kovygin Yu.A., Shikhaliev Kh.S. Investigation of the conditions of recycling of N-aryllitaconimides with phenylhydrazine using HPLC mass spectrometry. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(2): 223-230. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2025.25/12961>

Введение

Одним из наиболее перспективных подходов к синтезу сложных гетероциклических систем, содержащих несколько фармакофорных фрагментов, является рециклизация. Субстратами для неё могут выступать непредельные лактоны [1], азалактоны [2], непредельные имиды [3–5]. В частности, N-арилитаконимиды являются удобными предшественниками для ряда гетероциклических систем, таких как триазоло[1,5-*b*]пиримидины [6],

гидроимидазо[1,5-*b*]пиридазины [5], пиримидо[1,2-*a*]пиридазин-1-оны [4], тетрагидропиридин-6-оны [3].

Ранее нами было установлено [7], что при взаимодействии N-арилитаконимидов с фенилгидразином в различных растворителях образуется пара региоизомерных продуктов рециклизации, 2-(5-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)-N-ариллацетанилиды и 2-(3-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)-N-ариллацетанилиды,

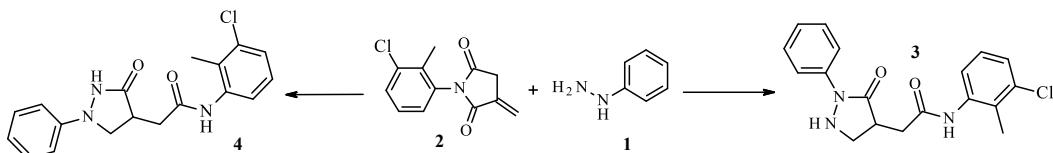


Схема 1.

(Схема 1), разделяемые в дальнейшем с помощью колоночной хроматографии.

Производные пиразола обладают разнообразной биологической активностью [8]: известны их обезболивающие, антибактериальные [9,10] свойства. Фторпиразолы демонстрируют противораковую и противовирусную активность [11], оксипиразолы применяются в борьбе с сахарным диабетом, с лёгочными заболеваниями и в качестве противовоспалительных средств [8]. Некоторые представители пиразолонов обладают противовоспалительным действием [12]. Среди пиразолинов встречаются соединения, обладающие потенциалом для лечения болезни Паркинсона [13]. Производные пиразолидиона проявляют анальгетическую, жаропонижающую, противовоспалительную [14] активность. Их можно использовать как антибактериальные и антитрипаносомные средства [15].

Наличие в структуре исследуемых нами соединений не только пиразольного, но и ацетамидного фрагмента, увеличивает вероятность проявления противораковой активности [16].

Кроме биологической активности, важным фактором, увеличивающим вос требованность биологически активной молекулы, является наличие удобного метода синтеза. Поэтому поиск подходящих условий для синтеза 2-(5-оксопиразолидин-4-ил)-N-арилацетамилидов и 2-(3-оксопиразолидин-4-ил)-N-арилацетамилидов весьма актуален.

Универсальным инструментом для определения состава реакционной смеси является метод ВЭЖХ/МС [17]. Учитывая это, целью настоящего исследования является поиск максимально эффективных условий проведения синтеза 2-(5-

оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)-N-арилацетамилидов и 2-(3-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)-N-арилацетамилидов с применением хромато-масс-спектрометрического анализа.

Экспериментальная часть

Синтез N-(2-метил-3-хлорфенил)-2-(3-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)ацетамида 3, N-(2-метил-3-хлорфенил)-2-(5-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)ацетамида 4. К 1 ммоль фенилгидразина 1, растворенного в 5 мл исследуемого растворителя (диэтиловый эфир, гексан, диоксан, бензол, толуол, метанол, этанол, пропан-2-ол, бутанол-1), прибавляли 1 ммоль N-2-метил-3-хлорфенилилтаконимида 2. Реакционную массу кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 60 минут. Далее производили удаление растворителя, затем отделение продуктов реакции от исходных веществ, разделение продуктов реакции при помощи колоночной хроматографии.

Для этого полученную смесь, содержащую продукты реакции и остаточные количества исходных соединений, растворяли в 15 см³ хлороформа, затем переносили в колонку диаметром 40 мм, высота слоя сорбента составляла 55 мм. Неподвижная фаза (НФ) – SiO₂, 60-200 мкм, подвижная фаза (ПФ) – хлороформ, мокрое заполнение. Скорость элюирования составляет 1.1 см³/мин. Время выхода N-(2-метил-3-хлорфенил)-2-(5-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)ацетамида 4 – 14-22 мин., N-(2-метил-3-хлорфенил)-2-(3-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)ацетамида 3 – 27-35 мин. Строение полученных соединений подтверждено с помощью ¹H, ¹³C, NOESY ЯМР-спектроскопии.

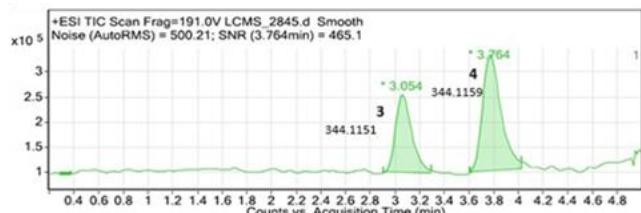


Рис. 1. Интегрированные сканированные хроматограммы полного ионного тока для 3-оксо-1-фенилпиразолидин-4-илацетанилида 3 (3.054 мин.) и 5-оксопиразолидин-4-илацетанилида 4 (3.764 мин.).

Fig. 1. Integrated scanned chromatogram of total ion current for 3-oxo-1-phenylpyrazolidine-4-ylacetanilide 3 (3.054 min.) and 5-oxopyrazolidine-4-ylacetanilide 4 (3.764 min.).

N-(2-метил-3-хлорфенил)-2-(3-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)ацетамида 3 ^1H ЯМР, (δ , м.д., J/Hz): 10.28 (1H, с, NH-2), 10.01 (1H, с, CO-NH), 6.90-7.65 (8H, м, 8CH-Ar), 4.15 (1H, дд, $J = 8.3$; $J = 11.0$; CH₂-эндо), 3.60 (1H, т, $J = 10.9$, CH₂-эндо), 2.94-3.04 (1H, м, CH-4), 2.80 (1H, дд, $J = 4.0$, $J = 15.9$, CH₂-экзо), 2.39 (1H, дд, $J = 9.9$, $J = 15.9$, CH₂-экзо), 2.24 (3H, с, CH₃). ^{13}C ЯМР (δ , м.д.): 174.51, 169.17, 151.69, 139.12, 128.97, 128.72, 123.17, 121.36, 119.07, 115.69, 59.85, 36.87, 35.46, 19.34).

N-(2-метил-3-хлорфенил)-2-(5-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)ацетамид 4 ^1H ЯМР, (δ , м.д., J/Hz): 10.05 (1H, с, CO-NH), 7.00-7.75 (8H, м, 8CH-Ar), 6.31 (1H, дд, $J = 5.5$; $J = 11.2$; NH-2); 3.60-3.66 (1H, м, CH₂-эндо), 3.20-3.26 (1H, м, CH-4), 3.08 (1H, дд, $J=11.0$, $J=22.1$, CH₂-эндо), 2.86 (1H, дд, $J=3.9$, $J=15.9$, CH₂-экзо), 2.48-2.55 (1H, м, CH₂-экзо), 2.23 (3H, с, CH₃). ^{13}C ЯМР (δ , м.д.): 172.88, 169.35, 139.26, 139.17, 128.75, 128.60, 123.50, 123.17, 119.10, 117.56, 49.07, 42.15, 35.77, 19.35).

Анализ ВЭЖХ/МС проведён на установке, включающей хроматограф жидкостный Agilent 1260 Infinity и времязаплётный детектор масс высокого разрешения Agilent 6230 TOF LC/MS. Метод ионизации – двойное электрораспыление. Регистрация спектра проводится в положительной полярности, диапазон регистрируемых масс 50-2000 Да, напряжение на капилляре 4.0 кВ, скиммере +66 В, фрагменторе +191 В, OctRF 750 В. Колонка Poroshell 120 EC-C18 (4.6×50 мм,

2.7 мкм). Применялось градиентное элюирование, элюент – ацетонитрил-вода (с добавлением 0.1% муравьиной кислоты), скорость потока составляет 0.4 см³/мин. Программное обеспечение для сбора и обработки результатов исследования – MassHunterWorkstation/DataAcquisition V.06.00.

Обсуждение результатов

Для установления состава реакционных смесей были сняты эталонные сигналы региоизомеров – 3-оксопиразолидин-4-илацетанилида 3 (3.054 мин.) 5-оксопиразолидин-4-илацетанилида 4 (3.764 мин.) (рисунок 1).

Важным условием взаимодействия является температура проведения реакции. Так, установлено, что независимо от растворителя, при комнатной температуре конверсии реагентов не наблюдалось. Нами было принято решение проводить нагревание смеси в течение 60 минут, поскольку при более продолжительном нагревании в высококипящих растворителях в системе накапливались продукты побочных реакций с большими молекулярными массами, сильно усложняющими хроматограмму. Пробы объемом 0.05 см³ отбирались с использованием автоматической пипетки (HTL lab solutions discovery comfort DV200/20-200 мкл) и разбавлялись ацетонитрилом в 50 раз.

В качестве растворителей были исследованы диэтиловый эфир, гексан, диоксан, бензол, толуол, и спирты – метанол, этанол, пропан-2-ол, бутанол.

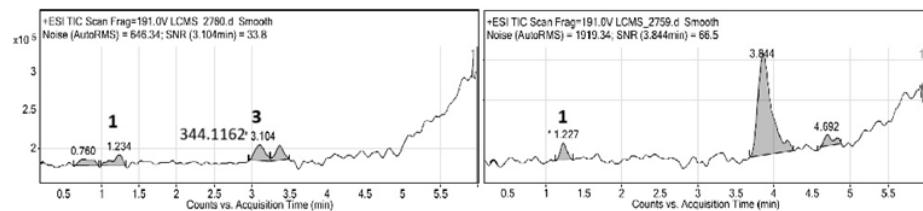


Рис. 2. Интегрированные сканированные хроматограммы полного ионного тока для реакционной массы исследуемого процесса в диэтиловом эфире (слева, $T_{\text{кип}}=36.4^{\circ}\text{C}$) и гексане (справа, $T_{\text{кип}}=68.7^{\circ}\text{C}$) через 60 минут кипячения.

Fig. 2. Integrated scanned chromatograms of the total ion current for the reaction mass of the process under study in diethyl ether (left, $T_b=36.4^{\circ}\text{C}$) and hexane (right, $T_b=68.7^{\circ}\text{C}$) after 60 minutes of boiling.

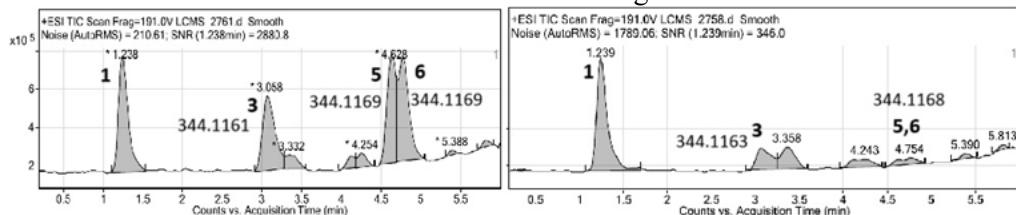


Рис. 3. Интегрированные сканированные хроматограммы полного ионного тока для реакционной массы исследуемого процесса в диоксане (слева, $T_{\text{кип}}=101.0^{\circ}\text{C}$) и толуоле (справа, $T_{\text{кип}}=110.6^{\circ}\text{C}$) через 60 минут кипячения.

Fig. 3. Integrated scanned chromatograms of the total ion current for the reaction mass of the process under study in dioxane (left, $T_b=101.0^{\circ}\text{C}$) and toluene (right, $T_b=110.6^{\circ}\text{C}$) after 60 minutes of boiling.

На интегрированных сканированных хроматограммах полного ионного тока реакционных масс наиболее важны сигналы соединений, соответствующие исходному фенилгидразину 1, 3-оксопиразолидин-4-илацетанилиду 3, 5-оксопиразолидин-4-илацетанилиду 4. Сигналы 5, 6, очевидно принадлежат интермедиатам. По соотношению площадей сигналов на каждой хроматограмме можно судить о полноте протекания реакции.

Установлено, что для реакционной смеси в диэтиловом эфире интенсивности пиков реагентов и продукта 3 находятся на уровне фона, сигналы соединений 4, 5, 6 не проявлены на хроматограмме. Конверсия незначительна, причиной чего является низкая растворимость реагентов. Реакция в гексане приводит к образованию мажорного продукта (время выхода – 3.844 мин), не совпадающего по характеру фрагментации с исследуемыми соединениями (рис. 2).

На хроматограммах реакционных смесей в диоксане, бензоле и толуоле фиксируется мажорный пик фенилгидразина 1. Площади сигналов соединения 3 и интермедиатов 5, 6 убывают от диоксана к бензолу и толуолу. Несмотря на наибольшую из данного ряда скорость протекания реакции, конверсия исходных веществ спустя 60 минут кипячения в диоксане остаётся низкой. В то же время велика площадь пиков интермедиатов 5 и 6, что может указывать на заторможенность рекомбинации (рис. 3).

При проведении реакции в спиртах мы, напротив, наблюдаем почти полную конверсию исходных соединений. Присутствуют хорошо разрешённые сигналы 3-оксопиразолидин-4-илацетанилида 3, 5-оксопиразолидин-4-илацетанилида 4 (рис. 4-5). Площади сигналов интермедиатов 5, 6 уменьшаются в ряду: метанол,

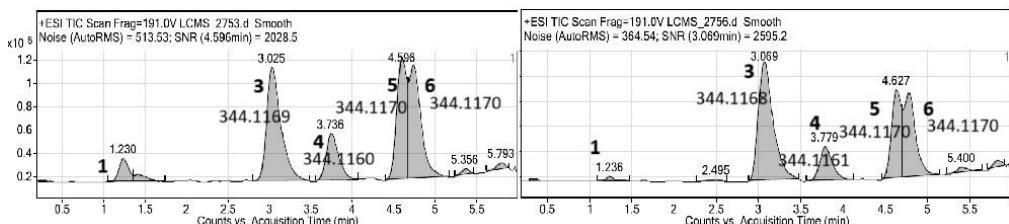


Рис. 4. Интегрированные сканированные хроматограммы полного ионного тока для реакционной массы исследуемого процесса в метаноле (слева, $T_{\text{кип}}=64.7^{\circ}\text{C}$) и этаноле (справа, $T_{\text{кип}}=78.4^{\circ}\text{C}$) через 60 минут кипячения.

Fig. 4. Integrated scanned chromatograms of the total ion current for the reaction mass of the process under study in methanol (left, $T_b=64.7^{\circ}\text{C}$) and ethanol (right, $T_b=78.4^{\circ}\text{C}$) after 60 minutes of boiling.

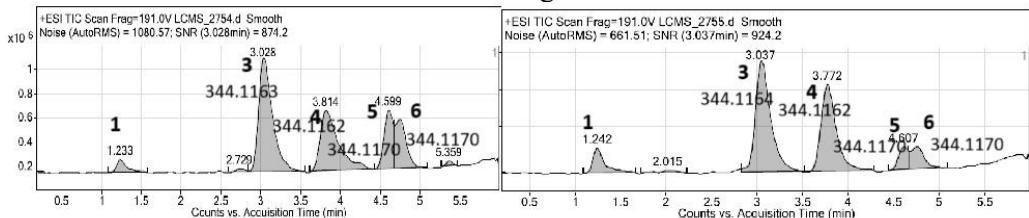


Рис. 5. Интегрированные сканированные хроматограммы полного ионного тока для реакционной массы исследуемого процесса в пропаноле-2 (слева, $T_{\text{кип}}=82.3^{\circ}\text{C}$) и бутаноле-1 (справа, $T_{\text{кип}}=117.7^{\circ}\text{C}$) через 60 минут кипячения.

Fig. 5. Integrated scanned chromatograms of the total ion current for the reaction mass of the process under study in propanol-2 (left, $T_b=82.3^{\circ}\text{C}$) and butanol-1 (right, $T_b=117.7^{\circ}\text{C}$) after 60 minutes of boiling.

этанол, пропан-2-ол, бутанол, что в данном случае говорит о максимальной конверсии исходных веществ при проведении реакции в бутаноле. Очевидно, повышение температуры увеличивает скорость конверсии исходных веществ в продукты реакции. Однако для препаративного получения 3-оксопиразолидин-4-илацетанилида 3 и 5-оксопиразолидин-4-илацетанилида 4 играет роль не только быстрота протекания реакции, но и удобство работы с конкретным растворителем. Более высокая температура кипения бутанола делает более сложным выделение продуктов.

Соотношение площадей сигналов 3 и 4 неодинаково для разных спиртов. В бутаноле соотношение площади пика *N*-(3-хлоро-2-метилфенил)-2-(3-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)ацетамида 3 к площади пика *N*-(3-хлоро-2-метилфенил)-2-(5-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)ацетамида 4 составляет 5:4, пропан-2-оле – 5:3, в этаноле – 4:1, в метаноле – 5:2. Однако,

поскольку по истечении 60 минут реакция не проходит до конца, мы не можем сравнивать селективности протекания процесса для разных растворителей.

Заключение

Таким образом, нами установлено, что рециклизацию *N*-арилитаконимидов фенилгидразином с целью получения *N*-(3-хлоро-2-метилфенил)-2-(3-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)ацетамида и *N*-(3-хлоро-2-метилфенил)-2-(5-оксо-1-фенилпиразолидин-4-ил)ацетамида рационально проводить в спиртовой среде. Растворителем, в котором степень конверсии исходных веществ в продукты реакции по истечении 60 минут кипячения максимальная, является бутанол. При проведении реакции в аprotонных и слабополярных растворителях конверсия исходных веществ в продукты реакции остаётся низкой либо отсутствует.



Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов

Список литературы/References

1. Anis'kova T.V., Egorova A.Y. Synthesis of Substituted Pyridazin-3-ones, 1,2-Oxazin-3-ones, and Furopyrimidines from (Arylmethylidene)furan-2(3H)-ones. *Russ. J. Org. Chem.* 2018; 54(9): 1389-1394. <https://doi.org/10.1134/S1070428018090208>
2. Nalepa K. Reaktion der Azlactone mit Aminoverbindungen, 2. Mitt.: Über die tiydraziolyse der ungess Azlactone und Cyclisierung der entstandenen Hydrazide zu Pyrazolderivater. *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica.* 1972; 2(1): 459-466.
3. Sotnikov N.M., Kovygin Yu.A., Vandyshov D.Yu., Ledeneva I.V., Kosheleva E.A., Kozaderov O.A., Shikhaliev Kh.S. Recyclization of N-aryltaconimides with carboximidoamides – a new efficient method for the synthesis of 2-(2-amino-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-5-yl)acetanilides. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2021; 57(2): 154-158. <https://doi.org/10.1007/s10593-021-02887-6>
4. Shmoylova Y.Yu, Kovygin Yu. A., Ledenyova I. V., Prezent M. A., Daeva E. D., Baranin S. V., Shikhaliev Kh.S. An efficient synthesis of new polyfunctional hexahydro pyrido[1,2-a]pyrazin-1-ones. *Mend. Comm.* 2021; 31(2): 259261. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.039>
5. Vandyshov D.Yu., Shikhaliev Kh.S., Potapov A.Yu., Krysin M.Yu., Zubkov F.I., Sapronova L.V. A novel synthetic approach to hydroimidazo[1,5-b]pyridazines by the recyclization of itaconimides and HPLC-HRMS monitoring of the reaction pathway. *Beilstein J. Org. Chem.* 2017; 13: 2561-2568. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.252>
6. Kovygin Yu.A., Zotova I.S., Sotnikov N.M., Polikarchuk V.A., Shikhaliev Kh.S. Recyclization of N-aryltaconimides with hydrazines as a new effective synthesis of 2-(3-oxopyrazolidin-4-yl)acetanilides. *Mend. Comm.* 2023; 34: 1-3. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.02.040>
7. Perez-Fernandez R., Goya P., Elguero J. A review of recent progress (2002-2012) on the biological activities of pyrazoles. *Arch. Org. Chem.* 2013; 2014(2): 233-293. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.p008.131>
8. Verma R. Verma S., Rakesh K., Girish Ya., Ashrafizadeh M., Kumar K., Rangappa K. Pyrazole-based analogs as potential antibacterial agents against methicillin-resistance staphylococcus aureus (MRSA) and its SAR elucidation. *Eur. J. Med. Chem.* 2021; 212: 25. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.113134>
9. Sahoo J., Sahoo C., Sarangi P., Prusty S., Padhy R., Paidesetty S. Molecules with versatile biological activities bearing antipyrinyl nucleus as pharmacophore. *Eur. J. Med. Chem.* 2020; 186: 20. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.111911>
10. Vorozhcov N.I., Jarovaja O.I., Roznjatovskij V.A., Tarasevich B.N., Kozlovskaja A.I. Petkova A.V., Slita E.O. Sinegubova V.V., Zhubaev N.F. Salahutdinov Ju.A., Beloglazkina E.K. Poluchenie i protivovirusnaja aktivnost' novyh 3-zameshennyh pirazolinievyh solej. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2021; 57(4): 432-441. (In Russ.)
11. Zhao Z., Da X., Li C., Wang X., Tian J., Feng Y., Xie J., Ma C., Nie Z., Fana P., Qian M., He X., Wu S., Zhang Y., Zheng X. Pyrazolone structural motif in medicinal chemistry: Retrospect and prospect. *E. J. Med. Chem.* 2020; 186: 22. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.111893>
12. Yang C. Li J., Zhou R., Chen X., Gao Yu., He Z. Facile synthesis of spirooxindole-pyrazolines and spirobenzofuranone-pyrazolines and their fungicidal activity. *Org. Biomol. Chem.* 2015; 13(17): 4869-4878. <https://doi.org/10.1039/c5ob00258c>
13. Groselj U., Svetec J. Recent advances in the synthesis of polysubstituted 3-pyrazolidinones // *Acta Chimica Slovenica.* 2015; 2015(6): 175-205. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.p009.129>
14. Cucurou C., Battioni J. P., Thang D. C., Nam N. H., Mansuy D. Mechanisms of Inactivation of Lipoxygenases by Phenidone and BW755C. *Biochemistry.* 1991; 30: 98-104. <https://doi.org/10.1021/bi00101a008>
15. Siddharth S., Vittal R.R. Isolation, characterization, and structural elucidation of 4-methoxyacetanilide from marine actinobacteria Streptomyces sp. SCA29 and evaluation of its enzyme inhibitory, antibacterial, and cytotoxic potential. *Arch Microbiol. Springer Verlag.*

или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Chem. 2013; 2014(2): 233-293. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.p008.131>

8. Verma R. Verma S., Rakesh K., Girish Ya., Ashrafizadeh M., Kumar K., Rangappa K. Pyrazole-based analogs as potential antibacterial agents against methicillin-resistance staphylococcus aureus (MRSA) and its SAR elucidation. *Eur. J. Med. Chem.* 2021; 212: 25. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.113134>

9. Sahoo J., Sahoo C., Sarangi P., Prusty S., Padhy R., Paidesetty S. Molecules with versatile biological activities bearing antipyrinyl nucleus as pharmacophore. *Eur. J. Med. Chem.* 2020; 186: 20. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.111911>

10. Vorozhcov N.I., Jarovaja O.I., Roznjatovskij V.A., Tarasevich B.N., Kozlovskaja A.I. Petkova A.V., Slita E.O. Sinegubova V.V., Zhubaev N.F. Salahutdinov Ju.A., Beloglazkina E.K. Poluchenie i protivovirusnaja aktivnost' novyh 3-zameshennyh pirazolinievyh solej. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2021; 57(4): 432-441. (In Russ.)

11. Zhao Z., Da X., Li C., Wang X., Tian J., Feng Y., Xie J., Ma C., Nie Z., Fana P., Qian M., He X., Wu S., Zhang Y., Zheng X. Pyrazolone structural motif in medicinal chemistry: Retrospect and prospect. *E. J. Med. Chem.* 2020; 186: 22. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.111893>

12. Yang C. Li J., Zhou R., Chen X., Gao Yu., He Z. Facile synthesis of spirooxindole-pyrazolines and spirobenzofuranone-pyrazolines and their fungicidal activity. *Org. Biomol. Chem.* 2015; 13(17): 4869-4878. <https://doi.org/10.1039/c5ob00258c>

13. Groselj U., Svetec J. Recent advances in the synthesis of polysubstituted 3-pyrazolidinones // *Acta Chimica Slovenica.* 2015; 2015(6): 175-205. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.p009.129>

14. Cucurou C., Battioni J. P., Thang D. C., Nam N. H., Mansuy D. Mechanisms of Inactivation of Lipoxygenases by Phenidone and BW755C. *Biochemistry.* 1991; 30: 98-104. <https://doi.org/10.1021/bi00101a008>

15. Siddharth S., Vittal R.R. Isolation, characterization, and structural elucidation of 4-methoxyacetanilide from marine actinobacteria Streptomyces sp. SCA29 and evaluation of its enzyme inhibitory, antibacterial, and cytotoxic potential. *Arch Microbiol. Springer Verlag.*



2019; 201(6): 737-746.
<https://doi.org/10.1007/s00203-019-01634-y>

16. Shmoilova Y. Yu., Kovygin Yu. A., Shikhaliев Kh. S., Dmitrenok A.S. Chromatographic separation of itaconic anhydride recy-

cilization products with 5-amino-1-phenylpyrazoles. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(5): 915-923.
<https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2023.23/11726>

Информация об авторах / Information about the authors

И.С. Зотова – магистрант кафедры органической химии, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

К.О. Карелина – магистрант кафедры органической химии, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

Ю.А. Ковыгин – к.х.н., доцент кафедры органической химии, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

Х.С. Шихалиев – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

I.S. Zotova – master's student, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: zotova@chem.vsu.ru

K.O. Karelina – master's student, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: kristina@ne-karenina.ru

Yu.A. Kovygin – PhD, Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: kovygin@chem.vsu.ru

Kh.S. Shikhaliев – grand Ph.D, Professor, Head of the Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: shikh1961@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 10.03.2025; одобрена после рецензирования 15.04.2025; принята к публикации 16.04.2025.

The article was submitted 10.03.2025; approved after reviewing 15.04.2025; accepted for publication 16.04.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 547.792.9:547.859

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12962

Применение ВЭЖХ-МС анализа в исследовании формилирования 2-алкил-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7(4Н)-онов

Кристина Олеговна Карелина[✉],

Ирина Сергеевна Зотова, Андрей Юрьевич Потапов

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, kristina@ne-karenina.ru[✉]

Аннотация. Соединения на основе [1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина обладают широким спектром биологической активности. Несмотря на значительный интерес к производным [1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина, вопросы их синтеза и модификации остаются актуальными. В частности, формилирование этих соединений недостаточно освещено в литературе. Целью настоящего исследования являлось изучение формилирования по реакции Вильсмайера-Хаака 2-алкил-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7(4Н)-онов с применением высокоеффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС).

Формилирование исходных 2-алкил-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7(4Н)-онов осуществляли с применением хлорокиси фосфора в среде безводного диметилформамида.

В качестве модельной системы рассмотрена реакционная смесь, полученная в результате формилирования 2,5-диметил-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7(4Н)-она. При интерпретации результатов ВЭЖХ-МС анализа установлено, что помимо целевого 2,5-диметил-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбальдегида, реакционная смесь содержит три продукта неустановленного строения. С помощью метода preparative колоночной хроматографии было проведено разделение полученной смеси. В качестве неподвижной фазы (НФ) использовался силикагель фракции 60-200 мкм (Россия), в качестве подвижной фазы (ПФ) применялась смесь хлороформ – метанол (20:1). При элюировании полученной смеси было получено четыре фракции. Первая фракция содержала минорную примесь, вторая – мажорную примесь, третья – целевой карбальдегид, четвертая – смесь побочного продукта и карбальдегида. Строение полученных в индивидуальном виде соединений доказаны методами ¹Н и ¹³С ЯМР и масс-спектрометрии. Установлено, что 2,5-диметил-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбальдегид образуется в ОН-форме, а соединению, соответствующему мажорной примеси, была приписана структура 6-(диметиламино)-2-метил-4Н-цикlopента[*d*][1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7,8-диола. Анализ веществ, соответствующих минорной примеси и побочного продукта, не проводился, что связано с трудностью выделения в чистом виде, и значением выхода менее 1%.

Аналогично были получены 7-гидрокси-5-метил-2-этил-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбальдегид и 6-(диметиламино)-2-этил-4Н-цикlopента[*d*][1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7,8-диол.

Ключевые слова: [1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин, формилирование, реакция Вильсмайера-Хаака, высокоеффективная жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, preparative колоночная хроматография

Для цитирования: Карелина К.О., Зотова И.С., Потапов А.Ю. Применение ВЭЖХ-МС анализа в исследовании формилирования 2-алкил-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7(4Н)-онов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 231-239. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12962>

Original article

Application of HPLC-MS analysis in the study of formylation 2-alkyl-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-7(4H)-ones

Kristina O. Karelina[✉], Irina S. Zotova, Andrey Yu. Potapov

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, kristina@ne-karenina.ru[✉]

© Карелина К. О., Зотова И. С., Потапов А. Ю., 2025



Abstract. Compounds based on [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine have a wide range of biological activity. Despite considerable interest in [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives, the issues of their synthesis and modification remain relevant. In particular, the formylation of these compounds is insufficiently covered in the literature. The purpose of this study was to study the Wilsmeyer-Haack reaction formylation of 2-alkyl-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-7(4H)-ones using high performance liquid chromatography in combination with mass spectrometry (HPLC-MS).

The initial 2-alkyl-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-7(4H)-ones were formylated using phosphorus chloride in anhydrous dimethylformamide medium.

A reaction mixture obtained as a result of the formylation of 2,5-dimethyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-7(4H)-one is considered as a model system. When interpreting the results of the HPLC-MS analysis, it was found that in addition to the target 2,5-dimethyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-6-carbaldehyde, the reaction mixture contains three products of unknown structure. The obtained mixture was separated using the method of preparative column chromatography. A silica gel fraction of 60-200 microns (Russia) was used as the stationary phase (NF), and a chloroform-methanol mixture (20:1) was used as the mobile phase (PF). Four fractions were obtained by elution of the resulting mixture. The first fraction contained a minor impurity, the second a major impurity, the third a target carbaldehyde, and the fourth a mixture of by-product and carbaldehyde. The structure of the individually obtained compounds has been proven by ¹H and ¹³C NMR and mass spectrometry. It was found that 2,5-dimethyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-6-carbaldehyde is formed in the OH form, and the structure of 6-(dimethylamino)-2-methyl-4H-cyclopenta[d][1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-7,8-diol. The analysis of substances corresponding to the minor impurity and by-product was not carried out, which is due to the difficulty of isolation in pure form and a yield value of less than 1%.

Similarly, 7-hydroxy-5-methyl-2-ethyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-6-carbaldehyde and 6-(dimethylamino)-2-ethyl-4H-cyclopenta[d][1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-7,8-diol were obtained.

Keywords: [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, formylation, Wilsmayer-Haak reaction, high performance liquid chromatography, mass spectrometry, preparative column chromatography

For citation: Karelina K.O., Zotova I.S., Potapov A.Yu. Application of HPLC-MS analysis in the study of formylation 2-alkyl-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-7(4H)-ones. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy. 2025. 25(2): 231-239. (In Russ.).* <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2025.25/12962>

Введение

Соединения на основе [1,2,4]триазоло[1,5-a]пиримидина привлекают внимание исследователей благодаря широкому спектру биологической активности. Производные триазолопиримидина проявляют антипаразитарную [1], antimикробную [2], противовирусную [3-9], а также противовоспалительную [10] активность. В последние годы появилось значительное число работ, посвященных изучению антипролиферативной активности производных [1,2,4]триазоло[1,5-a]пиримидина [11-16]. В агрохимии действующие вещества на основе [1,2,4]триазоло[1,5-a]пиримидина также нашли широкое применение. Они проявляют гербицидную [17-19], fungicidную [20] и инсектицидную [21] активность, демонстрируя высокую эффективность в борьбе с вредителями и болезнями растений.

Несмотря на активное изучение свойств производных [1,2,4]триа-

золо[1,5-a]пиримидина, вопросы, связанные с их синтезом и модификацией, остаются актуальными. В частности, формилирование производных [1,2,4]триазоло[1,5-a]пиримидина крайне мало освещено в литературе [22, 23]. В связи с этим, целью настоящего исследования явилось изучение формилирования по реакции Вильсмайера-Хаака 2-алкил-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-a]пиримидин-7(4H)-онов с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС).

Экспериментальная часть

Общая методика формилирования 2-алкил-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-a]пиримидин-7(4H)-онов 1a,b. К раствору соответствующего 2-алкил-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-a]пиримидин-7(4H)-она (1a,b) (0.010 моль) в безводном диметилформамиде (5 см³) при 0°C и перемешивании по каплям прибавляли 0.016 моль (1.50 см³) хлорокиси фосфора. В течение 2 часов смесь нагревали до 65°C

для завершения реакции. После охлаждения реакционную массу выливали на 50 г измельченного льда, нейтрализовали гидрокарбонатом натрия до pH 7. Реакционную смесь упаривали при пониженном давлении. Полученный остаток кипятили с диметилформамидом и отфильтровывали от неорганических солей (3 порции по 10 см³). Фильтрат упаривали при пониженном давлении. Полученную смесь очищали с помощью preparative колоночной хроматографии. Для этого пробу растворяли в 10 см³ смеси хлороформ – метанол (20:1) и наносили на фильтр Шотта диаметром 100 мм (Россия), с высотой слоя сорбента 120 мм. В качестве неподвижной фазы (НФ) использовался силикагель фракции 60-200 мкм (Россия), в качестве подвижной фазы (ПФ) применялась смесь хлороформ – метанол (20:1). Для элюирования продукта, соответствующего пику 4, пропускали 50 см³ смеси хлороформ – метанол (20:1, скорость элюирования 1.4 см³/мин). Фракции, содержащие 2-алкил-6-(диметиламино)-4Н-цикlopента[*d*][1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиrimidin-7,8-диолы (3a,b), собирали, пропуская 100 (3a) или 120 (3b) см³ элюирующей смеси (хлороформ – метанол (20:1), скорость элюирования 1.6 см³/мин). Фракции, содержащие 2-алкил-7-гидрокси-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиrimidin-6-карбальдегиды (2a,b), собирали, пропуская 210 (2a) или 230 (2b) см³ элюирующей смеси (хлороформ-метанол (20:1), скорость элюирования 1.6 см³/мин). Растворитель из полученных фракций упаривали при пониженном давлении, получая в остатке чистые вещества. Первую фракцию, содержащую незначительные количества вещества, соответствующего пику 4, не перерабатывали.

7-Гидрокси-2,5-диметил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиrimidin-6-карбальдегид (2a): выход 52%, т. пл. 235-237 °С. Светло-желтый порошок. Спектр ЯМР ¹Н (500 МГц, ДМСО-d₆) δ, м.д., (J, Гц): 2.49-2.52 (м., 3Н, 5-CH₃+ДМСО-d₆), 2.82 (с.,

3Н, 2-CH₃), 9.53 (с., 1Н, CHO), 13.65 (уш.с., 1Н, OH). Спектр ЯМР ¹³C (500 МГц, ДМСО-d₆) δ, м.д.: 14.8, 25.5, 114.2, 139.1, 154.9, 165.0, 167.1, 193.1. Найдено: m/z 193.0720 [M+H]⁺. C₈H₈N₄O₂. Вычислено: M+H 193.0720.

7-Гидрокси-5-метил-2-этил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиrimidin-6-карбальдегид (2b): выход 46%, т. пл. 212-215 °С. Светло-желтый порошок. Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, ДМСО-d₆) δ, м.д., (J, Гц): 1.20 (т., 3Н, J=7.6, CH₂CH₃), 2.44-2.48 (м., 3Н, 5-CH₃+ДМСО-d₆), 2.60 (к., 2Н, J=7.7, CH₂CH₃), 10.12 (с, 1Н, CHO), 13.77 (уш.с., 1Н, OH). Найдено: m/z 207.0877 [M+H]⁺. C₉H₁₀N₄O₂. Вычислено: M+H 207.0877.

6-(Диметиламино)-2-метил-4Н-цикlopenta[*d*][1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиrimidin-7,8-диол (3a): выход 5%, т. пл. 227-230 °С. Красно-оранжевый порошок. Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, ДМСО-d₆) δ, м.д., (J, Гц): 2.41 (с., 3Н, CH₃), 3.51 (с., 6Н, 2NCH₃), 7.52 (с., 1Н, CH), 9.20 (с., 2Н, NH+OH), 15.53 (уш.с., 1Н, OH). Найдено: m/z 248.1142 [M+H]⁺. C₁₁H₁₃N₅O₂. Вычислено: M+H 248.1143.

6-(Диметиламино)-2-этил-4Н-цикlopenta[*d*][1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиrimidin-7,8-диол (3b): выход 7%, т. пл. 195-197 °С. Оранжевый порошок. Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, ДМСО-d₆) δ, м.д., (J, Гц): 1.25 (т., 3Н, J=7.6, CH₂CH₃), 2.74 (к., 2Н, J=7.5, CH₂CH₃), 3.49 (с., 6Н, 2NCH₃), 7.50 (с., 1Н, CH), 9.17 (с., 2Н, NH+OH), 15.53 (уш.с., 1Н, OH). Найдено: m/z 262.1298 [M+H]⁺. C₁₂H₁₅N₅O₂. Вычислено: M+H 262.1299.

Для проведения анализа методом тонкослойной хроматографии (TCX) использовалась ПФ состава хлороформ – метанол (20:1). Компоненты ПФ смешивались непосредственно перед анализом, время насыщения камеры составляло 10 минут. Пробоподготовка заключалась в растворении 400 мкг анализируемого образца в 0.5 см³ смеси хлороформ – метанол (20:1). Хроматографирование проводилось на пластинах для TCX TLC Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck). Объем пробы – 1.0 мкл.

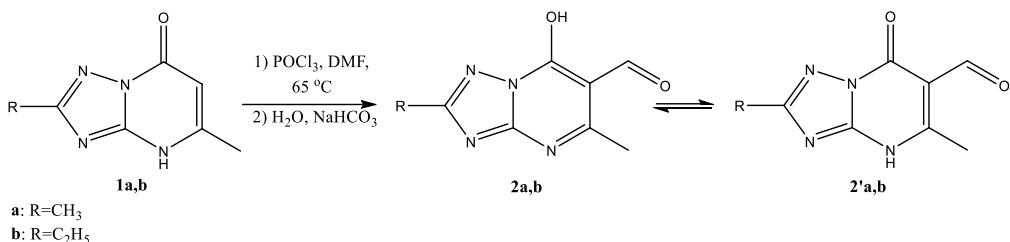


Схема 1

Время анализа 10 минут. Для проявления хроматографических зон пластины помещали в УФ камеру. Все используемые реагенты имели степень чистоты не менее «х.ч.».

Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С были зарегистрированы на спектрометрах Bruker AV400 (400 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт – остаточные сигналы протонов ДМСО-d₆ (2.50 м.д.), Bruker DRX500 (500 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт – ТМС. ВЭЖХ-МС анализ проводился на приборе Agilent Technologies 1260 infinity (США) с масс-детектором Agilent 6230 TOF LC/MS (времяпролетный детектор масс высокого разрешения, производства США), метод ионизации – двойное электрораспыление (dual-ESI). Запись и регистрация сигналов проводилась в положительной полярности; небуляйзер (N₂) 20 psig, газ-осушитель (N₂) 6 см³/мин, 325°C; диапазон обнаружения масс составляет 50-2000 Дальтон. Напряжение на капилляре 4.0 кВ, фрагментаторе +191 В, скиммере +66 В, OctRF 750 В. Условия хроматографирования: колонка Poroshell 120 EC-C18 (4.6x50 мм; 2.7 мкм). Градиентное элюирование: ацетонитрил/вода (0.1% муравьиной кислоты); скорость потока 0.4 см³/мин. Программное обеспечение для обработки результатов исследований – MassHunter Workstation/Data Acquisition V.06.00. Температуры плавления определены на аппарате Stuart SMP30 (Великобритания).

Обсуждение результатов

Формилирование 2-алкил-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7(4*H*)-онов (1a,b) проводили по методу Вильсмайера-Хаака с применением хлорокиси

фосфора в среде безводного диметилформамида. По окончании реакции (контроль по ТСХ) полученную смесь выливали на измельченный лед и обрабатывали гидрокарбонатом натрия. Целевая реакция процесса представлена на схеме 1.

На рис. 1 приведена хроматограмма реакционной смеси, полученной в результате формилирования 2,5-диметил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7(4*H*)-она (1a). Наряду с пиком 2, соответствующим по массе протонированного иона целевому 2,5-диметил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбальдегиду (2a), присутствуют пики трех побочных продуктов реакции. Примеры масс-спектров приведены на рис. 2-5. Для установления строения целевого карбальдегида (2a), а также побочных продуктов реакции было необходимо выделить полученные соединения в индивидуальном виде.

Методом ТСХ установлено, что при применении в качестве ПФ смеси хлороформ – метанол (20:1) хроматографическая зона вещества, соответствующего пику 1, находится на линии старта, тогда как значения R_f для карбальдегида (2a), и веществ, соответствующих пикам 3 и 4, составляют 0.33±0.02, 0.72±0.02 и 0.98±0.02, соответственно. На основании полученных хроматографических данных можно предположить, что значительная разница R_f свидетельствует о целесообразности применения колоночной хроматографии для выделения продуктов в чистом виде.

Нами найдено, что применение силикагеля в качестве НФ на колонке диаметром 100 мм и высотой слоя сорбента 120 мм

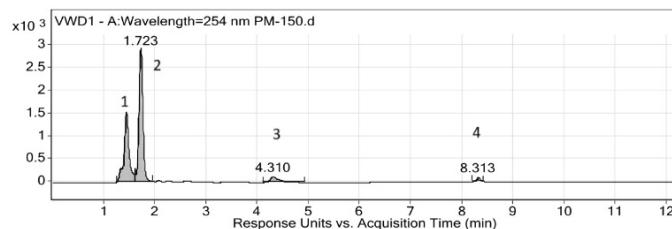


Рис. 1. Интегрированная сканированная хроматограмма реакционной смеси.

Fig. 1. Integrated scanned chromatogram of the reaction mixture.

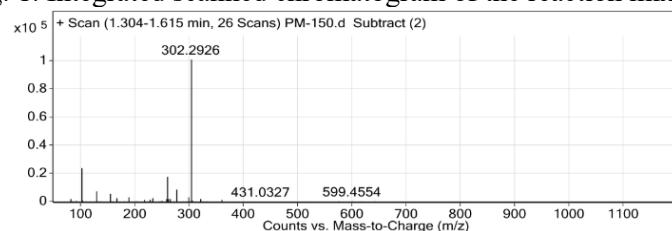


Рис. 2. Масс-спектр, соответствующий пику 1

Fig. 2. The mass spectrum corresponding to peak 1

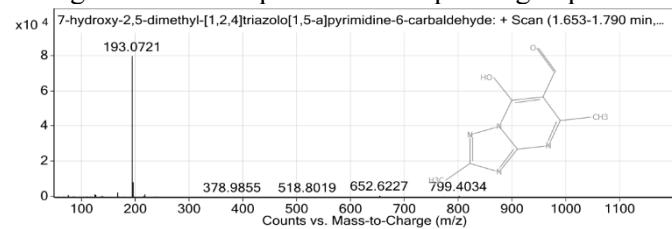


Рис. 3. Масс-спектр, соответствующий пику 2

Fig. 3 The mass spectrum corresponding to peak 2

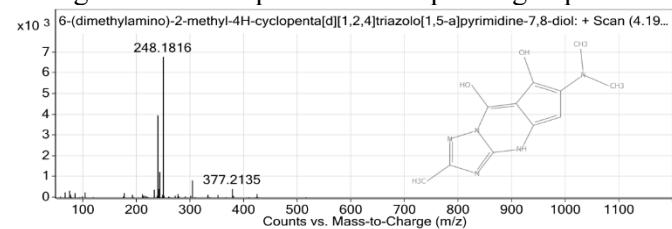


Рис. 4. Масс-спектр, соответствующий пику 3

Fig. 4. The mass spectrum corresponding to peak 3

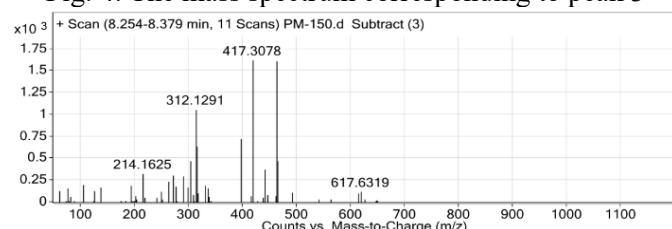


Рис. 5 Масс-спектр, соответствующий пику 4

Fig. 5 The mass spectrum corresponding to peak 4

позволяет индивидуализировать 2,5-диметил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбальдегид (2а) и соединение соответствующее пику 3 с выходами 52 и 5% соответственно. Для этого, после нанесения на сорбент раствора разделяемой смеси в системе хлороформ – метанол

(20:1) вымывали продукт, соответствующий пику 4, элюентом того же состава, до отсутствия его наличия в элюате (контроль по ТСХ). Расход смеси хлороформ – метанол (20:1) составил 50 см³. Затем аналогично выделяли побочное соединение, соответствующее пику 3 и 2,5-диметил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-

карбальдегид (2a). При этом установлено, что для выделения побочного соединения, соответствующего пику 3, и карбальдегида (2a) расход смеси хлороформ – метanol (20:1) составил 100 и 230 см³ соответственно. Примеры результатов ВЭЖХ анализа очищенных таким образом веществ приведены на Рис. 6-7.

Строение полученных в индивидуальном виде соединений доказаны методами ¹Н и ¹³С ЯМР и масс-спектрометрии. Так, в спектре ¹Н ЯМР 2,5-диметил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбальдегида (2a) наблюдается характерный сигнал протона формильной группы в виде синглета при 9.53 м.д. Кроме того, в области 13.65 м.д. присутствует сигнал протона в виде уширенного сигнала, что свидетельствует в пользу образования 2,5-диметил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбальдегида в OH-форме (2a). В спектре ¹³С ЯМР при 193.1 м.д. наблюдается сигнал, характерный для атома углерода альдегидной группы.

Спектр соединения, соответствующего пику 3, содержит сигнал протона гидроксильной группы в виде уширенного сигнала при 15.53 м.д., в области 9.20 м.д. наблюдается синглет, который можно отнести к протонам NH- и OH-групп. Синглет протона CH-группы циклопентанового фрагмента проявляется

при 7.52 м.д. Кроме того, в области 3.51 м.д. наблюдается синглет, соответствующий протонам двух метильных групп при атоме азота. На основании полученных данных, этому соединению была присуждена структура 6-(диметиламино)-2-метил-4Н-цикlopента[*d*][1,2,4]триазоло-[1,5-*a*]пиримидин-7,8-диола (3a) (схема 2).

Дальнейший анализ веществ, соответствующих пикам 1 и 4, не проводился, что связано с трудностью индивидуализации (пик 1), и значением выхода менее 1% (пик 4).

Аналогичным образом был получен 5-метил-2-этил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбальдегид (2b) и 6-(диметиламино)-2-этил-4Н-цикlopента[*d*][1,2,4]-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7,8-диол (3b) с выходами 46 и 7% соответственно. Установлено, что для выделения 6-(диметиламино)-2-этил-4Н-цикlopента[*d*]-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7,8-диола (3b) и 5-метил-2-этил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбальдегида (2b) расход смеси хлороформ – метanol (20:1) составил 120 и 210 см³ соответственно.

Строение полученных в индивидуальном виде соединений (2b и 3b) доказаны методами ¹Н ЯМР и масс-спектрометрии. В спектре ¹Н ЯМР 7-гидрокси-5-метил-2-этил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-

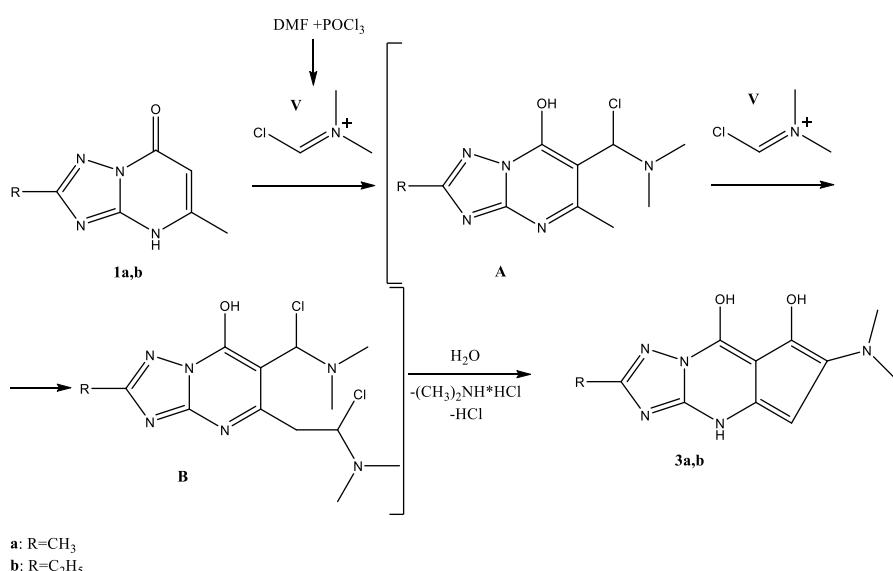


Схема 2

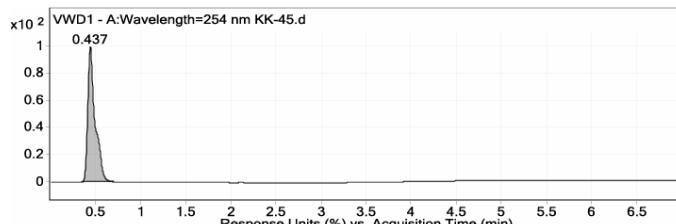


Рис. 6. Интегрированная сканированная хроматограмма, соответствующая пику 2 после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле

Fig. 6. Integrated scanned chromatogram corresponding to peak 2 after purification by column chromatography on silica gel

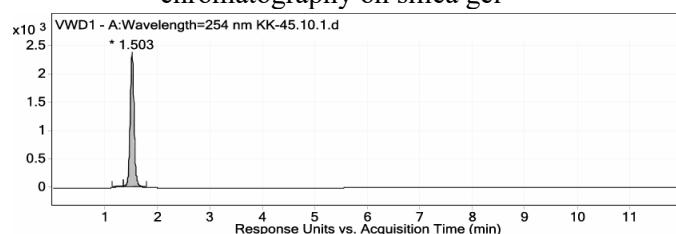


Рис. 7. Интегрированная сканированная хроматограмма, соответствующая пику 3 после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле

Fig. 7. Integrated scanned chromatogram corresponding to peak 3 after purification by column chromatography on silica gel

карбальдегида (2b) присутствуют сигналы протонов формильной и гидроксильной групп в виде синглета при 10.12 м.д. и уширенного сигнала при 13.77 соответственно В спектре 6-(диметиламино)-2-этил-4Н-цикlopента[*d*][1,2,4]-триазоло[1,5-*a*]пиrimидин-7,8-диола (3b) наблюдаются характерные сигналы, подтверждающие его структуру. Уширенный сигнал при 15.53 м.д. соответствует протону гидроксильной группы. В области 9.17 м.д. зарегистрирован синглет, который может быть отнесен к протонам NH- и OH-фрагментов. Синглет протона CH-группы цикlopентанового фрагмента проявляется при 7.50 м.д. Сигнал, соответствующий протонам двух метильных групп при атоме азота, наблюдается в области 3.49 м.д. и имеет вид синглета.

Вероятный путь реакции, представленный на схеме 2, предполагает последовательную двойную атаку исходного 2-алкил-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиrimидин-7(4H)-она (1) иминиевым катионом (V), образующимся в условиях реакции Вильсмайера-Хаака, с образованием интермедиатов (A) и (B). Дальнейшая внутримолекулярная циклизация ин-

термедиата (B), сопровождающаяся отщеплением диметиламина и хлороводорода, приводит к конечным продуктам реакции 6-(диметиламино)-2-R-4H-цикlopента[*d*][1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиrimидин-7,8-диолам (3).

Заключение

Таким образом, с помощью ВЭЖХ-МС и ¹Н ЯМР анализа установлено, что реакционные смеси, полученные в результате формилирования 2-алкил-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиrimидин-7(4H)-онов (1a,b) по реакции Вильсмайера-Хаака, помимо 2-алкил-7-гидрокси-5-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиrimидин-6-карбальдегидов (2a,b) и 2-алкил-6-(диметиламино)-4H-цикlopента[*d*][1,2,4]-триазоло[1,5-*a*]пиrimидин-7,8-диолов (3a,b) содержат 2 побочных продукта неустановленного строения. Разработан preparativnyy metod individuazatsii 2-alkil-7-gidroksyi-5-metil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-6-karbaldheydov (2a,b) i 2-alkil-6-(dimetilamino)-4H-ciklopenta[d][1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7,8-diolov (3a,b), ostanovnyy na preparativnoy kolonnoy khromatografii.



Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

Список литературы/References

1. Martin-Montes A., Jimenez-Falcao S., Gomez-Ruiz S., Marin C., Mendez-Arriaga J.M. First-row transition 7-oxo-5-phenyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine metal complexes: antiparasitic activity and release studies. *Pharmaceuticals*, 2023; 16(10): 1380. <https://doi.org/10.3390/ph16101380>
2. Al-Wahaibi L.H., Rabea S.M., Mahmoud M.A., Youssif B.G.M., Brase S., Abdel-Aziz S.A. Synthesis and antimicrobial evaluation of new 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine-based derivatives as dual inhibitors of bacterial DNA gyrase and DHFR. *ACS Omega*, 2024; 9(47): 47261-47273. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c08365>
3. Massari S., Nannetti G., Desantis J., Murratore G., Sabatini S., Manfroni G., Mercorelli B., Cecchetti V., Palu G., Cruciani G., Loregian A., Goracci L., Tabarrini O. A broad anti-influenza hybrid small molecule that potently disrupts the interaction of polymerase acidic protein-basic protein 1 (PA-PB1) subunits. *J. Med. Chem.*, 2015; 58(9): 3830-3842. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b00012>
4. Pismataro M.C., Felicetti T., Bertagnin C., Nizi M.G., Bonomini A., Barreca M.L., Cecchetti V., Jochmans D., De Jonghe S., Neyts J., Loregian A., Tabarrini O., Massari S. 1,2,4-Triazolo[1,5-*a*]pyrimidines: Efficient one-step synthesis and functionalization as influenza polymerase PA-PB1 interaction disruptors. *Eur.J.Med.Chem.*, 2021; 221: 113494. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2021.113494>
5. Massari S., Bertagnin C., Pismataro M.C., Donnadio A., Nannetti G., Felicetti T., Di Bona S., Nizi M.G., Tensi L., Manfroni G., Loza M.I., Sabatini S., Cecchetti V., Brea J., Goracci L., Loregian A., Tabarrini O. Synthesis and characterization of 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine-2-carboxamide-based compounds targeting the PA-PB1 interface of influenza A virus polymerase. *Eur.J.Med.Chem.*, 2021; 209: 112944. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112944>
6. Deev S.L., Yasko M.V., Karpenko I.L., Korovina A.N., Khandazhinskaya A.L., Andronova V.L., Galegov G.A., Shestakova T.S., Ulomskii E.N., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.,
7. Li H., Linton A., Tatlock J., Gonzalez J., Borchardt A., Abreo M., Jewell T., Patel L., Drowns M., Ludlum S., Goble M., Yang M., Blazel J., Rahavendran R., Skor H., Shi S., Lewis C., Fuhrman S. Allosteric inhibitors of hepatitis C polymerase: discovery of potent and orally bioavailable carbon-linked dihydropyranes. *J. Med. Chem.*, 2007; 50(17): 3969-3972. <https://doi.org/10.1021/jm0704447>
8. Huang B., Li C., Chen W., Liu T., Yu M., Fu L., Sun Y., Liu H., De Clercq E., Pannecouque C., Balzarini J., Zhan P., Liu X. Fused heterocycles bearing bridgehead nitrogen as potent HIV-1 NNRTIs. Part 3: optimization of [1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine core via structure-based and physicochemical property-driven approaches. *Eur.J.Med.Chem.*, 2015; 92: 754-765. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.01.042>
9. Desantis J., Massari S., Corona A., Astolfi A., Sabatini S., Manfroni G., Palazzotti D., Cecchetti V., Pannecouque C., Tramontano E., Tabarrini O. 1,2,4-Triazolo[1,5-*a*]pyrimidines as a novel class of inhibitors of the HIV-1 reverse transcriptase-associated ribonuclease H activity. *Molecules*, 2020; 25(5): 1183. <https://doi.org/10.3390/molecules25051183>
10. Zhang T.Y., Li C.S., Li P., Bai X.Q., Guo S.Y., Jin Y., Piao S.J. Synthesis and evaluation of ursolic acid-based 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidines derivatives as anti-inflammatory agents. *Mol. Divers.*, 2022; 6(1): 27-38. <https://doi.org/10.1007/s11030-020-10154-7>
11. Huo J.L., Wang S., Yuan X.H., Yu B., Zhao W., Liu H.M. Discovery of [1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines derivatives as potential anticancer agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2021; 211: 113108. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.113108>
12. Yang F., Yu L.Z., Diao P.C., Jian X.E., Zhou M.F., Jiang C.S., You W.W., Ma W.F., Zhao P.L. Novel [1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine derivatives as potent antitubulin agents: Design, multicomponent synthesis and antiproliferative activities. *Bioorg. Chem.*, 2019; 92:

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.



103260. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103260>
13. Mohamed H.S., Amin N.H., El-Saadi M.T., Abdel-Rahman H.M. Design, synthesis, biological assessment, and in-Silico studies of 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine derivatives as tubulin polymerization inhibitors. *Bioorg. Chem.*, 2022; 121: 105687. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2022.105687>
14. Huo X.S., Jian X.E., Ou-Yang J., Chen L., Yang F., Lv D.X., You W.W., Rao J.J., Zhao P.L. Discovery of highly potent tubulin polymerization inhibitors: Design, synthesis, and structure-activity relationships of novel 2,7-diaryl-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines. *Eur. J. Med. Chem.*, 2021; 220: 113449. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2021.113449>
15. Chen L., Ji T.Y., Huo X.S., Zeng Z.Y., Ye W.X., Dai C.C., Zhang Y.Q., You W.W., Zhao P.L. Rational design, synthesis and biological evaluation of novel 2-(substituted amino)-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines as novel tubulin polymerization inhibitors. *Eur. J. Med. Chem.*, 2022; 244: 114864. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2022.114864>
16. Yang F., Yu L.Z., Diao P.C., Jian X.E., Zhou M.F., Jiang C.S., You W.W., Ma W.F., Zhao P.L. Novel [1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine derivatives as potent antitubulin agents: Design, multicomponent synthesis and antiproliferative activities. *Bioorg. Chem.*, 2019; 92: 103260. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103260>
17. Chen C.N., Lv L.L., Ji F.Q., Chen Q., Xu H., Niu C.W., Xi Z., Yang G.F. Design and synthesis of N-2,6-difluorophenyl-5-methoxyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]-pyrimidine-2-sulfonamide as acetohydroxyacid synthase inhibitor. *Bioorg. Chem.*, 2023; 60(2): 241-251. <https://doi.org/10.1002/jhet.4576>
18. Tang W., Shi D.Q. Synthesis and herbicidal activity of O,O-dialkyl N-[2-(5,7-dimethyl-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidin-2-yl)oxy]benzoxyl]-1-amino-1-substitutedbenzyl phosphonates. *J. Heterocyclic Chem.*, 2010; 47(1): 162-166. <https://doi.org/10.1002/jhet.292>
19. Ma Y.C., Yu Y.H., Hou G.F., Huang J.H., Gao J.S. Synthesis, crystal structure and herbicidal activity of a series of [1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine-2-sulfonamide compounds. *Heterocycles*, 2016; 92(5): 829-843. <https://doi.org/10.3987/com-16-13415>
20. Chen Q., Zhu X.L., Jiang L.L., Liu Z.M., Yang G.F. Synthesis, antifungal activity and CoMFA analysis of novel 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 2008; 43(3): 595-603. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2007.04.021>
21. Han L.R., Cheng L., Hu D.S., Chen Q.W., Han L., Xu T.M., Liu X.H., Wu N.J. Design, synthesis and biological activities of 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine-7-amine derivatives bearing 1,2,4-oxadiazole motif. *J. Heterocyclic Chem.*, 2023; 60(2): 241-251. <https://doi.org/10.1002/jhet.4576>
22. Lippmann E., Strauch P., Tenor E., Thomas E.. Patent DD, no. 264439, 1989.
23. Lipson V.V., Svetlichnaya N.V., Borodina V.V., Shirobokova M.G., Desenko S.M., Musatov V.I., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I. Formylation of 4,7-dihydro-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidines using Vilsmeier-Haack conditions. *J. Heterocyclic Chem.*, 2012; 49(5): 1019-1025. <https://doi.org/10.1002/jhet.875>

Информация об авторах / Information about the authors

К.О. Карелина – магистрант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

И.С. Зотова – магистрант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.Ю. Потапов – д.х.н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

К.О. Karelina – master's student, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: kristina@ne-karenina.ru

I.S. Zotova – master's student, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: zotova@chem.vsu.ru

A.Yu. Potapov – grand Ph.D, Associate Professor of the Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: pitones@mail.ru

Статья поступила в редакцию 10.03.2025; одобрена после рецензирования 15.04.2025; принята к публикации 16.04.2025.

The article was submitted 10.03.2025; approved after reviewing 15.04.2025; accepted for publication 16.04.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 615.074

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12964

Исследование аминокислотного состава извлечений из цветков каштана конского различных регионов произрастания

Александр Денисович Дунилин, Ольга Валерьевна Тринеева[✉]

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, trineevaov@mail.ru[✉]

Аннотация. Аминокислоты играют важную роль в организме, являясь структурными элементами многих органических соединений, выполняющих жизненно важные функции. Аминокислоты поступают в организм различными способами: некоторые аминокислоты могут быть синтезированы самим организмом, а другие поступают в организм через пищевые продукты животного и растительного происхождения. Аминокислоты участвуют в нервной регуляции, влияют на тонус сосудов и используются для лечения различных заболеваний. Изучение лекарственных растений как потенциальных источников легкоусваиваемых аминокислот, играющих важную роль в жизнедеятельности организмов, остается актуальной темой исследований. Целью работы являлось определение вариабельности аминокислотного состава цветков каштана конского различных регионов произрастания в рамках их комплексного фитохимического изучения. При помощи метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) было установлено, что профиль свободных аминокислот цветков каштана конского идентичен для сырья, заготовленного в различных регионах произрастания. Наблюдалось 10 зон веществ АК природы, среди которых идентифицированы заменимые АК со значениями R_f равными: (0.10 – аргинин; 0.32 – пролин; 0.38 – глицин; 0.42 – глутаминовая кислота) и незаменимые АК со значением величин R_f (0.52 – метионин; 0.62 – лейцин; 0.74 – фенилаланин). А также 3 зоны, неидентифицированных АК со значениями $R_f=0.15$; 0.26; 0.84. Методом дифференциальной спектрофотометрии было определено содержание суммы свободных аминокислот в пересчете на глутаминовую кислоту и вариабельность данного показателя в цветках каштана конского различных регионов произрастания (от 1.07 до 3.38%). Максимальное накопление данных БАВ отмечено было для цветков каштана, заготовленных в Воронежской области, минимальное – в сырье из Ставропольского края. Полученные результаты показали воспроизведимость состава аминокислот, как веществ первичного метаболизма, в сырье одного вида вне зависимости от совокупности факторов окружающей среды и условий культивирования. Данный показатель, в отличие от количественного содержания, определяется в первую очередь генотипом организма и мало зависит от эколого-географических факторов. Аминокислотный состав может служить дополнительным критерием качества изучаемого сырья, так как любые отклонения от установленных норм заготовки, хранения и сушки цветков, их обработки и экстракции могут сказываться на хроматографическом профиле и количественном содержании суммы. Полученные данные также свидетельствуют о перспективности использования цветков каштана конского и препаратов на их основе в качестве альтернативных источников незаменимых аминокислот.

Ключевые слова: цветки каштана конского, аминокислоты, дифференциальная спектрофотометрия, тонкослойная хроматография, эколого-географическая вариабельность состава

Для цитирования: Дунилин А.Д., Тринеева О.В. Исследование аминокислотного состава извлечений из цветков каштана конского различных регионов произрастания // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 240-249. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12964>

Original article

Investigation of the amino acid composition of extracts from horse chestnut flowers from various growing regions

Alexander D. Dunilin, Olga V. Trineeva[✉]

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, trineevaov@mail.ru[✉]

© Дунилин А. Д., Тринеева О. В., 2025



Abstract. Amino acids play an important role in the body, being the structural elements of many organic compounds that perform vital functions. Amino acids enter the body in various ways: some amino acids can be synthesized by the body itself, while others enter the body through food products of animal and vegetable origin. Amino acids are involved in nervous regulation, affect vascular tone and are used to treat various diseases. The study of medicinal plants as potential sources of easily digestible amino acids, which play an important role in the vital activity of organisms, remains an urgent research topic. The aim of the work was to determine the variability of the amino acid composition of horse chestnut flowers in various growing regions within the framework of their comprehensive phytochemical study. Using the thin-layer chromatography (TLC) method, it was found that the profile of free amino acids of horse chestnut flowers is identical for raw materials harvested in different growing regions. 10 zones of substances of AK nature were observed, among which interchangeable AK with Rf values equal to: (0.10 – arginine; 0.32 – proline; 0.38 – glycine; 0.42 – glutamic acid) and irreplaceable AK with Rf values (0.52 – methionine; 0.62 – leucine; 0.74 – phenylalanine) were identified. As well as 3 unidentified AC zones with Rf values = 0.15; 0.26; 0.84. The differential spectrophotometry method was used to determine the content of the sum of free amino acids in terms of glutamic acid and the variability of this indicator in horse chestnut flowers of various growing regions (from 1.07% to 3.38%). The maximum accumulation of these BAS was noted for chestnut flowers harvested in the Voronezh region, the minimum - in raw materials from the Stavropol Territory. The results obtained showed the reproducibility of the composition of amino acids, as substances of primary metabolism, in raw materials of the same type, regardless of the combination of environmental factors and cultivation conditions. This indicator, unlike the quantitative content, is determined primarily by the genotype of the organism and does not depend much on ecological and geographical factors. The amino acid composition can serve as an additional criterion for the quality of the studied raw materials, since any deviations from the established norms of harvesting, storage and drying of flowers, their processing and extraction can affect the chromatographic profile and the quantitative content of the amount. The obtained data also indicate the prospects of using horse chestnut flowers and preparations based on them as alternative sources of essential amino acids.

Keywords: horse chestnut flowers, amino acids, differential spectrophotometry, thin-layer chromatography, ecological and geographical variability of composition

For citation: Dunilin A.D., Trineeva O.V. Investigation of the amino acid composition of extracts from horse chestnut flowers from various growing regions. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy. 2025. 25(2): 240-249. (In Russ.).* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12964>

Введение

На сегодняшний день комплексные исследования малоизученного лекарственного растительного сырья (ЛРС) являются актуальным направлением фармации, имеющим практическое значение и вызывающим научный интерес [1, 2]. Благодаря изучению фармакологических свойств, химического состава, разработке и модернизации методик анализа действующих веществ, входящих в состав ЛРС возможно создание новых эффективных лекарственных растительных препаратов (ЛРП), а также последующий контроль их качества. Многочисленные исследования перспективных источников ЛРС показывают, что аминокислоты (АК), являются широко распространенной группой биологически активных веществ (БАВ) в растительных объектах. В растении они находятся в свободном или связанном виде и их содержание может

достигать до 30% (в пересчете на белок) [3-5]. Объяснить данное явление можно тем, что АК служат составной частью метаболома растительной клетки и служат основой для синтеза ряда вторичных метаболитов. В организме человека аминокислоты принимают участие в процессе нервной регуляции, влияют на тонус сосудов, применяются для лечения повреждений печени, язвенной болезни желудка, обладают седативным эффектом и другими биологическими свойствами [6-8]. Нельзя не отметить позитивное влияние АК на компонентный состав и терапевтическое действие растительного сырья. Они способны придавать различным молекулам органической и неорганической природы легкоусвояемую, низкотоксичную форму, пролонгировать терапевтический эффект, а также потенцировать фармакологическое действие основных растительных компонентов [9-12].



Исходя из этого актуальность исследования качественного и количественного состава АК в ЛРС несомненна. Для изучения аминокислотного состава растений применяют различные физико-химические методы, отличающиеся высокой чувствительностью, экспрессностью и информативностью. Наиболее распространенными являются методы плоскостной хроматографии (бумажная, тонкослойная), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), капиллярного электрофореза и спектрофотомерии [14-17]. Тонкослойная хроматография обладает всеми преимуществами хроматографических методов и активно применяется для изучения компонентного состава ЛРС за счет своей дешевизны, селективности и простоте выполнения анализа. ВЭЖХ лежит в основе работы аминокислотного анализатора. Данные устройства позволяют определить содержание каждой аминокислоты в исследуемом объекте. При стандартизации сырья достаточно определить общее содержание аминокислот, поскольку их состав в растениях может варьироваться в зависимости от множества факторов [18]. Для определения суммы свободных АК целесообразно использовать спектральные методы анализа – спектрофотометрия в УФ- и видимой области. В настоящее время существуют высокочувствительные, специфичные и простые спектрофотометрические методики определения суммы свободных аминокислот в ЛРС.

Перспективным лекарственным растением, широко культивируемым в европейской части Российской Федерации, является Каштан конский обыкновенный (*Aesculus hippocastanum L.*). На данный момент согласно нормативной документации официальным ЛРС являются семена каштана конского. В научном поле существуют немногочисленные исследования аминокислотного состава семян, листьев и цветков каштана конского [19-22]. Для формирования представлений о

возможных объемах сырьевой базы с целью обеспечения фармацевтической промышленности исходным доступным отечественным сырьем для производства ЛРП требуется всестороннее исследование каждой группы БАВ в компонентном составе цветков каштана конского, принимая во внимание комплексный характер действия ЛРП на его основе, а также оценка возможности заготовки ЛРС с различных территорий РФ с целью корректного введения числового норматива для стандартизации сырья.

Цель работы – определение вариабельности аминокислотного состава цветков каштана конского различных регионов произрастания в рамках их комплексного фитохимического изучения.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили высушенные воздушно-теневым методом цветки каштана конского обыкновенного, заготовленные на европейской части РФ (в Петрозаводском городском округе, Ленинградской, Московской, Воронежской, Волгоградской областях и Ставропольском крае) во время цветения в 2023-2024 годах. Районы для заготовки ЛРС выбраны исходя из особенностей естественных ареалов культивирования данного растения, с целью оценки влияния значительно отличающихся природных условий окружающей среды данных регионов на состав и количество АК в цветках каштана конского.

Извлечения из цветков каштана конского получали следующим образом: около 2.5 г измельченного сырья (точная навеска) с размером частиц, проходящих сквозь сито с диаметром отверстий 0.5 мм, помещали в коническую колбу вместимостью 100 см³, прибавляли 30 см³ воды очищенной, учитывая коэффициент водопоглощения сырья. Колбу присоединяли к обратному холодильнику и нагревали на кипящей водяной бане 30 минут, периодически встряхивая колбу для смывания частиц сырья со стенок. После



колбу охлаждали до комнатной температуры и фильтровали полученное извлечение через несколько слоев марли, отжимая частицы сырья, в мерную колбу вместимостью 25 см³. При необходимости доводили объем до метки водой очищенной [23].

Для идентификации АК методом ТСХ полученные извлечения наносили на стартовую линию хроматографических пластинок марки «Sorbfil» ПТСХ-АФ-А размером 10×15 см (ЗАО «Сорб菲尔», Краснодарский край, Россия). В качестве подвижной фазы использовали ранее подобранную систему бутанол : уксусная кислота : вода (4:1:2) при высоте пробега элюента не менее 13 см. Проявитель 1,0% раствор нингидрина в спирте, оптимальный объем наносимой пробы водного извлечения из цветков каштана конского, установленный экспериментально составил 2 мкл. В качестве раствора сравнения использовали смесь 0,1% водных растворов стандартных образцов (СО) АК (ЗАО «Вектон», степень чистоты не менее 99%) (аргинин, пролин, глицин, глутаминовая кислота, валин, метионин, лейцин, фенилаланин), объемом – 5 мкл [6, 23, 24].

Для количественного определения суммы свободных АК в цветках каштана конского была использована известная унифицированная методика, с применением спектрофотометрии в аналитическом максимуме 568±2 нм, основанная на измерении оптической плотности продуктов реакции водного извлечения из ЛРС со спиртовым раствором нингидрина. Раствор глутаминовой кислоты (ЗАО «Вектон», степень чистоты не менее 99%) 0.025% использовали в качестве СО в расчетах содержания суммы свободных АК в сырье [25]. Раствором сравнения являлся раствор, состоящий из аналогичной аликовты извлечения с добавкой аналогичных количеств 0.05% водного раствора аскорбиновой кислоты и фосфатного буферного раствора с pH 6.4.

Совокупные данные о характеристике природных условий в изучаемых регионах

заготовки цветков каштана конского за последние 30 лет (на примере Европейской части РФ) получены с использованием данных официальных сайтов [26-35].

Обсуждение результатов

Первым этапом работы являлся предварительный скрининг свободных АК, извлекаемых водой, в цветках каштана конского различных регионов заготовки. Экспериментально был установлен оптимальный объем пробы извлечений из цветков каштана, наносимый на пластинку – 2 мкл. Данный объем проб позволил добиться селективности сорбции, воспроизведимости результатов исследования и качественного разделения зон на хроматографической пластинке. Для каждой хроматографической зоны были рассчитаны величины R_f в сравнении с СО: 0.1% водными растворами аргинина, глицина, глутаминовой кислоты, пролина, фенилаланина, метионина, валина и лейцина (таблица 1).

В результате анализа в водных извлечениях из цветков каштана конского вне зависимости от региона заготовки сырья обнаружилось 10 зон, которые по окраске пятен и величинам R_f в сравнении с СО были отнесены к группе АК (рис. 1).

Оценивая полученные результаты, следует отметить, что качественный состав АК изучаемого сырья из различных регионов оказался идентичен. На хроматограммах извлечений идентифицированы сопоставимые зоны заменимых АК со значениями R_f равными: (0.10 – аргинин; 0.32 – пролин; 0.38 – глицин; 0.42 – глутаминовая кислота) и незаменимых АК со значением величин R_f (0.52 – метионин; 0.62 – лейцин; 0.74 – фенилаланин). А также 3 зоны, неидентифицированных АК со значениями R_f=0.15; 0.26; 0.84.

Для количественного определения суммы свободных АК в цветках каштана конского была использована известная унифицированная методика, с применением дифференциальной спектрофотометрии в аналитическом максимуме

Таблица 1. Интерпретация хроматографической картины разделения зон свободных АК извлечений из цветков каштана конского (на примере сырья, заготовленного в Воронежской области)
Table 1. Interpretation of the chromatographic pattern of separation of zones of free AK extracts from horse chestnut flowers (using the example of raw materials harvested in the Voronezh region)

№ зоны	Величина $R_f \pm 0,02$	Идентификация АК	Заменимость АК
1	0.10	аргинин	заменимая АК
2	0.15	Неидентифицированная АК	-
3	0.26	Неидентифицированная АК	-
4	0.32	Пролин	заменимая АК
5	0.38	Глицин	заменимая АК
6	0.42	Глутаминовая кислота	заменимая АК
7	0.52	Метионин	незаменимая АК
8	0.62	Лейцин	незаменимая АК
9	0.68	Фенилаланин	незаменимая АК
10	0.84	Неидентифицированная АК	-

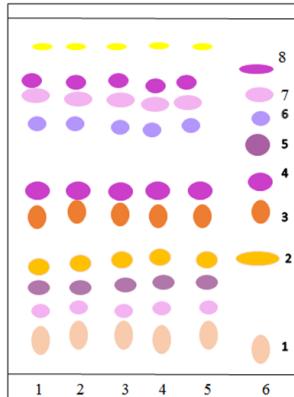


Рис. 1. ТСХ-схема разделения зон аминокислот водных извлечений из цветков каштана конского различных регионов произрастания после проявления 1% спиртовым раствором нингидрина: 1 – Воронежская область; 2 – Московская область; 3 – Ставропольский край; 4 – Ленинградская область; 5 – Волгоградская область; 6 – смесь 0.1%-ных водных растворов СО АК: 1 – аргинин; 2 – пролин; 3 – глицин; 4 – глутаминовая кислота; 5 – валин; 6 – метионин; 7 – лейцин; 8 – фенилаланин

Fig. 1. TLC-scheme of separation of amino acid zones of aqueous extracts from horse chestnut flowers of various growing regions after manifestation with 1% alcohol solution of ninhydrin: 1 – Voronezh region; 2 – Moscow region; 3 – Stavropol Territory; 4 – Leningrad region; 5 – Volgograd region; 6 – a mixture of 0.1% aqueous solutions with AK: 1 – arginine; 2 – proline; 3 – glycine; 4 – glutamic acid; 5 – valine; 6 – methionine; 7 – leucine; 8 – phenylalanine

568±2 нм, основанная на измерении оптической плотности продуктов реакции АК водного извлечения из ЛРС с 1% спиртовым раствором нингидрина (рис. 2). Параллельно был получен спектр поглощения продуктов реакции 0.025% раствора СО глутаминовой кислоты с аналогичным реагентом. На всех спектрах присутствовал максимум поглощения при длине волны 568±2 нм, что говорит о присутствии свободной глутаминовой кислоты

в исследуемых объектах, что также согласуется с данными ТСХ-анализа (табл. 1).

Содержание суммы свободных АК, в пересчете на глутаминовую кислоту в цветках каштана конского различных регионов произрастания представлен в табл. 2.

Расчет метрологических характеристик результатов определения (на примере цветков каштана конского, заготовленных на территории Воронежской об

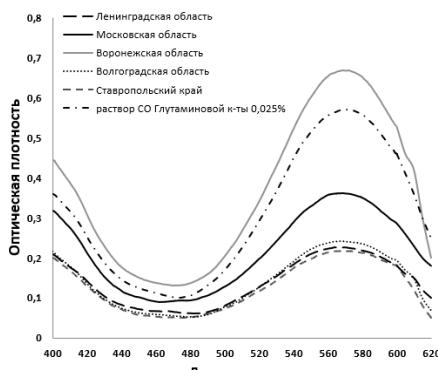


Рис. 2. Спектры поглощения продуктов реакции водных извлечений из цветков каштана конского различных регионов произрастания и СО глутаминовой кислоты со спиртовым раствором нингидрина

Fig. 2. Absorption spectra of the reaction products of aqueous extracts from horse chestnut flowers of various growing regions and CO-glutamic acid with an alcoholic solution of ninhydrin

Таблица 2. Результаты определения суммы свободных аминокислот (в пересчете на глутаминовую кислоту и абсолютно сухое сырье) в цветках каштана конского различных регионов произрастания

Table 2. The results of determining the amount of free amino acids (in terms of glutamic acid and absolutely dry raw materials) in horse chestnut flowers of various growing regions

№ п/п	Регион произрастания	Содержание, %
1	Ленинградская область	1.18 ± 0.05
2	Московская область	1.94 ± 0.08
3	Воронежская область	3.38 ± 0.14
4	Волгоградская область	1.19 ± 0.05
5	Ставропольский край	1.07 ± 0.04

ласти) показал, что средняя относительная ошибка с доверительной вероятностью 95% составляет около 4.15%, т.е. находится в пределах случайной ошибки (таблица 3).

Было установлено, что количественное содержание суммы свободных аминокислот в цветках каштана конского варьирует в зависимости от региона произрастания (от 1.07 до 3.38%). Можно предположить, что числовые показатели содержания суммы свободных аминокислот могут зависеть от совокупности естественных и антропогенных факторов в месте произрастания производящего растения. Так, наибольшее содержание суммы свободных аминокислот в пересчете на глутаминовую кислоту наблюдалось в сырье, заготовленном в Воронежской области (3.38%), а минимум содержания обнаружен в цветках каштана, произрастающих в Ставропольском крае

(1.07%). Если проанализировать совокупность влияния климатических факторов на накопление данной группы БАВ в изучаемом сырье (рис. 3), можно сделать заключение об отсутствии прямой зависимости от какого-либо отдельно взятого показателя. Благоприятное оптимальное сочетание условий произрастания, способствующее наибольшему накоплению свободных АК в цветках каштана конского, приходится на зону Центрального Черноземья.

Для оценки влияния изменчивости такого обсуждаемого признака как накопление свободных АК в цветках, в зависимости от совокупности погодных условий, проводили определение показателя в сырье, заготовленном в разные годы в рамках одного региона произрастания (на примере Воронежской области 2022 года сбора).

Таблица 3. Метрологическая характеристика результатов количественного определения суммы свободных аминокислот в пересчете на глутаминовую кислоту в цветках каштана конского (Р=95%; n=6)

Table 3. Metrological characteristics of the results of quantitative determination of the amount of free amino acids in terms of glutamic acid in horse chestnut flowers (Р=95%; n=6)

X_{cp}	S^2	S	S_{xcp}	ΔX	ΔX_{cp}	$\varepsilon, \%$	$\varepsilon_{cp}, \%$
3.3839	0.01792	0.13386	0.05465	0.34403	0.14045	10.17	4.15

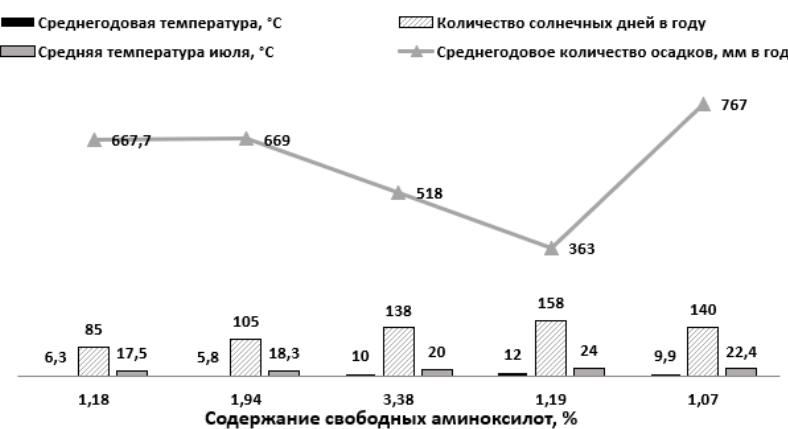


Рис. 3. Влияние климатических факторов на накопление свободных АК в цветках каштана конского различных регионов произрастания

Fig. 3. The influence of climatic factors on the accumulation of free AC in the flowers of horse chestnut in various growing regions

Полученные результаты показали, что содержание свободных АК в цветках каштана конского составило $2.25 \pm 0.07\%$.

Заключение

Таким образом, исследован качественный состав свободных АК цветков каштана конского, заготовленных в различных регионах методом ТСХ. Наблюдалось 10 зон веществ АК природы, среди которых идентифицированы заменимые АК со значениями R_f равными: (0.10 – аргинин; 0.32 – пролин; 0.38 – глицин; 0.42 – глутаминовая кислота) и незаменимые АК со значением величин R_f (0.52 – метионин; 0.62 – лейцин; 0.74 – фенилаланин). А также 3 зоны, неидентифицированных АК со значениями $R_f = 0.15; 0.26; 0.84$. Полученные результаты показали воспроизводимость состава аминокислот, как веществ первичного метаболизма, в сырье одного вида вне зависимости от совокупности факторов окружающей среды и условий культивирования. Данный показатель, в отличие от количественного

содержания, определяется в первую очередь генотипом организма и мало зависит от эколого-географических факторов. Результаты, характеризующие профиль АК методом ТСХ, могут использоваться в качестве экспрессного метода оценки доброкачественности ЛРС. Определено количественное содержание суммы свободных АК в пересчете на глутаминовую кислоту методом дифференциальной спектрофотометрии в аналитическом максимуме 568±2 нм. Согласно проведенным исследованиям, содержание суммы свободных АК в цветках каштана конского варьировало в зависимости от региона произрастания (от 1.07 до 3.38%). Максимум содержание суммы АК отмечено в цветках каштана, заготовленных в Воронежской области, минимум же, в свою очередь, в сырье из Ставропольского края. Благоприятное оптимальное сочетание условий произрастания, способствующее наибольшему накоплению свободных АК в цветках каштана конского, приходится на зону



Центрального Черноземья. Полученные данные также свидетельствуют о перспективности использования цветков каштана конского и препаратов на их основе в качестве альтернативных источников незаменимых аминокислот.

Список литературы/References

1. Gudkova A.A., Shestakova G.Yu., Chistyakova A.S., Slivkin A.I., Aminokislotnyi sostav *Polemonium coeruleum* l, *Bulletin of the Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2021; (3): 86-92. (In Russ.)
2. Selina I.I. Sravnitel'noe izuchenie aminokislotnogo sostava list'ev shelkovitsy chernoi (*Morus nigra* L.), shelkovitsy beloi (*Morus alba* L.) i shelkovitsy krasnoi (*Morus rubra* L.), *Fundamental research*, 2014; (3-4): 770-774. (In Russ.)
3. Trineeva O.V., Slivkin A.I., Dmitrieva A.V. Opredelenie aminokislot v plodakh oblepikhi krushinovidnoi razlichnykh sposobov konservatsii, *Development and registration of medicines*, 2014; 4(9): 136-142. (In Russ.)
4. Imachueva D.R., Serebryanaya F.K. Rezul'taty sravnitel'nogo aminokislotnogo analiza vidov roda kopeechnik, proizrastayushchikh na territorii Severnogo Kavkaza, *Kursk scientific and practical bulletin of Man and his health*, 2020; (1): 82-88. <https://doi.org/10.21626/vestnik/2020-1/10> (In Russ.)
5. Trineeva O.V., Slivkin A.I., Dmitrieva A.V. Opredelenie summy svobodnykh aminokislot v list'yakh krapivy dvudomnoi, *Issues of biological, medical and pharmaceutical chemistry*, 2015; (5): 19-25. (In Russ.)
6. Gudkova A.A., Chistyakova A.S., Sorokina A.A., et al. Izuchenie profilya aminokislot gortsya pochechuinogo travy (*Polygoni persicariae herba*), *Bulletin of the Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2018; (4): 195-200. (In Russ.)
7. Chistyakova A.S., Gudkova A.A., Sorokina A.A. Aminokislotnyi sostav
8. Nedil'ko O.V., Yanitskaya A.V. Izuchenie aminokislotnogo sostava nadzemnoi i podzemnoi chastei solodki goloi, *Chemistry of vegetable raw materials*, 2020; (1): 251-256. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020014678> (In Russ.)
9. Kovaleva N.A., Trineeva O.V., Slivkin A.I. Razrabotka i validatsiya metodiki opredeleniya aminokislot v list'yakh oblepikhi krushinovidnoi, *Biopharmaceutical Journal*, 2023; 15(1): 47-52. <https://doi.org/10.30906/2073-8099-2023-15-1-47-52> (In Russ.)
10. Normakhamatov N.S., Mulla-zhonova M.T., Toshtemirova Ch.T., Turaboev A.A. u. Izuchenie aminokislotnogo i vitaminnogo sostava list'ev shalfeya lekarstvennogo - *Salvia officinalis* L., kul'tiviruemogo v Uzbekistane, Universum: *Medicine and Pharmacology*, 2024; 3-2(108): 40-47. <https://doi.org/10.32743/UniMed.2024.108.3.16988> (In Russ.)
11. Umarova G.N., Guseinova G.A., Lepekhina I.E. Kolichestvennoe opredelenie summy aminokislot v list'yakh *Stevia rebaudiana Bertoni*, Actual problems of science, production and chemical education: Materials of the XIII International Scientific and Practical Conference, Astrakhan State University named after V.N. Tatishchev, November 28-30, 2022, Astrakhan, 2023. pp. 21-23. (In Russ.)
12. Yarygina T.I., Pecherskaya L.G., Reshetnikova M.D., Klyasheva O.N. Razrabotka metodiki opredeleniya summy svobodnykh aminokislot v trave khvoshcha

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

gortsev ryada *Amphibiae Kom, Pharmacy*, 2020; 69(6): 31-37.

<https://doi.org/10.29296/25419218-2020-06-06> (In Russ.)

8. Nedil'ko O.V., Yanitskaya A.V. Izuchenie aminokislotnogo sostava nadzemnoi i podzemnoi chastei solodki goloi, *Chemistry of vegetable raw materials*, 2020; (1): 251-256.

<https://doi.org/10.14258/jcprm.2020014678> (In Russ.)

9. Kovaleva N.A., Trineeva O.V., Slivkin A.I. Razrabotka i validatsiya metodiki opredeleniya aminokislot v list'yakh oblepikhi krushinovidnoi, *Biopharmaceutical Journal*, 2023; 15(1): 47-52. <https://doi.org/10.30906/2073-8099-2023-15-1-47-52> (In Russ.)

10. Normakhamatov N.S., Mulla-zhonova M.T., Toshtemirova Ch.T., Turaboev A.A. u. Izuchenie aminokislotnogo i vitaminnogo sostava list'ev shalfeya lekarstvennogo - *Salvia officinalis* L., kul'tiviruemogo v Uzbekistane, Universum: *Medicine and Pharmacology*, 2024; 3-2(108): 40-47. <https://doi.org/10.32743/UniMed.2024.108.3.16988> (In Russ.)

11. Umarova G.N., Guseinova G.A., Lepekhina I.E. Kolichestvennoe opredelenie summy aminokislot v list'yakh *Stevia rebaudiana Bertoni*, Actual problems of science, production and chemical education: Materials of the XIII International Scientific and Practical Conference, Astrakhan State University named after V.N. Tatishchev, November 28-30, 2022, Astrakhan, 2023. pp. 21-23. (In Russ.)

12. Yarygina T.I., Pecherskaya L.G., Reshetnikova M.D., Klyasheva O.N. Razrabotka metodiki opredeleniya summy svobodnykh aminokislot v trave khvoshcha



polevogo i trave khvoshcha bolotnogo, *Modern problems of science and education*, 2015; 1-2: 230. (In Russ.)

13. Velieva G.A., Khalilova R.N., Zuhkairaeva A.S. Kolichestvennoe opredelenie summy aminokislot v list'yakh stevii (*Stevia rebaudiana bertoni*), *Innovative science*, 2015; 9(9): 27-30. (In Russ.)

14. Trineeva O.V., Slivkin A.I., Safonova E.F. Optimizatsiya uslovii kolichestvennogo opredeleniya glutaminovoi kisloty metodom tonkosloinoi khromatografii, *Chemical and Pharmaceutical journal*, 2017; 51(7): 60-64. (In Russ.)

15. Abdulkadyrova E.I., Akhadova D.A., Sergalieva M.U., et al. Kolichestvennoe opredelenie summy aminokislot v kore *Salix carpea L.*, II International Scientific Conference «The role of metabolomics in the improvement of biotechnological means of production» in the field of «Metabolomics and quality of life», June 06-07, 2019, M., 467-471. (In Russ.)

16. Adzhiakhmetova S.L., Chervonnaya N.M., Pozdnyakov D.I., Oganesyan E.T. Izuchenie summarnogo soderzhaniya antoksidantov, polisakharidov, elementnogo sostava i aminokislot rastitel'nogo syr'ya smorodiny chernoi, *Chemistry of vegetable raw materials*, 2021; 3: 265-274. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021037774> (In Russ.)

17. Sannikova, E.G. Farmakognosticheskoe izuchenie ivy trekhtyckinkovoi (*Salix triandra L.*), proizrastayushchei na Severnom Kavkaze. Dissertatsiya na soiskanie uchenoi stepeni kandidata farmatsevticheskikh nauk, 2019: 467-471. (In Russ.)

18. Kruglaya A.A. Izuchenie aminokislotnogo sostava v nadzemnoi chasti devyasiila glazkovogo [*Inula oculus-christi*], *Medical and pharmaceutical journal Pulse*, 2021; 23(4): 82-87. <https://doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2021-23-4-82-87> (In Russ.)

19. Postoyuk N.A., Markaryan A.A., Dargaeva T.D., Sokol'skaya T.A. Metodika

kolichestvennogo opredeleniya summy aminokislot v liste kashtana konskogo obyknovennogo, *New tasks of modern medicine: Proceedings of the International Scientific Conference*, January 20-23, 2012, Perm, 2012: 139-141. (In Russ.)

20. Chistyakova A.S., Bolgov A.S., Dunilin A.D. Analiz svobodnykh aminokislot kashtana konskogo obyknovennogo tsvetkov, *Ways and forms of improving pharmaceutical education. Topical issues of the development and research of new medicines: Proceedings of the 9th International Scientific and Methodological Conference. Dedicated to the 25th anniversary of the establishment of the Faculty of Pharmacy at Voronezh State University, September 28-29, Voronezh, 2023: 424-427. <https://doi.org/10.17308/978-5-9273-3827-6-2023-424-427>* (In Russ.)

21. Chistyakova A.S., Dunilin A.D., Trineeva O.V., et al. Izuchenie organicheskikh kislot i aminokislotnogo sostava kashtana konskogo tsvetkov, *Development and registration of medicines*, 2024; 13(2) 125-132. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2024-13-2-1611> (In Russ.)

22. Kolyada I.A., Boikova O.I. Soderzhanie aminokislot v semenakh kashtana konskogo obyknovennogo, proizrastayushchego v Tul'skoi oblasti, *News of Science and Education*, 2018; 1(3): 021-023. (In Russ.)

23. Trineeva O.V., Sinkevich A.V., Slivkin A.I. Issledovanie aminokislotnogo sostava izvlechenii iz rastitel'nykh ob'ektov, *Chemistry of vegetable raw materials*, 2015; (2): 141-148. (In Russ.)

24. Trineeva O.V., Safonova E.F., Sinkevich A.V. et al. Assay of Amino Acids in Medicinal Plants by TLC (Using Stinging Nettle Leaves and Common Sea Buckthorn Fruits as Examples), *Pharm Chem.*, 2015; 49: 323-328. <https://doi.org/10.1007/s11094-015-1278-9> (In Russ.)

25. Oleshko G.I., Yarygina T.I., Zorina E.V., Reshetnikova M.D. Razrabotka unifitsirovannoi metodiki kolichestvennogo



- opredeleniya summy svobodnykh amionokslot v lekarstvennom rastitel'nom syr'e i ekstraktsionnykh preparatakh, *Pharmacy*, 2011; (3): 14-17. (In Russ.)
26. Klimaticheskoe raionirovaniye. Available at: <https://nationalatlas.ru/tom2/146-150.html> (accessed 23 November 2024).
27. Edinyi gosudarstvennyi reestr pochvennykh resursov Rossii. Available at: <https://egrpr.esoil.ru/content/2poc.html> (accessed 23 November 2024).
28. FGBU «Severo-Zapadnoe upravlenie po gidrometeorologii i monitoringu okruzhayushchey sredy». Available at: www.meteo.nw.ru (accessed 23 November 2024).
29. Geoinformatsionnaya sistema «Meteo izmereniya onlain». Available at: https://thermo.karelia.ru/weather/w_precips.shtml (accessed 25 November 2024).
30. Klimaticheskie usloviya Moskovskoi oblasti. Available at: <https://weatherarchive.ru/Pogoda/Moscow?ysclid=lu4cbzhrsb202423709> (accessed 03 November 2024).
31. 365 po Tsel'siyu. Rezhim Available at: https://pogoda.365c.ru/russia/voronezh/po_mesyacam?ysclid=lu4dwlcen5803644606 (accessed 25 November 2024).
32. Klimaticheskie usloviya Voronezhskoi oblasti. Available at: <https://hikersbay.com/climate-conditions/russia/voronezh/klimaticheskie-usloviya-v-voronezh.html?lang=ru> (accessed 25 November 2024).
33. Klimaticheskie usloviya Volgogradskoi oblasti. Available at: <https://hikersbay.com/climate-conditions/russia/volgograd/klimaticheskie-usloviya-v-volgograd.html?lang=ru> (accessed 25 November 2024).
34. Klimat Stavropol'skogo kraya. Available at: <https://ru.climate-data.org/азия/российская-федерация/ставропольский-край/ставрополь-884/> (accessed 25 November 2024).
35. Kolichestvo solnechnykh dnei. Available at: <https://anyroad.ru/city/weather/sunnydays/санкт-петербург,ленинградская-область> (accessed 25 November 2024).

Информация об авторах / Information about the authors

А.Д. Дунилин – аспирант кафедры фармацевтической химии и фармакогнозии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

О.В. Тринеева – д.фарм.н., проф. кафедры фармацевтической химии и фармакогнозии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

A.D. Dunilin – Postgraduate student of the Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmacognosy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, +7(920)2100405, ORCID <https://orcid.org/0000-0001-6792-6877>, E-mail: ad.dunilin@gmail.com

O.V. Trineeva – Doctor of Pharmacy, Professor of the Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmacognosy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, +7(951)5494332, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-1421-5067>, E-mail: trineevaov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 09.12.2024; одобрена после рецензирования 15.04.2025; принята к публикации 16.04.2025.

The article was submitted 09.12.2024; approved after reviewing 15.04.2025; accepted for publication 16.04.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 577.151.6:616.4

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12963

Активность глутатионредуктазы при сахарном диабете 2 типа и катализитические свойства фермента, выделенного с помощью хроматографических методов

Александр Алексеевич Агарков^{1✉},

Сергей Сергеевич Попов², Татьяна Николаевна Попова¹,

Андрей Игоревич Лаврущев¹, Евгений Сергеевич Звягинцев¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, agalalek@mail.ru[✉]

²Воронежский государственный медицинский университет имени Н.Н. Бурденко, Воронеж, Россия

Аннотация. Целью настоящей работы явилось определение активности глутатионредуктазы (ГР, КФ 1.6.4.2) в сыворотке крови больных с сахарным диабетом 2 типа (СД2) и в сыворотке крови крыс с экспериментальным СД2, а также разработка схемы очистки фермента из печени экспериментальных животных с применением хроматографических методов и исследование его катализитических свойств. В эксперименте использовали сыворотку крови практически здоровых лиц с нормальными показателями общего и биохимического анализов крови (контрольная группа пациентов), людей, которым был поставлен диагноз СД2, а также сыворотку и печень крыс контрольной группы и животных с экспериментальным СД2.

Патологическое состояние у экспериментальных животных моделировали путем комбинации высокожировой диеты в течение 1 месяца и последующего двукратного внутрибрюшинного введения стрептозотоцина (СТЗ) с интервалом 7 дней в дозе 30 мг/кг веса животного в цитратном буфере pH 4,4. Забой животных производили через 14 дней после введения СТЗ. Активность ГР определяли спектрофотометрически на СФ-56 при 340 нм. Общее количество белка определяли по методу Лоури. Для исследования катализитических свойств фермента была проведена его очистка из печени крыс контрольной группы и животных с индуцированным СД2 с помощью методов разделения белков сульфатом аммония, а также гель-фильтрации через сепадекс G-25 и ионообменной хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе.

В результате были получены ферментные препараты ГР, очищенные в 56.4 и 46.0 раза из печени крыс контрольной группы, животных с СД2. В ходе исследования было установлено, что в процессе ионообменной хроматографии на колонке с ДЭАЭ-целлюлозой ГР из печени крыс контрольной группы десорбировалась с максимальной ферментативной активностью при концентрации KCl 100 мМ. Для десорбции ГР печени группы крыс с СД2 с колонки наиболее эффективной оказалась концентрация KCl в среде элюции 50 мМ.

С использованием полученных ферментных препаратов выявлено, что кинетика реакции, катализируемой ГР описывается уравнением Михаэлиса-Ментен. При этом при патологии имеет место снижение сродства фермента как к окисленному глутатиону, так и к НАДФН. В результате оценки влияния pH на интенсивность функционирования ГР было установлено, что данный энзим из гепатоцитов крыс в норме имеет наибольшую активность при значениях pH, лежащих в диапазоне от 7.2 до 7.5. Оптимальное же значение pH соответствовало значению 7.4. Увеличение или снижение концентрации ионов водорода сопровождалось резким падением ферментативной активности. Показано, что для фермента, выделенного из печени крыс с СД2 pH оптимум равен 7.0. Причем изменение концентрации ионов водорода в большую сторону сопровождается менее резким падением активности ГР, по сравнению с нормой.

Ключевые слова: глутатионредуктаза, сахарный диабет 2 типа, окислительный стресс, хроматография, катализитическое действие

Для цитирования: Агарков А.А., Попов С.С., Попова Т.Н., Лаврущев А.И., Звягинцев Е.С. Активность глутатионредуктазы при сахарном диабете 2 типа и катализитические свойства фермента, выделенного с



помощью хроматографических методов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 250-259. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2025.25/12963>

Original article

Activity of glutathione reductase in type 2 diabetes mellitus and catalytic properties of the enzyme isolated using chromatographic methods

Alexander A. Agarkov¹✉, Sergey S. Popov²,
Tatyana N. Popova¹, Andrei I. Lavrushev¹, Evgenii S. Zvyagincev¹

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, agalalek@mail.ru✉

²N.N. Burdenko Voronezh State Medical University, Voronezh, Russian Federation

Abstract. The aim of this work was to determine the activity of glutathione reductase (GR, EC 1.6.4.2) in the blood serum of patients with type 2 diabetes mellitus (T2DM) and in the blood serum of rats with experimental T2DM, as well as to develop a scheme for purifying the enzyme from the liver of experimental animals using chromatographic methods and to study its catalytic properties. The experiment used the blood serum of practically healthy individuals with normal general and biochemical blood test results (control group of patients), people diagnosed with T2DM, as well as the serum and liver of rats in the control group and animals with experimental T2DM. The pathological condition in experimental animals was modeled by a combination of a high-fat diet for 1 month and subsequent double intraperitoneal administration of streptozotocin (STZ) at an interval of 7 days at a dose of 30 mg / kg of animal weight in citrate buffer pH 4.4. The animals were slaughtered 14 days after the administration of STZ. GR activity was determined spectrophotometrically on SF-56 at 340 nm. The total amount of protein was determined by the Lowry method. To study the catalytic properties of the enzyme, it was purified from the liver of rats in the control group and animals with induced T2DM using the methods of protein separation with ammonium sulfate, as well as gel filtration through Sephadex G-25 and ion-exchange chromatography on DEAE-cellulose. As a result, GR enzyme preparations were obtained, purified 56.4 and 46.0 times from the liver of rats in the control group and animals with T2DM. The study found that during ion-exchange chromatography on a column with DEAE-cellulose, GR from the liver of rats in the control group was desorbed with maximum enzymatic activity at a KCl concentration of 100 mM. For desorption of GR from the liver of rats with type 2 diabetes from the column, the most effective concentration of KCl in the elution medium was 50 mM. Using the obtained enzyme preparations, it was found that the kinetics of the reaction catalyzed by GR is described by the Michaelis-Menten equation. In this case, in pathology, there is a decrease in the affinity of the enzyme to both oxidized glutathione and NADPH. As a result of assessing the effect of pH on the intensity of GR functioning, it was found that this enzyme from rat hepatocytes normally has the highest activity at pH values from 7.2 to 7.5. The optimal pH value corresponded to 7.4. An increase or decrease in the concentration of hydrogen ions was accompanied by a sharp drop in enzymatic activity. It was shown that for the enzyme isolated from the liver of rats with diabetes, the pH optimum is 7.0. Moreover, a change in the concentration of hydrogen ions to a greater extent is accompanied by a less sharp drop in GR activity, compared to the norm.

Keywords: glutathione reductase, type 2 diabetes mellitus, oxidative stress, chromatography, catalytic action

For citation: Agarkov A.A., Popov S.S., Popova T.N., Lavrushev A.I., Zvyagincev E.S. Activity of glutathione reductase in type 2 diabetes mellitus and catalytic properties of the enzyme isolated using chromatographic methods. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(2): 250-259. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2025.25/12963>

Введение

Известно, что окислительный стресс (ОС) является одним из ключевых факторов как возникновения, так и прогрессирования СД2 [1-4]. ОС обычно определяется как физиологически значимое изменение окислительно-восстановительного статуса в результате перепроизводства

активных форм кислорода (АФК) и/или дефицита антиоксидантных защитных механизмов [5].

Установлено, что ряд ферментативных систем защищает клетки от повреждений, вызванных чрезмерным производством реактивных метаболитов кислорода. К числу этих систем относят глутатион-



ую, включающую глутатион (GSH), глутатионпероксидазу (ГП) и глутатионредуктазу (ГР) [6].

GSH является основным цитозольным водорастворимым антиоксидантом, как осуществляющим эрадикацию АФК непосредственно, так и являющимся источником восстановительных эквивалентов в ГП-реакции, в ходе которой он превращается в окисленную форму. Эффективное функционирование ГП приводит к снижению концентрации гидропероксидов, которые являются оксидантами и играют важную роль в механизмах возникновения и прогрессирования СД2 [7]. Имеющиеся клинические данные свидетельствуют о том, что у пациентов с СД2 наблюдается дефицит GSH [8]. В этой связи исследования, посвященные изучению активности и катализических свойств ГР, в ходе реакции которой происходит НАДФН-зависимое восстановление окисленного глутатиона в восстановленный, при данной патологии представляют значительный интерес.

Целью настоящей работы явилось определение активности ГР из печени и сыворотки крови крыс с экспериментальным СД2 и в сыворотке крови людей, имеющих диагноз СД2, а также исследование особенностей катализического действия исследуемого фермента, выделенного из печени животных с патологией с применением хроматографических методов.

Экспериментальная часть

Для проведения исследования было получено письменное добровольное информированное согласие на участие в клиническом исследовании со 152 людьми, среди которых было 65 практически здоровых лиц, имеющих нормальные показатели общего и биохимического анализа крови (контрольная группа). 87 человек имели диагноз СД2. Среди них 33 мужчины (37.9%) и 54 женщины (62.1%). Возраст больных составлял от 38 до 75 лет: средний возраст –

56.5 ± 17.5 года. Средняя продолжительность заболевания СД2 составляла 3.6 ± 2.7 года. У всех пациентов было обнаружено повышенное содержание глюкозы в крови (более 5.5 ммоль/дм³), нарушение липидного обмена (содержание общего холестерина превышало 4.5 ммоль/дм³; липопротеидов низкой плотности – 4.5 ммоль/дм³; липопротеидов высокой плотности менее 1.55 ммоль/дм³; коэффициент атерогенности превышал 3). В исследовании не принимали участие пациенты с вирусными гепатитами, злокачественными новообразованиями, острым инфарктом миокарда, острым нарушением мозгового кровообращения, хронической почечной недостаточностью.

В качестве материала для исследований выступала кровь здоровых доноров и пациентов с СД2. Кровь для исследования забиралась в пробирки типа «вакутейнер» в утреннее время, натощак, из локтевой вены.

В исследовании также были использованы половозрелые самцы белых крыс с массой тела в диапазоне 200-250 граммов, которых содержали в стандартных условиях вивария. Экспериментальные манипуляции с животными проводились с соблюдением этических норм и принципов гуманного обращения, регламентированных международными стандартами и закрепленных в действующих санитарных правилах содержания экспериментальных животных в вивариях.

В рамках эксперимента животные были случайным образом распределены на две группы: крысы контрольной группы, содержащиеся в стандартных условиях вивария, и крысы с экспериментальной моделью сахарного диабета 2 типа.

Моделирование СД2 заключалось в том, что крысам, получавшим высокожировую диету в течение 30 дней, дважды с интервалом 7 дней внутрибрюшинно вводили раствор стрептозотоцина (СТЗ) в цитратном буфере pH 4.4 в дозе 30 мг/кг веса животного [9].



Через две недели после первичного введения СТЗ у животных под наркозом проводили извлечение печени с последующей многократной перфузии ледяным физиологическим раствором. Полученный орган подвергался гомогенизации для получения тканевого гомогената. Навеску печеночной ткани измельчали с использованием гомогенизатора HG-15A-Set в четырехкратном объеме предварительно охлажденной среды для выделения.

Среда для выделения готовилась на основе 0.1 М трис-НСl буфера (рН 7,8), содержащего 1 мМ ЭДТА и 1% β -меркаптоэтанола. Полученный гомогенат подвергали центрифугированию при 3000 г в течение 15 минут. Супернатант использовали для анализа целевых показателей.

Активность ГР определяли спектрофотометрически на приборе СФ-56 при длине волны 340 нм. Инкубационная среда содержала 50 мМ калий-фосфатный буфер (рН 7.4), 1 мМ ЭДТА, 0.80 мМ окисленный глутатион и 0.16 мМ НАДФН. Инициирование реакции осуществлялось путем добавления ферментного препарата. За единицу активности фермента (Е) принимали количество фермента, обеспечивающее превращение одного микромоля субстрата за одну минуту при температуре 25°C.

Очистка ГР осуществлялась по следующей схеме: фракционирование белковой смеси с использованием сульфата аммония, обессоливание на сефадексе G-25 и ионообменная хроматография на ДЭАЭ-целлюлозе.

1. Фракционирование белков с сульфатом аммония. Для осаждения ГР из смеси белков, полученной после гомогенизации и центрифугирования, концентрацию сульфата аммония в печеночном гомогенате постепенно увеличивали. Кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ медленно добавляли в гомогенат до достижения концентрации, соответствующей нижней границе насыщения (40%). После центрифу-

гирования при 13000 г в течение 10 минут отбирали супернатант, в который добавляли кристаллический сульфат аммония в количестве, соответствующем верхнему пределу насыщения (70%). Полученный в результате повторного центрифугирования при 15000 г в течение 15 мин осадок содержал ГР. Осадок ресуспендировали в 4 мл среды для выделения.

2. Обессоливание на сефадексе G-25. Гель-фильтрацию на колонке с сефадексом G-25 (1.5×20 см) использовали для удаления низкомолекулярных компонентов из ферментного препарата [10]. Элюцию проводили средой на основе 0.01 М трис-НСl-буфера (рН 7.6), содержащей 0.1 мМ ЭДТА и 1% β -меркаптоэтанол. Объем образца, наносимого на колонку, не превышал $\frac{1}{4}$ от ее свободного объема. Скорость элюции составляла 20-25 см³/час. Фракции элюата собирали объемом 2-3 см³. Ферментативную активность каждой фракции определяли спектрофотометрически. Фракции с максимальной активностью ГР объединяли для дальнейшей очистки, при этом для каждой фракции оценивали эффективность обессоливания. Для этого в растворе фермента проводили качественную реакцию с реагентом Несслера, который образует с ионами аммония характерный красно-коричневый осадок [11]. Было установлено, что фракции с максимальной активностью ГР не содержали $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

3. Ионообменная хроматография на ДЭАЭ-целлюлозе. Объединенный образец ферментного препарата, не содержащий низкомолекулярные компоненты, наносили на колонку с ДЭАЭ-целлюлозой (1.2×13 см). После этого колонку промывали элюирующей средой для удаления несвязавшихся белков. Для очистки ГР применяли ступенчатый градиент концентраций КСl в элюирующем буфере. Элюирующая среда имела такой же состав, как и на предыдущем этапе очистки. Фермент элюировался с колонки при ступенчатом градиенте КСl 50-100 мМ. Скорость элюции составляла

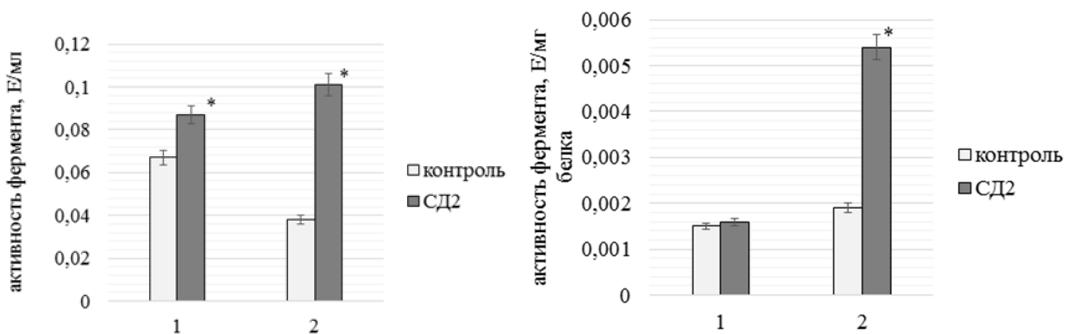


Рис. 1. Активность глутатионредуктазы в сыворотке крови пациентов (1) и в сыворотке крови крыс (2)

Fig. 1. Glutathione reductase activity in the blood serum of patients (1) and in the blood serum of rats (2)

30-40 см³/ч. Каждую фракцию элюата объемом 1.5-2.0 см³ анализировали на наличие ферментативной активности ГР. Все этапы выделения и очистки фермента проводили при температуре 0-4°C.

Общее содержание белка определяли методом Лоури [12]. Эксперименты выполняли в 3-4 кратной биологической повторности, аналитические измерения для каждого образца – в двух проворностях. Статистическую обработку данных проводили с использованием стандартных методов [13].

Обсуждение результатов

Результаты исследований продемонстрировали повышение активности ГР, выраженной в виде Е на мл сыворотки, у больных СД2 в 1.3 раза по сравнению с контрольным уровнем (рис. 1). Развитие экспериментальной гипергликемии у крыс сопровождалось возрастанием данного параметра в 2.7 раза. Удельная ферментативная активность была выше в 1.1 раза (рис. 1) в группе пациентов с СД2 и в 2.8 раза – в группе экспериментальных животных с патологией.

По-видимому, увеличение скорости реакции, в ходе которой происходит образование восстановленной формы глутатиона, напрямую и опосредованно участвующего в нейтрализации АФК, обусловлено компенсаторной активацией ГР/ГП антиоксидантной системы в ответ на интенсификацию свободнорадикального

окисления в условиях развития экспериментальной гипергликемии. Также, это может определяться тем, что возрастание активности ГР способствует увеличению ферментативной активности ГП, непосредственно участвующей в обезвреживании продуктов реакций свободнорадикального окисления при участии GSH.

Для того, чтобы выполнить сравнительный анализ особенностей катализитического действия фермента в норме и при СД2 был разработан метод очистки фермента из печени крыс соответствующих групп животных.

В результате подобранных условий для очистки ГР были получены препараты фермента из печени контрольных и подвергнутых СД2 крыс, очищенные в 56.5- и 45.6 раза соответственно. Удельная активность при этом составила 0.07 и 0.13 Е/мг белка, соответственно (таблица). Выход фермента составил 45.9% (норма) и 59.3% (СД2). Установлено, что фермент сохраняет максимальную активность при его хранении в камере с температурой от 0 до +4°C. При этом, через двое суток активность ГР составляла более 70% от исходной. Замораживание приводит к снижению активности более чем на 80%.

Анализ данных ионообменной хроматографии на колонке с ДЭАЭ-целлюлозой показал, что ГР из печени крыс контрольной группы эффективно элюировалась при концентрации KCl 100 мМ (рис.



Таблица. Результаты очистки глутатионредуктазы из печени крыс контрольной группы и подвергнутых сахарному диабету 2 типа*

Table. Results of purification of glutathione reductase from the liver of rats in the control group and those with type 2 diabetes mellitus

Стадия очистки	Условия опыта	Общая активность Е _{общ}	Количество белка, мг	Удельная активность, Е/мг белка	Выход, %	Степень очистки
Гомогенат	норма	16.5±0.53	243.2±10.11	0.068±0.0026	100	1
	СД2	31.3±1.32*	239.0±10.22	0.131±0.0043*	100	1
Фракционирование (NH ₄) ₂ SO ₄	норма	15.9±0.63	198.2±7.94	0.080±0.0031	96	1.2
	СД2	26.1±1.24*	151.7±6.81*	0.171±0.0065*	83	1.4
Хроматография на сефадексе G-25	норма	14.9±0.41	115.1±3.82	0.130±0.0041	90	1.9
	СД2	19.6±0.55*	106.9±3.53*	0.184±0.007*	62	1.4
Хроматография на ДЭАЭ-целлюлозе	норма	7.6±0.26	1.98±0.067	3.839±0.094	46	56.4
	СД2	18.6±0.65*	3.11±0.088*	5.969±0.156*	59	45

*Примечание: в таблице обсуждаются статистически достоверные различия при Р≤0.05.

2А). В то же время, для успешной десорбции ГР из печени крыс второй экспериментальной группы (рис. 2Б), была оптимальна концентрация KCl в элюирующем буфере 50 мМ.

Согласно данным литературы, развитие окислительного стресса сопровождается увеличением концентрации окисленной формы глутатиона (GSSG) [14]. Параллельно с этим, в клетке происходит аккумуляция соединений, способных окислять SH-группы белков и ферментов, что может приводить к изменению их функциональных характеристик. Так, было продемонстрировано, что инкубация альдозоредуктазы из эритроцитов человека в присутствии GSSG вызывает увеличение ее удельной активности и модификацию хроматографических свойств при ионообменной хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе: наблюдается более ранний пик активности фермента при элюции [14].

Известно, что в процессе катализа молекула ГР в окисленной форме связывается с НАДФН и протоном, переходя в восстановленное состояние (EH). Этот процесс сопровождается разрывом дисульфидной связи между Cys-58 и Cys-63, а имидазольное кольцо His-467' приобретает положительный заряд [15]. В

связи с этим, при повышенном уровне GSSG в условиях окислительного стресса, характерного для СД2, может увеличиваться количество молекул ГР с положительно заряженным имидазольным кольцом His-467'. Вероятно, это объясняет наблюдаемую десорбцию большей части исследуемого фермента с анионообменника (ДЭАЭ-целлюлозы) при концентрации KCl 50 мМ (рис. 2Б).

Очищенные препараты ГР были использованы для изучения кинетических параметров катализитической активности фермента в норме и при СД2.

Экспериментальные данные показали, что кинетика реакции, катализируемой ГР, соответствует уравнению Михаэлиса-Ментен (рис. 3-6). Значения константы Михаэлиса-Ментен для субстрата и кофермента энзима из печени крыс экспериментальных групп были определены с помощью метода двойных обратных величин Лайнуивера-Берка (рис. 3Б, 4Б, 5Б, 6Б).

Установлено, что концентрация GSSG, обеспечивающая половину максимальной скорости реакции исследуемого фермента, составила 0.23 мМ в контроле и 0.44 мМ при СД2. Значения Km для НАДФН составили 0.06 мМ в контроле и 3.33 мМ при СД2. Таким образом, при патологии наблюдается снижение сродства

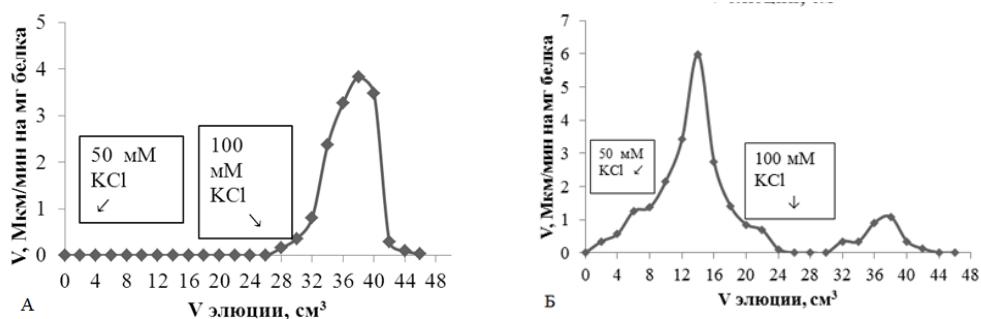


Рис. 2. Элюция глутатионредуктазы из печени крыс контрольной группы (А) и со стрептозотоциновым СД2 (Б) при проведении ионообменной хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе

Fig. 2. Elution of glutathione reductase from the liver of rats in the control group (A) and with streptozotocin DM2 (B) during ion exchange chromatography on DEAE cellulose

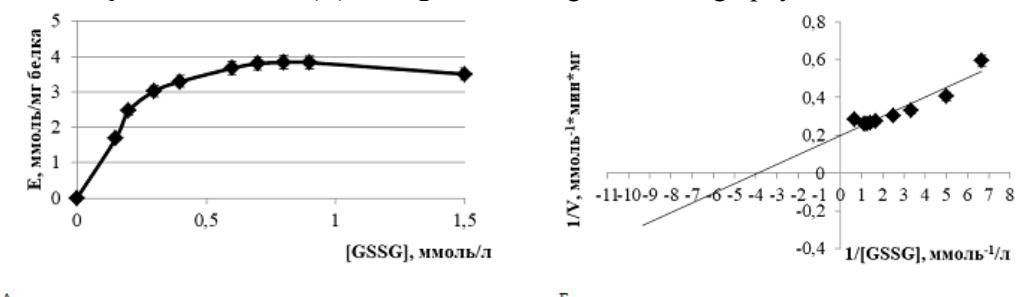


Рис. 3. Зависимость скорости реакции, катализируемой глутатионредуктазой, от концентрации субстрата – окисленного глутатиона в норме: А – в прямых координатах; Б – в двойных обратных координатах Лайнуивера-Берка.

Fig. 3. Dependence of the reaction rate catalyzed by glutathione reductase on the concentration of the substrate, oxidized glutathione, in normal: A – in direct coordinates; B – in double inverse Lineweaver-Burke coordinates.

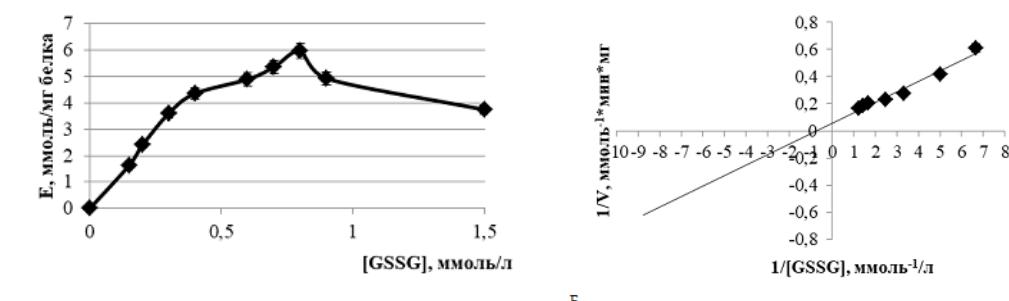


Рис. 4. Зависимость скорости реакции, катализируемой глутатионредуктазой, от концентрации субстрата – окисленного глутатиона при СД2: А – в прямых координатах; Б – в двойных обратных координатах Лайнуивера-Берка.

Fig. 4. Dependence of the reaction rate catalyzed by glutathione reductase on the concentration of the substrate, oxidized glutathione, at DM2: A – in direct coordinates; B – in double inverse Lineweaver-Burke coordinates.

фермента к субстрату, что, вероятно, обусловлено накоплением окисленного глутатиона, вызывающего субстратное ингибирование фермента.

В результате оценки влияния pH на интенсивность функционирования ГР было

установлено, что данный энзим из гепатоцитов крыс в норме имеет наибольшую активность при значениях pH, лежащих в диапазоне от 7.2 до 7.5. Оптимальное же значение pH соответствовало значению 7.4 (рис. 5). Увеличение или снижение

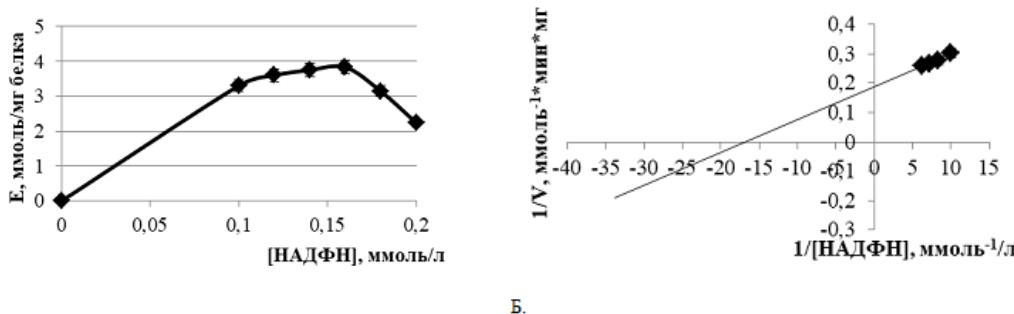


Рис. 5. Зависимость скорости реакции, катализируемой глутатионредуктазой, от концентрации кофермента (НАДФН) в норме: А – в прямых координатах; Б – в двойных обратных координатах Лайнуивера-Берка.

Fig. 5. The dependence of the reaction rate catalyzed by glutathione reductase on the concentration of the coenzyme (NADPH) in normal conditions: A – in direct coordinates; B – in double inverse Lineweaver-Burke coordinates.

концентрации ионов водорода сопровождалось резким падением ферментативной активности.

Показано, что для фермента, выделенного из печени крыс с СД2 рН оптимум равен 7.0 (рис. 5). Причем изменение концентрации ионов водорода в большую сторону сопровождается менее резким падением активности ГР, по сравнению с нормой.

Вероятно, это может быть связано с изменением структурно-функциональных особенностей исследуемого фермента в условиях ацидоза, который может формироваться в условиях хронической гипергликемии [16]. При СД в условиях недостатка инсулина ацетил-КоА не может с необходимой эффективностью превращаться в цикле трикарбоновых кислот. В этой связи происходит активация синтеза из данного интермедиата кетоновых тел, количества которых становится таким, что периферические ткани не успевают их метаболизировать. В результате формируется состояние кетацедоза.

Заключение

Таким образом, результаты исследования показали увеличение активности ГР, выраженной в Е на миллилитр сыворотки и удельной активности фермента, как у пациентов с СД2, так и у животных с индуцированной экспериментальной гипергликемией. Предположительно, это

может быть следствием реализации адаптивного механизма в ответ на развитие окислительного стресса, который играет ключевую роль в патогенезе СД2.

Комбинированное использование различных методов очистки позволило получить ферментные препараты ГР из печени крыс контрольной группы и животных с экспериментальной гипергликемией со степенью очистки 56.45 и 45.57 раза, соответственно. Обнаружено, что при использовании ионообменной хроматографии на ДЭАЭ-целлюзозе основной объем фермента, выделенного из печени контрольных животных, элюировался при концентрации KCl 100 мМ, в то время как фермент из печени животных с экспериментальной гипергликемией – при 50 мМ. Вероятно, это обусловлено изменением общего заряда молекулы исследуемого фермента в условиях окислительного стресса, сопутствующего гипергликемии.

Кинетика реакции, катализируемой ГР, соответствует уравнению Михаэлиса-Ментен. При патологии наблюдается снижение сродства фермента к субстрату, что, вероятно, связано с аккумуляцией окисленного глутатиона, вызывающего субстратное ингибиение.

Для фермента, выделенного из печени крыс с СД2, оптимум рН смещается в сторону более кислых значений. Предполо-



жительно, это может быть связано с изменением структурных и функциональных свойств исследуемого фермента в условиях ацидоза, который может развиваться при хронической гипергликемии.

Список литературы/References

1. Caturano A., D'Angelo M., Mormone A., Russo V., Mollica M.P., Salvatore T., Galiero R., Rinaldi L., Vetrano E., Marfella R., Monda M., Giordano A., Sasso F.C., Oxidative Stress in Type 2 Diabetes: Impacts from Pathogenesis to Lifestyle Modifications, *Current Issues in Molecular Biology*, 2023; 45(8): 6651-6666. <https://doi.org/10.3390/cimb45080420>
2. Fatima M.T., Bhat A.A., Nisar S., Fakhro K.A., Ammira S., The role of dietary antioxidants in type 2 diabetes and neurodegenerative disorders: An assessment of the benefit profile, *Helijon*, 2023; 9(1): e12698.
3. Alu S.N., Los E.A., Ford G.A., Stone W.L., Oxidative Stress in Type 2 Diabetes: The Case for Future Pediatric Redoxomics Studies, *Antioxidants*, 2022; 11(7): 1336. <https://doi.org/10.3390/antiox11071336>
4. Wright E., Scism-Bacon J.L., Glass L.C., Oxidative stress in type 2 diabetes: The role of fasting and postprandial glycaemia, *International journal of clinical practice*, 2006; 60(3): 308-314. <https://doi.org/10.1111/j.1368-5031.2006.00825.x>
5. Samoilova Yu.G., Khoroshunova E.A., Matveeva M.V., Kudlay D.A., Spirina L.V., Akbasheva O.E., Yakimova Ya.L., Modulation of oxidative stress as an early symptom of sarcopenia in type 2 diabetes mellitus, *Russian Journal of Preventive Medicine*, 2024; 27(10): 108-116. <https://doi.org/10.17116/prof-med202427101108>
6. Tuell D., Ford G., Los E., Stone W., The Role of Glutathione and Its Precursors in Type 2 Diabetes, *Antioxidants*, 2024; 13(2): 184. <https://doi.org/10.3390/antiox13020184>
7. Shabalala S.C., Johnson, R., Basson A.K., Ziqubu K., Hlengwa N., Mthembu S.X.H., Mabhida S.E., Mazibuko-Mbeje S.E., Hanser S., Cirilli I., Tiano L., Dladla P.V., Detrimental Effects of Lipid Peroxidation in Type 2 Diabetes: Exploring the Neutralizing Influence of Antioxidants, *Antioxidants*, 2022; 11(10): 2071. <https://doi.org/10.3390/antiox11102071>
8. Lutchmansingh F.K., Hsu J.W., Bennett F.I., Badaloo A.V., McFarlane-Anderson N., Gordon-Strachan G.M., Wright-Pascoe R.A., Jahoor F., Boyne M.S., Glutathione metabolism in type 2 diabetes and its relationship with microvascular complications and glycemia, *PLoS ONE*, 2018; 13(16): e0198626. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0198626>
9. Zhang M., Lv X.Y., Li J., Xu Z.G., Chen L., The characterization of high-fat diet and multiple low-dose streptozotocin induced type 2 diabetes rat model, *Experimental diabetes research*, 2008; 2008: 1-9. <https://doi.org/10.1155/2008/704045>
10. Selemenev V.F., Rudakov O.B., Slavinskaya G.V., Drozdova N.V. Pigmenty pishchevykh proizvodstv (melanoidy). Moskva, DeLi print, 2008, 246 p. (In Russ.)
11. Kramarenko V.F. Toksikologicheskaya khimiya. Moskva, Rapol Klassik, 1989, 445 p. (In Russ.)
12. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J., Protein measurement with the Folin phenol reagent, *J. Biol. Chem*, 1951; 193(1): 265-275.
13. Glants S. Mediko-biologicheskaya statistika. Moskva, Praktika, 1998, 459 p. (In Russ.)
14. Kurilova L.S., Krutetskaya Z.I., Lebedev O.E., Antonov V.G., Vliyanie okislenного glutationa i ego farmakologicheskogo

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.



аналога препарата глутоксим на вну-
триклеточную концентрацию Ca^{2+} в мак-
рофагах, *Tsitologiya*, 2008; 50(5): 452-461.
(In Russ.)

15. Pai E.F., Schulz G.E., The catalytic
mechanism of glutathione reductase as de-
rived from x-ray diffraction analyses of re-
action intermediates, *J Biol Chem*, 1983;

258(3): 1752-1757. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)33050-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)33050-3)

16. Danilova L.I., Romanovskii A.A.,
Lushchik M.L., Korolenko G.G., Burko I.I.,
Radyuk D.V., Valuevich V.V., Ekspertnaya
otsenka klinicheskikh sluchayev diabetich-
eskogo ketoatsidoza, *Retsept*, 2023; 26(5):
632-640. <https://doi.org/10.34883/PI.2023.26.5.017> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

А.А. Агарков – доцент кафедры медицинской
биохимии, молекулярной и клеточной биологии,
к.б.н., Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

С.С. Попов – Заведующий кафедрой организа-
ции фармацевтического дела, клинической фарма-
ции и фармакогности – д.м.н., Воронежский госу-
дарственный медицинский университет имени
Н.Н. Бурденко, Воронеж, Россия

Т.Н. Попова – декан медико-биологического
факультета, д.б.н., Воронежский государственный
университет, Воронеж, Россия

А.И. Лаврущев – студент медико-биологиче-
ского факультета, Воронежский государственный
университет, Воронеж, Россия

Е.С. Звягинцев – студент медико-биологиче-
ского факультета, Воронежский государственный
университет, Воронеж, Россия

A.A. Agarkov – docent, department of medical bi-
ochemistry, molecular and cell biology, Ph.D (biol-
ogy), Voronezh State University, Voronezh, Russia,
orcid.org/0000-0001-5774-7971, e-mail:
agalalek@mail.

S.S. Popov – grand Ph.D (medicine, MD), Head of
the Department of Organization of Pharmaceutical
Business, Clinical Pharmacy and Pharmacognosy,
N.N. Burdenko Voronezh State Medical University,
Voronezh, orcid.org/0000-0002-4438-9201, e-mail:
popovendo@mail.ru

T.N. Popova – Dean of the Faculty of Biomedical
Sciences, grand Ph. D (biology), Voronezh State Uni-
versity, Voronezh, Russia, orcid.org/0000-0002-
9660-3054, e-mail: popova@bio.vsu.ru

A.I. Lavrushev – student of the Faculty of Bio-
medical Sciences, Voronezh State University, Voronezh,
Russia, e-mail: klai07@mail.ru

E.S. Zvyagincev – student of the Faculty of Bio-
medical Sciences, Voronezh State University, Voronezh,
Russia, e-mail: stride.red@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 11.02.2025; одобрена после рецензирования 15.04.2025;
принята к публикации 16.04.2025.*

*The article was submitted 11.02.2025; approved after reviewing 15.04.2025;
accepted for publication 16.04.2025.*



ВЕКТОН-ЦЕНТР

ВСЕ НЕОБХОДИМОЕ ДЛЯ ВАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ



- ✓ лабораторное оборудование
- ✓ лабораторная мебель
- ✓ химические реактивы
- ✓ лабораторная посуда

Вектон-Центр исполнит любой каприз для вашей лаборатории

Общество с ограниченной ответственностью «Вектон-Центр» было основано в 2007 году как представительство крупнейшей компании ЗАО «ВЕКТОН», г. Санкт-Петербург, которая уже более 20 лет занимается производством химических реагентов.

Первоначально основным направлением работы компании была поставка химических реагентов, посуды и расходных материалов для лабораторий. Сейчас мы занимаемся комплексным оснащением лабораторий практически во всех отраслях Российской промышленности, образования и науки. Мы готовы предоставить широкий ассортимент лабораторной мебели и оборудования различного назначения для применения в пищевой, тяжелой и легкой промышленности, а так же в нефтегазовой отрасли.

Современные потребности лабораторий предъявляют высокое требования к качеству используемого оборудования, химических реагентов и расходных материалов. Компания «Вектон-Центр» готова предложить лучшую продукцию для осуществления поставленных задач. Мы предъявляем высокие требования не только к поставляемой продукции, но и к работающему персоналу.

Сотрудники компании могут оказать профессиональную консультацию при подборе лабораторного оборудования, лабораторной мебели, химреактивов, посуды и расходных материалов для лабораторий.

6 причин для сотрудничества с нами



С нами надежно и спокойно
мы не исчезнем завтра с рынка - с 2007 года стабильно растем и развиваемся



С нами удобно
это действительно удобно, когда можно купить все необходимое в одном месте



Разные варианты оплаты
предоплата по договору в размере 100%, 50/50, 30/70 или отсрочка



С нами выгодно
предлагаем оптимальные цены, работаем по прайсам производителей



Любые варианты доставки
самовывоз, транспортная компания или с помощью наших машин



Система скидок и поощрений для наших постоянных клиентов

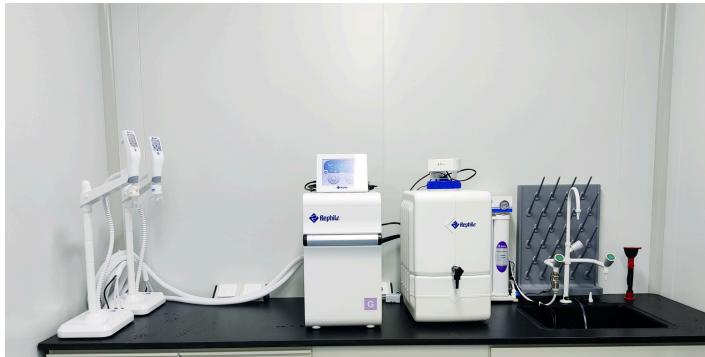
Для вас и за вас решим даже самые сложные задачи по комплексному оснащению лабораторий, созданию лабораторий под ключ, подбору оптимального оборудования под ваши цели с учетом технических требований.



Простые и сложные химические соединения, наборы



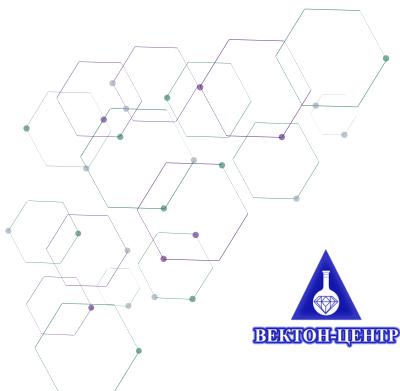
Лабораторный пластик, стекло, принадлежности



Общелабораторное и аналитическое оборудование



Лабораторная мебель различных конфигураций и цветов



Если вы согласны с тем, что время - деньги, приходите к нам за решением своих задач по оснащению лаборатории!

Задать вопросы или оставить заявку вы можете любым удобным способом:

по телефонам +7 (473) 260-20-54, +7 (473) 232-40-49
или по электронной почте vektonvrn@list.ru

Подробную информацию о нас вы найдете на сайте www.vektonvrn.ru
Адрес офиса: г. Воронеж, 394026, проспект Труда, 48/5, 2 этаж



ХРОМАТОГРАФИЯ – ОБЛАСТЬ НАШЕЙ КОМПЕТЕНЦИИ

инновации, технологии, оборудование и расходные материалы

РАЗРАБАТЫВАЕМ:

- технологии очистки субстанций
- методы выделения и очистки примесей
- сорбенты для всех видов жидкостной хроматографии
- методы контроля безопасности и подлинности продуктов питания и кормов



ПРОИЗВОДИМ:

- сорбенты для хроматографии
- концентрирующие патроны «Диапак»
- аналитические ВЭЖХ-колонки «Диасфер» и «Наутилус»
- аналитические комплекты для экологического анализа и контроля подлинности и безопасности продуктов питания и кормов
- препаративные колонны динамического аксиального сжатия AXIOMA диаметром 100 и 200 мм для очистки субстанций методом ВЭЖХ
- стеклянные колонки аксиального сжатия диаметром от 24 до 450 мм, объемом до 50 л
- автоматизированные хроматографические комплексы низкого давления AXIOMA для очистки субстанций с потоками элюента до 1 литра в минуту

К нам обращаются фармацевтические компании и другие организации для разработки технологий очистки субстанций «под ключ» и наработки стандартных образцов или примесей субстанций, когда это сложно или невыгодно делать на собственном производстве. Мы изучаем и сравниваем существующие методы очистки, опираясь на 30-летний опыт работы, добиваемся целевых показателей, масштабируем результаты, подбираем оборудование и расходные материалы, обучаем персонал заказчика. Не занимаемся технологиями очистки в нормально-фазовом режиме с применением органических растворителей в качестве элюентов.

Рассматриваем работы как по выделению и очистке небольших количеств субстанций или примесей, так и технологии очистки промышленного масштаба. Внедрим технологию на вашем производстве, используя современные непрерывные технологии очистки и колонки большого диаметра, увеличим производительность, снизим риск ошибок, обеспечим устойчивость технологического процесса.



ПРЕДСТАВЛЯЕМ ПРОДУКЦИЮ:

- **Biotage AB (Швеция)** — пробоподготовка, органический и пептидный синтез
- **ChromaCon (Швейцария)** — препаративные системы для непрерывной хроматографии
- **Knauf GmbH (Германия)** — препаративная и аналитическая хроматография
- **Nouvyon (Швеция)** — сорбенты и колонки для хроматографии
- **A.I.T.France (Франция)** — оборудование для безопасной работы с растворителями

Увеличите производительность пептидного и органического синтеза, используя микроволновые реакторы Initiator+. Для быстрой очистки полученных соединений используйте флеш-хроматографы Select. Высокоскоростные упаковыватели позволят вам получить готовое вещество из раствора за считанные минуты. Быстрота получения результатов, удобство работы и надежность оборудования — девиз компании Biotage.

Компания ChromaCon с препаративной хроматографической системой Contichrom не имеет аналогов в мире. Она позволяет в непрерывном режиме MCSGP нарабатывать высокоочищенные субстанции, а в режиме N-Rich — примеси с производительностью и качеством, не достижимыми традиционными методами.

Препаративные хроматографические системы AZURA позволяют на одном приборе разрабатывать, и масштабировать метод очистки за счет широкого диапазона скоростей потока и разнообразия используемых модулей в блоках Assistant.

Автоматизированное оборудование Biotage для подготовки проб позволит сделать рутинную работу легкой и займет совсем немного времени, а хроматографические сорбенты и ВЭЖХ-колонки Kromasil (Nouvyon) незаменимы, если важна максимальная воспроизводимость от партии к партии как в контроле фармацевтических препаратов, так и в технологиях очистки.

Простое оборудование A.I.T.France обеспечит безопасную работу Вашего персонала с элюентами, содержащими токсические компоненты и растворители.