

**Вестник Пермского
университета. Серия «Химия»**

Том 8 (2018)
Выпуск 1

Научный журнал
Основан в 2011 году
Выходит 4 раза в год

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

В журнале публикуются теоретические статьи и статьи, содержащие результаты оригинальных исследований по неорганической, органической, аналитической, физической химии, электрохимии, коррозии, химии природных и биологически активных соединений, а также рецензии на публикации по теме издания.

**Vestnik Permskogo
universiteta. Seriya «Khimiya»**

Tom 8 (2018)
Vypusk 1

Nauchnyy zhurnal
Osnovan v 2011 godu
Vykhodit 4 raza v god

Uchreditel': Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Permskiy gosudarstvennyy natsional'nyy issledovatel'skiy universitet»

V zhurnale publikuyutsya teoreticheskie stat'i i stat'i, sodержashchie rezul'taty original'nykh issledovaniy po neorganicheskoy, organicheskoy, analiticheskoy, fizicheskoy khimii, elektrokhimii, korroziologii, khimii prirodnykh i biologicheskii aktivnykh soedineniy, a takzhe retsenzii na publikatsii po teme izdaniya.

**Bulletin of Perm University.
CHEMISTRY**

Volume 8 (2018)
Issue 1

Scientific journal
Founded in 2011
Published 4 times a year

Founder: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Perm State National Research University"

The journal publishes theoretical articles and articles containing the results of original research on inorganic, organic, analytical, physical chemistry, electrochemistry, korroziology, chemistry of natural and biologically active compounds, reviews of publications on the subject of publication.

Главный редактор журнала:

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной безопасности

Пермского государственного национального исследовательского университета

© Редакционная коллегия, 2018

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).

Свид. о регистрации ПИ № ФС77-66772 от 08 августа 2016 г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Ашихмина Тамара Яковлевна,

д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой химии
Вятского государственного гуманитарного университета,
зав. лабораторией биомониторинга Института биологии
Коми НЦ УрО РАН, г. Киров;

Балакирев Владимир Федорович,

д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник РАН,
глав. науч. сотр. лаборатории статики и кинетики
процессов института металлургии УрО РАН,
Заслуженный деятель науки и техники РФ,
Лауреат Государственной премии РФ,
г. Екатеринбург;

Бузулукوف Виктор Иванович,

д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры
физической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Васин Виктор Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической
химии Мордовского государственного университета,
г. Саранск;

Введенский Александр Викторович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической
химии Воронежского государственного университета,
г. Воронеж;

Вигдорович Владимир Ильич,

д-р хим. наук, профессор, заслуженный деятель науки
РФ, главный научный сотрудник лаборатории
организации хранения и защиты техники от коррозии
Всероссийского НИИ использования техники
и нефтепродуктов, г. Тамбов;

Данилов Вячеслав Петрович,

д-р хим. наук, профессор, главный научный сотрудник
лаборатории синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН,
г. Москва;

Долганов Александр Викторович,

канд. хим. наук, зав. кафедрой общей и
неорганической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Ильин Константин Кузьмич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей
и неорганической химии Саратовского государственного
университета, г. Саратов;

Ким Дмитрий Гыманович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической
химии Южно-Уральского государственного
университета, г. Челябинск;

Майстренко Валерий Николаевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической хи-
мии Башкирского государственного университета, г. Уфа;

Решетников Сергей Максимович,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
фундаментальной и прикладной химии Удмуртского
государственного университета, г. Ижевск;

Сайкова Светлана Васильевна,

д-р хим. наук, доцент, профессор кафедры физической
и неорганической химии Сибирского федерального
университета, г. Красноярск;

Стрельников Владимир Николаевич,

д-р техн. наук, профессор, директор института
технической химии УрО РАН, г. Пермь;

Улахович Николай Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
неорганической химии Казанского (Приволжского)
федерального университета, г. Казань.

EDITORIAL BOARD

Ashikhmina Tamara Yakovlevna,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of Department of Chemistry, Vyatka State University
of Humanities, Head of the laboratory of biomonitoring
Institute of Biology of Komi Science Centre (Kirov, Russia);

Balakirev Vladimir Fedorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Corresponding Mem-
ber of the Russian Academy of Sciences, Adviser RAS
chief researcher, Laboratory of statics and kinetics of process,
Institute of Metallurgy UB RAS, Honored Worker of Science
and Technology of the Russian Federation, Laureate of the State
Prize of the Russian Federation, (Ekaterinburg, Russia);

Buzulukov Viktor Ivanovich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Physi-
cal Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vasin Viktor Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vvedenskiy Aleksandr Viktorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry,
Voronezh State University (Voronezh, Russia);

Vigdorovich Vladimir Il'ich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, chief scientific of-
ficer Laboratory storage organization and protect equipment
from corrosion, All-Russian Research Institute of technology
and the use of petroleum products (Tambov, Russia);

Danilov Vyacheslav Petrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Chief Researcher, Laboratory synthesis of functional
materials, and mineral processing IGIC RAS
(Moscow, Russia);

Dolganov Aleksandr Viktorovich,

Candidate of Chemical Sciences,
Head of the Department of General and Inorganic
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Il'in Konstantin Kuz'mich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of General and Inorganic Chemistry,
Saratov State University (Saratov, Russia);

Kim Dmitriy Gynmanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
South Ural State University (Chelyabinsk, Russia);

Maystrenko Valeriy Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, professor,
Head of the Department of Analytical Chemistry,
Bashkir State University (Ufa, Russia);

Reshetnikov Sergey Maksimovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Fundamental and Applied Chemistry,
Udmurt State University (Izhevsk, Russia);

Saykova Svetlana Vasil'evna,

Doctor of Chemical Sciences, Docent,
Department of Physical and Inorganic Chemistry,
Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia);

Strel'nikov Vladimir Nikolaevich,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Director of the Institute of Technical Chemistry UB RAS
(Perm, Russia);

Ulakhovich Nikolay Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Kazan Federal University (Kazan, Russia);

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Дегтев Михаил Иванович,

д-р. хим. наук, профессор, зав.кафедрой аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь – главный редактор;

Кетов Александр Анатольевич,

д-р. техн. наук, профессор, профессор кафедры охраны окружающей среды Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь;

Котеков Виктор Петрович,

д-р. мед. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Кудряшова Ольга Станиславовна,

д-р. хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаборатории гетерогенных равновесий Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Мазунин Сергей Александрович,

д-р. хим. наук, профессор, зав.кафедрой неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Масливец Андрей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Машевская Ирина Владимировна,

д-р. хим. наук, профессор, декан химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Некрасов Денис Денисович,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Рогожников Сергей Иванович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шейн Анатолий Борисович,

д-р. хим. наук, профессор, зав.кафедрой физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шкляев Юрий Владимирович,

д-р. хим. наук, профессор, лаборатория синтеза активных реагентов отдела органического синтеза УРО РАН, г. Пермь

Шуров Сергей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, зав.кафедрой органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

EDITORIAL STAFF

Degtev Mikhail Ivanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry, Perm State University, Perm;

Zubarev Mikhail Pavlovich,

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, Perm State University, Perm – Editor-in-Chief;

Ketov Alexandr Anatol'evich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University, Perm;

Kotegov Viktor Petrovich,

Doctor of Medical Sciences, Professor, Department of Natural and Bioactive Compounds, Perm State University, Perm;

Kudryashova Ol'ga Stanislavovna,

Doctor of Chemical Sciences, professor, Leading Researcher of laboratory of heterogeneous equilibria Natural Sciences Institute of Perm State University, Perm;

Mazunin Sergey Aleksandrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Perm State University, Perm;

Maslivets Andrey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University, Perm;

Mashevskaya Irina Vladimirovna,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of the Faculty of Chemistry, Perm State University, Perm;

Nekrasov Denis Denisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Natural and Bioactive Compounds, Perm State University, Perm;

Rogozhnikov Sergey Ivanovich,

Candidate of Chemical Sciences, associate professor, Department of Analytical Chemistry, Perm State University, Perm;

Shein Anatoliy Borisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm;

Shklyaev Yuriy Vladimirovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Laboratory synthesis of active reagents Department of Organic Synthesis, UB RAS (Perm, Russia);

Shurov Sergey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Organic Chemistry, Perm State University, Perm.

СОДЕРЖАНИЕ

У.А. Бузмакова, О.С. Кудряшова Химическая классификация и методы определения антибиотиков	6
С.А. Заболотных, А.Е. Леснов, С.А. Денисова Экстракция ионов Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) и Fe(II) с 1,10-фенантролином в системах на основе сульфонола или додецилсульфата натрия	29
С.А. Денисова, А.Е. Леснов Комплексообразование ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуолом в присутствии катамина АБ	39
С.В. Арасланкин, С.Г. Кострюков, П.С. Петров Определение параметров замещения гидроксипропилметилцеллюлозы методом ЯМР ^{13}C спектроскопии	54
С.И. Рогожников, С.Н. Шуров Кафедре органической химии пермского государственного университета – 100 лет	68

CONTENTS

U.A. Buzmakova, O.S. Kudriashova

Chemical classification and determination methods of antibiotics 6

S.A. Zabolotnykh, A.E. Lesnov, S.A. Denisova

Systems based on sulfonol or sodium dodecylsulphate to extract Ni (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) and Fe (II) ions with 1,10-phenanthroline 29

S.A. Denisova, A.E. Lesnov

Complexing of copper (II), aluminum and zirconium ions with chromazurols in the presence of catalan AB 39

S.V. Araslankin, S.G. Kostyukov, P.S. PetrovDetermination of substitution parameters of hydroxypropyl methylcellulose by ^{13}C NMR spectroscopy 54**S.I. Rogozhnikov, S.N. Shurov**

Chair of organic chemistry of Perm State University – 100 years 68

УДК 543.6:615.33

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-6-28

У.А. Бузмакова¹, О.С. Кудряшова^{1,2}

¹ Пермский институт Федеральной службы исполнения наказаний, Пермь, Россия

² Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия

ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ

Представлена классификация антибиотиков, исходя из их строения. Показано, что для определения антибиотиков в продуктах питания нашли применение иммунологические и микробиологические тесты, химические и физико-химические методы: люминесцентный анализ, амперометрическое титрование, ионометрия, вольтамперометрия, метод капиллярного электрофореза, метод ВЭЖХ с флуоресцентным, УФ- и масс-спектрометрическими детекторами. При выборе методики определения антибиотика необходимо учитывать состав матрицы, селективность, экспрессность, чувствительность выбранной методики, а также доступность аппаратного оформления.

Ключевые слова: антибиотики; методы определения; пищевые продукты

U.A. Buzmakova¹, O.S. Kudryashova^{1,2}

¹ Perm Penal Service Institute, Perm, Russia

² Institute of Natural Science, Perm State University, Perm, Russia

CHEMICAL CLASSIFICATION AND DETERMINATION METHODS OF ANTIBIOTICS

Classification of antibiotics based on the structure is presented. It is shown that for the determination of antibiotics in the food products are used immunological and microbiological test, chemical and physico-chemical methods: luminescence analysis, amperometric titration, ionometry, voltammetry, capillary electrophoresis method, method of HPLC with fluorescence, UV- and mass spectrometry detectors. The composition of the matrix, selectivity, rapidity, sensitivity of the chosen method, and the availability of the equipment design should be taken into account at the selection of a method for determination of the antibiotic.

Keywords: antibiotics; determination methods; food products

Антибиотики – группа органических антибактериальных средств, полученных из бактерий или плесени, которые являются токсичными для других бактерий. В настоящее время понятие «антибиотик» используется в более широком смысле и включает в себя антибактериальные средства, произведенные из синтетических и полусинтетических соединений. Пищевые продукты могут загрязняться остатками антибиотиков, применяемых для лечения животных, ускорения их роста, улучшения качества и сохранности кормов [1]. Наиболее широко применяются антибиотики тетрациклинового, хинолонового ряда и β -лактамы. Некоторые лекарственные вещества достаточно долго сохраняются в продуктах животноводства, могут с этими продуктами попадать в организм человека и вызывать различные аллергические реакции, дисбактериоз, подавлять активность ферментов, изменять микрофлору организма, способствовать распространению устойчивых видов микрофлоры [2].

Классификация антибиотиков

Группы антибиотиков с одинаковой или аналогичной химической структурой, как правило, показывают аналогичные модели антибактериальной активности, эффективности, токсичности и аллергенного потенциала. Санитарный контроль пищевых продуктов призван обеспечить определение остаточного количества антибиотиков в продовольствии, которое должно быть в рамках установленных значений по каждой группе. Для выявления антибиотиков в продуктах питания получили применение

инструментальные физико-химические методы исследований – жидкостная хроматография высокого давления, хромато-масс-спектрометрия. В перечень рекомендованных методов выявления ряда антибиотиков в пищевых продуктах входят микробиологические тесты, которые базируются на чувствительности бактерий к указанным антибиотикам. Скрининг антибиотиков может выполняться также с использованием достаточно быстрого и удобного иммуноферментного метода анализа, который выступает официальным методом контроля продукции животного происхождения, принятым в странах ЕС.

Таким образом, знание химической структуры антибиотика позволяет не только предсказать его эффективность как лекарственного препарата, но и подобрать адекватный метод его определения в продуктах питания. Существует следующая классификация антибиотиков по их химическому строению [2].

1. β -лактамы препараты – группа антибиотиков, которые объединяет наличие в структуре β -лактамного кольца (рис. 1). К β -лактамам относятся подгруппы пенициллинов (родоначальник – бензилпенициллин), цефалоспоринов (в основе химической структуры лежит 7-аминоцефалоспоровая кислота), карбапенемов и монобактамов. Сходство химической структуры предопределяет одинаковый механизм действия всех β -лактамов – нарушение синтеза клеточной стенки бактерий, а также перекрестную аллергию к ним у некоторых пациентов.

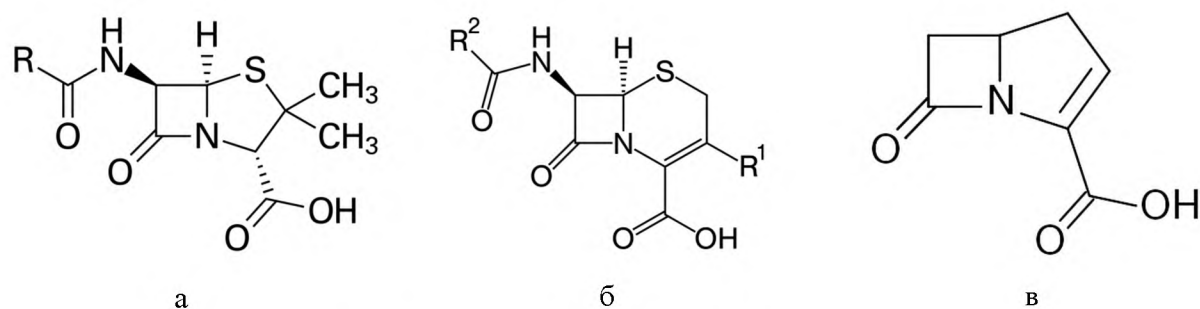


Рис. 1. Строение β -лактамных антибиотиков:

а – пенициллины, б – цефалоспорины, в – карбапенемы

С учетом высокой клинической эффективности и низкой токсичности β -лактамные антибиотики составляют основу антимикробной химиотерапии на современном этапе, занимая ведущее место при лечении большинства инфекций [3].

2. Макролиды – группа лекарственных средств, большей частью антибиотиков, основой химической структуры которых является макроциклическое 14- или 16-членное лактонное кольцо, к которому присоединены один или несколько углеводных остатков (рис. 2). Макролиды относятся к

классу поликетидов, соединениям естественного происхождения. Макролидами являются: азалиды, представляющие собой 15-членную макроциклическую структуру, получаемую путем включения атома азота в 14-членное лактонное кольцо между 9-м и 10-м атомами углерода; кетолиды – 14-членные макролиды, у которых к лактонному кольцу при 3-м атоме углерода присоединена кетогруппа; иммунодепрессант такролимус, химическую структуру которого составляет 23-членное лактонное кольцо.

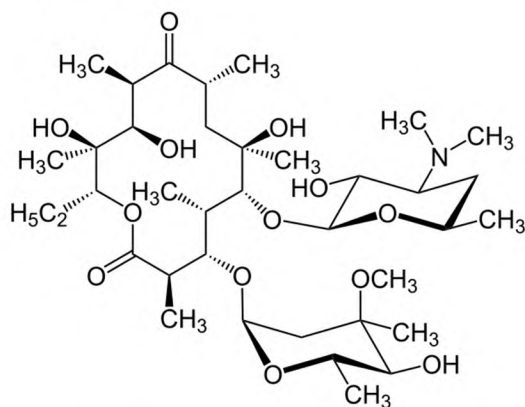


Рис. 2. Эритромицин – основной представитель класса макролидов

Макролидные антибиотики являются наименее токсичными, дают минимум аллергических реакций и хорошо переносятся пациентами [4, 5]. Обладают бактериостатическим эффектом –

предотвращают рост и деление бактерий. Применяются при лечении воспалений внутренних ЛОР-органов, легких и бронхов, инфекций органов малого таза.

3. Тетрациклины – группа антибиотиков, относящихся к классу поликетидов, близких по химическому строению и биологическим свойствам. Представители данного семейства характеризуются общим спектром и механизмом антимикробного действия, полной перекрестной устойчивостью, близкими фармакологическими характеристиками. Различия касаются некоторых физико-химических свойств, степени антибактериального эффекта, особенностей

всасывания, распределения, метаболизма в макроорганизме и переносимости [3].

Основой молекулы тетрациклиновых антибиотиков является полифункциональное гидронафтаценовое соединение с родовым названием «тетрациклин» (рис. 3). В химическом отношении различие между тетрациклином, хлортетрациклином и окситетрациклином состоит в том, хлортетрациклин в 7-м положении содержит хлор, а окситетрациклин в 5-м положении – гидроксильную группу.

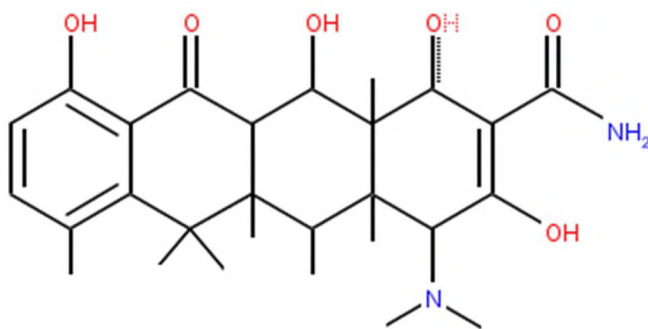


Рис. 3. Базовая химическая структура тетрациклинов

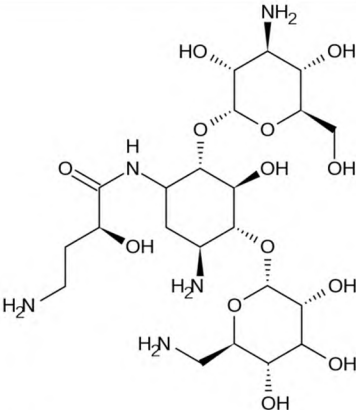
Используют тетрациклины в лечении тяжелых инфекций: бруцеллеза, сибирской язвы, туляремии, органов дыхания и мочевыводящих путей. Основной недостаток препарата – бактерии очень быстро приспосабливаются к нему. Наиболее эффективен тетрациклин при местном применении в виде мазей.

Природные тетрациклины: тетрациклин, окситетрациклин; полусинтетические тетра-

циклины: хлортетрин, доксициклин, метациклин.

4. Аминогликозиды – группа органических веществ, общим в химическом строении которых является наличие в молекуле аминсахара, соединенного гликозидной связью с аминциклическим кольцом. Многие аминогликозиды являются антибиотиками (табл. 1). По химическому строению к аминогликозидам близок также спектиномицин, аминциклитоловый антибиотик.

Окончание табл. 1

III поколение
 (S)-0-3-Амино-3-дезоксi-альфа-D-глюкопиранозил-(1-6)-0-[6-амино-6-дезоксi-альфа-D-глюкопиранозил-(1-4)-N1-(4-амино-2-гидроксi-1-оксобутил)-2-дезоксi-D-стрептамин Амикацин

Основное клиническое значение аминогликозидов заключается в их активности в отношении аэробных грамотрицательных бактерий. Аминогликозиды быстро и эффективно уничтожают болезнетворные бактерии даже при ослабленном иммунитете. Для запуска механизма уничтожения бактерий требуются аэробные условия, то есть антибиотики данной группы «не работают» в мертвых тканях и органах со слабым кровообращением (каверны, абсцессы). Применяют аминогликозиды в лечении следующих состояний: сепсис, перитонит, фурункулез, эндокардит, пневмония, бактериальное поражение почек, инфекции

мочевыводящих путей, воспаление внутреннего уха. Препараты: стрептомицин, канамицин, амикацин, гентамицин, неомицин [3].

5. Левометины (хлорамфеникол) – антибиотик широкого спектра действия, представляет собой бесцветные кристаллы чрезвычайно горького вкуса (рис. 4). Температура плавления 150,5–151,5°C. Плохо растворим в воде, хорошо – в этаноле, пиридине, этиленгликоле и пропиленгликоле. В рацемической форме этот препарат называется *синтомицин*.

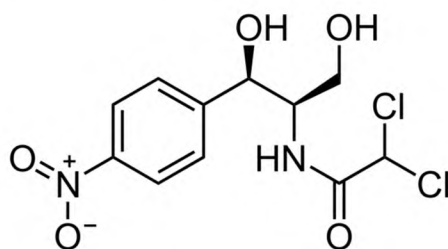
D-(-)-*трео*-1-(*п*-нитрофенил)-2-дихлор-ацетиламино-1,3-пропандиол

Рис. 4. Хлорамфеникол

Данный препарат характеризуется бактериостатическим механизмом воздействия на бактериальных возбудителей болезни. Побочным эффектом лечения левомицетином является поражение костного мозга, при котором происходит нарушение процесса выработки кровяных клеток [6].

6. Фторхинолоны – группа лекарственных веществ, обладающих выраженной

противомикробной активностью, широко применяющихся в медицине в качестве антибактериальных лекарственных средств широкого спектра действия. Фторхинолоны не имеют природного аналога. В структуре всегда присутствует атом фтора и пиперазиновый цикл (рис. 5).

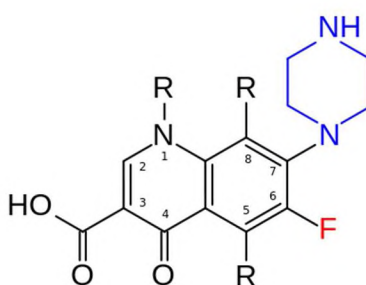


Рис. 5. Общая структура хинолонов

Механизм воздействия на бактерии заключается в нарушении синтеза ДНК, что приводит к их гибели. Применяют фторхинолоны в отношении следующих возбудителей болезней: гонококк, шигелла, сальмонелла, холера, микоплазма, хламидия, синегнойная палочка, легионелла, менингококк, туберкулезная микобактерия [7, 8].

Препараты: левофлоксацин, гемифлоксацин, спарфлоксацин, моксифлоксацин.

7. Гликопептиды – пептиды, содержащие углеводные фрагменты (гликаны), ковалентно связанные с боковыми цепями аминокислотных остатков, составляющих пептид (рис. 6, 7). Различают несколько классов

гликопептидов в зависимости от типа связи с аминокислотными остатками: N-связанные (связь с остатками аспарагина), O-связанные (связь через гидроксильную группу), C-связанные (ковалентная связь маннозы с остатком триптофана). Встречаются в тканях растений, животных и микроорганизмов как в свободном виде, так и в составе гликопротеидов и протеогликанов [9].

Антибиотики смешанного типа воздействия на бактерии. В отношении большинства видов оказывают бактерицидный эффект, а в отношении стрептококков, энтерококков и стафилококков – бактериостатическое воздействие.

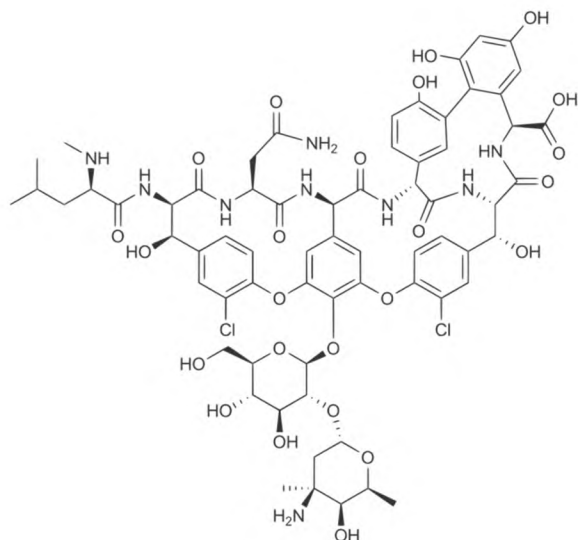


Рис. 6. Ванкомицин
(группа трициклических гликопептидов)

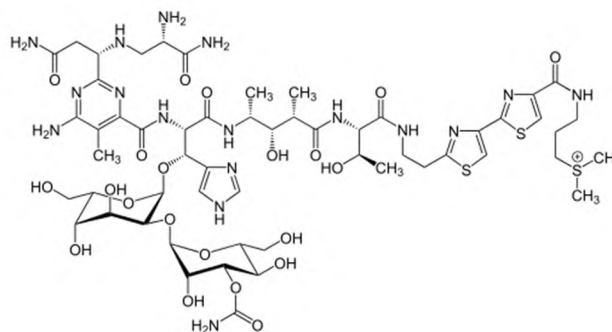
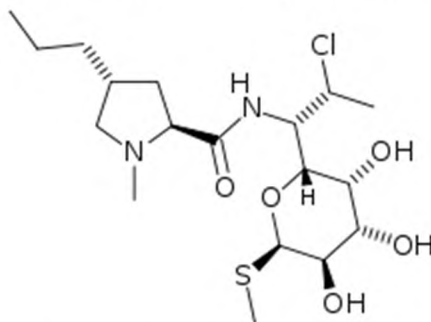


Рис. 7. Блеомицин

Препараты гликопептидов: тейкопланин (таргоцид), даптомицин, ванкомицин (ванкацин, диатрацин).

8. Линкозамиды – группа антибиотиков, в которую входят природный антибиотик линкомицин и его полусинтетический аналог клиндамицин (рис. 8). Обладают

бактериостатическими или бактерицидными свойствами в зависимости от концентрации в организме и чувствительности микроорганизмов. По своим лечебным свойствам очень близки к макролидам, хотя по химическому составу это совершенно другая группа антибиотиков [10].



(2S,4R)-N-{2-хлор-1-[(2R,3R,4S,5R,6R)-3,4,5-тригидрокси-6-(метилсульфанил)оксан-2-ил]пропил}-1-метил-4-пропилпирролидин-2-карбоксамид

Рис. 8. Клиндамицин

9. Сульфаниламиды – производные амида сульфаниловой кислоты (рис. 9). Пара-аминобензолсульфамид – простейшее соединение класса называется *белым стрептоцидом* и применяется в медицине до сих пор. Несколько более сложный по

структуре *сульфаниламид пронтозил* (красный стрептоцид) был первым препаратом этой группы и вообще первым в мире синтетическим антибактериальным препаратом [3, 11].

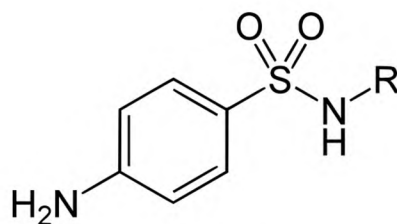


Рис. 9. Сульфаниламид

Установлено, что «действующим началом» красного стрептоцида является сульфаниламид, образующийся при метаболизме. На основе молекулы сульфаниламида синтезировано большое количество его производных, из которых часть получила широкое применение в медицине.

Препараты: стрептоцид, норсульфазол, этазол, сульфадимезин, сульфазин, сульфаквидазин, сульфамонетоксин, сульфадиметоксин, сульфален [4].

10. Полимиксины – группа антибиотиков, осуществляющих нарушение цитоплазматической мембраны и обладающих

узким спектром активности против грамотрицательной флоры. По химической природе это полиеновые соединения, включающие остатки полипептидов. Естественный продуцент: *Bacillus polymyxa* и некоторые другие. Основное клиническое значение имеет активность полимиксинов в отношении *P. aeruginosa*. В обычных дозах препараты этой группы действуют бактериостатически, в высоких концентрациях – оказывают бактерицидное действие. Из препаратов в основном применяются полимиксин В (рис. 10) и полимиксин М. Обладают выраженной нефро- и нейротоксичностью [12].

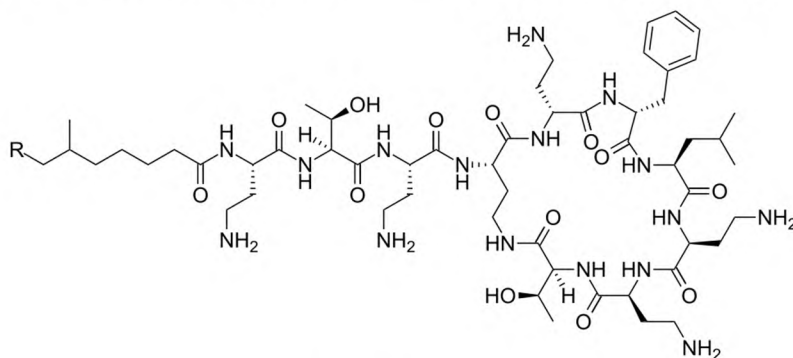


Рис. 10. Полимиксин В

11. Нитрофураны – противомикробные средства, по химическому строению являющиеся производными 5-нитрофурана. К применяемым в медицинской практике нитрофуранам относятся фурацилин (рис. 11), фурагин, фурадонин, фуразолидон (рис. 12) и фуразолин. Они обладают широким спектром антимикробного действия и активны в

отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также трипаносом, лептоспир, кокцидий, трихомонад, лямблий и ряда других микроорганизмов, включая те их штаммы, которые устойчивы к антибиотикам и сульфаниламидным препаратам [3].

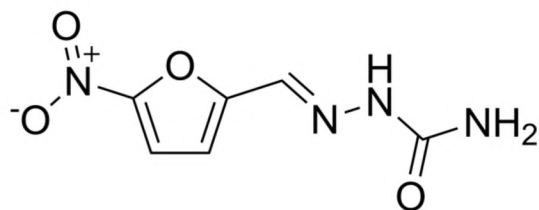


Рис. 11. Нитрофурал (фурацилин)

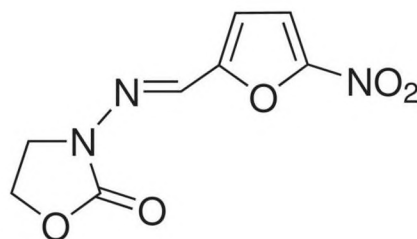


Рис. 12. Фуразолидон

12. Антибиотики других классов [3]

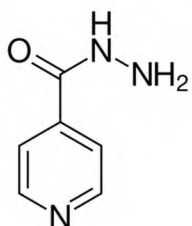
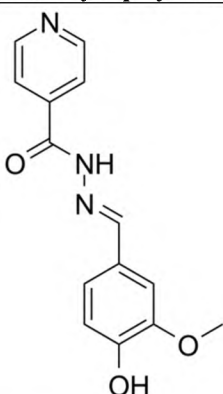
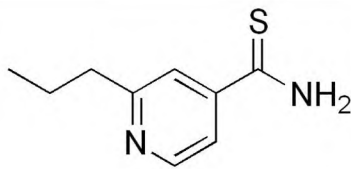
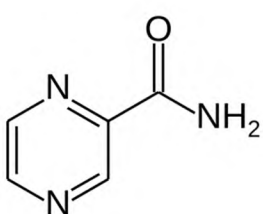
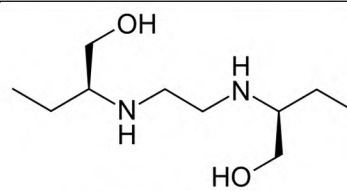
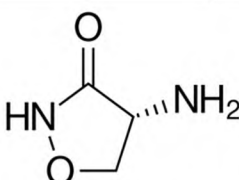
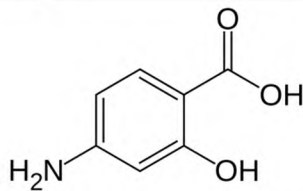
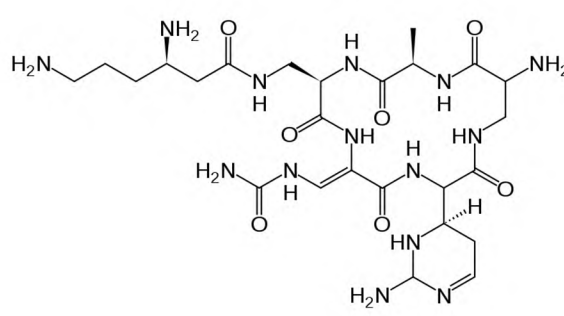
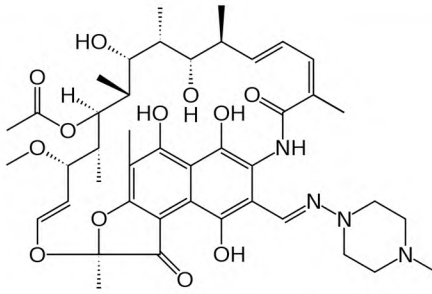
К этой группе препаратов отнесены соединения, не вошедшие в вышеперечисленные группы.

Противотуберкулезные препараты, активные по отношению к палочке Коха (*Mycobacterium tuberculosis*), подразделяют на три группы: наиболее эффективные (изониазид, рифампицин), умеренно эффективные (производные изоникотиновой

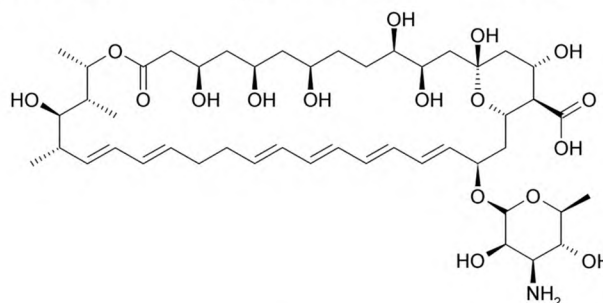
кислоты: фтивазид, этионамид, протионамид; полипептид капреомицин; этамбутол, пиразинамид, циклосерин), низкоэффективные (ПАСК, тиацетазон). Представленный список препаратов не является исчерпывающим, к противотуберкулезным препаратам относятся и соединения других классов. Химические формулы некоторых перечисленных выше веществ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Примеры противотуберкулезных препаратов

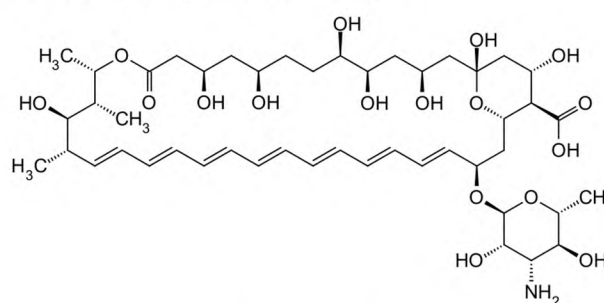
		
Гидразид изоникотиновой кислоты	4-пиридинкарбоновой кислоты [(4-гидрокси-3-метоксифенил) метил] гидразид	2-пропил-4-пиридин карботиоамид
Изониазид	Фтивазид	Этионамид
		
Протионамид	Пиразинамид	[S-(R*,R*)]-2,2'-(1,2-этандиилдимино) бис(1-бутанол)
	Этамбутол	
		
(R)-4-амино-1,2-оксазолидин-3-он		Пара-аминосалициловая кислота
Циклосерин		ПАСК
		
Капреомицин		(7S,11S,12R,13S,14R,15R,16R,17S,18S)-2,15,17,27,29-пентагидрокси-11-метокси-3,7,12,14,16,18,22-гептаметил-26-[(E)-N-(4-метилпиперазин-1-ил) карбоксимидоил]-6,23-диоксо-8,30-диокса-24-азатетрацикло [23.3.1.1 ^{4,7} .0 ^{5,28}] триаконта-1,3,5(28),9,19,21,25(29),26-октаен-13-ил ацетат
		Рифампицин

К проивогрибковым антибиотикам относятся: соединение полиенового ряда нистатин и амфотерицин В (рис. 13). Оказывают фунгицидное или



Нистатин

фунгистатическое действие в зависимости от концентрации в биологических жидкостях и от чувствительности возбудителя. Не действуют на бактерии, риккетсии, вирусы.



Амфотерицин В

Рис. 13

Фосфомицин – антибиотик широкого спектра действия. Производное фосфоновой кислоты (рис. 14). Оказывает сильное и быстро наступающее бактерицидное действие. Механизм действия связан с подавлением первого этапа синтеза клеточной стенки бактерий.

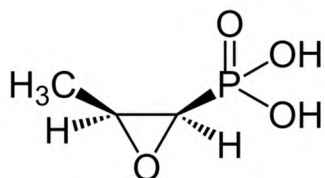


Рис. 14. Фосфомицин

представляют собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и этаноле.

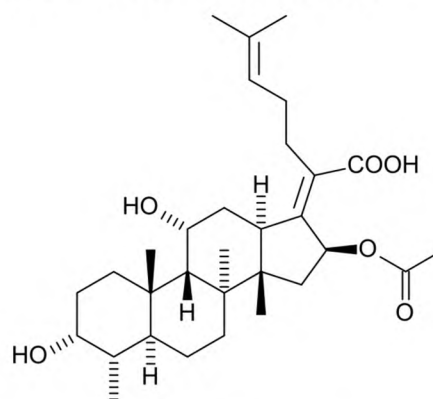


Рис. 15. Фузидовая кислота

Фузидовая кислота (фузидиевая кислота) – антибиотик, выделяемый из культуральной жидкости гриба *Fusidium coccineum* (рис. 15). Используют при заболеваниях, вызываемых микроорганизмами, устойчивыми к другим антибиотикам. Она малотоксична, практически не оказывает побочного действия. В медицинской практике применяют фузидиевую кислоту и ее натриевую и диэтанол-аммониевую соли, которые

Методы определения антибиотиков

Антибиотики стимулируют отдельные биохимические процессы в организме животных, что приводит к улучшению их общего состояния, ускорению роста, повышению продуктивности, активизации защитных реакций. Поэтому их используют не только для лечения, но и для стимулирования роста, откорма животных, повышения их продуктивности. Антибиотики применяют также при консервировании овощей, фруктов,

молока, рыбы, мяса, птицы, кормов для животных.

Антибиотики дают животным с питьевой водой непосредственно перед убоем либо вводят путем инъекции. Это позволяет увеличить срок хранения свежего мяса на 2–3 суток и улучшить его внешний вид, запах, цвет. Эффективна также обработка мясных туш растворами антибиотиков. Добавка антибиотика увеличивает и срок хранения мясного фарша. Применение антибиотиков позволяет также увеличить и сроки хранения свежей рыбы. При этом рыбу опускают в раствор антибиотика (50 мг/л), либо хранят во льду с антибиотиком (5 мг/кг). Кроме того, антибиотики негативно влияют на микробиологические процессы кислото-молочного производства, вследствие чего возможно изготовление опасной продукции. В развитых странах существует почти 50-летний запрет на использование для пищевых целей молока с остаточными количествами антибиотиков. Основной причиной этого является тот факт, что их применяют в ветеринарной практике для лечения заболеваний микробиологического, в том числе вирусного происхождения. Следствие этих заболеваний – наличие в молоке больных животных токсинов, попадание которых в организм человека крайне нежелательно. Молоко от одной коровы, пролеченной антибиотиками, способно сделать непригодным для переработки тонну молока. Молоко, содержащее остаточные количества антибиотиков, может использоваться в качестве дополнительного кормового средства при откорме молодняка сельскохозяйственных

животных. Творог, сметана, яйца, содержащие остаточные количества антибиотиков, рекомендуется направлять на изготовление хлебобулочных изделий с расчетом, чтобы соотношение «загрязненных продуктов» с другими компонентами изделий было не меньше чем 1:4.

Антибиотики входят в группу ингибирующих веществ наряду с химическими ингибиторами микробиологических процессов. Развитие методов контроля ингибирующих веществ тесно связано с их применением для установления фальсификации пищевых продуктов. Методы определения содержания ингибирующих веществ разделяются на микробиологические, иммунологические [13–20], химические и физико-химические [21–32].

Для определения антибиотиков в молочной промышленности нашли применение в основном иммунологические и микробиологические тесты зарубежного производства [13]. Экспресс-тесты удобны и просты в применении, не требуют дополнительного оборудования, позволяют проводить анализ в полевых условиях. Пределы обнаружения составляют 0,01–0,05 мкг/мл.

Большое число исследований посвящено применению сенсibilизированной люминесценции ионов Eu (III) Tb (III) в присутствии антибиотиков тетрациклинового и хинолонового ряда, которые наиболее широко применяются в животноводстве. Для снижения пределов обнаружения и повышения избирательности определения в ряде случаев применяют твердофазную, кинетическую и разрешенную во времени люминесценцию [22–25]. В некоторых исследованиях в

качестве аналитического сигнала используют собственную молекулярную люминесценцию антибиотиков. Пределы обнаружения в этом случае составляют 1–10 нг/мл.

Из электрохимических методов нашли применение амперометрическое титрование, ионометрия, вольтамперометрия [27–29]. Эти методики отличаются высокой чувствительностью, простотой и селективностью. Для одновременного определения нескольких антибиотиков в анализе использован метод капиллярного электрофореза, который по пределу обнаружения является альтернативным методу жидкостной хроматографии.

Наиболее широкое применение для определения антибиотиков в пищевых продуктах нашел метод ВЭЖХ с флуоресцентным, УФ- и масс-спектрометрическими детекторами [21, 30–32]. Пределы обнаружения составляют 0,5–5 мкг/г. При выборе методики определения антибиотика необходимо учитывать состав матрицы, селективность, экспрессность, чувствительность выбранной методики, а также доступность аппаратного оформления.

В России основными документами, регламентирующими показатели безопасности пищевых продуктов и продовольственного сырья и лимитирующими содержание антибиотиков, являются «Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов» [33], технические регламенты Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» и «О

безопасности молока и молочной продукции» [34, 35]. Далее описаны методы определения антибиотиков, используемые в нашей стране на основании ГОСТ на пищевые продукты.

ГОСТ 31903-2012 распространяется на пищевые продукты и включает ускоренный метод качественного определения (обнаружения) антибиотиков, основанный на подавлении антибиотиком дегидрогеназной активности тест-культур в жидкой питательной среде [36]. Тест-культурами служат вегетативные формы спорообразующих и неспорообразующих культур: *Bac. subtilis*, вар. 6633; *Bac. subtilis*, вар. L2; *Bac. mycoides* 537; *Micrococcus luteus* ATCC 9341, обладающих высокой чувствительностью к антибиотикам. Для определения пенициллина и стрептомицина предпочтительно пользоваться следующими тест-культурами: *Bac. subtilis*, вар. 6633; *Bac. mycoides* 537 и *Micrococcus luteus* ATCC 9341, для тетрациклина – *Bac. subtilis*, вар. L2.

Подготовленные к исследованию испытуемые пробы вносят в пробирки с мясо-пептонным бульоном, тщательно перемешивают и добавляют взвесь, содержащую двойную «рабочую дозу» тест-культуры. Последняя пробирка не содержит испытуемого субстрата и служит контролем ферментативной активности тест-культуры. Пробирки встряхивают и помещают в термостат на 3-часовую экспозицию тест-культуры с испытуемым субстратом. После этого в каждую пробирку вносят растопленный и охлажденный до $(45 \pm 1)^\circ\text{C}$ мясопептонного агара с метиленовым синим и глюкозой. Содержимое пробирок смешивают и

вновь инкубируют в термостате при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 1–2 ч.

При отсутствии в испытуемых пробах антибиотика дыхательные ферменты бактериальных клеток тест-культур не нарушаются и восстанавливают (т.е. обесцвечивают) в анаэробных условиях метиленовый синий. В контрольной пробирке, где нет испытуемой пробы, также происходит обесцвечивание в течение 1–2 ч наблюдения в термостате при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ (контроль ферментативной активности бактериальных клеток тест-культуры).

При наличии антибиотика в испытуемой пробе дыхательные ферменты бактериальных клеток блокируются, метиленовый синий не восстанавливается, цвет пробы остается синим.

ГОСТ 31694-2012 включает метод идентификации и количественного определения остаточного содержания антибиотиков тетрациклиновой группы в молоке, молочной продукции, яйцах, яичном порошке, меде, органах и тканях животных в продуктах переработки мясного сырья, мяса птицы, субпродуктах (в том числе птичьих), рыбе, нерыбных объектах и продукции из них с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием в диапазоне измерений от 1,0 до 1000,0 мкг/кг [37].

Определение остаточных количеств антибиотиков тетрациклиновой группы проводят методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС). Метод ВЭЖХ-МС/МС

обеспечивает хроматографическое разделение антибиотиков тетрациклиновой группы и их эпи-форм. Количественное определение остаточного содержания антибиотиков тетрациклиновой группы проводят методом внутреннего стандарта по сумме площадей пиков идентифицированных соединений и их эпи-форм для каждого антибиотика при помощи градуировочной кривой. Детектирование анализируемых проб проводят в режиме регистрации выбранных реакций.

ГОСТ 33634-2015 распространяется на мясо, мясо птицы, яйца, яичный меланж, яичный порошок, молоко и включает иммуноферментный метод определения остаточного содержания антибиотиков фторхинолонового ряда (энрофлоксацина, ципрофлоксацина, норфлоксацина и офлоксацина) в диапазоне измерений от 5 до 1280 мкг/кг [38]. Иммуноферментный метод основан на измерении содержания фторхинолонов в растворах экстрактов исследуемых проб с помощью непрямого твердофазного конкурентного ИФА.

Непрямой твердофазный конкурентный ИФА основан на способности антибиотиков фторхинолонового ряда взаимодействовать со специфичными антителами, полученными к энрофлоксацину, в условиях конкуренции с белковым конъюгатом энрофлоксацина, нанесенным на поверхность лунок планшета, – твердофазным антигеном.

Связавшиеся с твердой фазой антитела взаимодействуют с вторичными анти-видовыми антителами, мечеными пероксидазой хрена, которые выявляют путем измерения интенсивности окрашивания

продукта реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина перекисью водорода. Аналитический сигнал (регистрируемое значение оптической плотности), характеризующий степень взаимодействия антител с антигеном, обратно пропорционален массовой концентрации фторхинолонов в исследуемом растворе.

Таблица 3.

Пределы обнаружения антибиотиков

Антибиотик	Норма, млн^{-1} (мг/кг)
Левомецетин (хлорамфеникол)	0,00015
Тетрациклиновая группа	0,01
Стрептомицин	0,1
Пенициллины	0,002
Сульфаниламиды	0,1

В ГОСТ 32254-2013 описан инструментальный экспресс-метод определения наличия антибиотиков (табл. 3) в сыром и термически обработанном молоке [39]. Этот метод позволяет тестировать продукты с достоверностью не менее 95 %, т.е. вероятность того, что молоко свободное от антибиотиков даст положительный результат, составляет 5 %.

Метод основан на связывании остаточных количеств антибиотиков, находящихся в испытуемом образце молока, с антителами, вызывающими окрашиваемую иммунохроматическую реакцию с последующим определением интенсивности окраски продуктов биохимической реакции. Степень интенсивности окраски относительно включенного в тестовую полоску контрольного количества антибиотика (предела обнаружения) определяют визуальным методом или при помощи

считывающего устройства. Во втором случае факт отсутствия или присутствия антибиотика(ов) в пробе (отрицательный результат или положительный результат) отображается на дисплее считывающего устройства [11].

ГОСТ Р 55481-2013 распространяется на мясо всех видов убойных животных, мясо птицы, субпродукты и включает микробиологический метод качественного определения остаточных количеств антибиотиков и других антимикробных химиотерапевтических веществ, основанный на их способности подавлять рост тест-культуры [40]. Наличие антибиотиков и других антимикробных химиотерапевтических веществ устанавливают по отсутствию роста тест-культуры в агаре вокруг лунки с надосадочной жидкостью. Обработку результатов проводят сразу после окончания инкубирования.

С помощью линейки измеряют ширину зоны отсутствия роста тест-культуры, просматривая чашки Петри в проходящем свете. Отсутствие роста тест-культуры, подтверждаемое сохранением синего цвета среды в зоне шириной 2,0 мм и более оценивают как положительный результат, т.е. наличие антибиотиков или других антимикробных химиотерапевтических веществ в анализируемой пробе.

Отсутствие роста тест-культуры, подтверждаемое сохранением синего цвета среды в зоне шириной менее 2,0 мм, или наличие роста тест-культуры с изменением цвета среды с синего на желтый, оценивают как отрицательный результат, т.е. отсутствие

антибиотиков или других антимикробных химиотерапевтических веществ в анализируемой пробе [15].

ГОСТ Р 54655-2011 распространяется на натуральный мед и включает метод определения остаточных количеств антибиотиков тетрациклиновой группы и левомицетина (хлорамфеникола – ХАФ) на основе твердофазного иммуноферментного анализа (ИФА) [41]. Пределы обнаружения: для тетрациклина, ролитетрациклина – 6 мкг/кг, левомицетина – 0,025 мкг/кг.

Количественно антибиотики в меде определяют твердофазным конкурентным ИФА на планшетах из полистирола. Метод основан на конкуренции свободного антибиотика из меда и антибиотика, предварительно адсорбированного на твердой фазе (лунке планшета) в составе белкового конъюгата, за центры связывания специфичных к антибиотикам антител во вносимом растворе. После отделения несвязавшихся реагентов количество антител, прореагировавших с иммобилизованным антигеном, определяют с помощью вторичных антивидовых антител, меченых пероксидазой хрена. Количество связавшегося с антителами конъюгата вторичных антител определяют с помощью субстрат-хромогенной смеси. Количество определяемого антибиотика, содержащегося в анализируемой пробе, обратно пропорционально регистрируемой оптической плотности продукта ферментативной реакции.

Чувствительность метода: предел обнаружения ХАФ – 0,025 мкг/кг; предел количественного определения – 0,075 мкг/кг;

показатель извлекаемости ХАФ из меда – более 80 %; перекрестная чувствительность: ХАФ – 100 %, ХАФ основной – 12 %; тиамфеникол – менее 0,1 %.

При расчете массовой доли левомицетина в анализируемых пробах учитывают фоновый сигнал с помощью постановки холостого опыта. Для этого в каждой серии анализов ставят контрольную пробу без меда, то есть испаряют чистый этилацетат и затем следуют стандартной процедуре. Измененный фоновый сигнал вычитают на стадии обработки результатов. Массовую долю ХАФ в анализируемой пробе меда в нанограммах на килограмм определяют по градуировочной кривой в соответствии с относительным поглощением, измеренным и вычисленным для каждого раствора.

Анализ литературных данных показывает, что чаще всего для определения антибиотиков в пищевых продуктах рекомендуются иммунологические и микробиологические тесты. При этом микробиологические тесты требуют временных затрат, достаточно трудоемки, дорогостоящие, имеют невысокую селективность и чувствительность. Спектрофотометрические методы, так же как и люминесцентные, в основном не селективны и предусматривают предварительное выделение определяемого компонента из анализируемого продукта. Электрохимические методы привлекают интерес благодаря простоте, экспрессности и их низкой стоимости. Однако необратимый характер окисления определяемых соединений и адсорбция продуктов их окисления на поверхности электрода ухудшают метрологические

параметры результатов анализа. Поскольку остаточные количества антибиотиков в пищевых продуктах в основном имеют низкие значения ПДК, то методы их определения должны быть селективными, экспрессными и высокочувствительными. Этому требованию отвечают хроматографические методы, в частности метод ВЭЖХ, однако из-за высокой стоимости аппаратуры он не всегда доступен для предприятий пищевой промышленности.

Библиографический список

1. Дуброва Г.Б. Применение антибиотиков для сохранения пищевых продуктов. М.: Госторгиздат, 1961. 83 с.
2. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. М.: Наука, 2004. 528 с.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2012. 1216 с.
4. Синопальников А.И., Андреева И.В., Стецюк О.У. Безопасность макролидных антибиотиков: критический анализ // Клиническая медицина. 2012. № 3. С. 23–30.
5. Страчунский Л.С., Козлов С.Н. Макролиды в современной клинической практике. Смоленская государственная медицинская академия. 1998. 512 с.
6. Навашин С.М., Фомина И.П. Справочник по антибиотикам. М.: Медицина, 1974. 416 с.
7. Падейская Е.Н., Яковлев С.В. Антимикробные препараты группы фторхинолонов в клинической практике. М., 1998. 351 с.
8. Яковлев С.В. Новое поколение фторхинолонов – новые возможности лечения внебольничных инфекций дыхательных путей // Антибиотики и химиотерапия. 2001. № 6. С. 38–42.
9. Binda E., Marinelli F., Marcone G.L. Old and New Glycopeptide Antibiotics: Action and Resistance // Antibiotics. 2014. № 3. P. 572–594.
10. Lovmar M., Ehrenberg M. The Mechanism of Action of Macrolides, Lincosamides and Streptogramin B Reveals the Nascent Peptide Exit Path in the Ribosome // Journal of Molecular Biology. 2003. V. 330, № 5. P. 1005–1014.
11. Большая советская энциклопедия / гл. ред. А. М. Прохоров. М.: Советская энциклопедия. 1976. Т. 25.
12. Щетинин Е.В. Полимиксины – новый взгляд на известные антибиотики // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. 2000. Т. 2, № 3. С. 68–73.
13. Кальницкая О.И. Методы определения антибиотиков // Молочная промышленность. 2008. № 6. С. 82–83.
14. Фирсов А.А., Алексеева М.Е., Кулешов С.У. и др. Ципрофлоксацин: ВЭЖХ и микробиологический метод при оценке биоэквивалентности лекарственных форм // Химико-фармацевтический журнал. 1995. №3. С. 24–27.
15. Gustavsson E., Bjurling P., Sternesjo A. Bio-sensor analysis of penicillin G in milk based on the inhibition of carboxypeptidase activity // Analytica Chimica Acta. 2002. Vol. 468. P. 153–159.
16. Гасимова Н.В., Еремин С.А. Определение хлорамфеникола в молоке методом поляризационного иммуноанализа // Журнал аналитической химии. 2010. Т.65, № 3. С. 261–265.

17. Халдеева Е.В., Медянцев Э.П., Иманаева Н.А., и др. Определение гентамицина с помощью амперометрического иммуноферментативного сенсора // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57, № 12. С. 1284–1289.
18. Van E.R.M., Setford S.J., Blankwater Y.I., et al. Detection of gentamicin in milk by immunoassay and flow injection analysis with electro-chemical measurement // *Analytica Chimica Acta*. 2001. Vol. 429, № 1–3. P. 37–47.
19. Ferguson J.P., Baxter G.A., McEvoy J. D. et al. Detection of streptomycin and dihydrostreptomycin residues in milk, honey and meat samples using an optical bio-sensor // *Analyst*. 2002. Vol. 127, №7. P. 951–956.
20. Zacco E., Adrian J., Galve R. et al. Electrochemical magneto immunosensing of antibiotic residues in milk // *Biosensors and Bioelectronics*. 2007. Vol. 22, № 9–10. P. 2184–2191.
21. Rodriguez-Diaz C., Fernandez-Romero M., Aguilar-Caballo P., et al. Chromatographic determination of flumequine in food samples by post-column derivatisation with terbium (III) // *Analytica Chimica Acta*. 2006. Vol. 578. P. 220–226.
22. Wang M., Hou F., Jiang C. Ethyl substituted fluorimetric method for the determination of trace amounts of oxytetracycline in urine, serum, feed of chicken and milk // *Journal of Luminescence*. 2005. Vol. 113. P. 94–99.
23. Traviesa-Alvares Y.V., Costa-Fernandez J.M., Pereiro R., et al. Direct screening of tetracyclines in water and bovine milk using room temperature phosphorescence detection // *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 589, № 1. P. 51–58.
24. Смирнова Т.Д., Штыков С.Н., Неврюева Н.В. и др. Флуориметрическое определение флумеквина с помощью сенсibilизированной флуоресценции тербия в организованных средах // *Химико-фармацевтический журнал*. 2010. Т. 44, № 11. С. 49–52.
25. Kaczmarek M., Idzikowska A., Lis S. Europium-sensitized chemiluminescence of system tetracycline – H_2O_2 – Fe(II)/(III) and its application to the determination of tetracycline // *Journal of Luminescence*. 2008. Vol. 18, № 6. P. 1193–1197.
26. Капинан-Валвей Л.Ф., Аль-Барбарави О.М.А., Фернандес-Рамос М.Д., и др. Использование оптически прозрачных мембран для предварительного концентрирования и прямого флуориметрического определения фармацевтического препарата флумексин // *Журнал аналитической химии*. 2005. Т. 60, № 11. С. 1135–1140.
27. Ni Y., Li S., Kokot S. Simultaneous voltammetric analysis of tetracycline antibiotics in foods // *Food Chemistry*. 2011. Vol. 124, № 3. P. 1157–1163.
28. Федорчук В.А., Пучковская Е.С., Анисимова Л.С., и др. Применение вольтамперометрии для определения антибиотиков стрептомицина и азитромицина // *Журнал аналитической химии*. 2005. Т. 60, № 6. С. 586–591.
29. Garcia-Campana A.V., Carson V.C., Gamiz-Gracia L. et al. Applications of capillary electrophoresis to the determination of

- antibiotics in food and environmental samples // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009. V. 395. P. 967-986.
30. Samanidou V., Evaggelopoulou E., Trotsmuller M. et al. Multi-residue determination of seven quinolones antibiotics in gilt-head seabream using liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2008. Vol. 1203, № 2. P. 115-123.
31. Bogialli S., D'Ascenzo G., Di Corcia A. et al. A simple and rapid assay based on hot water extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry for monitoring quinolone residues in bovine milk // *Food Chemistry*. 2008. Vol. 108, № 1. P. 354-360.
32. Campana M. del Olmo-Iruela, Gamiz-Gracia C. Cruces-Blanco. Trace determination of 10 β -lactam antibiotics in environmental and food samples by capillary liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2009. Vol. 1216, № 47. P. 8355-8361.
33. МБТ 5061-89. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов (с дополнением № 122-12/805 от 19.11.91). Министерство здравоохранения СССР.
34. ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции. Технический регламент Таможенного союза.
35. ТР ТС 033/2013. О безопасности молока и молочной продукции. Технический регламент Таможенного союза.
36. ГОСТ 31903-2012. Продукты пищевые. Экспресс-метод определения антибиотиков.
37. ГОСТ 31694-2012. Продукты пищевые, продовольственное сырье. Метод определения остаточного содержания антибиотиков тетрациклиновой группы с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором.
38. ГОСТ 33634-2015. Продукты пищевые, продовольственное сырье. Иммуноферментный метод определения остаточного содержания антибиотиков фторхинолонового ряда.
39. ГОСТ 32254-2013. Молоко. Инструментальный экспресс-метод определения антибиотиков.
40. ГОСТ Р 55481-2013. Мясо и мясные продукты. Качественный метод определения остаточных количеств антибиотиков и других антимикробных химиотерапевтических веществ.
41. ГОСТ Р 54655-2011. Мед натуральный. Метод определения антибиотиков.

References

1. Dubrova, G.B. (1961), *Primenenie antibiotikov dlya sohraneniya pishchevyh produktov* [The use of antibiotics to preserve food], Gostorgizdat, Moscow, Russia.
2. Egorov, N.S. (2004), *Osnovy ucheniya ob antibiotikah* [Fundamentals of the doctrine of antibiotics], Nauka, Moscow, Russia.
3. Mashkovsky, M.D. (2012), *Lekarstvennye sredstva* [Medicinal products], Novaya volna, Moscow, Russia.
4. Sinopalnikov, A.I., Andreeva, I.V. and Stetsyuk O.U. (2012), "Safety of macrolide antibiotics: a critical analysis", *Klinicheskaya medicina*, no. 3, pp. 23-30.

5. Strachunsky, L.S. and Kozlov, S.N. (1998), *Makrolidy v sovremennoj klinicheskoy praktike*, [Macrolides in modern clinical practice], Rusich, Smolenskaya gosudarstvennaya medicinskaya akademiya, Russia.
6. Navashin, S.M. and Fomina, I.P. (1974), *Spravochnik po antibiotikam* [Reference book on antibiotics], Medicina, Moscow, Russia.
7. Padeyskaya, E.N. and Yakovlev, S.V. (1998), *Antimikrobnye preparaty gruppy fluorhinolonov v klinicheskoy praktike* [Antimicrobial preparations of the group of fluoroquinolones in clinical practice], Moscow, Russia.
8. Yakovlev, S.V. (2001), "New generation of fluoroquinolones - new opportunities for treatment of community-acquired infections of the respiratory tract", *Antibiotiki i himioterapiya*, no. 6, pp. 38-42.
9. Binda, E., Marinelli, F. and Marcone, G.L. (2014), "Old and New Glycopeptide Antibiotics: Action and Resistance", *Antibiotics*, no. 3, pp. 572-594.
10. Lovmar, M. and Ehrenberg, M. (2003), "The Mechanism of Action of Macrolides, Lincosamides and Streptogramin B Reveals the Nascent Peptide Exit Path in the Ribosome", *Journal of Molecular Biology*, vol. 330, no. 5, pp. 1005-1014.
11. Prokhorov, A. M. (ed) (1976), *Bol'shaya sovetskaya ehnciklopediya* [Great Soviet Encyclopedia], Sovetskaya ehnciklopediya, Moscow, Russia.
12. Shchetinin, E.V. (2000), "Polymyxins – a new look at known antibiotics", *Klinicheskaya mikrobiologiya i antimikrobnaya himioterapiya*, vol. 2, no. 3, pp. 68-73.
13. Kalnitskaya, O.I. (2008), "Methods for the determination of antibiotics", *Molochnaya promyshlennost'*, no. 6, pp. 82-83.
14. Firsov, A.A., Alekseeva, M.E. and Kuleshov, S.U. (1995), "Ciprofloxacin: HPLC and microbiological method when evaluating the bioequivalence of dosage forms", *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal*, no. 3, pp. 24-27.
15. Gustavsson, E., Bjurling, P. and Sternesjo, A. (2002), "Bio-sensor analysis of penicillin G in milk based on the inhibition of carboxypeptidase activity", *Analytica Chimica Acta*, vol. 468, pp. 153-159.
16. Gasimova, N.V. and Eremin, S.A. (2010), "Determination of chloramphenicol in milk by polarization immunoassay", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 65, no. 3, pp. 261-265.
17. Khaldeeva, E.V., Medyantseva, E.P., Imanaeva, N.A. and Budnikov, G.K. (2002), "Determination of gentamycin using an amperometric immunoenzymatic sensor", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 57, no. 12, pp. 1284-1289.
18. Van, E.R.M., Setford, S.J., Blankwater, Y.I. and Meijer, D. (2001), "Detection of gentamicin in milk by immunoassay and flow injection analysis with electro-chemical measurement", *Analytica Chimica Acta*, vol. 429, no. 1-3, pp. 37-47.
19. Ferguson, J.P., Baxter, G.A., McEvoy, J. D. and et al. (2002), "Detection of streptomycin and dihydrostreptomycin residues in milk, honey and meat samples using an optical bio-sensor", *Analyst*, vol. 127, no. 7, pp. 951-956.
20. Zacco, E., Adrian, J., Galve, R. et al. (2007), "Electrochemical magneto immunosensing of

- antibiotic residues in milk", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 22, no. 9–10, pp. 2184-2191.
21. Rodriguez-Diaz, C., Fernandez-Romero, M., Aguilar-Caballo, P. and Gomez-Hens, A. (2006), "Chromatographic determination of flumequine in food samples by post-column derivatisation with terbium (III)", *Analytica Chimica Acta*, vol. 578, pp. 220-226.
22. Wang, M., Hou, F. and Jiang, C. (2005), "Ethyl substituted fluorimetric method for the determination of trace amounts of oxytetracycline in rine, sernm, feed of chook and milk", *Journal of Luminescence*, vol. 113, pp. 94-99.
23. Traviesa-Alvares, Y.V., Costa-Fernandez, J.M., Pereiro, R. and Sanz-Medel, A. (2007), "Direct screening of tetracyclines in water and bovine milk using room temperature phosphorescence detection", *Analytica Chimica Acta*, vol. 589, no.1, pp. 51-58.
24. Smirnova, T.D., Shtykov, S.N., Nevryueva, N.V. et al. (2010), "Fluymetric determination of flumequin by sensitized terbium fluorescence in organized media", *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal*, vol. 44, no. 11, pp. 49-52.
25. Kaczmarek, M., Idzikowska, A., Lis, S. (2008), "Europium-sensitized chemiluminescence of system tetracycline – H₂O₂ – Fe(II)/(III) and its application to the determination of tetracycline", *Journal of Luminescence*, vol. 18, no. 6, pp. 1193-1197.
26. Kapinan-Valvej, L.F., Al-Barbaravi, O.M.A., Fernandes-Ramos, M.D., Avidad, R. (2005), "The use of optically transparent membranes for pre-concentration and direct phosphorimetric determination of the pharmaceutical preparation flumequine", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 60, no. 11, pp. 1135-1140.
27. Ni, Y., Li, S., Kokot, S. (2011), "Simultaneous voltammetric analysis of tetracycline antibiotics in foods", *Food Chemistry*, vol. 124, no. 3, pp. 1157-1163.
28. Fedorchuk, V.A., Puchkovskaya, E.S., Anisimova, L.S. and Slepchenko, G.B. (2005), "The use of voltammetry to determine the antibiotics of streptomycin and azithromycin", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 60, no. 6, pp. 586-591.
29. Garcia-Campana, A.V., Carson, V.C., Gamiz-Gracia, L. et al. (2009), "Applications of capillary electrophoresis to the drtermination of antibiotics in food and environ-mental samples", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 395, pp. 967-986.
30. Samanidou, V., Evaggelopoulou, E., Troztmuller, M. and at al. (2008), "Multi-residue determination of seven quinolones antibiotics in gilt-head seadream using liquid chromatography–tandem mass spectrometry", *Journal of Chromatograph A*, vol. 1203, no. 2, pp. 115-123.
31. Bogialli, S., D'Ascenzo, G., Di Corcia, A. and et al. (2008), "A simple and rapid assay based on hot water extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry for monitoring quinolone residues in bovine milk", *Food Chemistry*, vol. 108, no.1, pp. 354-360.
32. Campana, M. del Olmo-Iruela, Gamiz-Gracia, C. Cruces-Blanco (2009), "Trace determination of 10 β-lactam antibiotics in environmental and food samples by capillary

- liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 47, pp. 8355-8361.
- 33.MBT 5061-89. Medical-biological requirements and sanitary norms of quality food raw materials and food products (with the addition of N 122-12/805 from 19.11.91). The Ministry of health of the USSR
- 34.TR CU 021/2011. On safety of food products. Technical regulations of the Customs Union.
- 35.TR CU 033/2013. On safety of milk and dairy products. Technical regulations of the Customs Union.
- 36.GOST 31903-2012. Food. Express-method for determination of antibiotics.
- 37.GOST 31694-2012. Food products, food raw materials. Method of determining residual content of antibiotics tetracycline group by high performance liquid chromatography with mass spectrometric detector.
- 38.GOST 33634-2015. Food products, food raw materials. Immunoassay method for determining the residual content of antibiotics-generation fluoroquinolone series.
- 39.GOST 32254-2013. Milk. Instrumental Express-method for determination of antibiotics.
- 40.GOST R 55481-2013. Meat and meat products. Qualitative method of determination of residual quantities of antibiotics and other antimicrobial chemotherapeutic agents.
41. GOST R 54655-2011. Natural honey. Method for the determination of antibiotics.

Об авторах

Бузмакова Ульяна Андреевна,
курсант ФКОУ ВО Пермский институт
Федеральной службы исполнения наказаний
России,
614012, г. Пермь, ул. Карпинского 125
ulyana_buzmakova@mail.ru

Кудряшова Ольга Станиславовна,
доктор химических наук, профессор, главный
научный сотрудник Естественного
института Пермского государственного
национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4.
oskudr@psu.ru

About the authors

Buzmakova Ulyana Andreevna,
student, Perm Penal Service Institute,
614990, 125, Karpinsky st., Perm, Russia.
ulyana_buzmakova@mail.ru

Kudryashova Olga Stanislavovna,
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief
Researcher, Institute of Natural Science of Perm
State University.
614990, 4, Genkel st., Perm, Russia.
oskudr@psu.ru

Информация для цитирования

Бузмакова У.А., Кудряшова О.С. Химическая классификация и методы определения антибиотиков // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 1. С. 6–28. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-6-28.

Buzmakova U.A., Kudriashova O.S. Khimicheskaya klassifikatsiya i metody opredeleniya antibiotikov [Chemical classification and determination methods of antibiotics] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 1. P. 6–28 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-6-28.

УДК 542.61:547.836.3:544.344.012-14

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-29-38

С.А. Заболотных¹, А.Е. Леснов^{1,2}, С.А. Денисова³¹ Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия² Пермский государственный аграрно-технологический университет, Пермь, Россия³ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) И Fe(II) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНОЛА ИЛИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Исследовано влияние органического комплексообразующего реагента – 1,10-фенантролина (Phen), на фазовое состояние и экстракционные возможности водных систем на основе анионных ПАВ сульфонола или додецилсульфата натрия и неорганической кислоты. В присутствии Phen в смесях наблюдается образование двухфазного жидкого равновесия. Установлены оптимальные концентрационные параметры процесса экстракции в исследованной системе. Найдены условия количественного извлечения ионов Ni (II), Cu (II), Co (II), Fe (II) и Fe (III) из хлороводородных и сернокислых растворов. Методами изомолярных серий и насыщения определено соотношение Ni : Phen в извлекаемом комплексе, которое составило 1:3.

Ключевые слова: экстракция; водные расслаивающиеся системы; фенантролин; сульфонол; додецилсульфат натрия

S.A. Zabolotnykh¹, A.E. Lesnov^{1,2}, S.A. Denisova³¹ Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia² Perm State Agro-Technological University, Perm, Russia³ Perm State University, Perm, Russia

SYSTEMS BASED ON SULFONOL OR SODIUM DODECYLSULPHATE TO EXTRACT Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) AND Fe(II) IONS WITH 1,10-PHENANTHROLIN

The effect of the organic complexing reagent introduction – 1,10-phenanthroline, on the phase state and extraction capabilities of aqueous systems based on anionic surfactants sulfonol or sodium dodecylsulphate and inorganic acid was studied. In the presence of Phen a two-phase liquid equilibrium in the mixtures was observed. Optimum concentration parameters for the extraction process in the systems under investigation were determined. Conditions for the quantitative extraction of Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(II) and Fe(III) ions from hydrochloric and sulfuric solutions were found. The isomolar series and saturation methods were used to determine the Ni : Phen ratio in recovered complex, which was 1:3.

Keywords: extraction, water self-stratifying systems; phenanthroline; sulfonol; sodium dodecylsulphate

Введение

Водные растворы анионных поверхностно-активных веществ способны к расслаиванию на две жидкие фазы при введении различных высаливателей: минеральных кислот, солей металлов [1]. Подобные системы могут быть предложены в качестве безопасной альтернативы традиционным экстракционным системам, в которых применяются токсичные органические растворители. В качестве компонентов водных расслаивающихся систем исследованы различные анионные ПАВ: алкилсульфаты, алкилсульфонаты [2], оксифос Б [3], алкилбензолсульфокислота [4], додецилсульфат натрия [5, 6]. Ранее нами было показано, что в присутствии неорганических кислот (серной и хлороводородной) системы на основе сульфанола и додецилсульфата натрия [7, 8] расслаивались на две жидкие фазы, однако интервал концентраций кислот был узким [9]. Изучение распределения ионов металлов показало, что данные системы обладали слабой экстракционной способностью. Введение в них дополнительных органических комплексообразователей (антипирина, диантипирилметана или его гомологов) существенно расширяло интервал содержания кислот и увеличивало степень извлечения ионов металлов [10]. Производные пиразолона показали удовлетворительные результаты при экстракции ионов металлов, извлекающихся как по анионообменному механизму ($Fe(III)$, $Ga(III)$, $Tl(III)$, $Sn(II)$), так и по координационному ($Sc(III)$, $Zr(IV)$, $Hf(IV)$).

Ионы $Co(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$ по классификации Пирсона относятся к «мягким», поэтому их экстракция производными пиразолона («жесткими» лигандами) из сернокислых рас-

творов практически не наблюдается, а извлечение из сернокислых растворов в виде хлоридных ацидокомплексов тоже незначительно. В связи с этим предпринят поиск новых органических комплексообразующих реагентов – «мягких» лигандов, проявляющих основные свойства. В качестве примера изучен 1,10-фенантролин (Phen).

Phen как бидентатный лиганд образует с ионами Fe , Co , Ni , Cu устойчивые окрашенные хелаты с пятичленными циклами. Являясь слабым основанием, в кислой среде Phen присоединяет один протон и образует комплексные катионы – $PhenH^+$ ($K_{пр} = 1,1 \cdot 10^{-5}$) [11, 12].

В представленной статье рассмотрена возможность применения Phen для извлечения ионов металлов в водных расслаивающихся системах на основе анионных ПАВ.

Материалы и методы

В работе использованы:

- **сульфонол** – натрий алкилбензолсульфонаты на основе керосина общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$, где $n = 12-18$ (ТУ 2481-135-07510508-2007);
- **додецилсульфат натрия** формулы $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (SDS) квалификации ч.д.а.;
- **1,10-фенантролин** (*o*-фенантролин) квалификации ч.д.а.;
- серная кислота, концентрированная ($\rho = 1,832$ г/мл).
- хлороводородная кислота, концентрированная ($\rho = 1,172$ г/мл).
- соли металлов – квалификации х.ч. и ч.д.а.

Для исследования влияния Phen на фазовое состояние систем, в смеси при постоянном содержании ПАВ ($m_{\text{сульфонола}} = 0,6$ г или $m_{\text{SDS}} =$

0,75 г, $V_{\text{общ}} = 10$ мл) вводили различные количества Phen и определяли интервал концентраций кислоты, в котором наблюдалось двухфазное жидкое равновесие. Изменение фазового состояния фиксировали визуально. По результатам исследований выбрано оптимальное количество Phen, позволяющее получить расслаивающуюся систему с соотношением двух жидких фаз, наиболее подходящим для экстракции.

Для изучения распределения ионов металлов в градуированные пробирки с притертыми пробками вносили по 1 мл 0,1 моль/л раствора катиона металла, 0,15 г Phen, 0,6 г сульфанола (или 0,75 г SDS) и соответствующее количество раствора кислоты, доводили объем системы до 10 мл дистиллированной водой и перемешивали. После расслаивания фазы разделяли и определяли остаточное содержание ионов металлов в рафинате на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией.

Определение состава комплекса никеля с Phen проводили методами насыщения по металлу и изомолярных серий в системе вода – сульфанола – 0,25 моль/л HCl.

*Метод насыщения, или метод
молярных отношений*

В связи с тем, что Phen в изученных системах является не только реагентом, но и фазообразователем, применяли метод насыщения по металлу. Постоянное содержание Phen поддерживали равным $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль. В градуированные пробирки помещали 0,6 г сульфанола и 0,15 г Phen, добавляли рассчитанное количество 0,2 моль/л раствора соли никеля, создавали кислотность среды 0,25 моль/л HCl и дово-

дили объем дистиллированной водой до 10 мл. Фазы разделяли и определяли содержание ионов никеля в рафинате методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Строили график зависимости степени извлечения никеля от соотношения металл-реагент (M/L). Точка перегиба или точка пересечения прямолинейных участков на графике соответствовала стехиометрическому коэффициенту в уравнении образования комплекса [13].

*Метод изомолярных серий, или
метод непрерывных изменений*

Суммарное содержание Ni^{2+} и Phen поддерживали равным $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль. В градуированные пробирки помещали 0,6 г сульфанола, рассчитанные количества 0,2 моль/л раствора сульфата никеля и навеску Phen, создавали кислотность 0,25 моль/л HCl и доводили объем водой до 10 мл. Фазы разделяли и определяли содержание ионов никеля в рафинате методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Экспериментальная часть

*Влияние 1,10-фенантролина на фазовые
равновесия и экстракционные
возможности систем*

Для экстракции ионов металлов использовали найденные предварительными исследованиями оптимальные количества компонентов, представленные в таблице. В присутствии Phen фаза ПАВ мутная, вязкая, в отсутствие ионов металлов окрашена в бледно-розовый цвет; водная фаза прозрачная, бесцветная; между фазами наблюдается четкая граница раздела. В системах с SDS при увеличении концентрации HCl от 0,5 до 3,5 моль/л органическая фаза находится внизу, при содержа-

нии кислоты 3,5 моль/л наблюдается инверсия фаз. В системе с H_2SO_4 фаза ПАВ находится сверху.

При замене SDS на сульфенол фазовое состояние смесей не меняется. При концентра-

ции HCl от 0,25 до 1,0 моль/л фаза ПАВ находится внизу, с увеличением содержания кислоты происходит инверсия фаз. В системе с H_2SO_4 фаза ПАВ также находится сверху (см. таблицу).

Концентрационные параметры проведения экстракции ($m_{Phen} = 0,15$ г, $V_{общ} = 10,0$ мл)

№	Система	$m_{ПАВ}$, г	Интервал концентраций кислоты, моль/л	$V_{ф.ПАВ}$, мл
I	$H_2O - SDS - HCl$	0,75	0,5–5,0	1,5–2,0
II	$H_2O - SDS - H_2SO_4$	0,75	0,5–4,0	1,5–2,0
III	$H_2O - \text{сульфенол} - HCl$	0,6	0,25–3,0	1,0–1,2
IV	$H_2O - \text{сульфенол} - H_2SO_4$	0,6	0,1–3,0	1,0–1,2

Экстракционные возможности систем в присутствии Phen изучены на примере распределение ионов $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Co(II)$, $Fe(II)$ и $Fe(III)$. При экстракции ионов металлов органическая фаза приобретает окраску: при введении никеля – ярко-розовую, кобальта – оранжевую, меди – бирюзовую, железа – ярко-красную.

В системе вода – SDS – HCl экстракция никеля (II) выше 95 % наблюдается в интервале содержания кислоты 0,5–4,0 моль/л. Кобальт (II) извлекается более чем на 90 % при концен-

трации HCl 0,5–3,0 моль/л. Медь (II) экстрагируется количественно до концентрации кислоты 1,0 моль/л, при содержании HCl выше 2,5 моль/л в системе образуются осадки. Железо (II) извлекается на 98 % лишь при 0,5 моль/л концентрации кислоты. В этих же условиях экстракция железа (III) является незначительной ($R=63\%$). Увеличение кислотности приводит к дальнейшему снижению его экстракции в результате образования хлоридного ацидокомплекса (рис. 1).

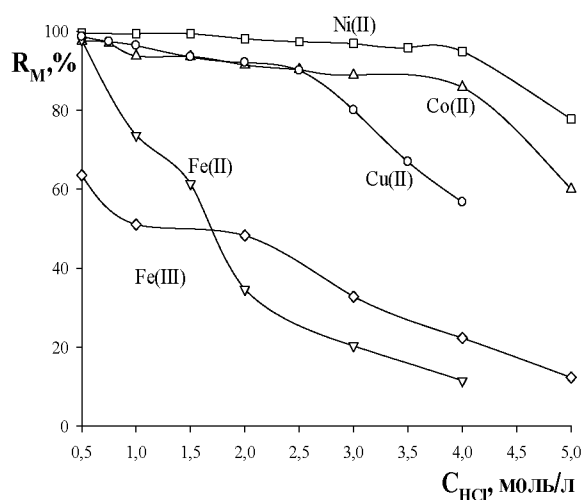


Рис. 1. Распределение 0,01 моль/л ионов металлов в системе вода – SDS – HCl в зависимости от концентрации HCl ($C_{Phen} = 0,075$ моль/л)

При замене хлороводородной кислоты на серную вид кривых извлечения металлов практически не меняется. Максимальное извлечение меди (II) составило 94 %. Интервал количественного извлечения никеля сокращается

до 2 моль/л, кобальта – до 1 моль/л. Отсутствие Cl^- - ионов в системе положительным образом сказывается на экстракции железа (III), которое экстрагируется на 96% при концентрации H_2SO_4 0,75 моль/л (рис. 2).

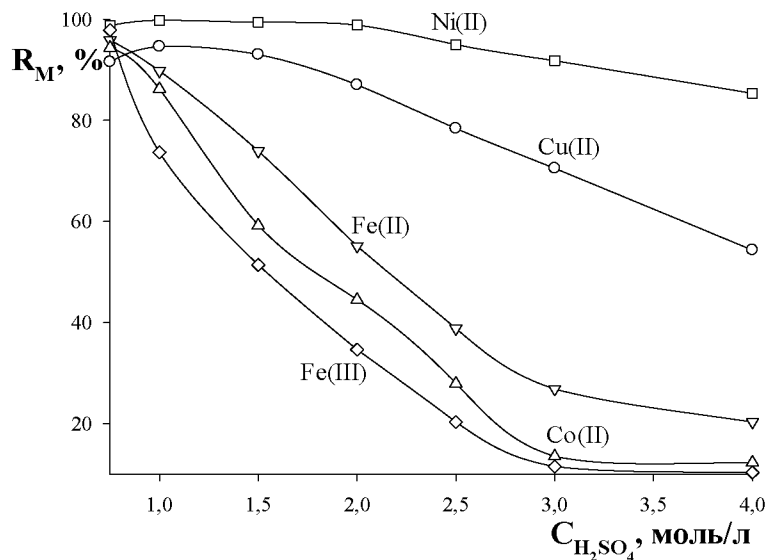


Рис. 2. Распределение 0,01 моль/л ионов металлов в системе вода – SDS – H_2SO_4 в зависимости от концентрации H_2SO_4 ($C_{\text{Phen}} = 0,075$ моль/л)

Изучена экстракция фенантролиновых комплексов ионов Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) и Fe(II) в системах вода – сульфенол – HCl (H_2SO_4). При экстракции из хлороводородных растворов наибольший интерес представляет извлечение Ni(II) , достигающее 99,9 %, и Cu(II) (II), экстрагирующей более чем на 90 % в

интервале концентраций HCl 0,25–3,0 моль/л. Fe(II) извлекается более чем на 97 % до концентрации кислоты 0,5 моль/л. Максимальное извлечение Co(II) (93%) и Fe(III) (86%) наблюдается при минимальной концентрации кислоты (рис. 3).

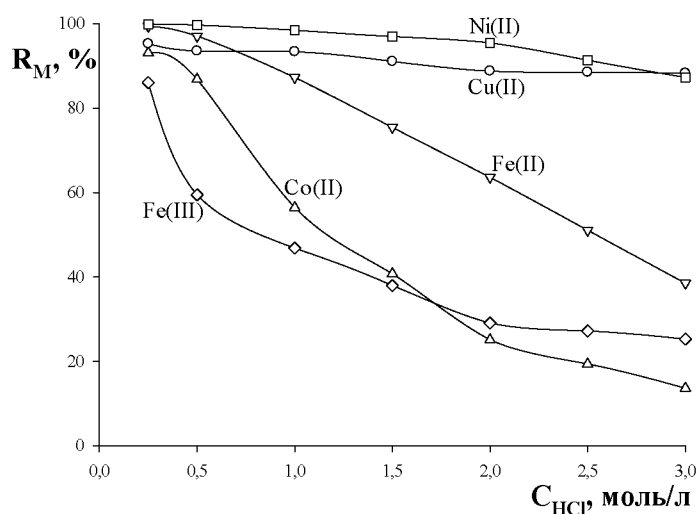


Рис. 3. Распределение 0,01 моль/л ионов металлов в системе вода – сульфенол – HCl в зависимости от концентрации HCl ($C_{\text{Phen}} = 0,075$ моль/л).

При замене HCl на H_2SO_4 извлечение ионов металлов немного ухудшается. Так, экстракция ионов никеля (II) превышающая 98 % наблюдается в интервале кислотности 0,1–1,0 моль/л. Медь (II) извлекается количественно до содержания кислоты 0,5 моль/л. Железо (II) и

кобальт (II) экстрагируются более чем на 90 % до концентрации H_2SO_4 0,25 моль/л. Максимальное извлечение железа (III) составило 91 % при минимальном содержании кислоты в смеси (рис. 4).

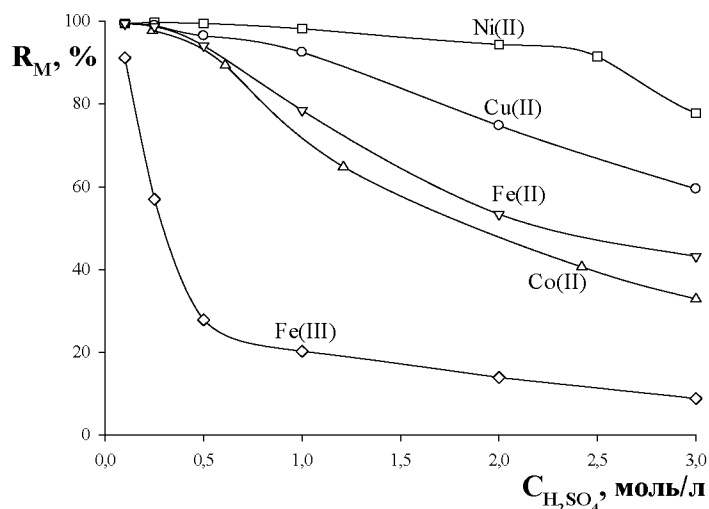


Рис. 4. Распределение 0,01 моль/л моль ионов металлов в системе вода – сульфолон – H_2SO_4 в зависимости от концентрации H_2SO_4 ($C_{Phen} = 0,075$ моль/л)

Определение состава комплекса никеля с 1,10-фенантролином

Методами изомолярных серий и насыщения по металлу определено соотношение $Ni : Phen$ в извлекаемом комплексе.

Точку перегиба на графике метода насыщения (рис. 5) определяли экстраполяцией ли-

нейных участков. Соотношение $Ni : Phen$ составило 1:2,89. На графике метода изомолярных серий (рис. 6) находили точку пересечения касательных к ветвям. Соотношение $Ni : Phen$ равно 1:3. Полученное соотношение соответствует литературным данным [14].

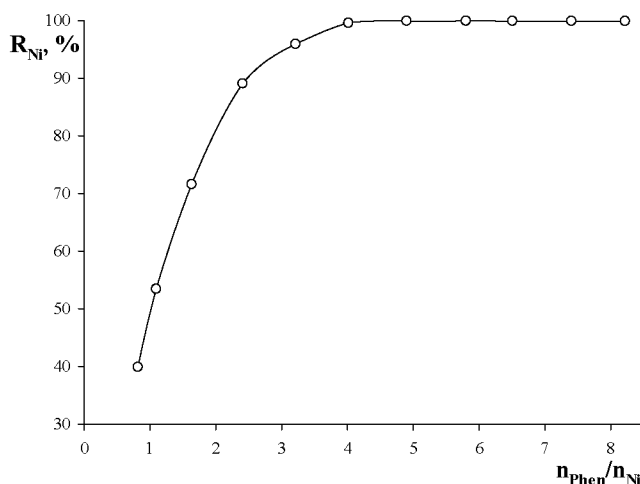


Рис. 5. Определение состава комплекса Ni с $Phen$ методом насыщения по металлу в системе вода – сульфолон – 0,25 моль/л HCl ($n_{Phen} = 7,5 \cdot 10^{-4}$ моль)

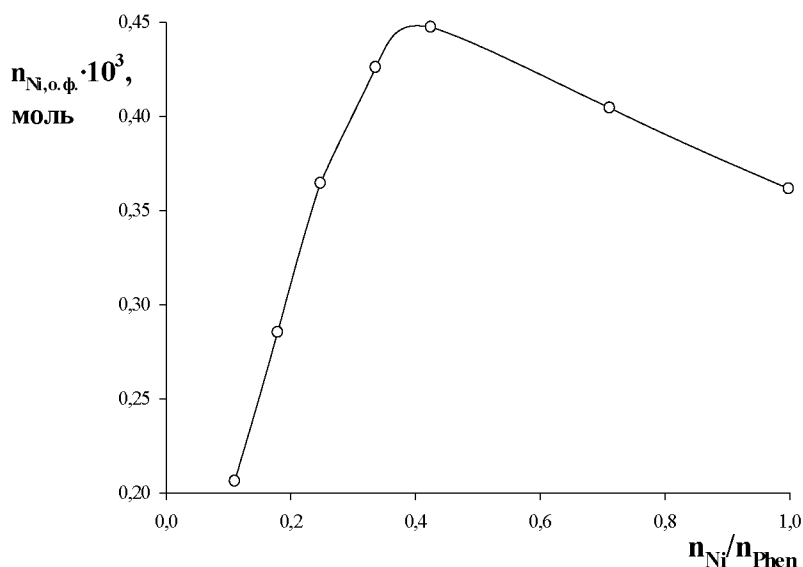
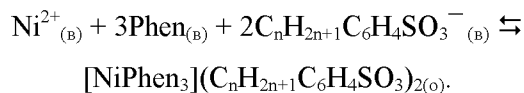


Рис. 6. Определение состава комплекса Ni с Phen методом изомолярных серий в системе вода – сульфенол – 0,25 моль/л HCl ($\Sigma n = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль)

Предположительно, экстракция никеля в системе без органического растворителя протекает по координационному механизму, который можно изобразить следующим уравнением:



Заключение

Согласно полученным результатам можно сделать заключение, что водные расслаивающиеся системы, содержащие анионные ПАВ сульфенол или додецилсульфат натрия, могут быть использованы для количественного извлечения фенантролиновых комплексов некоторых ионов металлов, а также для отделения ионов Ni от других цветных металлов. В связи с тем, что фенантролин образует с рассмотренными ионами металлов окрашенные комплексы, в дальнейшем возможна разработка методики их экстракционно-фотометрического определения, исключаяющей из процесса экс-

тракции пожароопасные, токсичные и легколетучие органические растворители.

Список литературы

1. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.
2. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – алкилсульфонаты – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2011. Вып. 1 (1). С. 71–75.
3. Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю., Заболотных С.А., Останина Н.Н. Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода – оксифос Б – сульфат аммония” // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 4. С. 361–366.

4. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция ионов металлов диантипирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензол-сульфокислоты // Вода. Химия и экология. 2017. № 1. С. 73–79.
5. Nakai T., Murakami Y., Sasaki Y., Tagashira, S. The ion-pair formation between dodecyl-sulfate and ammine-complexes of copper(II), nickel(II), zinc(II), palladium(II) and platinum(II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecyl-sulfate // 2005. Talanta. V. 66. Is. 1. P. 45–50.
6. Tagashira S., Ichimaru T., Nozaki K., Murakami Y. Surfactant Gel Extraction of Metal Ammine Complexes using SDS and KCl at Room Temperature, and a Small-angle X-ray Diffraction Study of the Surfactant Phase // Solvent extraction research and development – Japan. 2013. Vol. 20. P. 39–52.
7. Заболотных С.А., Денисова С.А. Изучение водных расслаивающихся систем на основе сульфанола // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 50–57.
8. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – сульфанола – HCl (H₂SO₄) и вода – додецилсульфат натрия – HCl (H₂SO₄) // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 10. С. 1458–1464.
9. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – додецилсульфат натрия – неорганическая кислота // Органические реагенты в практике химического анализа объектов окружающей среды. Пермь, 2015. С. 40–43.
10. Заболотных С.А., Денисова С.А. Экстракция ионов металлов диантипирилалканами в системах вода – сульфанола (или додецил-сульфат натрия) – неорганическая кислота // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2016. Вып. 1(21). С. 7–15.
11. Гурбанов А.Н., Салахова Ф.И. Изучение комплексообразования и экстракции смешанных фенантролин-1-окси-2-нафтольных комплексов кобальта, никеля и железа (II) // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 33–35.
12. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1975. С. 96.
13. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. М.: Химия, 1964. 380 с.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.

References

1. Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2014), “Surfactant gel extraction”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(13), pp. 79–93. (In Russ.).
2. Lesnov, A.E., Kudryashova, O.S., Denisova, S.A. (2011), “Phase and extraction equilibrium in the systems of water – alkyl sulphates or alkyl sulphonates – inorganic salting-out component”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(1), pp. 71–75. (In Russ.).
3. Lesnov, A.E., Denisova, S.A., Chuhlanceva, E.Ju., Zabolotnyh, S.A., Ostanina, N.N. (2015), “Gel Extraction of Thiocyanate Complexes of Metals in Layering Systems «Water – Catamine AB – Potassium Chloride» and «Water – Oxyphos B – Ammonium Sulphate»”, *Chemistry for Sustainable Development*, V. 23, no. 4, pp. 361–366. (In Russ.).

4. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2017), "Gel extraction of metal ions using dianthapyrylium alkanes in stratified water systems based on alkyl benzene sulfonic acid", *Water: chemistry and ecology*, no. 1, pp. 73–79. (In Russ.)
5. Nakai, T., Murakami, Y., Sasaki, Y., Tagashira, S. (2005), "The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper (II), nickel (II), zinc (II), palladium (II) and platinum (II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate", *Talanta*. V. 66. Is. 1. pp. 45–50.
6. Tagashira, S., Ichimaru, T., Nozaki, K., Murakami, Y. (2013), "Surfactant Gel Extraction of Metal Ammine Complexes using SDS and KCl at Room Temperature, and a Small-angle X-ray Diffraction Study of the Surfactant Phase", *Solvent extraction research and development*, V. 20. pp. 39–52.
7. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. (2014), "Study of water stratifying systems based on sulphonol", *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(13), pp. 50–57. (In Russ.).
8. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2016), "Phase and extraction equilibria in H_2O – sulfonol – HCl (H_2SO_4) and H_2O – sodium dodecyl sulfate– HCl (H_2SO_4) systems", *Russian Journal of Physical Chemistry A*. Vol. 90. no. 10, pp. 1942–1947.
9. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2015), "Phase and extraction equilibria in the water – sodium dodecylsulphate – inorganic acid system", *Organic reagents in the practice of chemical analysis of environmental objects*. Perm, pp. 40–43. (In Russ.).
10. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. (2016), "Extraction of metal ions with dianthipyrylalkanes from water – sulphonol (or sodium dodecylsulphate) – inorganic acid systems", *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(21), pp. 7–15. (In Russ.).
11. Gurbanov, A.N., Salakhova, F.I. (2009), "Study of complexation and extraction of mixed phenantrolyne-1-oxy-2 naphtoic complexes of cobalt, nickel and iron (II)", *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, V. 52. no. 12. pp. 33–35. (In Russ.)
12. Burger, K. (1975), *Organicheskiye reagenty v neorganicheskom analize* [Organic reagents in metal analysis], Translated by Matveeva I.V., Mir, Moscow, Russia.
13. Schläfer, H.L. (1964). *Kompleksoobrazovaniye v rastvorakh*. [Komplexbildung in lösung], Translated by Gelfman M.I. Chimia, Moscow, Russia.
14. Lur'ye Yu.Yu. (1971), *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry], Chimia, Moscow, Russia.

Об авторах

Заболотных Светлана Александровна,
аспирант, инженер, лаборатория органических
комплексообразующих реагентов
Институт технической химии УрО РАН филиал
Пермского федерального исследовательского
центра УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
zabolotsveta@mail.ru

Леснов Андрей Евгеньевич,
доктор химических наук, старший научный со-
трудник, лаборатория органических комплексо-
образующих реагентов
Институт технической химии УрО РАН филиал
Пермского федерального исследовательского
центра УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
профессор кафедры экологии
Пермский государственный аграрно-
технологический университет
614990, г. Пермь, ул. Петropавловская, д. 23.

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры ана-
литической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный нацио-
нальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, Букирева, 15

About the authors

Zabolotnykh Svetlana Aleksandrovna,
postgraduate student, engineer
Laboratory of organic complexing reagents
Institute of Technical Chemistry UB RAS branch
of the Perm Federal Research Center UB RAS
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia
zabolotsveta@mail.ru

Lesnov Andrey Evgenevich,
doctor of chemical sciences, senior researcher
Laboratory of organic complexing reagents
Institute of Technical Chemistry UB RAS branch
of the Perm Federal Research Center UB RAS
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia
Professor, Department of Ecology
Perm State Agro-Technological University
614990, 23, Petropavlovskaya st., Perm, Russia

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
candidate of chemistry, associate professor,
Department of analytical chemistry and expertise,
Perm State University
614990, 15, Bukireva street, Perm, Russia

Информация для цитирования

Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Экстракция ионов Ni (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) И Fe (II) с 1,10-фенантролином в системах на основе сульфенола или додецилсульфата натрия // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8. Вып. 1. С. 29–38. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-29-38.

Zabolotnykh S.A., Lesnov A.E., Denisova S.A. Ekstraktsiia ionov Ni (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) I Fe (II) s 1,10-fenantrolinom v sistemakh na osno-ve sulfonola ili dodetsilsulfata natriia [Systems based on sulfonol or sodium dodecylsulphate to extract Ni (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) and Fe (II) ions with 1,10-phenanthroline] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 1. P. 29–38 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-29-38.

УДК 543.48, 546.681

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-39-53

С.А. Денисова¹, А.Е. Леснов^{2,3}¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия² Институт технической химии, Пермь, Россия³ Пермский государственный аграрно-технологический университет, Пермь, Россия

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II), АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ С ХРОМАЗУРОЛОМ S В ПРИСУТСТВИИ КАТАМИНА АБ

Изучено комплексообразование ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуолом S в присутствии катионогенного ПАВ – катамина АБ. Установлено, что присутствие в растворе катамина АБ увеличивает оптическую плотность растворов комплексов и контрастность фотометрической реакции. При этом наблюдается bathochromic сдвиг максимума светопоглощения комплексов.

Ключевые слова: комплексообразование; хромазуол S; медь (II); алюминий; цирконий; катамин АБ

S.A. Denisova¹, A.E. Lesnov^{2,3}¹ Perm State University, Perm, Russia² Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia³ Perm State Agro-Technological University, Perm, Russia

COMPLEXING OF COPPER (II), ALUMINUM AND ZIRCONIUM IONS WITH CHROMAZUROL S IN THE PRESENCE OF CATAMIN AB

Complexation of copper (II), aluminum and zirconium ions with chromazurol S in the presence of cationic surfactant – catamine AB has been studied. The presence in the solution of catamine AB increases the optical density of the solutions of the complexes and the contrast of the photometric reaction. A bathochromic shift of the light absorption maximum of the complexes is observed.

Keywords: complexation; chromazurol S; copper (II); aluminium; zirconium; catamine AB

В традиционных гибридных экстракционно-фотометрических методиках определения ионов металлов используются органические растворители, обладающие рядом негативных свойств: токсичность, пожароопасность, неприятный запах. На наш взгляд, улучшить условия труда можно используя экстракционные системы без растворителя, расслаивающиеся в результате химического взаимодействия между компонентами водного раствора [1] или гель-экстракцию поверхностно – активными веществами [2]. Способность расслаивать водные растворы на две жидкие фазы характерна для ПАВ всех типов, в том числе катионогенных – катамина АБ [3], солей алкилпиридиния [4, 5] или смеси анионогенного и катионогенного ПАВ – додецилсульфата натрия с алкилпиридиний хлоридом [6] или оксифоса Б с катамином АБ [7]. Расширить ассортимент извлекаемых ионов металлов можно дополнительным введением в систему органических комплексообразующих реагентов [8–13].

Совместное присутствие в экстракционной системе катионного ПАВ (КПАВ) и органического фотометрического реагента может привести к положительному эффекту за счет образования разнолигандного комплекса с ионом металла либо ассоциата реагента с ПАВ, что в ряде случаев позволяет улучшить такие важнейшие характеристики спектрофотометрических реакций, как контрастность, чувствительность, селективность [14, 15], повысить значение молярных коэффициентов светопоглощения комплексов металлов, в том числе и с красителями трифенилметанового ряда [16]. Образование ассоциатов КПАВ с ионизованными ауксохромными группами реагентов сопро-

вождается бато- или гипсохромными эффектами, изменением протолитических свойств донорных гетероатомов и растворимости [17].

В связи с этим представляло интерес исследовать закономерности комплексообразования и экстракции ионов меди (II), алюминия и циркония с трифенилметановым красителем хромазулом S (ХАЗ) в присутствии промышленно выпускаемого КПАВ катамина АБ.

ХАЗ представляет собой темно-красные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Он образует окрашенные комплексы с Cu (II), Be (II), Ti (IV), Zr (IV), V (IV), Fe (III), и Pd (II) [18]. Для ХАЗ характерно образование смешаннолигандных комплексов, например с диантипирилметаном [19]. Благодаря высокой комплексообразующей способности этот реагент используется для комплексонометрического и спектрофотометрического определения Sc, Ga, Th, In, Fe, Mg, Al, РЭЗ и др. [20]. Изучение влияния неионных ПАВ и ионной силы растворов на свойства комплексов металлов с ХАЗ [21] показало, что совместное действие этих факторов приводит к синергетическому эффекту, выражающемуся в резком росте интенсивности поглощения в системе М – ХАЗ – НПАВ. Применение КПАВ, например цетилтриметиламмония, также позволяет увеличить чувствительность фотометрических определений с использованием ХАЗ [22–24]. Аналогичное действие оказывают смеси неионных ПАВ с КПАВ [25].

Экспериментальная часть

В работе использовали катионогенный ПАВ катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид, $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, где $n = 10–18$), 48 %-ный водный раствор (ТУ 9392-

003-48482528-99). Свойства: прозрачная жидкость от бесцветного до желтого цвета, $t_{с.воспл.}=354^{\circ}\text{C}$, ККМ = 0,01 % (масс.). Токсичность: порог разрушающего действия 0,5 %, ПДК = 0,1 мг/л.

Хромазуrol S, «чда» – 0,1 %-ный водный раствор.

Цирконий азотнокислый $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, «чда», 0,1 моль/л раствор готовили растворением точной навески в HCl (40 мл конц. HCl + 60 мл H_2O). Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением 0,1 моль/л раствора непосредственно перед началом анализа.

Нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 0,1 моль/л раствор готовили растворением точной навески в растворе 0,01 моль/л HNO_3 . Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Остальные реактивы – марки «хч» или «чда».

Спектрофотометрические исследования проводили на приборах ЮНИКО 1201 и СФ-2000. Кислотность раствора контролировали с помощью рН-метр-иономера «Мультитест ИПЛ-101».

Изучение комплексообразования меди (II), алюминия и циркония с ХАЗ в присутствии катамина АБ проводили в мерных колбах на 25 мл. При выполнении исследований придерживались следующего порядка сливания: вводили раствор ХАЗ, 3 мл буферного раствора с необходимым значением рН, раствор соли металла и раствор катамина АБ, доводили объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали и измеряли оптическую плотность на фоне воды и на фоне реагента.

Для расчета коэффициентов молярного светопоглощения строили градуировочные графики, для чего в ряд мерных колб на 25 мл вносили буферный раствор, 2 мл 0,1 %-ного раствора ХАЗ, соответствующее количество раствора металла, раствор катамина АБ и доводили дистиллированной водой до метки. Полученные растворы фотометрировали на фоне реагента.

Для определения состава комплекса методом изомолярных серий в двойной и тройной системах в мерные колбы на 25 мл вносили переменные количества раствора ХАЗ, 3 мл буферного раствора, различные количества иона металла (в случае тройной системы добавляли 1 мл раствора катамина АБ с концентрацией $2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л), доводили до метки дистиллированной водой и измеряли оптические плотности растворов. Затем строили графики зависимости оптической плотности от соотношения ХАЗ : М, по которым находили оптимальное для комплексообразования соотношение компонентов.

Для определения состава комплекса методом насыщения в двойной и тройной системах, в мерные колбы на 25 мл вносили различные количества раствора ХАЗ, 3 мл буферного раствора, 2 мл раствора металла (в случае тройной системы добавляли 1 мл раствора катамина АБ с концентрацией $2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и доводили дистиллированной водой до метки. Затем измеряли оптические плотности растворов в кюветах толщиной 1 см. Строили график зависимости оптической плотности раствора от соотношения компонентов.

Константы устойчивости комплексов циркония с ХАЗ определяли методом Бабко. Для

этого в мерную колбу на 50 мл помещали 4 мл 0,1 %-ного раствора ХАЗ, 6 мл буферного раствора с рН 2,06, 2 мл раствора циркония с концентрацией 48,81 мкг/мл (в случае тройной системы добавляли 2 мл катамина АБ с концентрацией $2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и доводили до метки дистиллированной водой. Затем брали аликвотную часть полученного раствора и разбавляли в мерных колбах на 25 мл в 2 и в 4 раза, предварительно добавляя по 3 мл буферного раствора с рН 2,06 для поддержания постоянного солевого фона. Измеряли оптическую плотность исходного раствора в кювете толщиной 0,5 см, разбавленного в 2 раза раствора – в кювете толщиной 1 см, разбавленного в 4 раза – 2 см. Расчет констант устойчивости комплекса вели по формулам:

$$\beta'_{MR_n} = \left(\frac{q^{1/(n+1)} - 1}{\Delta/100} \right)^{n+1} / C_M^n n^n$$

$$\Delta = \frac{A - qA_q}{A}$$

где β'_{MR_n} – условная константа устойчивости комплекса, q – разбавление, n – стехиометрический коэффициент, C_M – концентрация металла в растворе, Δ – отклонение от основного закона светопоглощения вследствие диссоциации комплекса, A и A_q – оптические плотности исходного и разбавленного растворов.

Влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов хромазуrolа S с ионами меди (II)

Максимум светопоглощения реагента при низких значениях рН (1,90–4,50) лежит в интервале 480–484 нм, при повышении рН до 5–6 происходит гипсохромный сдвиг до 420–430 нм. Максимальное значение оптической плотности наблюдается при рН 6,15.

Для выяснения влияния катамина АБ на спектральные характеристики ХАЗ и его комплексов с медью сняты спектры светопоглощения водных растворов красителя и его комплексов с медью при различных значениях рН в присутствии ПАВ и без него. Для этого в мерные колбы на 25 мл вводили 2 мл ХАЗ ($1,02 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 3 мл буферного раствора и 1 мл раствора Cu^{2+} (40 мкг/мл), 2,2 мл 50 %-ного раствора катамина АБ. Установлено, что при рН 2,7 наблюдается расслаивание на две жидкие фазы. При рН 4,5 расслаивания нет, но разница в окраске между красителем и его комплексом с медью незначительная. При рН 6,08 введение ПАВ в растворы ХАЗ и его комплекса с медью (II) не приводит к смещению максимума светопоглощения, но наблюдается небольшое уменьшение оптической плотности. Дальнейшее увеличение рН до 6,2 приводит к еще большему уменьшению оптической плотности растворов красителя и его комплекса. Дальнейшие исследования проводили при рН 6,08, так как при этом значении достигается максимальная контрастность и незначительно поглощает краситель.

Изучение спектров светопоглощения ХАЗ и его комплексов с медью (II) при различных концентрациях катамина АБ (табл. 1) показало, что большие количества катамина АБ негативно сказываются на спектрофотометрических характеристиках комплекса. Максимальная интенсивность светопоглощения наблюдается при концентрации ПАВ $5,4 \cdot 10^{-4}$. С увеличением концентрации катамина АБ растет bathochromный сдвиг максимумов светопоглощения комплексов и достигает 112 нм.

Таблица 1

Влияние количества катамина АБ на спектрофотометрические характеристики ХАЗ и его комплексов с Cu (рН = 6,08; $C_{\text{ХАЗ}} = 8,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $l = 0,5$ см; $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл)

$C_{\text{КАТ}}$	λ_{max} , нм ХАЗ – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$	λ_{max} , нм ХАЗ – Cu – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$
$1,2 \cdot 10^{-1}$	430	0,35	653	0,12
$5,4 \cdot 10^{-2}$	432	0,35	653	0,11
$2,7 \cdot 10^{-2}$	428	0,41	647	0,10
$5,4 \cdot 10^{-3}$	426	0,41	641	0,12
$2,7 \cdot 10^{-3}$	430	0,39	629	0,18
$5,4 \cdot 10^{-4}$	448	0,38	591	0,60
$5,4 \cdot 10^{-5}$	435	0,37	594	0,22
0	436	0,37	541	0,15

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что введение катамина АБ в систему ХАЗ – Cu приводит к появлению в спектрах новой полосы в длинноволновой области. Максимальный батохромный сдвиг наблюдается при высокой концентрации ПАВ ($1,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л). А наибольшее увеличение интенсивности светопоглощения происходит при концентрации катамина АБ $5,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, лежащей вблизи ККМ.

Влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов хромазуrola S с ионами алюминия

Визуальная оценка изменения окраски ХАЗ и его комплексов с алюминием при различных значениях рН показала, что комплексообразование ХАЗ с Al происходит в интервале рН 5 – 6. Окраска красителя в присутствии ПАВ практически не отличается от окраски красителя без катамина АБ. Растворы комплекса в присутствии ПАВ приобретают ярко – синюю

окраску, что говорит о сдвиге полосы поглощения комплекса в длинноволновую область. В более кислых средах окраска комплекса и красителя отличается несущественно, введение катамина АБ нивелирует разницу в окраске ХАЗ и комплекса. При рН 6,86 и выше комплексообразование в системах ХАЗ – Al и ХАЗ – Al – катамин АБ отсутствует.

В оптимальных условиях (рН 5,18–6,08) сняты спектры поглощения ХАЗ и комплексов ХАЗ – Al. На кривых светопоглощения реагента в видимой области имеется один максимум светопоглощения (439 нм для рН 5,05; 432 нм для рН 5,50; 431 нм для рН 6,08). Растворы комплексов ХАЗ – Al в изученном интервале рН максимально поглощают при 545 нм. В условиях светопоглощения комплекса минимальное поглощение реагента наблюдается при рН 5,50, при этом $\Delta\lambda$ составляет 113 нм. Результаты исследования обобщены в табл. 2.

Таблица 2

Оптические характеристики ХАЗ и его комплексов с алюминием при различных значениях рН, снятых на фоне воды ($C_{\text{ХАЗ}} = 8,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Al}} = 7,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл, $l = 1$ см)

рН	λ_{max} , нм ХАЗ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ	λ_{max} , нм ХАЗ – Al	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – Al
5,18	439	0,613	545	2,05
5,50	432	0,713	545	2,03
6,08	431	0,757	545	1,77

На кривых светопоглощения реагента в присутствии ПАВ в видимой области имеется один максимум светопоглощения (427 нм для рН 6,08 и 430 нм для рН 5,5). Однако с понижением рН от 6,08 до 5,18 заметно увеличивается поглощение реагента в области 500–600 нм. Максимальное значение оптической плотности комплекса, снятого на фоне реагента, наблюдается при рН 6,08. Введение катамина АБ приводит к батохромному сдвигу макси-

мумов светопоглощения комплекса на 86–97 нм и увеличению контрастности реакции (198–207 нм). Однако интенсивность светопоглощения при введении высокой концентрации ПАВ ($1,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л) ниже, чем в двойных комплексах. Результаты исследований обобщены в табл. 3. Дальнейшие исследования проводились при рН 6,08, так как при этом значении достигается максимальная интенсивность светопоглощения.

Таблица 3

Оптические характеристики ХАЗ и его комплексов с алюминием в присутствии катамина АБ при различных значениях рН, снятых на фоне воды ($C_{\text{ХАЗ}} = 8,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Ал}} = 7,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КАТ}} = 1,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл, $l = 1$ см)

рН	λ_{max} реагента, нм	$A_{\lambda_{\text{max}}}$	λ_{max} комплекса, нм	$A_{\lambda_{\text{max}}}$
5,18	444	0,537	642	0,872
5,50	430	0,602	631	0,729
6,08	427	0,679	634	1,059

Сняты спектры светопоглощения ХАЗ и его комплексов с алюминием при различных концентрациях катамина АБ. Результаты исследований представлены в табл. 4. Установлено, что большие количества катамина АБ, превышающие ККМ ($> 2,7 \cdot 10^{-3}$), негативно сказываются на значении оптической плотности. В присутствии $5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л концентрации катамина АБ на кривой

светопоглощения комплекса появляется второй небольшой максимум при 656 нм. Наиболее интересные результаты получены при концентрациях ПАВ $2,7 \cdot 10^{-3}$ и $5,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, лежащих вблизи ККМ или немного превышающих ее. В этом случае наблюдается существенный батохромный сдвиг λ_{max} комплексов до 639–638 нм, а светопоглощение реагента практически отсутствует.

Таблица 4

Влияние количества катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов АІ с ХАЗ ($C_{\text{ХАЗ}} = 8,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Ал}} = 7,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 0,5$ см; $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл; рН 6,08)

$C_{\text{КАТ}}$	λ_{max} , нм ХАЗ - КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$	λ_{max} , нм ХАЗ – АІ - КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$
$1,2 \cdot 10^{-1}$	432	0,38	634	0,53
$5,4 \cdot 10^{-3}$	426	0,40	626	0,31
$2,7 \cdot 10^{-3}$	425	0,40	639	0,96
$5,4 \cdot 10^{-4}$	431	0,38	638	1,09
$5,4 \cdot 10^{-5}$	425	0,38	656	0,35
0	427	0,41	546	0,96

Методами изомольных серий и насыщения определен состав комплекса алюминия с ХАЗ

в двойной системе, соотношение АІ : ХАЗ при рН 6,08 близко 1:2. Определенное этими же

методами соотношение $Al : XA3$ в комплексе в присутствии катамина АБ, составило 1 : 3, что согласуется с литературными данными [26].

Таким образом, оптимальная концентрация катамина АБ ($5,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) близка к ККМ. В этом случае наблюдается батохромный сдвиг максимума светопоглощения комплекса, увеличивающий контрастность реакции и интенсивность светопоглощения. Кроме этого, ко-

личество молекул красителя в комплексе возрастает до 3.

Влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов хромазуrola S с ионами циркония

Сняты спектры светопоглощения водных растворов XA3 и его комплексов с цирконием при различных значениях pH.

Таблица 5

Оптические характеристики XA3 и его комплексов с цирконием при различных значениях pH, снятые на фоне воды и на фоне реагента ($C_{XA3} = 6,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{Zr} = 4,37 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $V_{p-pa} = 25$ мл, $l = 1$ см)

pH	λ_{max} , нм XA3	$A_{\lambda max}$ XA3	λ_{max} , нм XA3 – Zr	$A_{\lambda max}$ XA3 – Zr	λ_{max} , нм XA3 – Zr	$A_{\lambda max}$ XA3 – Zr
	на фоне воды		на фоне воды		на фоне реагента	
2,06	487	0,631	550	0,646	606	0,478
2,95	491	0,705	549	0,686	605	0,468
3,43	492	0,712	547	0,635	610	0,429
4,35	493	0,622	536	0,708	595	0,334
4,77	464	0,544	540	0,701	563	0,392
5,83	423	0,648	553	0,505	563	0,393
6,41	421	0,664	550	0,622	555	0,552

Как видно из табл. 5, в кислой среде (pH 2–3) λ_{max} раствора красителя лежит в области 490 нм, а комплекса Zr с XA3, снятого на фоне воды, находится в области 550 нм, $\Delta\lambda = 60$ нм. Наибольший интерес представляет комплексообразование циркония при pH 5,8–6,4, при этом максимум светопоглощения раствора XA3 смещается в коротковолновую область, контрастность реакции увеличивается до 130 нм. Максимальная оптическая плотность раствора комплекса на фоне раствора реагента наблюдается при pH 6,4.

Сравнение спектров красителя, снятых при различных значениях pH в присутствии ПАВ

(табл. 6), показывает, что введение катамина АБ при pH 2,06 приводит к смещению λ_{max} с 487 до 521 нм, при увеличении pH максимумы светопоглощения перемещаются в коротковолновую область, а при pH 5,8–6,4 λ_{max} растворов XA3 и XA3 – КАТ практически не отличаются. На спектрах тройных комплексов, снятых на фоне воды, при всех значениях pH наблюдается батохромный сдвиг около 50 нм. Введение катамина АБ при pH 2,06 увеличивает оптическую плотность комплексов в 1,4 раза. Оптимальным pH для спектрофотометрического определения циркония в присутствии ПАВ является 2,06.

Таблица 6

Оптические характеристики ХАЗ и его комплексов с цирконием в присутствии катамина АБ при различных значениях pH, снятые на фоне воды и на фоне реагента ($C_{\text{ХАЗ}} = 6,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Zr}} = 4,37 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{КАТ}} = 9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл, $l = 1$ см)

pH	λ_{max} , нм ХАЗ – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – КАТ	λ_{max} , нм ХАЗ – Zr – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – Zr – КАТ	λ_{max} , нм ХАЗ – Zr – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – Zr – КАТ
	на фоне воды		на фоне воды		на фоне ХАЗ – КАТ	
2,06	521	0,775	599	0,886	633	0,676
2,95	521	0,765	595	0,757	629	0,498
3,43	519	0,746	596	0,732	627	0,474
4,35	516	0,565	588	0,785	611	0,364
4,77	509	0,438	592	0,739	607	0,458
5,83	419	0,581	597	0,469	606	0,369
6,41	419	0,623	595	0,728	592	0,640

Таблица 7

Влияние количества катамина АБ на спектрофотометрические характеристики ХАЗ и его комплексов с Zr (pH = 2,06; $C_{\text{ХАЗ}} = 6,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Zr}} = 4,37 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл, $l = 1$ см)

$C_{\text{КАТ}}$, моль/л	λ_{max} , нм ХАЗ – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – КАТ	λ_{max} , нм ХАЗ – Zr – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – Zr – КАТ	λ_{max} , нм ХАЗ – Zr – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – Zr – КАТ
	на фоне воды		на фоне воды		на фоне ХАЗ – КАТ	
$9,6 \cdot 10^{-2}$	523	0,763	522	0,815	598	0,057
$4,8 \cdot 10^{-2}$	521	0,760	525	0,803	590	0,047
$2,4 \cdot 10^{-2}$	522	0,742	521	0,775	604	0,042
$4,8 \cdot 10^{-3}$	519	0,730	519	0,787	595	0,069
$2,4 \cdot 10^{-3}$	520	0,740	521	0,784	609	0,101
$1,9 \cdot 10^{-3}$	520	0,744	528	0,766	616	0,132
$9,6 \cdot 10^{-4}$	521	0,775	599	0,886	633	0,676
$4,8 \cdot 10^{-4}$	-	-	мутный раствор			
$2,4 \cdot 10^{-4}$	-	-	мутный раствор			

Наиболее высокое светопоглощение наблюдается при концентрации катамина АБ $9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (табл. 7), что примерно в три раза превышает ККМ. Окраска комплекса при pH 2,06 развивается в течение 10–15 мин и устойчива в течение часа. При меньшей концентрации ПАВ происходит образование осадка.

Методами изомольных серий и насыщения определен состав комплекса циркония с ХАЗ. В двойной системе при pH 2,06 образуется комплекс состава 1 : 1. В присутствии катамина АБ число лигандов в комплексе увеличивается до 2, при больших избытках реагента возможно образование еще более координированных комплексов.

Коэффициенты молярного светопоглощения ϵ для двойной и тройной системы рассчитывались по градуировочным графикам. Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб на 25 мл вносили 2 мл 0,1 %-ного раствора ХАЗ, 3 мл буферного раствора с pH 2,06, соответствующее количество раствора циркония (от 0,1 до 1,75 мл с концентрацией 49,81 мкг/мл), 1 мл раствора катамина АБ ($2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и доводили дистиллированной водой до метки. Полученные растворы фотометрировали на фоне раствора сравнения в кюветах на 1 см на спектрофотометре ЮНИКО 1201.

Градуировочным графикам соответствуют уравнения прямых, полученные методом наименьших квадратов:

$$Y = 0,0049x - 0,0017 (R^2 = 0,9980)$$

(без катамина АБ. $C_{ХАЗ} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см; $\lambda = 606$ нм)

$$Y = 0,0165x - 0,0025 (R^2 = 0,9917)$$

(в присутствии катамина АБ. $C_{ХАЗ} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{КАТ} = 9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см; $\lambda = 633$ нм),

где Y – оптическая плотность; x – содержание циркония, мкг/25 мл раствора.

Градуировочные графики линейны в интервале концентраций циркония 0,18-2,76 мкг/мл.

Результаты расчетов коэффициентов молярного светопоглощения и констант устойчивости комплексов циркония с ХАЗ, рассчитанным методом Бабко, представлены в табл. 8.

Таблица 8

Оптические характеристики комплексов ХАЗ – Zr и ХАЗ – Zr – ПАВ

Система	λ , нм	ϵ	β'
ХАЗ – Zr	606	$1,10 \cdot 10^4$	$6,21 \cdot 10^7$
ХАЗ – Zr – ПАВ	633	$3,73 \cdot 10^4$	$5,35 \cdot 10^{12}$

Таблица 9

Фотометрическое определение циркония с ХАЗ в присутствии катамина АБ методом введено-найденно (pH 2,06; $C_{ХАЗ} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{КАТ} = 9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см, $\lambda = 633$ нм)

Введено Zr, мкг/мл	Найдено Zr, мкг/мл	X_{cp}	S	S_r	δ
1,91	1,912	1,896	0,030	0,016	0,029
	1,896				
	1,900				
	1,880				
	1,892				

Воспроизводимость фотометрического определения циркония с ХАЗ в присутствии катамина АБ проверяли способом введено-найденно. Согласно табл. 9, доверительные

границы составляют $1,90 \pm 0,03$ мкг/мл. Удовлетворительное значение относительного стандартного отклонения говорит о сходимости метода.

Таблица 10

Влияние мешающих ионов на комплексообразование циркония с ХАЗ в присутствии катамина АБ (рН 2,06; $C_{\text{ХАЗ}} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Zr}} = 2,02 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{КАТ}} = 9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см; $\lambda = 633$ нм)

M	Zr : Me	Погрешность, %
Sc	1:0,14	4,76
	1:0,18	12,4
Cu	1:1	0
	1:2	1,01
	1:2,50	11,4
Al	1:2	0
	1:3	2,81
	1:4	20,2
Co (II)	1:2	0
Co (II)	1:2,50	7,77
La	1:1	0
	1:3	1,93
	1:4	6,22
Fe (III)	1:0,05	4,40
	1:0,12	18,1
Ga (III)	1:3	2,78
	1:4	12,4
In (III)	1:3	0
	1:4	1,89
	1:5	16,2
Zn	1:4	2,00
	1:5	22,7
Mg	1:2	4,47
	1:3	5,18
	1:4	6,35
Ni (II)	1:0,34	3,34
	1:0,51	5,01
	1:0,85	12,6
Cd	1:10	0
	1:20	1,55

Для разработки методики спектрофотометрического определения циркония с ХАЗ и катамином АБ рассмотрено влияние на оптическую плотность ряда мешающих ионов. Для этого в мерные колбы на 25 мл вводили 2 мл 0,1 %-ного раствора ХАЗ, 3 мл буферного раствора (рН 2,06), 1 мл раствора циркония с концентрацией 45,98 мкг/мл, мешающий ион, 1 мл раствора катамина АБ ($9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и доводили дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность измеряли в кюветах

толщиной 1 см при 633 нм. Как видно из табл. 10, при рН 2,06 погрешность определения меньше 5 % наблюдается в присутствии следующих мольных соотношений сопутствующих металлов к цирконии: Sc – 1:7, Cu – 2:1, Al – 3:1, Co (II) – 2:1, La – 3:1, Fe (III) – 1:8, Ga (III) – 3:1, In (III) – 4:1, Zn – 4:1, Mg – 2:1, Ni (II) – 1:3, Cd – 20:1.

Таким образом, изменение концентрации катамина АБ при рН 2,06 практически не сказывается на светопоглощении красителя ($\lambda_{\text{max}} = 520\text{--}523$ нм, $A = 0,73\text{--}0,77$). При введении высоких концентраций катамина от $9,6 \cdot 10^{-2}$

моль/л до $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л окраски красителя и комплекса имеют малиновый цвет и практически не отличаются (для ХАЗ – КАТ $\lambda_{\max} = 523$ нм, для ХАЗ – Зг – КАТ $\lambda_{\max} = 522$ нм). При меньших концентрациях катамина АБ на кривых светопоглощения комплексов появляется в длинноволновой области второй максимум, интенсивность которого постепенно увеличивается и при $C_{\text{КАТ}} = 9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л на кривой светопоглощения, снятой на фоне воды, наблюдается один максимум при $\lambda_{\max} = 599$ нм.

Для создания оптимальных условий определения циркония с ХАЗ в присутствии катамина АБ требуется трехкратный избыток ПАВ по отношению к ККМ. В этом случае ϵ тройных комплексов примерно в 4 раза превышает ϵ комплексов ХАЗ – Зг. В присутствии катамина АБ наблюдается существенное увеличение констант устойчивости комплексов с $6,21 \cdot 10^7$ до $5,35 \cdot 10^{12}$.

Библиографический список

1. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70, № 6. С. 563–576.
2. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.
3. Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю., и др. Растворимость в системах вода – катамин-АБ – хлориды щелочных металлов или аммония // Журн. неорганич. химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 290–293.
4. Dobashi Y., Murakami Y., Fujiwara I., Abe N., Tagashira S. The separation of platinum(II) and palladium(II) by surfactant gel extraction (part II) // Solvent extraction research and development – Japan. 2009. V. 16. P. 133–138.
5. Murakami Y., Dobashi Y., Sasaki Y., Fujiwara I., Abe N., Tagashira S. The separation of platinum(II), palladium(II) and rhodium(III) by surfactant gel extraction and an abnormal dependence of metal concentrations on the extractability of chloro-complexes into the cationic surfactant phase // Solvent extraction research and development – Japan. 2008. V. 15. P. 121–126.
6. Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y. Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures // Journal of dispersion science and technology. 2011. V. 32. Is. 6. P. 828–833.
7. Елохов А.М., Богомолов Н.В., Денисова С.А., и др. Фазовые равновесия и экстракция катионов металлов в системах на основе синергетических смесей бис(алкилполиоксиэтилен) фосфата калия и хлорида алкилбензилдиметиламмония // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. № 2. С. 206–210.
8. Tagashira S., Kimoto S., Nozaki K., Murakami Y. Surfactant gel extraction of gold(III), palladium(II), platinum(II) and lead(II) as thiourea-complexes // Analytical sciences. 2009. V. 25. Is. 5. P. 723–726.
9. Денисова С.А., Леснов А.Е., Чухланцева Е.Ю. Экстракция фотометрических реагентов в системе вода – катамин АБ – хлорид натрия // Вестник Пермского уни-

- верситета. Серия Химия. 2013. Вып. 1 (9). С. 47-54.
10. Денисова С.А., Леснов А.Е., Кудряшова О.С., и др. Применение расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат магния для экстракции органических красителей и их комплексов с ионами металлов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2015. Вып. 1 (17). С. 23-29.
11. Денисова С.А., Леснов А.Е., Михеева М.Н. Применение системы вода – синтанол АЛМ-10 – сульфат аммония в экстракционно-фотометрическом анализе // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2016. Вып. 2 (22). С. 55–52.
12. Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование и гель-экстракция галлия с пирокатехиновым фиолетовым в расслаивающихся системах вода – ПАВ – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2017. Т. 7. Вып. 1. С. 39-48.
13. Денисова С.А., Кылосова К.В., Елохов А.М., и др. Разработка экстракционно-фотометрического метода определения кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в системе хлорид натрия – моноалкилполиэтиленгликоль – вода // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2017. Т. 7. Вып. 3. С. 306-313.
14. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белоусова В.В., Сухова Л.К., Штыков С.Н. О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ в системах реагент – ион металла – ПАВ // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 8. С. 1473.
15. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, №7. С. 679.
16. Филипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии М.: Химия, 1983. С. 101.
17. Саввин С.Б., Маров И.Н., Чернова Р.К., Штыков С.Н., Соколов А.Б. Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными ПАВ // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, № 5. С. 850.
18. Тихонов В.Н. Спектрофотометрическое изучение образования комплексов некоторых металлов с хромазурилом S // Журн. аналит. химии. 1982. Т.37, №11. С.1960.
19. Алиновская Л.А. Смешаннолигандные комплексы скандия с диантипирилметаном и красителями // Журн. аналит. химии. 1989. Т.44, №6. С.1040.
20. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
21. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Малова М.И. Синергизм и антагонизм в системах электролиты-мицеллы неионных поверхностно-активных веществ и их влияние на фотометрические и аналитические характеристики хелатов хромазурилола S // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 7. С. 707.
22. Тихонов В.Н. Комплексонометрическое определение металлов с использованием в качестве индикатора смеси хромазурилола S и цетилтриметиламмония // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. № 3. С.448-455.

23. Тихонов В.Н., Александрова Н.П. Спектрофотометрическое исследование трехкомпонентных комплексов некоторых металлов с хромазуолом S и цетилтриметиламмонием // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 2. С. 242–246.
 24. Тихонов В.Н., Данилова С.Г. Трехкомпонентные комплексы элементов третьей группы периодической таблицы с хромазуолом S и цетилтриметиламмонием // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. №7. С. 1264–1272.
 25. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 9. С. 1613–1618.
 26. Хон-Вен Гао, Хон-Лиань Ши. Исследование светопоглощения комплекса алюминия с хромазуолом S в растворах // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 11. С. 1152–1156.
- References**
1. Petrov B.I., Lesnov A.E., Denisova S.A. Phase and extraction equilibriums in aqueous segregable systems with protolytic interaction // Journal of Analytical Chemistry. 2015. V. 70. N. 6. P. 563-576. DOI 10.1134/S1061934815040140.
 2. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Surfactant gel extraction", Bulletin of Perm University. Series "Chemistry", no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).
 3. Kudryashova O.S., Bortnik K.A., Chukhlantseva E.Yu., Denisova S.A., Lesnov A.E. Solubility in the Water – Catamine AB – (Alkali Metal or Ammonium Chloride) Systems // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. V. 58, N. 2. P. 250-252.
 4. Dobashi Y., Murakami Y., Fujiwara I., Abe N., Tagashira S. The separation of platinum(II) and palladium(II) by surfactant gel extraction (part II) // Solvent extraction research and development – Japan. 2009 V. 16. P. 133-138.
 5. Murakami Y., Dobashi Y., Sasaki Y., Fujiwara I., Abe N., Tagashira S. The separation of platinum(II), palladium(II) and rhodium(III) by surfactant gel extraction and an abnormal dependence of metal concentrations on the extractability of chloro-complexes into the cationic surfactant phase // Solvent extraction research and development – Japan. 2008. V. 15. P. 121-126.
 6. Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y. Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures // Journal of dispersion science and technology. 2011. V. 32. Is. 6. P. 828-833.
 7. Elovkhov A.M., Bogomolov N.V., Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. Phase equilibria and extraction of metal cations in the systems based on synergistic mixtures of potassium bis(alkylpolyoxyethylene)phosphate and alkylbenzyltrimethylammonium chloride // Russian chemical bulletin. 2018. V. 67, № 2. P. 206–210.
 8. Tagashira S., Kimoto S., Nozaki K., Murakami Y. Surfactant gel extraction of gold(III), palladium(II), platinum(II) and lead(II) as thiourea-complexes // Analytical sciences. 2009. V. 25. Is. 5. P. 723-726.
 9. Denisova S.A., Lesnov A.E., Kudryashova O.S. Extraction of photometric reagents in wa-

- ter – catamine AB – sodium chloride system // Bulletin of Perm University. Series "Chemistry", 2013. N 1 (9). pp. 47–54. (In Russ.).
10. Denisova S.A., Lesnov A.E., Kudryashova O.S., Nekrasova V.V., Ostanina N.N., Bortnik K.A. The use of the water – oxyfos B – magnesium sulphate layered system for the extraction of organic dyes and their complexes with metal ions // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2015. V. 1 (17). P. 23–29. (In Russ.).
11. Denisova S.A., Lesnov A.E., Mikheeva M.N. Application of the water – syntanol ALM-10 – ammonium sulfate system in extraction-photometric analysis // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2016. V. 2 (22). P. 55–52. (In Russ.).
12. Denisova S.A., Lesnov A.E. Complexation and gel-extraction of gallium with pyrocatechin violet in the water – surfactant – inorganic salting out layered systems // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2017. V. 7. N. 1. P. 39–48. (In Russ.).
13. Denisova S.A., Kylosova K.V., Elokhov A.M., Lesnov A.E. Development of an extraction-photometric method for the determination of cobalt with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in the sodium chloride – monoalkylpolyethyleneglycol – water system // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2017. V. 7. N. 3. P. 306–313. (In Russ.).
14. Savvin S.B., Chernova R.K., Belousova V.V., Sukhova L.K., Shtykov S.N. On the mechanism of action of cationic surfactants in the reagent – ion metal – surfactant systems // J. analytical chemistry. 1978. V. 33, N. 8. P. 1473. (In Russ.).
15. Shtykov S.N. Surfactants in the analysis. Main achievements and tendencies of development // J. analytical chemistry. 2000. V. 55, N 7. P. 679. (In Russ.).
16. Pylypenko A.T., Tananayko M.M. Different ligand and metal complexes and their application in analytical chemistry. M.: Khimiya, 1983. 101 p. (In Russ.).
17. Savvin S.B., Marov I.N., Chernova R.K., Shtykov S.N., Sokolov A.B. The electrostatic and hydrophobic effects in the formation of associates of organic reagents with cationic surfactants // J. analytical chemistry. 1981. V. 36, N 5. P. 850. (In Russ.).
18. Tikhonov V.N. Spectrophotometric study of the formation of complexes of certain metals with chromazurol S // J. analytical chemistry. 1982. V. 37, N. 11. P. 1960. (In Russ.).
19. Alinovskaya L.A. Mixedligand complexes of scandium with diantipyrylmethane and dyes // J. analytical chemistry. 1989. V. 44, N 6. P. 1040. (In Russ.).
20. Lure Yu.Yu. Handbook of Analytical Chemistry. M.: Khimiya, 1979. 480 p. (In Russ.).
21. Shtykov S.N. Synergism and antagonism in electrolyte – micelle systems of nonionic surfactants and their effect on the photometric and analytical characteristics of chromazurol chelates. Sumina E.G., Malova M.I. // J. analytical chemistry. 1997. V. 52, N 7. P. 707. (In Russ.).
22. Tikhonov V.N. Complexometric determination of metals using as an indicator a mixture of chromazurol S and cetyltrimethylammonium // J. analytical chemistry. 1980. V. 35. N 3. P. 448–455. (In Russ.).

23. Tikhonov V.N., Aleksandrova N.P. Spectrophotometric study of three-component complexes of some metals with chromazurol S and cetyltrimethylammonium // J. analyt. chemistry. 1981. V. 36. N 2. P. 242–246. (In Russ.).
24. Tikhonov V.N., Danilova S.G. Three-component complexes of the elements of the third group of the periodic table with chromazurol S and cetyltrimethylammonium // J. analyt. chemistry. 1980. V. 35. N 7. P. 1264–1272. (In Russ.).
25. Savransky L.I., Nadzhafova O.Yu. Spectrophotometric study of the complexation of Cu, Fe, and Al with chromazurol S in the presence of a mixture of a cationic and nonionic surfactant // J. analyt. chemistry. 1992. V. 47. N 9. P. 1613–1618. (In Russ.).
26. Hon-Wen Gao, Hon-Lian Shi. Investigation of light absorption of an aluminum complex with chromazurol S in solutions // J. analyt. chemistry. 1997. V. 52. N. 11. P. 1152–1156. (In Russ.).

Об авторах

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский универси-
тет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Леснов Андрей Евгеньевич,
доктор химических наук
Пермский государственный аграрно-
технологический университет
614990, г. Пермь, ул. Петропавловская, д. 23

About the authors

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Department of Analytical Chemistry
Perm State University
614990, Perm, Bukireva st., 15.

Lesnov Andrey Evgenevich,
Doctor of Chemical Sciences
Perm State Agro-Technological University
614990, 23, Petropavlovskaya st., Perm, Russia

Информация для цитирования

Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуролом s в присутствии катамина AB // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8. Вып. 1. С. 39-53. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-39-53.

Denisova S.A., Lesnov A.E. Kompleksoobrazovanie ionov medi (II), aliuminiia i tsirkoniia s khromazurolom s v prisutstvii katamina AB [Complexing of copper (II), aluminum and zirconium ions with chromazurol s in the presence of catamin AB] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 1. P. 39-53 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-39-53.

УДК 661.728.892:537.635

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-54-67

С.В. Арасланкин, С.Г. Кострюков, П.С. Петров

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва, Саранск, Россия

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ
МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C СПЕКТРОСКОПИИ**

Методом твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии определены степень замещения (DS) и молекулярное замещение (MS) гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ). Установлено распределение заместителей по положениям C-2, C-3 и C-6 глюкопиранозного звена. Параметры замещения получены с использованием значений интегральных интенсивностей различных спектральных диапазонов в твердотельных спектрах ЯМР ^{13}C гидроксипропилметилцеллюлозы и микрокристаллической целлюлозы, учитывая вклад в интенсивность различных типов атомов углерода. Достоверность метода подтверждена путем сравнения результатов, полученных двумя различными методами.

Ключевые слова: гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ); микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ); степень замещения (DS); молекулярное замещение (MS); твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия; интегральная интенсивность

S.V. Araslankin, S.G. Kostyukov, P.S. Petrov

National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

DETERMINATION OF SUBSTITUTION PARAMETERS OF HYDROXYPROPYL METHYLCELLULOSE BY ^{13}C NMR SPECTROSCOPY

The degree of substitution (DS) and molar substitution (MS) of hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) were determined by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. Arrangement of substituents on the C-2, C-3 and C-6 positions of glucopyranose unit was established. The substitution parameters were obtained using the values of the integrated intensity of different spectral regions in solid-state ^{13}C NMR spectra of hydroxypropyl methylcellulose and microcrystalline cellulose, taking into account the contribution to the intensity of different types of carbon atoms. The reliability of the method is confirmed by comparing the results obtained by two different methods.

Keywords: hydroxypropyl methylcellulose (HPMC); microcrystalline cellulose (MCC); degree of substitution (DS); molar substitution (MS); solid-state ^{13}C NMR spectroscopy; integrated intensity

Введение

Эфиры целлюлозы являются одними из наиболее распространенных химических добавок, используемых в различных отраслях промышленности [1]. Наиболее важным и широко используемым представителем данной группы химических веществ является гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ). Использование ГПМЦ в системах с водной дисперсной средой позволяет существенно повысить вязкость дисперсной системы. В свою очередь повышение вязкости определяет стабильность и одно-

родность получаемой консистенции. Данная способность обеспечивает эффективное использование ГПМЦ в качестве компонента строительных растворов, продуктов питания и косметических препаратов [2].

Способность ГПМЦ регулировать вязкость дисперсных систем обусловлена наличием в определенных положениях глюкопиранозного цикла метильных и гидроксипропильных радикалов [3]. Структурные фрагменты молекул ГПМЦ и целлюлозы показаны на рисунке 1.

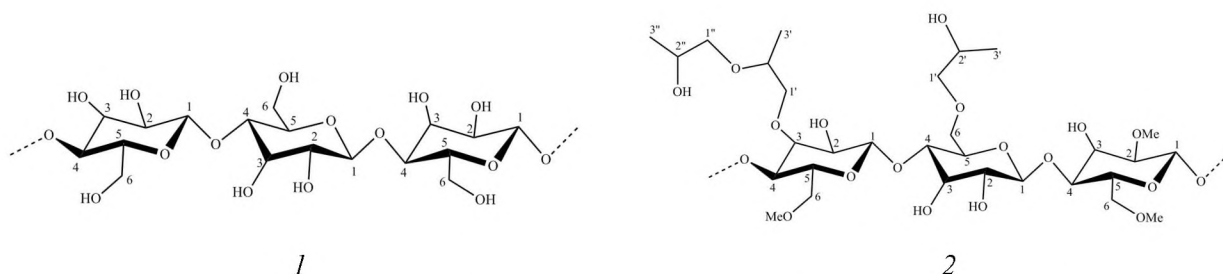


Рис. 1. Фрагменты молекул целлюлозы (1) и гидроксипропилметилцеллюлозы (2)

Этерификация целлюлозы оксидом пропилена и метилхлоридом в щелочной среде может привести к получению ГПМЦ с различными параметрами замещения. Учитывая, что степень замещения (DS) и молекулярное замещение (MS) являются определяющими параметрами, характеризующими эффективность использования ГПМЦ, их определение является одной из приоритетных задач в химии эфиров целлюлозы [4]. Следует сказать, что термин «DS» представляет собой количество метокси-групп, имеющих в одном глюкопиранозном звене, а термин «MS» представляет количество молей гидроксипропокси-группы на моль глюкопиранозы. Термин «общая DS» означает общее количество замещенных гид-

роксильных групп на одну гликозидную единицу.

В настоящее время существуют различные методы определения параметров замещения. Однако они имеют ряд недостатков, главным из которых является необходимость проведения химического расщепления эфира целлюлозы. Например, для определения молекулярного замещения используется метод, согласно которому образец эфира целлюлозы расщепляют с помощью йодоводородной кислоты и анализируют образовавшиеся алкилиодиды методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [5]. Кроме того, в литературе предложен способ определения алкоксильных групп в метил- и гидроксиэтилцеллюлозе с помощью высокоэффективной жидкостной хрома-

тографии [6]. Однако хроматографические методы требуют использования веществ-стандартов, которые в некоторых случаях оказываются труднодоступными. В последние годы для исследования строения эфиров целлюлозы стали широко применять методы ЯМР – спектроскопии [7, 8]. В работе [9] методом твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии были получены данные о степени замещения и распределении заместителей в метилцеллюлозе. В ряде работ для определения параметров замещения использовали ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопию продуктов гидролиза по гликозидным связям эфиров целлюлозы: в работе [10] использовался ферментативный гидролиз ГПМЦ, а в работе [6] – кислотный гидролиз. В работе [11] нами была предложена методика определения параметров замещения эфиров целлюлозы на основе результатов твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии. Однако в данной работе оценка точности определения параметров проводилась на основании данных, указанных производителем. В настоящей работе мы приводим уточненные данные, основанные на сравнении твердотельного спектра ГПМЦ со спектром микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), что позволяет минимизировать погрешность, обусловленную различием в коэффициентах интенсивности различных типов атомов углерода. Достоверность полученных результатов подтверждается альтернативным методом, основанным на анализе продуктов кислотного гидролиза ГПМЦ.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использована гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ) торговой марки Headcel 75HD400

(Shandong Head Co., Ltd) [12] и микрокристаллическая целлюлоза фармацевтического качества МКЦ-101 (MingTai Chemical Co., Ltd) [13].

Кислотный гидролиз

гидроксипропилметилцеллюлозы

Гидролиз ГПМЦ проводили в микроволновом реакторе Monowave 300 (AntonPaar) при действии 3 М серной кислоты по следующей схеме: 0,500 г эфира целлюлозы и 15 мл 3 М серной кислоты нагревали в микроволновом реакторе при температуре 70°C в течение 3 ч. Далее реакционную смесь нейтрализовали карбонатом бария. Полученный раствор отфильтровывали, фильтрат упаривали и анализировали.

ЯМР ^{13}C спектроскопия

Регистрация твердотельных спектров ЯМР ^{13}C выполнена на спектрометре JEOL JNM-ESX400 (9,39 Т, 100,5 МГц) в твердой фазе при комнатной температуре с применением техники кросс-поляризации (CPMAS) со скоростью вращения 10 кГц в 7 мм роторах из диоксида циркония. Магический угол вращения образца (MAS) определяли при скорости вращения 10 кГц. Все MAS эксперименты проводились при комнатной температуре; протонную развязку осуществляли с помощью двойной импульсной модуляцией фазы (TPPM). При регистрации спектров ^{13}C MAS ЯМР использовали роторно-синхронизацию последовательности эха (RSE) или один импульс возбуждения (SP) на ларморовской частоте 100,6 МГц. Для оптимизации процесса регистрации спектра было подобрано время релаксации ядер углерода. Длительность импульса для уг-

ла 90° составила 6 мс, а для 180° – 12 мс, общее количество сканов – 256.

Спектры ЯМР ^{13}C гидролизата ГПМЦ регистрировали для раствора в $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (20 мг вещества в 0,7 мл $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 90/10$) на частоте 100,5 МГц с использованием стандартной импульсной последовательности с увеличением времени релаксации (T_1) до 5 с без использования эффекта NOE. В качестве реперных сигналов использовали сигналы натриевой соли 4,4-диметил-4-силапентан-1-сульфоновой кислоты.

Спектры обрабатывались с помощью программы ACD/NMR Processor Academic Edition, Ver. 12.01.

Результаты ЯМР-спектроскопии

Определение степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ) проводилось на основании анализа интегральных интенсивностей соответствующих диапазонов твердотельных спектров ЯМР ^{13}C , а также путем сравнения полученных спектров с твердотельным спектром микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). Отнесение сигналов в твердотельных спектрах проводилось на основании литературных данных. В таблице 1 приведены литературные данные по химическим сдвигам в спектрах ЯМР ^{13}C МКЦ и ГПМЦ.

Таблица 1

Химические сдвиги ^{13}C МКЦ и ГПМЦ

Тип атома углерода	МКЦ* [14]	HPMC** [7]
C-1	105,3	100
C-2 (-OH)	72,8	70–76
C-2 (-OR)	–	79
C-3 (-OH)	75,1	70–76
C-3 (-OR)	–	82
C-4	85,0	76
C-5	74,8	70–76
C-6 (-OH)	62,7	57
C-6 (-OCH ₃)	–	68
C-6 (-OR)	–	70
OCH ₃ -C-2	–	56
OCH ₃ -C-3	–	56,5
OCH ₃ -C-6	–	58
CH ₂ (-OH)	–	–
CH ₂ (-CH ₂ OH)	–	–
CH ₂ (-CH ₂ OR)	–	–
CH ₃ (-CHOH)	–	16,5
CH ₃ (-CHOR)	–	14
CH (-OH)	–	73,5
CH (-OR)	–	64–65
CH ₂ (-CHOH)	–	74
CH ₂ (-CHOR)	–	72

* данные приведены для твердотельного спектра

** данные приведены для спектра в D_2O

Следует отметить, что получение образцов в жидком виде сопряжено с рядом трудностей,

обусловленных высокой вязкостью раствора ГПМЦ в D_2O . В данном случае регистрация

спектров приводит к значительному увеличению времени спин-решеточной релаксации и уменьшению резонансного сигнала. Учитывая вышеизложенное, был использован анализ

твёрдотельного спектра ЯМР ^{13}C . На рис. 2 и 3 представлены твёрдотельные спектры МКЦ и ГПМЦ соответственно.

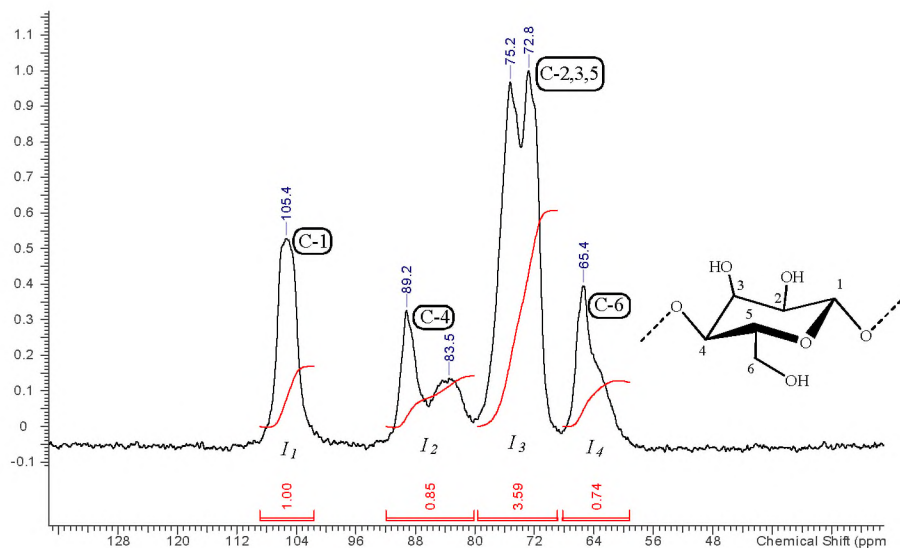


Рис. 2. Твёрдотельный спектр ЯМР ^{13}C микрокристаллической целлюлозы

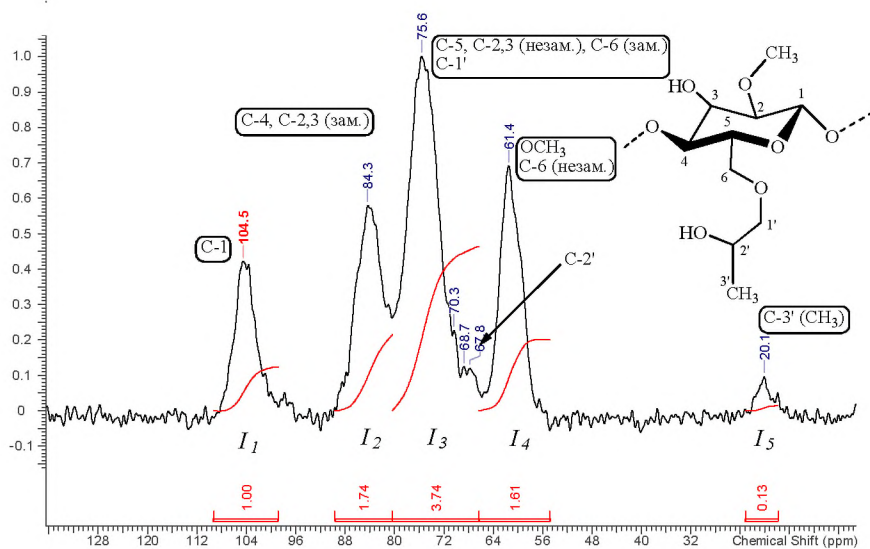


Рис. 3. Твёрдотельный спектр ЯМР ^{13}C гидроксипропилметилцеллюлозы

В спектре МКЦ прослеживаются четыре спектральные области, в спектре ГПМЦ – пять спектральных областей. Анализ полученных спектров и последующая обработка результатов измерений являются достаточными условиями для вычисления параметров замещения эфира целлюлозы.

В спектрах, приведенных на рис. 2 и 3, спектральная область I_1 содержит сигналы только ацетальных атомов углерода C-1, интенсивность которых была принята равной 1. При интегрировании сигналов различных типов атомов углерода были определены соответствующие им коэффициенты интенсивно-

сти относительно сигнала атома С-1. В таблице 2 приведены рассчитанные значения коэффициентов интенсивности всех атомов угле-

рода в глюкопиранозном звене молекулы МКЦ.

Таблица 2

Коэффициенты интенсивности атомов углерода в микрокристаллической целлюлозе

Спектральная область	I_1	I_2	I_3	I_4
Типы атомов углерода	С-1	С-4	С-2, С-3, С-5	С-6
Количество атомов углерода	1	1	3	1
Относительная интенсивность	1*	0,85	3,59	0,74
Коэффициент интенсивности (α)	1	0,85	1,19	0,74

* принятое авторами значение интенсивности

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, различные типы атомов углерода дают отличное друг от друга значение интенсивности. Использование коэффициента интенсивности для исследования структуры ГПМЦ имеет ограниченное применение, поскольку фактическое значение интенсивности замещенных атомов углерода в пиранозном звене может быть иным. Наши вычисления степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) в большинстве случаев основаны на математической разнице между интенсивностью определенной области спектра ГПМЦ и интенсивностью соответствующей области спектра МКЦ. Данный подход позволяет минимизировать погрешность, обусловленную отличием между интенсивностью сигналов различных типов атомов углерода.

Определение DS и MS по результатам твердотельной ЯМР-спектроскопии ГПМЦ

На твердотельном спектре ЯМР ^{13}C гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ), представленном на рис. 3, прослеживаются 5 спектральных областей, соответствующих сигналам атомов углерода различного типа. Спек-

тральная область I_3 в спектре ГПМЦ помимо атомов углерода глюкопиранозного цикла (С-2,3,5) содержит атомы углерода гидроксипропильных групп. В данном случае молекулярное замещение гидроксипропильными группами, $MS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{ГП}}$, вычисляется согласно выражению (1):

$$MS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{ГП}} = I_3^{\text{ГПМЦ}} + I_5^{\text{ГПМЦ}} - I_3^{\text{МКЦ}}, \quad (1)$$

где $I_3^{\text{ГПМЦ}}$ – относительная интенсивность 3-й области в спектре ГПМЦ; $I_5^{\text{ГПМЦ}}$ – относительная интенсивность 5-й области в спектре ГПМЦ; $I_3^{\text{МКЦ}}$ – относительная интенсивность 3-й области в спектре МКЦ.

Так как 5-я область в спектре ГПМЦ соответствует сигналам метильных радикалов гидроксипропильных групп, общая степень замещения гидроксипропильными фрагментами, $DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{ГП}}$, численно равна относительной интенсивности 5-й спектральной области:

$$DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{ГП}} = I_5^{\text{ГПМЦ}}. \quad (2)$$

Общая степень замещения метильными группами, $DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{М}}$, вычислялась как совокупная разность между интегральными интенсивностями областей в спектре ГПМЦ и МКЦ, без

учета 1-й спектральной области, за вычетом молекулярного замещения гидроксипропильными группами:

$$DS_{ГПМЦ}^M = \sum_{i=2}^{n=5} [I_i^{ГПМЦ} - I_i^{МКЦ}] - MS_{ГПМЦ}^{ГП}, \quad (3)$$

где i – порядковый номер спектральной области; n – общее количество областей в спектре ГПМЦ; $I_i^{ГПМЦ}$ – относительная интенсивность i -й области в спектре ГПМЦ; $I_i^{МКЦ}$ – относительная интенсивность i -й области в спектре МКЦ.

Оценка распределения заместителей по атомам С-2, С-3 и С-6 была основана на соответствии 2-й спектральной области замещенным атомам С-2, С-3 и С-4. Таким образом, степень замещения по атомам С-2 и С-3, $DS_{ГПМЦ}^{C-2,3}$, равна

$$DS_{ГПМЦ}^{C-2,3} = I_2^{ГПМЦ} - I_2^{МКЦ}, \quad (4)$$

где $I_2^{ГПМЦ}$ – относительная интенсивность 2-й области в спектре ГПМЦ; $I_2^{МКЦ}$ – относительная интенсивность 2-й области в спектре МКЦ.

Учитывая, что общая степень замещения равна сумме степеней замещения по атомам углерода, положения которых приняли участие в этерификации, степень замещения по атому С-6, $DS_{ГПМЦ}^{C-6}$, вычисляется согласно выражению (5):

$$DS_{ГПМЦ}^{C-6} = DS_{ГПМЦ}^{ГП} + DS_{ГПМЦ}^M - DS_{ГПМЦ}^{C-2,3}. \quad (5)$$

Распределение метильных и гидроксипропильных фрагментов по различным положениям глюкопиранозного звена в рамках рассматриваемого метода не определялось.

Определение DS и MS по результатам ЯМР

¹³С спектроскопии продуктов гидролиза ГПМЦ

Спектр ЯМР ¹³С продуктов кислотного гидролиза ГПМЦ представлен на рис. 4. В спектре гидролизата имеются три синглетных сигнала, соответствующих аномерным атомам углерода С-1: ~96 м.д. (двойной сигнал) – сигнал полуацетального С-1 β-D-глюкопиранозы; 92,23 м.д. – сигнал полуацетального С-1 α-D-глюкопиранозы при отсутствии замещения гидроксильной группы, связанной с атомом С-2; 89,5 м.д. – сигнал полуацетального С-1 при наличии замещенной гидроксильной группы, связанной с атомом С-2. Сигналы при ~71-71,5 м.д. и ~60-61 м.д. соответствуют замещенным и незамещенным атомам, связанным с атомом углерода С-6. Многочисленные сигналы в диапазоне 79–86 м.д. отвечают кольцевым атомам углерода (С-2 и С-3 α- и β-глюкопиранозы). Сигналы в области 68–78 м.д. отвечают метиновым и метиленовым атомам углерода гидроксипропильных групп.

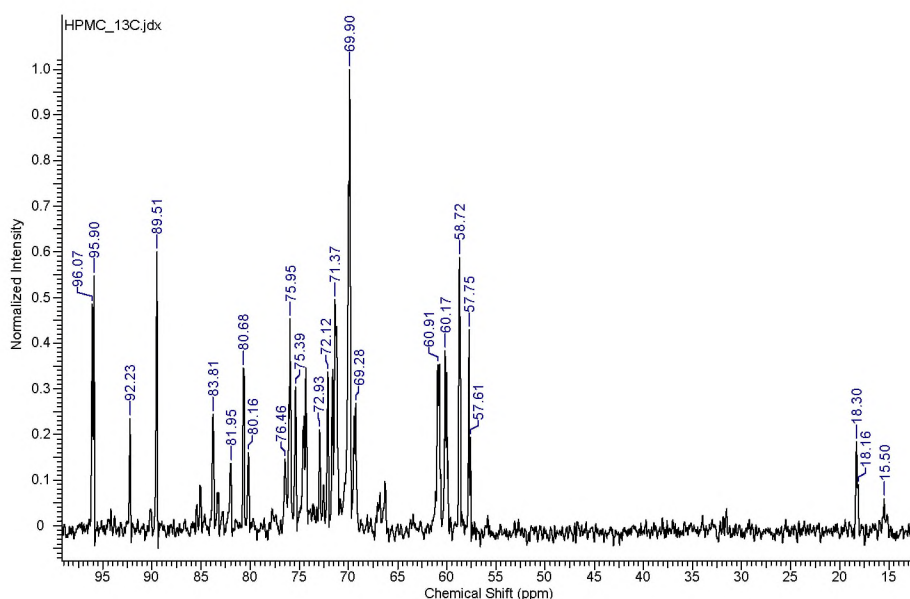


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C гидролизата ГПМЦ в $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$

Степень замещения гидроксила в положении C-2, $DS_{\text{ГПМЦ}}^{C-2}$, равна отношению интегральной интенсивности сигнала при 89–90 м.д. к сумме интегральных интенсивностей сигналов при 89–90 м.д. и 92,23 м.д. соответственно:

$$DS_{\text{ГПМЦ}}^{C-2} = \frac{I_{89-90}}{I_{89-90} + I_{92.23}}, \quad (6)$$

где I_{89-90} – интегральная интенсивность сигнала при 89–90 м.д.; $I_{92.23}$ – интегральная интенсивность сигнала при 92,23 м.д.

На рис. 5 показан фрагмент спектра ЯМР ^{13}C гидролизата в диапазоне химического сдвига от 84 до 100 м.д.

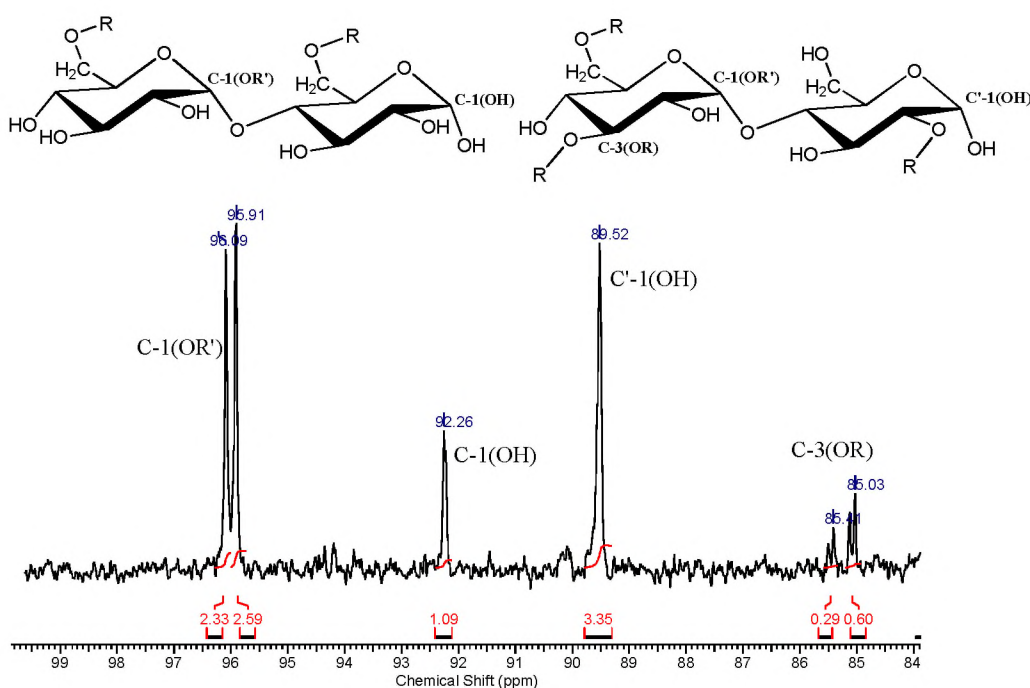


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{13}C гидролизата в диапазоне химического сдвига от 84 до 100 м.д.

Степень замещения гидроксильной группы, связанной с атомом C-3, $DS_{ГПМЦ}^{C-3}$, вычисляется как отношение интегральной интенсивности сигнала при ~85 м.д. к интегральной интенсивности сигнала при ~96 м.д.:

$$DS_{ГПМЦ}^{C-3} = \frac{I_{\square 85}}{I_{\square 96}}, \quad (7)$$

где $I_{\square 85}$ – интегральная интенсивность сигнала при ~85 м.д.; $I_{\square 96}$ – интегральная интенсивность сигнала при ~96 м.д.

На рис. 6 представлена спектральная область, включающая сигналы атомов углерода

C-6. Степень замещения гидроксильной группы, связанной с атомом C-6, $DS_{ГПМЦ}^{C-6}$, вычисляется согласно выражению (7):

$$DS_{ГПМЦ}^{C-6} = \frac{I_{\square 70-69}}{I_{\square 70-69} + I_{60-61}}, \quad (8)$$

где $I_{\square 70-69}$ – интенсивность сигнала C-6 (OR) при наличии замещенного гидроксила; I_{60-61} – интенсивность сигналов C-6 (OH) с незамещенным гидроксилом.

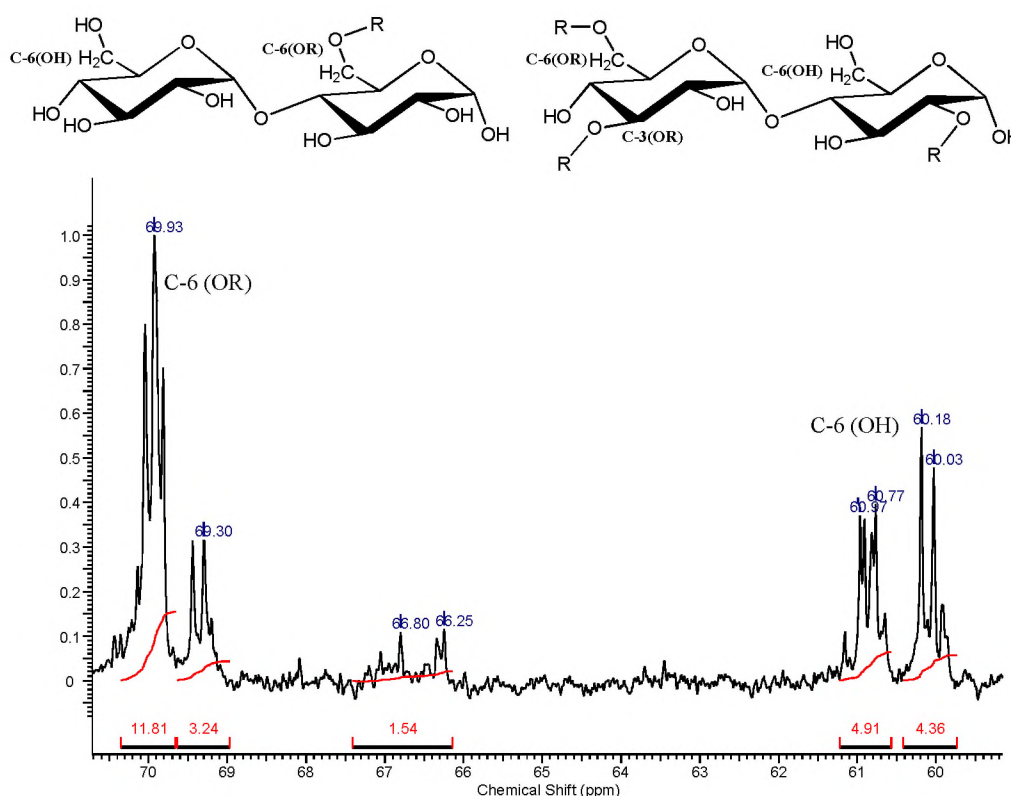


Рис. 6. Спектр ЯМР ^{13}C в диапазоне химического сдвига от 60 до 71 м.д.

Общая степень замещения, $DS_{ГПМЦ}^{\text{общ}}$, вычисляется как сумма степеней замещения гидроксильных групп, связанных с атомом C-2, C-3 и C-6 соответственно:

$$DS_{ГПМЦ}^{\text{общ}} = DS_{ГПМЦ}^{C-2} + DS_{ГПМЦ}^{C-3} + DS_{ГПМЦ}^{C-6}. \quad (9)$$

В данном случае общая степень замещения характеризует количество гидроксильных групп, замещенных на метоксильные и гидроксипропоксильные радикалы. Полученные значения $DS_{ГПМЦ}^{C-2}$, $DS_{ГПМЦ}^{C-3}$ и $DS_{ГПМЦ}^{C-6}$ указывают на то, что в положениях 2 и 6 гидроксиль-

ные группы значительно больше замещены по сравнению с гидроксильной группой в положении 3.

Для определения степени замещения метильными группами, $DS_{ГПМЦ}^M$, необходимо по-

лучить значение степени замещения гидроксипропильными группами.

На рис. 7 представлена спектральная область, отвечающая сигналам метильных радикалов гидроксипропильных групп.

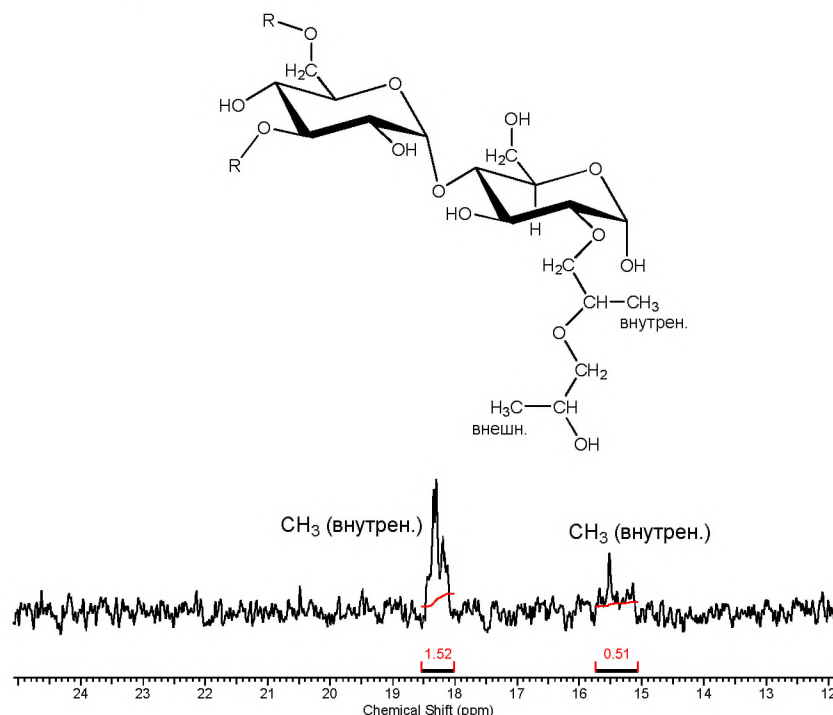


Рис. 7. Спектр ЯМР ^{13}C в диапазоне химического сдвига от 12 до 24 м.д.

Общая степень замещения гидроксипропильными группами, $DS_{ГПМЦ}^{ГП}$, вычисляется как отношение суммы интегральных интенсивностей сигналов, обусловленных метильными радикалами гидроксипропильных групп, к сумме интегральных интенсивностей сигналов атома углерода глюкопиранозного звена:

$$DS_{ГПМЦ}^{ГП} = \frac{I_{\square 18} + I_{\square 15}}{I_{\square 70} + I_{60-61}}, \quad (10)$$

где $I_{\square 18}$ – интегральная интенсивность сигнала при ~18 м.д.; $I_{\square 15}$ – интегральная интенсивность сигнала при ~15 м.д.; $I_{\square 70}$ – интегральная интенсивность сигнала C-6 (OR) при наличии замещенного гидроксила; I_{60-61} – инте-

гральная интенсивность сигналов C-6 (OH) с незамещенным гидроксилом.

Таким образом, степень замещения метильными радикалами, $DS_{ГПМЦ}^M$, равна:

$$DS_{ГПМЦ}^M = DS_{ГПМЦ}^{общ} - DS_{ГПМЦ}^{ГП}. \quad (11)$$

В свою очередь молекулярное замещение гидроксипропильными группами в ГПМЦ, $MS_{ГПМЦ}^{ГП}$, вычисляется из соотношения (12):

$$MS_{ГПМЦ}^{ГП} = \frac{I_{\square 15}}{I_{\square 15} + I_{\square 18}}, \quad (12)$$

где $I_{\square 15}$ – интегральная интенсивность сигнала от внутренних метильных групп при ~15 м.д.; $I_{\square 18}$ – интегральная сигнала от внешних метильных групп при ~18 м.д.

Результаты вычислений параметров замещения

Для вычисления степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ) использованы следующие данные:

- результаты твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии ГПМЦ: интегральные интенсивности соответствующих диапазонов твердотельного спектра;

- результаты ЯМР ^{13}C спектроскопии гидролизата ГПМЦ в $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$: интегральные интенсивности соответствующих сигналов;
- данные производителя ГПМЦ: массовые доли метильных и гидроксипропильных заместителей.

Результаты произведенных вычислений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты вычислений параметров замещения гидроксипропилметилцеллюлозы

Источник исходных данных для вычислений	$MS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{ГП}}$	$DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{ГП}}$	$DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{М}}$	$DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{C-2,3}}$	$DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{C-6}}$	$DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{общ}}$
Твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия ГПМЦ	0,28	0,13	1,48	0,89	0,59	1,76
ЯМР ^{13}C спектроскопия гидролизата ГПМЦ	0,25	0,12	1,53	0,93	0,62	1,68
Данные производителя ГПМЦ [10]	–	0,1-4,0	1,5-1,9	–	–	–

Из полученных результатов следует, что применение описанного метода твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии позволяет получить относительно достоверные данные по степени замещения и молекулярному замещению ГПМЦ. Ключевыми особенностями предложенного метода являются небольшой расход исследуемого вещества, относительно малая продолжительность проведения измерений и отсутствие необходимости в химическом расщеплении молекулы ГПМЦ.

Выводы

В настоящей работе показано приложение метода твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии для определения степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ). Установлена

достоверность результатов, полученных с использованием указанного метода. В ходе работы выявлены преимущества описанного метода, среди которых отсутствие необходимости в дополнительной подготовке исследуемого материала, простота реализации эксперимента и информативность полученных результатов. Кроме того, указанный метод отличается относительно короткое время проведения измерений: для регистрации спектра при использовании ЯМР – спектрометра JEOL JNM-ECX400 требовалось около 3 ч. Известно, что стандартная процедура гидролиза и газохроматографического анализа более продолжительна. Оценка погрешности метода твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии проводилась путем сравнения полученных результатов с данными спектра продуктов кислотного гидролиза

ГПМЦ. В результате данного сравнения установлена эффективность метода твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии для определения параметров замещения простых эфиров целлюлозы. Полученные результаты и сформулированные выводы не претендуют на исчерпывающее изложение данного вопроса.

Библиографический список

1. Кряжев В.Н., Широков В.А. Состояние производства эфиров целлюлозы // Химия растительного сырья. 2005. № 3. С. 7–12.
2. Russell J.C.N. Food regulations: an EC perspective // Food Hydrocolloids. 1995. Vol. 9. Iss. 4. P. 257–264.
3. Balan A., Moise A., Grigoriu A. A comparative rheological study of several colloidal systems based on cellulose derivatives // Cellulose Chemistry and Technology Cellulose. 2010. Vol. 44 (7–8). P. 231–238.
4. Mischnick P., Momcilovic D. Chemical Structure Analysis of Starch and Cellulose Derivatives // Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. 2010. Vol. 64. P. 118–210.
5. Hodges K., Kester W., Wiederrich D., Grover J. Determination of alkoxyl substitution in cellulose ethers by Zeisel gas chromatography // Anal. Chem. 1979. Vol. 51. № 13. P. 2172–2176.
6. Sachse K., Metzner K., Welsch T. Substitution in cellulose ethers part II. Determination of the distribution of alkoxyl substituents on the glucose units using high-performance liquid chromatography // The Analyst. 1983. Vol. 108. Iss. 1286. P. 597–602.
7. Ibbett R.N., Philp K., Price D.M. ^{13}C NMR studies of the thermal behavior of aqueous of cellulose ethers // Polymer. 1992. Vol. 33. № 19. P. 4087–4094.
8. Hiertberg T., Zadorecki P. Characterization of cellulose ethers by ^{13}C NMR. Part 1. Studies of high molecular weight polymers in solution and in the solid state // Makromol. Chem. 1986. № 181. P. 899–911.
9. Karrasch A., Jäger C., Saake B., Potthast A., Rosenau T. Solid-state NMR studies of methyl celluloses. Part 2: Determination of degree of substitution and O-6 vs. O-2/O-3 substituent distribution in commercial methyl cellulose samples // Cellulose. 2009. № 16. P. 1159–1166.
10. Brogly M., Fahs A., Bistac S. Determination of the chemical structure of cellulose based biopolymers // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 11. № 11. P. 7188–7192.
11. Кострюков С.Г., Арасланкин С.В., Петров П.С. Определение степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) простых эфиров целлюлозы методом твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии // Химия растительного сырья. 2017. № 4. С. 31–40.
12. <http://shandonghead.en.hisupplier.com>
13. <http://www.mingtai.com>
14. Mori T., Chikayama E., Tsuboi Yu., Nobuhiro I., Noriko Sh., Yoshiyuki N., Shigeharu M., Jun K. Exploring the conformational space of amorphous cellulose using NMR chemical shifts // Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 90. № 3. P. 1197–1203.

References

1. Kryazhev, V.N., Shirokov, V.A. Condition of production of cellulose ethers, *Chemistry of plant raw material*, 2005, № 3, pp. 7–12.

2. Russell, J.C.N. Food regulations: an EC perspective, *Food Hydrocolloids*, 1995, Vol. 9, Iss. 4, pp. 257–264.
3. Balan, A., Moise, A., Grigoriu, A. A comparative rheological study of several colloidal systems based on cellulose derivatives, *Cellulose Chemistry and Technology Cellulose*, 2010, Vol. 44 (7–8), pp. 231–238.
4. Mischnick, P., Momcilovic, D. Chemical Structure Analysis of Starch and Cellulose Derivatives, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 2010, Vol. 64, pp. 118–210.
5. Hodges, K., Kester, W., Wiederrich, D., Grover, J. Determination of alkoxy substitution in cellulose ethers by Zeisel gas chromatography, *Anal. Chem.*, 1979, Vol. 51, № 13, pp. 2172–2176.
6. Sachse, K., Metzner, K., Welsch, T. Substitution in cellulose ethers part II. Determination of the distribution of alkoxy substituents on the glucose units using high-performance liquid chromatography, *The Analyst*, 1983, Vol. 108, Iss. 1286, pp. 597–602.
7. Ibbett, R.N., Philp, K., Price, D.M. ^{13}C NMR studies of the thermal behavior of aqueous cellulose ethers, *Polymer*, 1992, Vol. 33, № 19, pp. 4087–4094.
8. Hiertberg, T., Zadorecki, P. Characterization of cellulose ethers by ^{13}C NMR. Part 1. Studies of high molecular weight polymers in solution and in the solid state, *Makromol. Chem.*, 1986, № 181, pp. 899–911.
9. Karrasch, A., Jäger, C., Saake, B., Potthast, A., Rosenau, T. Solid-state NMR studies of methyl celluloses. Part 2: Determination of degree of substitution and O-6 vs. O-2/O-3 substituent distribution in commercial methyl cellulose samples, *Cellulose*, 2009, № 16, pp. 1159–1166.
10. Brogly, M., Fahs, A., Bistac, S. Determination of the chemical structure of cellulose based biopolymers, *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2016, Vol. 11, № 11, pp. 7188–7192.
11. Kostriukov S.G., Araslankin S.V., Petrov P.S. Determination of degree of substitution (DS) and molar substitution (MS) of cellulose ethers by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2017. № 4, pp. 31–40.
12. <http://shandonghead.en.hisupplier.com/>
13. <http://www.mingtai.com>
14. Mori, T., Chikayama, E., Tsuboi, Yu., Nobuhiro, I., Noriko, Sh., Yoshiyuki, N., Shigeharu M., Jun, K. Exploring the conformational space of amorphous cellulose using NMR chemical shifts, *Carbohydrate Polymers*, 2012, Vol. 90, № 3, pp. 1197–1203.

Об авторах

Арасланкин Сергей Валерьевич,
преподаватель кафедры физической химии Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва
430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68
+7 (8342) 29-05-42
araslankin@bk.ru

About the authors

Araslankin Sergey Valerievich,
Lecturer of Department of Physical Chemistry of National Research Ogarev Mordovia State University
430005, Saransk, Bolshevistskaya st., 68
+7 (8342) 29-05-42
araslankin@bk.ru

Кострюков Сергей Геннадьевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва
430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68
+7 (8342) 29-05-42
kostryukov_sg@mail.ru

Kostryukov Sergey Gennadievich,
Ph. D. in Chemistry, Assoc. Prof. of Department of Organic Chemistry of National Research Ogarev Mordovia State University
430005, Saransk, Bolshevistskaya st., 68
+7 (8342) 29-05-42
kostryukov_sg@mail.ru

Петров Павел Сергеевич,
кандидат химических наук, заведующий лабораторией ядерного магнитного резонанса Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва
430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68
+7 (8342) 29-05-42
petrovps83@gmail.com

Petrov Pavel Sergeevich,
Ph. D. in Chemistry, Head of Nuclear Magnetic Resonance Laboratory of National Research Ogarev Mordovia State University
430005, Saransk, Bolshevistskaya st., 68
+7 (8342) 29-05-42
petrovps83@gmail.com

Информация для цитирования:

Арасланкин С.В., Кострюков С.Г., Петров П.С. Определение параметров замещения гидрокси-пропилметилцеллюлозы методом ЯМР ^{13}C спектроскопии // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8. Вып. 1. С. 54–67. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-54-67.

Araslankin S.V., Kostryukov S.G., Petrov P.S. Opredeleniye parametrov zameshcheniya gidroksipropilmetiltsellyulozy metodom YAMR ^{13}C spektroskopii [Determination of substitution parameters of hydroxypropyl methylcellulose by ^{13}C NMR spectroscopy] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Series «Chemistry». 2018. Vol. 8. Issue 1. P. 54–67 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-54-67.

УДК 378.4(470.53):615

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-68-101

С.И. Рогожников, С.Н. Шуров

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**КАФЕДРЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ПЕРМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА – 100 ЛЕТ**

Работа посвящена возникновению, становлению и развитию кафедры органической химии Пермского государственного университета за 100 лет ее существования. Подробно рассматривается каждый из периодов ее деятельности, начиная с момента образования Пермского государственного университета и до сегодняшних дней. Описывается вклад, внесенный в развитие кафедры такими известными химиками-органиками как Д.М. Марко, И.И. Лапкин, Н.С. Козлов, И.С. Бердинский, Ю.С. Андрейчиков и другие. Приведены схемы важнейших реакций, осуществленных сотрудниками кафедр за время существования, а также фотографии сотрудников кафедры за разные исторические периоды.

Ключевые слова: История Пермского государственного университета; история кафедры органической химии Пермского государственного университета

S.I. Rogozhnikov, S.N. Shurov

Perm State University, Perm, Russia

CHAIR OF ORGANIC CHEMISTRY OF PERM STATE UNIVERSITY – 100 YEARS

The work is devoted to the emergence, formation and development of the Department of Organic Chemistry of the Perm State University for 100 years of its existence. Each period of its activity is considered in detail, starting from the moment of the formation of the Perm State University and up to the present day. The contribution made to the development of the department by such well-known organic chemists as D.M. Marko, I.I. Lapkin, N.S. Kozlov, I.S. Berdinsky, Y.S. Andreichikov and others. The diagrams of the most important reactions carried out by the staff of the department during their existence, as well as photographs of the staff of the department for different historical periods are given.

Keywords: History of Perm State University; history of the Department of Organic Chemistry of Perm State University

В 1916 г. сбылась многолетняя мечта Пермской губернской Земской управы и Пермской городской думы, а также населения г. Перми об открытии в городе высшего учебного заведения. 17 июня 1916 г. Совет министров принял решение об открытии Пермского отделения Императорского Петроградского университета. 30 июня 1916 г. доклад, представленный министром просвещения, был утвержден царем. Огромную роль в том, что в Перми появился университет, сыграл почетный гражданин г. Перми Николай Васильевич Мешков, который не только гарантировал внесение в течение 10 лет по пятьдесят тысяч рублей на содержание университета, но и отдал в его распоряжение только что построенный более чем за миллион рублей современный комплекс зданий, расположенный около городского вокзала на Заимке.

Университет в Перми, положивший начало высшему образованию на Урале, начал свою деятельность 1 октября (14 октября) 1916 г. Он стал одиннадцатым государственным университетом России, а также последним университетом, открытым в стране до революции, и был призван обслуживать 5 губерний с населением более 17 млн человек. Комплектование профессорско-преподавательского состава проводилось из ученых Москвы, Юрьева, Казани, Воронежа, Киева, Новороссийска, но основной контингент составляли бывшие сотрудники Петроградского университета.

Первоначально университет состоял всего из 3 факультетов: историко-филологического, юридического и физико-математического. В составе физико-математического факультета, во главе с первым деканом, магистром мине-

ралогии и геогнозии Б.К.Поленовым, были образованы 4 отделения – математическое, естественное, медицинское и химическое. На химическом отделении начало учиться всего 17 человек. К концу года их число увеличилось до 42. Среди них было 16 студентов, 4 слушательницы, 4 посторонних слушателя и 18 вольнослушательниц.

В первый год в университете было создано 32 кафедры, в том числе **кафедра химии**. В 1916 г. на ней числились два магистра химии – приват-доцент Московского университета Дмитрий Викторович Алексеев и приват-доцент Юрьевского университета Николай Викторович Култашев, оба они являлись заведующими кафедрой, а также два ассистента – А.В. Павловский и П.В. Тепляшенин.



Ю.С. Залькинд

На основании решения комиссии по реформе вузов от 5 мая 1917 г. при Министерстве народного просвещения было принято Постановление Временного правительства

России от 1 июля 1917 г. № 752 о преобразовании Пермского отделения Петроградского университета в самостоятельный **Пермский университет** в составе четырех факультетов: историко-филологического, физико-математического, юридического и медицинского (образованного на базе медицинского отделения физико-математического факультета).

Летом 1917 г. кафедра химии была разделена на кафедру неорганической и аналитической химии, которую возглавил Н.В. Култашев и кафедру физической химии, заведующим которой стал Д.В. Алексеев. В январе 1918 г. приехавший из Петрограда приват-доцент Петроградского университета **Юлий Сигизмундович Залькинд** создал **кафедру органической химии**. В штате кафедры было всего два человека – Ю.С. Залькинд и младший ассистент Г.А. Арбузов (с 21 марта 1919 г. – старший ассистент). Необходимым помещением для новой кафедры университет не располагал, вследствие чего Н.В. Култашеву пришлось выделить две небольшие комнаты на втором этаже, где тогда располагалась лаборатория количественного анализа.

23 февраля 1918 г. Ю.С. Залькинд прочитал студентам вступительную лекцию на тему «Современные проблемы органической химии». В дальнейшем он читал лекции, а семинарские занятия вел **Г.А. Арбузов**. Началось постепенное обустройство и оборудование кафедры органической химии, для чего были использованы ресурсы местных аптек, аптекарских магазинов, различных пермских лабораторий. Кроме этого, сотрудники кафедры выезжали в Москву, Петроград и другие города страны для закупки различного оборудования,

реактивов и посуды. В этот период начали проводиться первые семинарские занятия с решением задач по органической химии.

По предложению университетской комиссии Юлий Сигизмундович начал работу по подготовке к изданию курса своих лекций по органической химии, однако в связи с гражданской войной его книга «Лекции по органической химии. Ч.1. Органические соединения с открытой цепью» объемом 390 страниц вышла в свет только осенью 1920 г.



Т.И. Темникова

С июля 1919 по сентябрь 1920 г. кафедра, как и весь университет, не работала в связи с эвакуацией в Томск по приказу Колчака. Во время эвакуации Юлий Сигизмундович читал курсы химии белков, химии терпенов и химии соединений ароматического ряда. После возвращения университета в Пермь кафедра органической химии оказалась в очень трудном положении. В период эвакуации практически

все оборудование и другие материальные ценности были потеряны, и восстанавливать работу кафедры приходилось буквально с нуля. В октябре 1920 г. на запрос о степени важности Ю.С. Залькинда для университета ректор Н. Оттокар написал о нем: «... незаменим, как единственный профессор по кафедре химии, обслуживающей четыре факультета, часть которых милитаризована».

В декабре 1920 г. на кафедру была принята **Татьяна Ивановна Темникова**, тогда еще студентка химического отделения физико-математического факультета. На нее легла основная нагрузка по материально-техническому обеспечению кафедры. Кроме этого, Татьяна Ивановна руководила практическими работами студентов. Несмотря на малочисленный состав (всего три человека) и большую учебную нагрузку по обучению студентов четырех факультетов, на кафедре шла и научная работа, в частности Г.А. Арбузов занимался изучением химических свойств гликолей ацетиленового ряда. К этим исследованиям он привлек и Т.И. Темникову, которая изучала действие едкого кали на γ -гликоли ацетиленового ряда.

В начале 1921 г. Ю.С. Залькинд покинул Пермский университет в связи с избранием профессором Петроградского 2-го политехнического института. Впоследствии он работал заведующим кафедрой органической химии РГПУ им. А.И. Герцена (1929–1948), с 1934 г. также заведовал кафедрой органической химии Ленинградского технологического института, был редактором журнала «Общая химия», автором ряда статей и учебников («О действии магния на эфиры галоидозамещенных карбоновых кислот». СПб. 1913 г.; «Ацетилен и его применение». Л. 1925 г.; «Химия

циклических соединений». Л. 1937 г. (4-е изд.); «Химия органических соединений с открытой цепью». Л. 1937 г. (4-е изд.); «Органическая химия: учебник». 1934 г.).

Основные труды Ю.С. Залькинда относятся к синтетической органической химии. Он впервые синтезировал альфа-бромтолуидиновые кислоты, исследовал каталитическое гидрирование ацетиленовых производных в присутствии коллоидного палладия и платиновой черни (1913 г.), установил влияние положения заместителя в основной цепи на скорость гидрирования, получил геометрические изомеры гликолей и эритритов ацетиленового и диацетиленового рядов. Первым получил иодфенантрен (1927 г.), предложил оригинальный способ синтеза фенантриламинов из фенатролов.

Юлий Сигизмундович работал также в области синтеза различных растворителей, пластификаторов и пластмасс, по его методам было организовано производство камфары (из скипидара), тетрахлорфталевой кислоты, стирола. В 1930–1935 гг. он осуществил синтез ряда непредельных соединений, близких витамину А. Ряд работ был посвящен магниорганическим соединениям, а также изучению ароматических многоядерных производных.

После отъезда Ю.С. Залькинда из Перми кафедру органической химии возглавил Г.А. Арбузов. Георгий Александрович является автором четырех работ в области получения ацетиленовых гамма-гликолей: «О действии едкого кали на тетраметил- и диизопропилбутиндиол», «Об этерификации тетрафенилбутиндиола», «О разложении эфиров тетрафенилбутиндиола», «О тетратолилбутиндиоле». Также он занимался исследованиями действия иоди-

стоводородной кислоты на тетрафенилбутин-диол, разработкой способов получения ароматических симметрично двузамещенных бутинов.



А.И. Луньяк

22 апреля 1922 г. Георгий Александрович Арбузов пишет на имя декана физико-математического отделения Пермского государственного университета следующее заявление: «В марте месяце текущего года я получил от профессора С.В. Лебедева (Военно-медицинская академия Петрограда) предложение занять место младшего преподавателя при кафедре общей химии. Принимая во внимание, что лаборатория Пермского университета по своему слабому оборудованию и почти полному отсутствию снабжения не позволяет продолжать научную работу, а отсутствие средств осуществить научные командировки лишает возможности хотя бы частично выполнять проводимые мной исследования, вызвало с

моей стороны принципиальное согласие на предложение профессора Лебедева».

После отъезда Арбузова заведование кафедрой органической химии по совместительству было передано профессору Д.В. Алексею. В мае 1923 г. кафедру по совместительству возглавляет магистр химии профессор А.И. Луньяк. Андрей Иванович работал в Пермском университете на кафедре физиологической химии с 1917 г., где читал курс органической химии на медицинском, а затем и на физико-математическом факультете.

Во время работы в Перми он был деканом сельскохозяйственного и лесного (1918–1919), физико-математического (1920–1921), медицинского (1921–1922) факультетов, заведующим научно-учебной частью (1922–1924). Несмотря на короткий период руководства кафедрой органической химии, А.И. Луньяк добился проведения ремонта и оснащения оборудованием лаборатории органической химии, выписал из-за границы оборудование и посуду. Активную помощь Андрею Ивановичу в работе оказывал также ассистент кафедры физиологической химии медфака А.Н. Ярославцев.

В 1924 г. кафедра органической химии переехала в только что отремонтированные помещения нижнего этажа дома просветительных учреждений, состоявших из нескольких небольших комнат и длинного полутемного рабочего зала. Несмотря на то, что помещения были лишены даже самой примитивной вентиляции, появилась возможность в значительной степени улучшить учебный процесс, а также организовать практические занятия, включающие работы по синтезу органических

соединений. В 1924 г. А.И. Луньяк был избран по конкурсу профессором кафедры технической химии Казанского университета. Одновременно он занимал аналогичную кафедру в Казанском институте сельского хозяйства и лесоводства (1924–1930), был ректором этого института (1925–1926).



А.И. Луньяк (сидит) с сотрудниками кафедры медицинской химии Пермского университета

15 февраля 1926 г. Андрей Иванович был избран на должность ректора Казанского университета, которую занимал до 26 февраля 1928 г. С 1929 г. Луньяк работал профессором Казанского НИИ им. А.М. Бутлерова, а также профессором органической химии во втузе при комбинате им. М. Вахитова (до 1937 г.), в создании которого он принимал самое непосредственное участие. В связи с включением

химического факультета Казанского университета в состав учрежденного Казанского химико-технологического института А.И. Луньяк работал в нем профессором по кафедре органической химии (1930–1936), а также профессором технической химии Казанского университета (с 1934 г.). После возобновления работы химфака Казанского университета Андрей Иванович был назначен его деканом.

С 1936 по 1952 г. он возглавлял созданную в Казанском мединституте кафедру органической химии, организовав при ней специальную лабораторию. В 1947 г. ему была присуждена степень доктора химических наук. За свою общественную, педагогическую и научную деятельность ученый награжден орденом Ленина и несколькими медалями.

28 апреля 1923 г., ранее работавшее в рамках физико-математического факультета фармацевтическое отделение, было преобразовано в **химико-фармацевтическое отделение** и передано **медицинскому факультету ПГУ**. Кафедра органической химии вошла в его структуру. Состав кафедры органической химии в 1920-е годы постоянно менялся. К 1928 г. сменилось 6 заведующих кафедрой, из которых штатным был лишь только Ю.С. Залькинд. После А.И. Луньяка (1923–1924) кафедру временно возглавлял профессор Д.В. Алексеев, который вскоре передал ее приехавшему из Вологды доценту А.Г. Огородникову (1924–1925).



Здания Пермского университета. Вид со двора. Слева здание химического корпуса, в котором кафедра органической химии занимала 3 комнаты на 2-м этаже. Конец 1910-х годов.



Э.В. Змачинский

В 1925/26 учебном году заведование кафедрой по совместительству было поручено доценту кафедры технологии фармацевтиче-

ских препаратов химико-фармацевтического отделения медицинского факультета **Эмилю Викентьевичу Змачинскому**.

Работая в Пермском университете, Э.В. Змачинский занимался строительством и оборудованием химико-фармацевтического завода, расположенного в Алафузовском корпусе, возглавлял лабораторию технологии фармацевтических препаратов медицинского факультета, проводил курсы по органической химии для аптечных работников «Уралмедторга», читал лекции по военной химии для врачей.

Эмиль Викентьевич был прекрасным лектором, собирающим полные аудитории. Его лекции по технологии фармацевтических препаратов и по органической химии пользовались большой популярностью у студентов химико-фармацевтического отделения, которые неоднократно выражали ему благодарность за прочитанные курсы. Лекции профессора

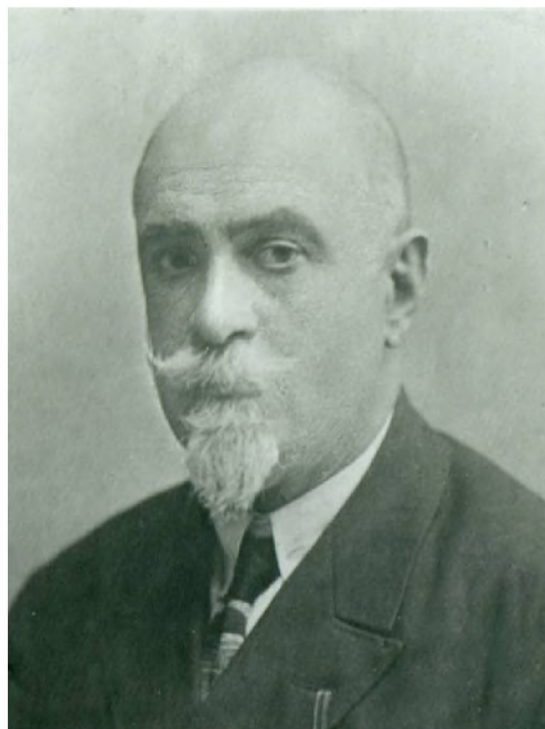
Змачинского сопровождался большим количеством умело подобранных опытов, и их можно было назвать образцовыми. Эмиль Викентьевич не только сам активно занимался научной работой, но и умел заинтересовать научными исследованиями молодежь, которую он привлекал к работе в кружках, предоставлял им для работы личную библиотеку. 15 октября 1928 г. он уволился из ПГУ в связи с переводом в Белорусский университет (БГУ). В Белорусском университете Э.В. Змачинский заведовал кафедрой общей и неорганической химии (1928–1937), был первым деканом открытого в ноябре 1931 г. химфака БГУ (1931, 1934–1936).

В условиях частой смены руководителей кафедры, большинство из которых являлись совместителями, полноценная научная работа и формирование единого научного направления не представлялось возможной. Кроме того, следует заметить, что учебная нагрузка кафедры в этот период достигла больших размеров, так как в ее обязанности входило преподавание органической химии на всех факультетах ПГУ.

Положение на кафедре начало постепенно стабилизироваться лишь в 1928 г., когда кафедру органической химии с января возглавил профессор Казанского университета **Д.М. Марко**. Сразу же по приезду в Пермь Дмитрий Мильтиадович развернул активную работу по организации и оборудованию лаборатории органической химии. В частности, он предпринял ряд мер по улучшению учебной работы, приобрел новое лабораторное оборудование, в основном импортное. Появились ценные оптические приборы, электропечи для элементарного анализа, вакуум-насосы и др. На ка-

федре начала возрождаться научно-исследовательская работа, стали оказываться услуги (главным образом консультационного характера) промышленным предприятиям Перми и Урала.

С 1928 г. кроме старых сотрудников – Т.И. Темниковой и П.А. Тихомолова на кафедре начала в качестве лекционного ассистента работать В.Б. Гецен. Ассистентом кафедры стала выпускница ПГУ 1928 г. О.М. Загоскина.



Д.М. Марко

В 1928 г. в Казани состоялся V Менделеевский съезд. Из сотрудников кафедры в нем приняли участие Д.М. Марко, В.Б. Гецен, А.В. Варов, П.А. Тихомолов и др. Весной 1929 г. Д.М. Марко произвел первые исследования обнаруженной близ Перми Верхне-Чусовской нефти. Летом для всестороннего исследования больших запасов нефти он вместе с П.А. Тихомоловым в течение двух месяцев находился в командировке в г. Грозном, где наряду с изучением методов анализа и исследования нефти

знакомился с работой нефтеперегонных заводов Бакинского района и Черноморского побережья Кавказа.

На средства, отпущенные ВСНХ, Д.М. Марко закупил в Грозном большое количество специального оборудования и литературы. Вернувшись в Пермь, он организовал при лаборатории органической химии **нефтяное отделение**, в задачу которого входило обслуживание уральской нефтеразведки. Важным результатом поездки в Грозный стало также приглашение в Пермский университет в марте 1930 г. выпускника Казанского университета, научного сотрудника Грозненского нефтяного НИИ, **Ивана Ивановича Лапкина**, имевшего ценный опыт изучения нефти в старом нефтеносном районе.



Д.М. Марко

В связи с бурным развитием на Урале химической промышленности и, в частности, открытия залежей калийных солей и нефти, 5

октября 1929 г. Советом народных комиссаров РСФСР было принято решение преобразовать химико-фармацевтическое отделение медицинского факультета ПГУ в **химический факультет**. Первым деканом химфака стал магистр фармации Николай Иванович Кромер.

На факультете началась подготовка специалистов по следующим отделениям: 1) основная химическая промышленность, где готовили специалистов по производству кислот, щелочей, солей и т.д.; 2) пирогенетическая промышленность, выпускающая специалистов по переработке нефти и каменного угля; 3) лесохимическое отделение; 4) химико-фармацевтическое отделение; 5) отделение жиров, углеводов и дубильных веществ; 6) тонкая химическая и реактивная промышленность.

На факультете имелись следующие лаборатории: 1) неорганической химии; 2) физической химии; 3) аналитической химии; 4) органической химии; 5) органической технологии; 6) минеральной технологии; 7) фармацевтической химии; 8) фармацевтической технологии; 9) химии пищевых веществ, технологии жиров, углеводов и дубильных веществ; 10) токсикологической химии; 11) кабинет фармакогнозии.

Активное участие в работе кафедры органической химии в этот период принимала ассистент кафедры **Т.И. Темникова**. Правда, в декабре 1931 г. она покинула университет, уехав в Ленинград. В аспирантуру АН СССР уехал и ее муж – ассистент кафедры **П.А. Тихомолов**. Впоследствии Татьяна Ивановна стала известным советским химиком-органиком, доктором наук, профессором, заведующим кафедрой строения органических со-

единений ЛГУ, организатором первой в стране кафедры физической органической химии, автором 1006-страничного учебника «Курс теоретических основ органической химии» и ряда других учебников и пособий.

Однако, к сожалению, химический факультет просуществовал всего лишь полгода. Ноябрьский 1929 г. пленум ЦК ВКП (б) вынес решение о реорганизации системы образования в стране. 8 апреля 1930 г. комиссией Совнаркома РСФСР было принято решение о реорганизации Пермского государственного университета, включавшего в том числе и преобразование химфака в химико-технологический институт (ПХТИ).

Весной 1930 г. кафедра органической химии переехала в отремонтированный «Алафузовский» корпус, где для нее была оборудована отличная лаборатория, состоящая из пятнадцати комнат и двух больших практикумов. В корпусе было восстановлено газоснабжение, для нужд лаборатории приобретены посуда, реактивы, сделан запас горючего. Появилась возможность приступить к научно-исследовательской работе. При лаборатории функционировало нефтяное отделение, размещенное в двух комнатах и оборудованное новейшей, большей частью американской, аппаратурой. Данное оборудование было получено по распоряжению ВСНХ в дар от Грозненского института за активное участие кафедры в исследованиях первой уральской нефти и за помощь в обеспечении нефтеразведки необходимыми анализами. Результатом работы нефтяного отделения стало изучение открытой на Урале чусовской и краснокамской нефти, а также ряд научных работ, опубликованных в специализированных журналах (в

частности, статьи «Первый анализ Пермской нефти» (1929), «Исследование уральской нефти» (1930), «Нефти Пермского района» (1935).

Летом 1930 г. лаборатория органической химии вместе с другими химическими лабораториями химического факультета была передана соответствующей кафедре Пермского химико-технологического института (ПХТИ), а незначительная часть имущества – образованному педагогическому институту. В этих помещениях кафедра осуществляла учебный процесс вплоть до сентября 1967 г.

1 июня 1930 г. профессор Д.М. Марко в порядке перевода был зачислен на должность заведующего кафедрой органической химии ПХТИ.

Однако кризис университетского образования, вызванный расширительной трактовкой курса на развитие специализированных вузов и перегибами на местах, продолжался недолго. В апреле 1931 г. ЦК ВКП (б) признал ошибочной ликвидацию университетов, и непродуманное решение было отменено. Постановлением Совнаркома РСФСР от 13 июля 1931 г. университеты в стране были вновь открыты, но с определенной задачей – готовить специалистов с научно-исследовательским уклоном, причем только по естественным и физико-математическим наукам. С учетом этих решений в университетах были восстановлены отделения, готовящие кадры по основным университетским специальностям, кроме медицинских и гуманитарных. На университеты возлагалась также обязанность готовить ассистентский состав для вузов и втузов, а через аспирантуру – высококвалифицированных ра-

ботников для самостоятельной работы, то есть будущих доцентов.

Уже осенью 1931 г. в Пермском университете было создано 5 отделений – физическое, химическое, геологическое, ботаническое, зоологическое. Таким образом, в Перми некоторое время параллельно существовали две структуры, готовившие химические кадры – химическое отделение университета и химико-технологический институт. Интересно отметить, что занятия у студентов обеих структур проходили практически на тех же самых площадях и во многом совпадающим преподавательским составом. После закрытия ПХТИ Дмитрий Мильтиадович Марко работал в Пермском педагогическом институте, где также был заведующим кафедрой органической химии, и в университете (с 1 января 1932 г.).



И.И. Лапкин (начало 1930-х гг.)

В 1933 г. была восстановлена традиционная университетская структура в составе 4 факультетов: физико-математического, биологиче-

ского (с отделениями зоологии и ботаники), геологического (с 1936 г. – геолого-почвенного) и химического. Практически ликвидированные кафедры были созданы вновь. Химическое отделение было переименовано в **химический факультет**.

Первым деканом возрожденного химического факультета стал **Иван Иванович Лапкин**, возглавлявший факультет до 1936 года.

В 1933 г. на химфаке существовало 4 кафедры: неорганической, аналитической, физической и органической химии.

В 1934 г. И.И. Лапкин постановлением квалификационной комиссии Наркомпроса был утвержден в ученом звании доцента.

После ликвидации в 1933 г. Пермского химико-технологического института лаборатория органической химии была возвращена восстановленному химическому факультету, правда, лишенная как значительной части импортного оборудования, так и посуды, реактивов. Работа кафедры в середине 1930-х гг. была направлена прежде всего на то, чтобы в кратчайший срок восстановить те потери, которые она понесла в связи с периодом существования в Перми ПХТИ, однако еще долго последствия этого сказывались на ее работе.

Несмотря на это, в первом семестре 1933/34 учебного года в Перми впервые был организован практикум по синтезу органических соединений. В 1934/35 учебном году был поставлен большой практикум по анализу органических соединений; началось оснащение кафедры приборами и аппаратурой, посудой, реактивами, формирование кафедральной библиотеки.

10 сентября 1934 г. Д.М. Марко был утвержден профессором кафедры органической хи-

мии ПГУ, а также ее заведующим. В декабре 1935 г. ему без защиты диссертации была присвоена ученая степень кандидата химических наук. С именем Д.М. Марко в Пермском университете связано, прежде всего, значительное улучшение учебной работы на кафедре органической химии. Благодаря ему был расширен общий курс органической химии, а также введены новые курсы: «Теоретические основы органической химии», «Стереохимия», «Методы определения структуры органических соединений», «Органический анализ», «Химическая технология органических производств». На кафедре начала возрождаться научно-исследовательская работа, стали оказываться услуги (главным образом консультационного характера) промышленным предприятиям г. Перми и Уральского региона. При участии Д.М. Марко кафедра органической химии (по хоздоговору с «Камнефтью») начала исследования химического состава нефти уральских месторождений.

За 1935/36 учебный год на кафедре было выполнено 20 дипломных работ. На кафедру были приняты ассистентами первые выпускники химфака ПГУ В.Ф. Мартынов и Ю.А. Беляев, в 1937 г. – Н.В. Богословский и О.М. Винокурова. В середине 1930-х гг. кафедра органической химии сумела установить связь с несколькими заводами и предприятиями Перми, среди которых можно выделить заводы № 9 и № 19, «Камнефть», «Уралэнерго», «Древлеспромсоюз» и др. Начались разнообразные консультации и работы по заданию этих и других организаций, в частности, по анализу мыла, уксусной кислоты, смазочных материалов, исследованию битумов, масел и т.д.

Научные исследования кафедры в начале 1930-х гг. главным образом были связаны с изучением уральских нефтей. Однако дальнейшего развития данная тематика на кафедре не получила. С одной стороны, изучение нефти требовало специального оборудования, работающего в условиях высокого давления, а с другой – в тресте «Прикамнефть» была создана собственная лаборатория, в связи с чем работы в этом направлении на кафедре были прекращены.

Кроме исследования нефти темами научных исследований, выполненных на кафедре в середине 1930-х гг., были изучение вторичных и третичных спиртов ароматического ряда и группы фурана, получение и изучение строения нафтенных кислот, изучение реакций иодирования ароматических соединений, исследование эфирных масел, исследование бурых углей Коми-Пермяцкого округа. По договору с трестом «Прикамнефть» изучались методы улучшения качества бензинов.



Выпуск химиков-органиков ПГУ. 1937 г.

В 1938 г. Д.М. Марко по решению Ученого совета Казанского университета под председательством Б.А. Арбузова 26 голосами «за» и 1 воздержавшимся стал также без защиты диссертации доктором химических наук. Положительные отзывы на работы Марко дали академик Н.Д. Зелинский, член-корреспондент АН СССР С.С. Наметкин, профессор А.Е. Арбузов. В частности Н.Д. Зелинский писал: «В лице профессора Д.М. Марко наша высшая школа имеет одного из наиболее заслуженных и опытных руководящих работников, питомцев знаменитой бутлеровской школы, опытных, талантливых преподавателей и выдающихся исследователей в области органической химии и прилегающих отраслей промышленности».

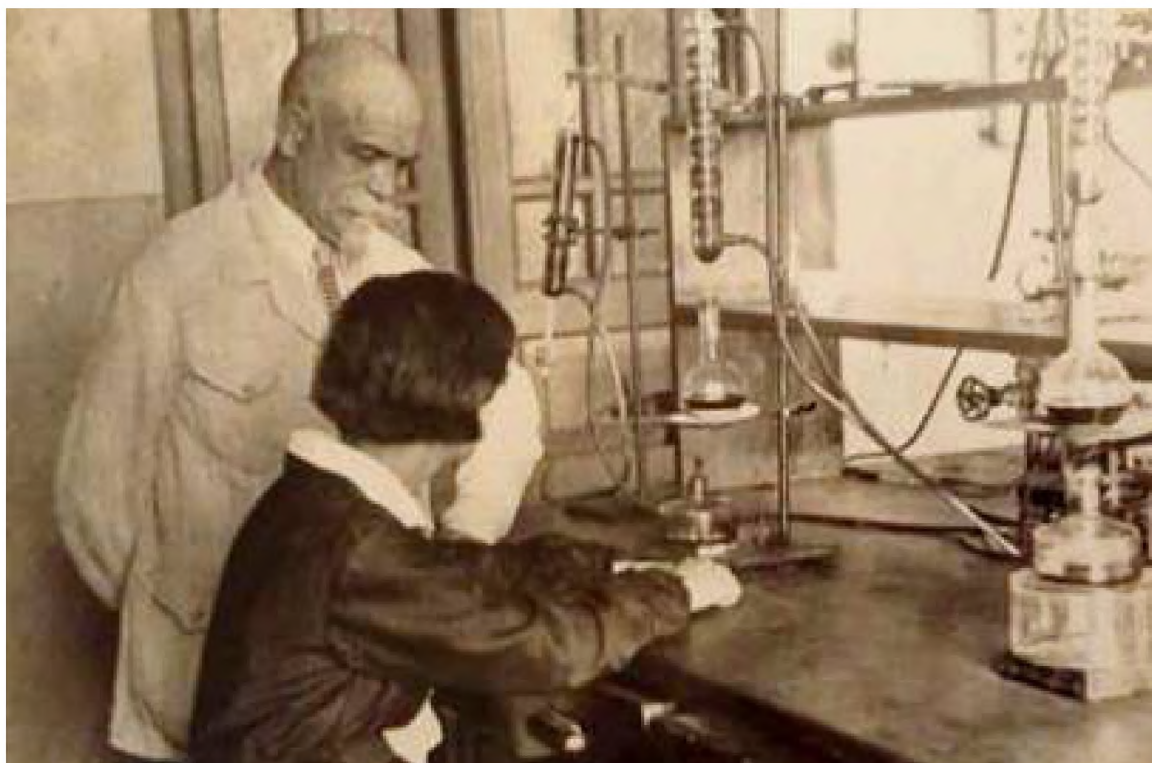
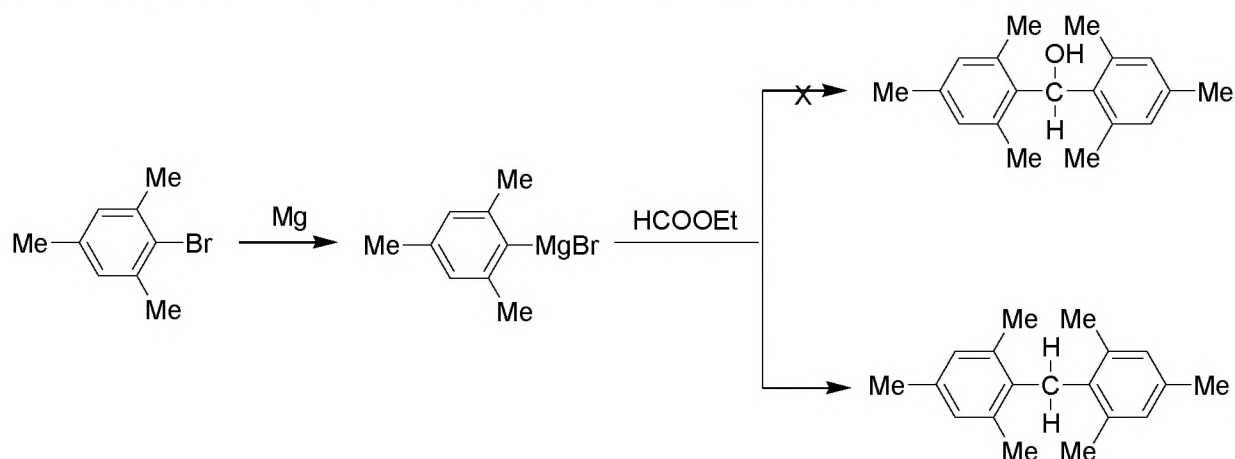
Свою научно-педагогическую работу Дмитрий Мильтиадович всегда тесно увязывал с научно-производственной деятельностью, выражавшуюся в консультировании и выполнении всевозможных заданий заводов и предприятий.

Занимался Дмитрий Мильтиадович и общественной деятельностью, являясь членом Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева и общества «Знание». Он также читал лекции для учителей, школьников, раненных бойцов. Большинство своих лекций Дмитрий Мильтиадович Марко сопровождал проведением химических экспериментов.

Начиная со второй половины 1930-х годов, на кафедре органической химии начали предприниматься попытки найти новое научное

направление, которое бы объединило усилия всего коллектива и определило научное лицо кафедры. В 1940 г. в «Журнале общей химии» вышла статья И.И. Лапкина в соавторстве с выпускниками химфака В.С. Шкляевым (впоследствии доктор химических наук, профессор, ректор Пермского фармацевтического института, заведующий лабораторией института

технической химии УрО РАН) и Т.И. Шкляевой, посвященная исследованию магнийорганических соединений, в частности, стерическим эффектам в реакциях с участием реактива Гриньяра. Было показано, что в результате реакции мезитилмагнийбромида с этилформиатом образуется не ожидаемый димезитилкарбинол, а димезитилметан.



Д.М. Марко с дипломницей в лаборатории

Замена этилформиата этилацетатом в этой реакции привела к образованию 2,4,6-триметилфенола и 2,4,6-триметилфенилацетата. Эта публикация и положила начало новому научному направлению кафедры – исследованиям в области химии элементоорганических соединений.

Однако широкому развитию этого направления помешала война. В годы Великой Отечественной войны сотрудники химического факультета, как и сотрудники других факультетов, продолжали свою работу – подготовку специалистов, а также выполнение научных исследований по заказам оборонных предприятий; оказанию помощи промышленным предприятиям, транспорту, сельскому хозяйству. В частности, сотрудники кафедры органической химии под руководством Д.М. Марко сосредоточили усилия на выполнении заданий Наркоматов авиационной, химической, нефтяной, бумажной и угольной промышленности.

Перед химиками ПГУ была поставлена задача обеспечить все многочисленные госпитали, находящиеся в Перми и области, медицинским эфиром, необходимым для хирургических операций. Д.М. Марко возглавил работу по очистке низкосортного технического эфира до химически чистого наркозного диэтилового эфира для военных госпиталей. На кафедре была создана полужаводская установка с производственной мощностью около 300 кг эфира в месяц.

Для эвакуированных госпиталей, расположенных в Перми и области, ПГУ стал единственным поставщиком эфира, полностью удовлетворявшим потребность в нем. Вместе с эфиром производились и другие ценные лекарственные вещества – камфора, уротропин, хлоро-

форм, жаропонижающие препараты. Кроме того, по заданию наркомата химической промышленности на кафедре были разработаны покрытия для парашютов, образцы безжирового дезинфицирующего мыла. По заданию Наркомата угольной промышленности проводилось изучение ацетилирующего полукоксования, для Наркомата авиационной промышленности велись работы по получению высокооктанового авиационного топлива. По поручению партийных и советских учреждений был разработан способ получения одного детонатора, расшифрован состав одного из отравляющих веществ, а также выполнено много других работ. Д.М. Марко также состоял консультантом одного из госпиталей по спецвопросам.

Война внесла коррективы и в учебные планы кафедры. Были разработаны и читались новые спецкурсы «Химия взрывчатых веществ» (И.И. Лапкин), «Химия отравляющих веществ» (В.Ф. Мартынов). После окончания войны в составе кафедры вновь произошли изменения. Вместо поступившего в аспирантуру ЛГУ и уехавшего из Перми В.Ф. Мартынова в штат кафедры был принят ассистент Н.А. Чистяков. Вернулась в Ленинград из эвакуации в Пермь Т.И. Темникова.

За неоднократные консультации и техническую помощь по самым различным вопросам Д.М. Марко неоднократно награждался грамотами, денежными премиями, ценными подарками, получал благодарственные письма от ряда заводов, был награжден орденом Трудового Красного Знамени (август 1945 г.), несколькими медалями.

После войны численность приема студентов на химический факультет увеличилась. В



Д.М. Марко и И.И. Лапкин принимают экзамен по органической химии. Конец 1940-х годов

связи с этим к учебному процессу стали привлекать преподавателей других вузов Перми. В частности, на кафедру по совместительству был принят заведующий кафедрой химии Пермского пединститута, профессор Николай Семенович Козлов, впоследствии академик Академии наук БССР, директор Института физико-органической химии АН БССР (1967–1972), заведующий лабораторией органического катализа Института физико-органической химии АН БССР (с 1973 г.). Николай Семенович был автором 7 монографий, 810 научных статей, 200 авторских свидетельств на изобретение новых методов синтеза органических соединений, методов приготовления высокоэффективных катализаторов риформинга, биологически активных соединений, руководителем 54 докторских и кандидатских диссертаций.

В послевоенные годы окончательно определилась и научная тематика кафедры – ею стала химия элементоорганических соединений. В этом направлении начали работать И.И. Лапкин, Л.В. Любимова, А.И. Головова и О.М. Лапкина. По результатам проведенных исследований И.И. Лапкин в 1948 г. защитил в Казанском университете докторскую диссертацию на тему «Пространственные торможения при магнийорганических реакциях». Идеи, сформулированные в защищенной диссертации, стали основой конкретных научных исследований кафедры органической химии на долгие годы.

В 1948 г. Иван Иванович Лапкин во второй раз возглавил химфак, проработав в должности декана 10 лет. Причем, с 1954 по 1955 гг. он был деканом временно объединенного химико-биологического факультета. В 1950 г.



Д.М. Марко и И.И. Лапкин с выпускниками кафедры послевоенных лет

И.И. Лапкину решением ВАК была присуждена степень доктора химических наук, а годом позже он получил звание профессора и с сентября 1951 г. возглавил, после ухода на пенсию профессора Д.М.Марко, кафедру органической химии ПГУ.

По отзывам коллег по работе и студентов Д.М. Марко был прекрасным лектором, высококвалифицированным педагогом и талантливым популяризатором науки и научных достижений. Характерной его чертой было высокое качество преподавания и связь теории с практикой, с жизнью. Дмитрий Мильтиадович был горячо предан своему любимому делу. Он умел блестяще передать ученикам свои обширные знания и опыт, развивал у них навыки практической работы. Студенты, для которых Д.М. Марко был образцом педагогического мастерства, высоко ценили лекции и практические занятия Дмитрия Мильтиадовича, не-

однократно высказывали ему слова благодарности. На них производили неизгладимое впечатление насыщенные богатым содержанием, отражающим успехи органической химии своего времени, яркие, содержательные и глубокие лекции профессора.

В памяти своих студентов Дмитрий Мильтиадович остался мягким, но, в то же время, требовательным учителем с большой буквы, замечательным преподавателем и прекрасным человеком. Среди наиболее известных учеников Д.М. Марко можно назвать И.И. Лапкина, В.П. Живописцева, И.С. Бердинского, В.С. Шкляева, Н.В. Богословского, В.Ф. Мартынова (заместителя председателя Тюменского Совнаркома, кавалера ордена Ленина Д.С. Лукьянова) и многих других.

В 1950-х гг. под руководством И.И. Лапкина работа большого коллектива научных сотрудников и аспирантов развивалась по



В.П. Живописцев, И.И. Лапкин, О.М. Лапкина с выпускниками
кафедры органической химии. 1955 г.

нескольким направлениям. Много было достигнуто в синтезе сложных эфиров, благодаря чему труднодоступные вещества стали легкодоступными. Кроме того, некоторые эфиры были получены впервые. Был разработан способ регулирования металлоорганических реакций путем прибавления третьего компонента. Изучена взаимосвязь «геометрии» и химической активности: показано, что в определенных реакциях менее активные группы легче включаются в реакцию благодаря их меньшему молекулярному объему.

В 1951 г. кандидатскую диссертацию защитил **О.М. Лапкина**. В том же году на кафедру по совместительству был принят доцент фармацевтического института **И.С. Бердинский**. В 1952 г. доцентом кафедры был избран бу-

дущий ректор Пермского университета **В.П. Живописцев**, защитивший годом ранее кандидатскую диссертацию. В 1956 г. в связи с закрытием химико-биологического факультета в Пермском государственном педагогическом институте на кафедру органической химии перешел работать доцент **К.Д. Сурков**.

В середине 1950-х гг. под руководством И.И. Лапкина на кафедре началось изучение химии галогеналкоголятов. Объектами исследования был поиск ответа на два вопроса – термическая устойчивость галогенметаллалкоголятов и характер их химических превращений. Знание форм термического и химического поведения этих соединений позволяло предвидеть течение реакций в тех или иных условиях, и главное – регулировать их.



И.И. Лапкин за работой в лаборатории. Рядом с ним И.С. Бердинский.
Правее – З.Д. Белых. Конец 1960-х гг.

В 1958 г. при кафедре органической химии была открыта аспирантура. Первыми аспирантами кафедры стали Н.А. Караванов и В.А. Думлер. Позднее в аспирантуру были приняты М.Н. Рыбакова, Г.А. Южакова, И.С. Рогожникова, Р.Г. Мухина, М.Л. Белонович.

В 1959 г. Иван Сергеевич Бердинский полностью перешел на работу в ПГУ на должность доцента. В 1961 г. на должность доцента кафедры органической химии был принят также Н.В. Богословский, который в июне 1966 г. защитил кандидатскую диссертацию по синтезу селеноорганических соединений.

С начала 1960-х гг. начались исследования в области кремнийорганических соединений, а затем оловоорганических соединений. В этот период активно изучалась также химия простых и сложных эфиров. Соавторами работ Ивана Ивановича Лапкина в конце 1950-х и начале 1960-х гг. были М.Н. Рыбакова, О.М.

Лапкина, М.И. Беланович, Р.Г. Мухина, Г.А. Южакова, И.С. Рогожникова, Ю.П. Дормидонтов, В.А. Думлер и другие ученые, впоследствии многие годы плодотворно работавшие на химическом факультете.

Начиная с 1965 г., И.И. Лапкин и его школа стали систематически разрабатывать синтезы с участием цинкорганических соединений, продолжив исследования начатые учеными Казанской химической школы. В частности, были открыты новые классы цинкорганических соединений – галогенцинккетоны.

В течение 30 лет Иван Иванович Лапкин возглавлял также и созданную им **лабораторию элементоорганических соединений** при Естественном институте ПГУ. Под его руководством были проведены научные исследования по изучению реакций органических соединений магния, цинка, бора, кремния, германия, олова, бериллия, серы, селена.

Всего сотрудниками лаборатории была получена не одна тысяча новых соединений, изучена возможность их применения для различных целей. Каждое новое вещество ученые кафедры проверяли на предмет его научной и производственной ценности, а также в качестве возможного лекарственного препарата.

Для этого они использовали современные физические методы исследования, уникальную аппаратуру. Только по элементоорганическим соединениям сотрудниками лаборатории было опубликовано более 350 работ, подготовлено и защищено более 40 диссертаций (из них 3 докторские).



И.С. Бердинский и И.И. Лапкин на научном семинаре по органической химии

Кафедра органической химии Пермского госуниверситета в эти годы была признана ведущей на Урале по элементоорганическим соединениям, ей был поручен выпуск межвузовских сборников соответствующих работ ученых Свердловского, Башкирского и других университетов и вузов Урала, Сибири.

Главным редактором сборника был Иван Иванович Лапкин. Кроме этого, он руководил

научным семинаром кафедры, где обсуждались рекомендованные к печати работы, намечались планы дальнейших исследований. И.И. Лапкин также активно занимался совершенствованием научной работы и учебного процесса на кафедре, улучшением методической и самостоятельной работы студентов.



И.И. Лапкин с синтезированными им и его учениками соединениями

Иван Иванович Лапкин более 60 лет (1930–1993) проработал в Пермском государственном университете. В течение 9 лет он был проректором по научной работе (1958–1967), 13 лет в период (1933–1936) и (1948–1958) возглавлял химфак, в течение 40 лет (1951–1991) заведовал кафедрой органической химии. В эти годы ему удалось создать на кафедре дружный сплоченный коллектив, который ставил перед собой актуальные научные задачи и с успехом решал их.

Всего под его руководством было защищено 3 докторских и 50 кандидатских диссертаций. Иван Иванович Лапкин является автором и соавтором около 500 статей, двух монографий и более двухсот авторских свидетельств на изобретения. За время руководства кафедрой И.И. Лапкиным она неоднократно занимала первые места по научной работе.

В течение многих лет Иван Иванович Лапкин являлся председателем специализированного совета по присуждению ученых степеней в области химических наук, был членом Головного совета по органической химии Министерства высшего и среднего специального образования России, постоянным редактором сборников научных трудов по органической химии. Активно ученый занимался и методической, и самостоятельной работой студентов, совершенствованием научной работы и учебного процесса. Большой опыт учебной и научной работы и энциклопедические знания позволяли профессору И.И. Лапкину вносить существенные предложения по организации учебного процесса студентов.

В течение десяти лет Иван Иванович Лапкин был членом Пермского обкома КПСС.

Иван Иванович Лапкин возглавлял кафедру органической химии до 31 августа 1991 г., после чего стал профессором-консультантом. Он прожил долгую и творческую жизнь, активно занимаясь учебной и научной работой даже в возрасте близком к 90 годам. Обладая крепким здоровьем, он и в таком солидном возрасте работал наравне с молодыми сотрудниками.

Заметный след в истории кафедры органической химии Пермского университета оставил выпускник факультета 1941 г. **Иван Сергеевич Бердинский**. В апреле 1970 г. он защитил докторскую диссертацию на тему «Арилгидразиды дизамещенных гликолевых кислот», после чего в период с 1970 по 1972 гг. работал профессором кафедры органической химии ПГУ.



И.И. Лапкин с сотрудниками лаборатории элементоорганических соединений при Естественном институте Пермского университета (1970-е годы)



И.С. Бердинский и Л.Д. Орлова собирают установку для проведения магнийорганического синтеза

В 1973 г. Иван Сергеевич Бердинский возглавил и до 1987 г. руководил созданной им **кафедрой химии природных и биологически активных соединений**. Основные работы И.С. Бердинского были посвящены химии гидразидов оксо- и оксикислот, а также исследованию их фармакологической активности. Для этого он составил новые учебные программы, разработал новые лекционные курсы, модернизировал студенческие практикумы. За время работы И.С. Бердинского на химфаке он подготовил 16 кандидатов химических наук, среди которых Я.М. Виленчик, Н.Н. Мачуленко, О.П. Пилипенко, Н.А. Асанова, Л.Н. Краснова, Е.Ю. Посягина, Л.С. Никулина, Г.С. Посягин и др.



Ю.С.Андрейчиков

И.С. Бердинский обнаружил соединения с высокой противотуберкулезной, противовоспалительной, анальгетической активностью, стимуляторы роста растений, антикоррозионные средства. Он является автором 241 статьи,

62 авторских свидетельств СССР, монографии «Фармакология и химия производных гидразина» (1976 г., совместно с В.Э.Коллой).

В 1991 г. произошло объединение кафедр органической химии и кафедры химии природных и биологически активных соединений.

Возглавил объединенную кафедру доктор химических наук, профессор **Юрий Сергеевич Андрейчиков**, окончивший химфак Пермского университета в 1958 г. В 1986 г. Юрий Сергеевич защитил докторскую диссертацию на тему «Синтез и химические превращения 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандиононов». В период с 1987 по 1991 гг. он – заведующий кафедрой химии природных и биологически активных соединений ПГУ, заведующий лабораторией Института технической химии УрО АН СССР.

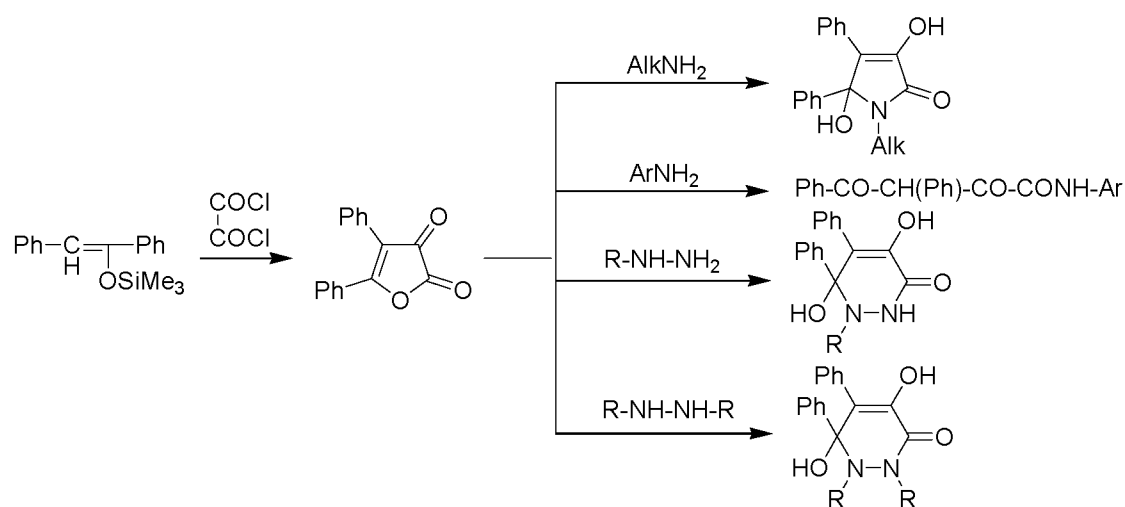
Объединенная кафедра стала занимать весь 4-й этаж химического корпуса, на котором находились аудитории для проведения практических и лабораторных занятий, а также помещения для научной работы сотрудников. К «старой гвардии» сотрудников кафедры органической химии – И.И. Лапкину, М.Н. Рыбаковой, М.И. Белонович, Р.Г. Мухиной присоединились работавшие на ней до 1973 г. доценты З.Д. Белых, Е.Ю. Посягина, Л.С. Косвинцева, Л.Д. Орлова. Вместе с ними на кафедру пришли старший преподаватель П.Т. Павлов и доцент С.Н. Шуров.

Областью научных интересов Ю.С. Андрейчикова являлись поликарбонильные соединения (α,γ -дикетокислоты и их функциональные производные), пятичленные диоксогетероциклы (фуран-2,3-дионы, 1Н-пиррол-2,3-дионы и пиазол-4,5-дионы), биологически активные соединения. Проведенные под его

руководством исследования 5-арилфуран-2,3-дионов обнаружили ранее неизвестные особенности поведения гетероциклических соединений, раскрыли механизмы их реакций, а также привели к получению новых классов соединений, отличающихся высокой биологической активностью.

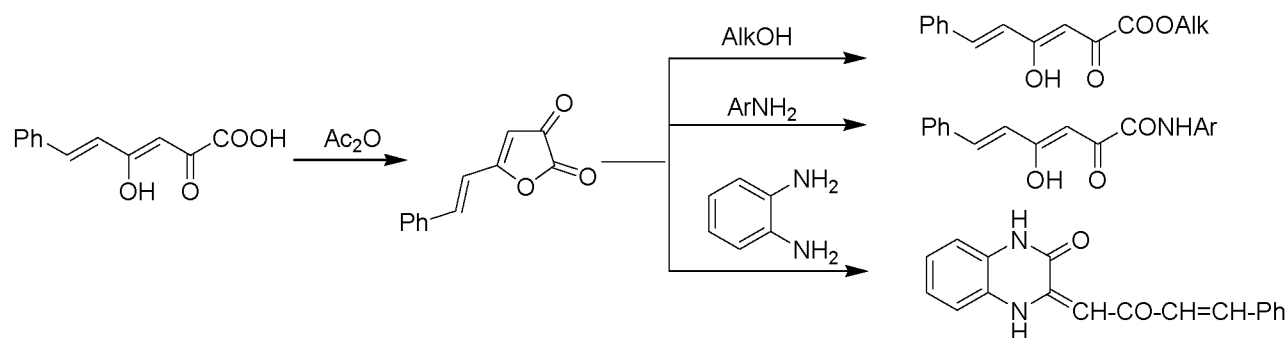
С приходом Ю.С. Андрейчикова на кафедре возникло новое научное направление – химия

пятичленных диоксогетероциклов. По данной тематике продолжили работу С.Н. Шуров и сотрудники созданной «вузовско-академической лаборатории» Д.Д. Некрасов, В.В. Залесов, а также докторант А.Н. Масливец. В 1992 г. был синтезирован 4,5-дифенилфуран-2,3-дион и исследованы его реакции с аминами и гидразинами.



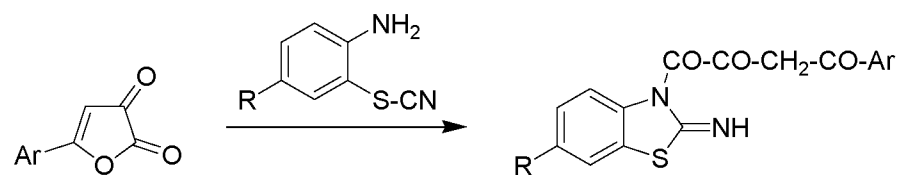
Пятью годами позже был получен 5-стирилфуран-2,3-дион и также были исследо-

ваны его реакции с нуклеофильными реагентами.



В 1995 г. было отмечено неожиданное протекание реакции 5-арилфуран-2,3-диона с замещенными *o*-аминофенилтиоцианатами; в

ходе реакции произошло замыкание бензотиазольного цикла.



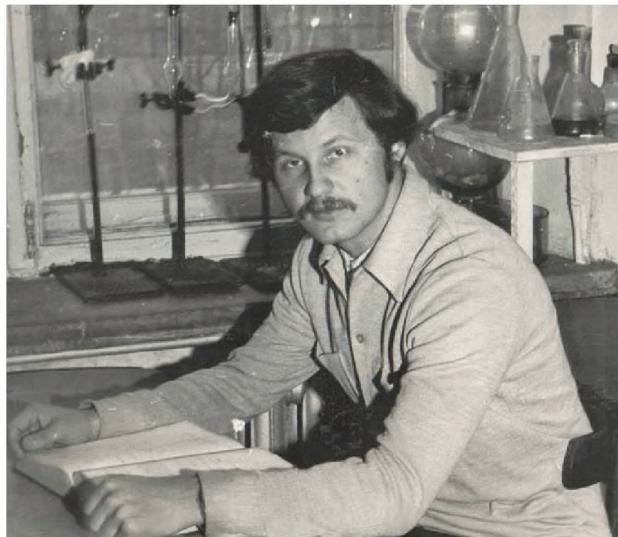
Ю.С. Андрейчиков являлся создателем и признанным лидером школы химиков-гетероциклических на Западном Урале. Его работы хорошо известны у нас в стране и за рубежом. Юрий Сергеевич – автор более 600 научных работ, в том числе 300 авторских свидетельств СССР и патентов Российской Федерации, соавтор монографии «Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов» (1994). Среди его учеников 47 кандидатов химических или фармацевтических наук, 11 докторов химических наук (А.Н. Масливец, В.В. Залесов, Д.Д. Некрасов, С.Н. Шуров, И.В. Машевская и др.). Он один из создателей противовоспалительного препарата «Мефепирон», инициатор работ по внедрению его в медицинскую практику.

В 1990-е годы на кафедре были разработаны новые спецкурсы: «Химия гетероциклических соединений», «Современные проблемы органической химии» (Ю.С. Андрейчиков), «Квантово-химические методы расчета органических молекул» (С.Н. Шуров), «Химия пятичленных диоксогетероциклов» (А.Н. Масливец). Кроме того, развитием традиционного научного направления кафедры (химия элементоорганических соединений) продолжили заниматься доценты Ю.П. Дормидонтов и В.В. Щепин, старший преподаватель Н.Ф. Кириллов. В этот период кафедра начала получать дополнительное финансирование в виде грантов Российского фонда фундаментальных исследований и других организаций.

В 1993 г. химический факультет перешел на двухуровневую систему обучения студентов. Для открытой на кафедре магистратуры были разработаны спецкурсы «Растворители и эф-

фекты среды в органической химии», «Квантово-химические методы расчета молекул гетероциклических и элементоорганических соединений», «Квантово-химическое моделирование органических реакций», «Основы компьютерной химии» (С.Н. Шуров), «Химия поликарбонильных соединений», «Методология синтеза сложных биологически активных соединений» (А.Н. Масливец).

В 1996 г. доцент **В.В. Щепин** защитил докторскую диссертацию «Синтез и реакции галогенсодержащих цинк-, кремний-енолятов с электрофильными реагентами», а годом спустя он получил должность профессора. В этом же году доктором химических наук стал **А.Н. Масливец**, защитивший в Саратове диссертацию «Синтез и свойства 2,3-дигидро-2,3-пирролдионов», и вскоре его приняли доцентом на кафедру.



В.В. Щепин на занятиях в лаборатории органической химии

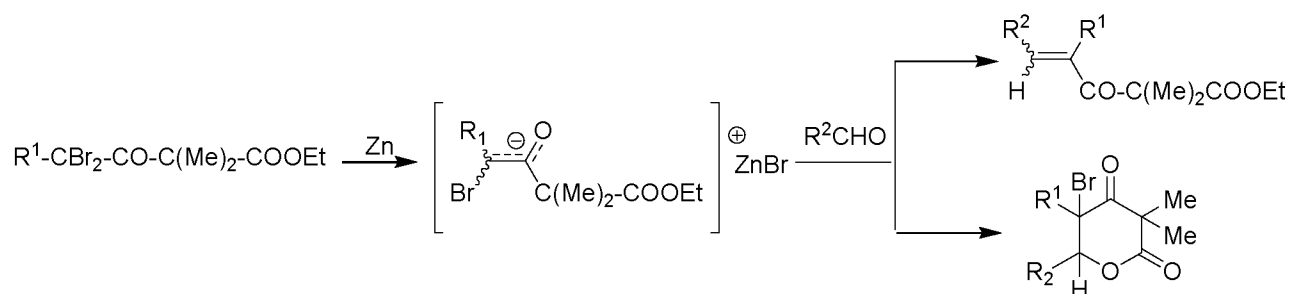
В 1998 г. докторскую диссертацию на тему «Синтез и химические превращения эфиров оксо- и гидроксикислот и производных на их основе» защитил ученик И.И. Лапкина **Ю.П. Дормидонтов**. Областью научных интересов

Юрия Павловича было применение магнийорганических соединений в органическом синтезе и использование полученных веществ для синтеза гетероциклических систем. Он автор 170 научных работ, 16 авторских свидетельств, учебного пособия «Физические методы исследования в органической химии», соавтор двух монографий: «Сложные эфиры α -оксо- и α -оксикислот» и «Новые реакции на основе металлоорганических соединений элементов II группы периодической системы».

В 1999 г. докторскую диссертацию «Диазосоединения и их трифенилфосфазины в превращениях с производными 2,4-диокси кислот» защитил **В.В. Залесов**, научные интересы которого лежали в области химических превращений алифатических диазосоединений и синтезе на их основе биологически активных веществ. В феврале 1998 г. после смерти Ю.С. Андрейчикова кафедру органической химии возглавил профессор **В.В. Щепин**. Областью научных интересов Василия Викторовича был синтез органических соединений с использованием цинк-, магний и кремний-органических интермедиатов.

В.В. Щепин – автор более 250 статей в ведущих российских и международных химических журналах, 34 авторских свидетельств

СССР, монографии «Синтез и химические свойства замещенных 2,3,5,6-тетрагидропиран-2,4-диононов», 9 учебно-методических пособий. С 1998 по 2003 гг. Василий Викторович был научным руководителем **лаборатории элементоорганических соединений Естественного института**, председателем специализированного совета по защите кандидатских и докторских диссертаций. Под его руководством было защищено 9 кандидатских диссертаций. В 2001 г. в связи с приездом в Пермь член-корреспондента РАН **А.Г. Толстикова**, возглавившего также Институт технической химии, на факультете вновь была создана **кафедра природных и биологически активных соединений**. В результате на новую кафедру ушли З.Д. Белых, Е.Ю. Посягина, Л.Д. Орлова, В.В. Залесов, А.И. Плотникова. В 2003 г. на кафедру были приняты сотрудники лаборатории органических полупроводников ЕНИ: на должность профессора – доктор химических наук, выпускник кафедры 1972 г. Г.Г. Абашев и старший преподаватель Е.В. Шкляева. С их приходом на кафедре стало развиваться новое направление, связанное с химией органических полупроводников.





С.Н. Шуров

В феврале 2007 г. после смерти В.В. Щепина заведующим кафедрой был избран ученик Ю.С. Андрейчикова, выпускник кафедры 1973 г. **С.Н. Шуров**. Сергей Николаевич начал работу в Пермском государственном университете доцентом кафедры химии природных и биологически активных соединений с 1991 г., а после объединения этой кафедры с кафедрой органической химии – доцентом последней. В 2003 г. он защитил докторскую диссертацию «Исследование взаимодействия 5-замещенных 2,3-дигидро-2,3-фурандионов с соединениями, содержащими активированные связи $C=X$ ». Научные интересы Сергея Николаевича связаны с исследованием химических свойств ароилпировиноградных кислот, их эфиров и лактонов (5-арилфуран-2,3-дионов), строения молекул органических соединений и механизмов химических реакций методами квантовой химии.

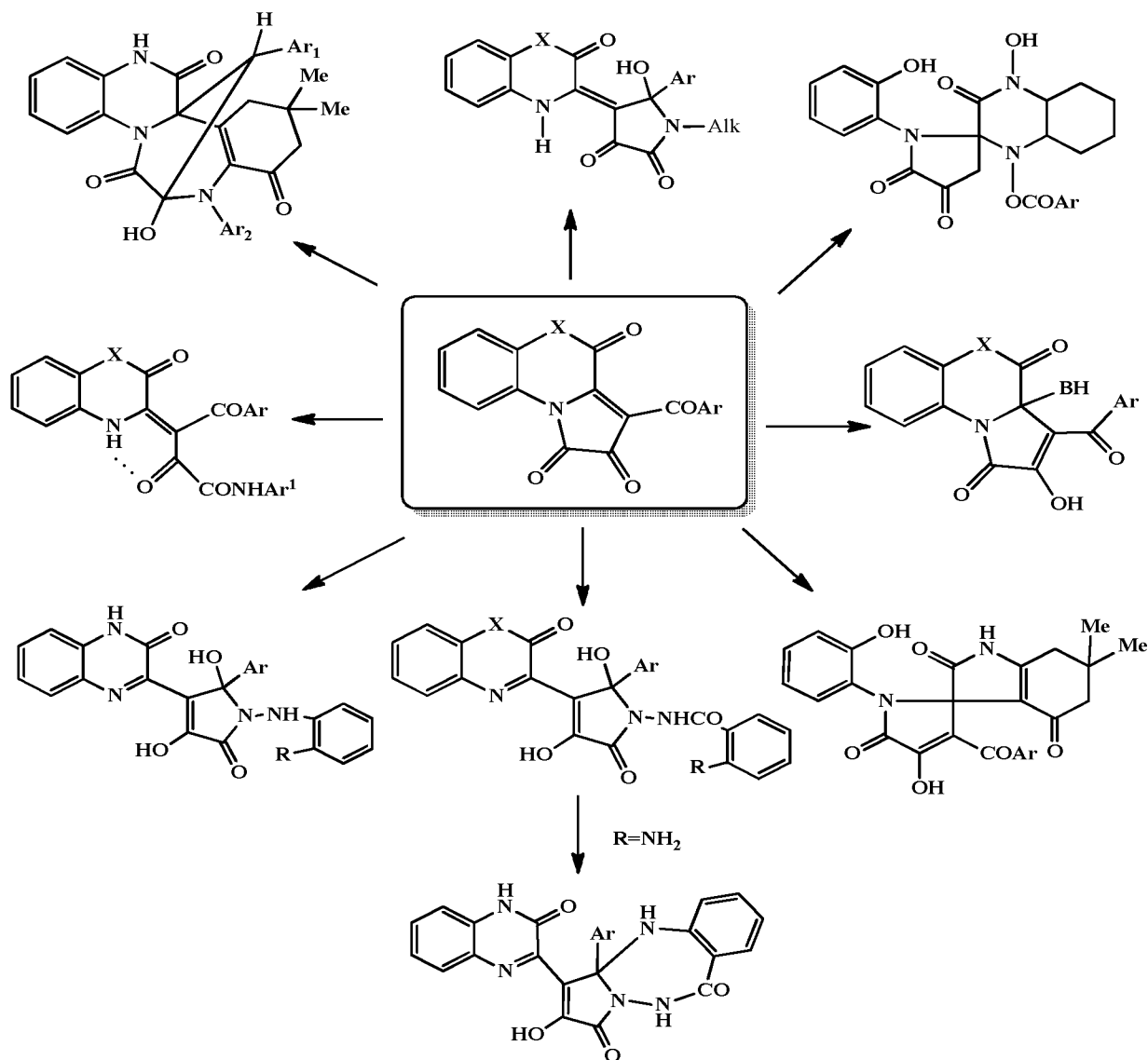
В 2006 г. докторскую диссертацию на тему «Синтез и нуклеофильные превращения гетарено[е]пиррол-2,3-дионов» защитила выпуск-

ница химфака ПГУ 1987 г. **И.В. Машевская**, которая с 2007 г. стала профессором кафедры органической химии, а с 2013 г. возглавила химический факультет ПГНИУ.



И.В. Машевская

Область научных интересов И.В. Машевской – химия 1Н-пиррол-2,3-дионов, аннелированных различными гетероциклическими системами. Нуклеофильные реакции таких реакционноспособных соединений проходят в мягких условиях и приводят к синтезам разнообразных гетероциклических соединений, в том числе конденсированных, спиро-бис- и мостиковых гетероциклических систем. Среди продуктов синтеза были обнаружены физиологически активные соединения, проявляющие высокую противовоспалительную и анальгетическую активность, сопоставимую, а в некоторых случаях превосходящую таковую применяемых в медицинской практике препаратов при крайне низкой токсичности.



Ирина Владимировна – автор более 160 научных публикаций, из которых более 45 в ведущих химических журналах, в основном входящих в «Scopus» и «Web of Science» («Журнал органической химии» (РФ), «Химия гетероциклических соединений» (Латвия), «Mendeleev Communications» (РФ), «Химико-фармацевтический журнал» (РФ)), 3 монографий, 2 учебных пособий с грифом, 11 патентов РФ. Ирина Владимировна – научный руководитель 3 защищенных и 3 выполняемых кандидатских диссертаций. В 2013 г. в МГУ докторскую диссертацию по двум специальностям (радиохимия и органическая химия) на тему:

«Ядерно-химический метод генерирования нуклеогенных фенил-катионов и использование их в органическом синтезе» защитила **Н.Е. Щепина**, ставшая через год профессором кафедры. Областью научных интересов Н.Е. Щепиной являются исследования по разработке и использованию ядерно-химического метода генерирования нуклеогенных карбениевых ионов.

С июня 2017 г. кафедру органической химии возглавил заместитель декана химфака по науке, профессор **А.Н. Масливец**. Андрей Николаевич окончил химический факультет Пермского университета в 1979 г. Его научные

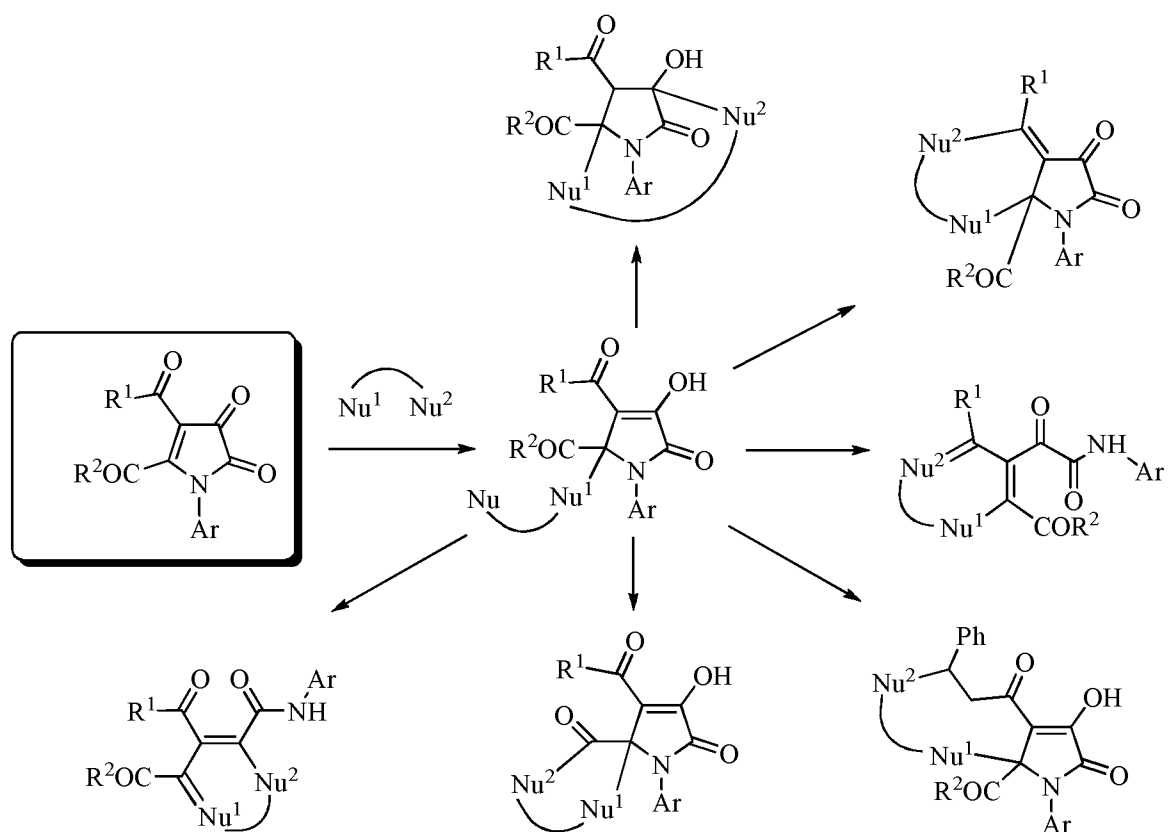
интересы – исследование методов синтеза ациклических и гетероциклических соединений на основе диоксогетероциклов и поликарбонильных соединений, химия ацилгетерокумуленов, реакции де- и рециклизации, циклоприсоединения. Андрей Николаевич – основатель и научный руководитель научно-исследовательской лаборатории «Поликарбонил», член двух докторских Советов по химическим наукам. Он трижды становился «Лауреатом года Пермского госуниверситета» в области химических наук. В 2013 г. Андрей Николаевич был признан лауреатом Премии Пермского края по науке «За лучшую работу в области химии и наук о материалах» I степени. А.Н. Масливец является самым цитируемым ученым ПГНИУ.

Одним из направлений его исследований являются термические реакции замещенных пиррол-2,3-дионов, которые протекают с высокой степенью диастереоселективности и представляют собой новые эффективные синтетические стратегии построения конденсиро-

ванных и спиро-бис-гетероциклических систем, содержащих несколько стереогенных центров. В целом, 1Н-пиррол-2,3-дионы, как удобные синтоны, могут быть использованы для разработки новых платформ диверсифицированных синтезов для drug discovery.

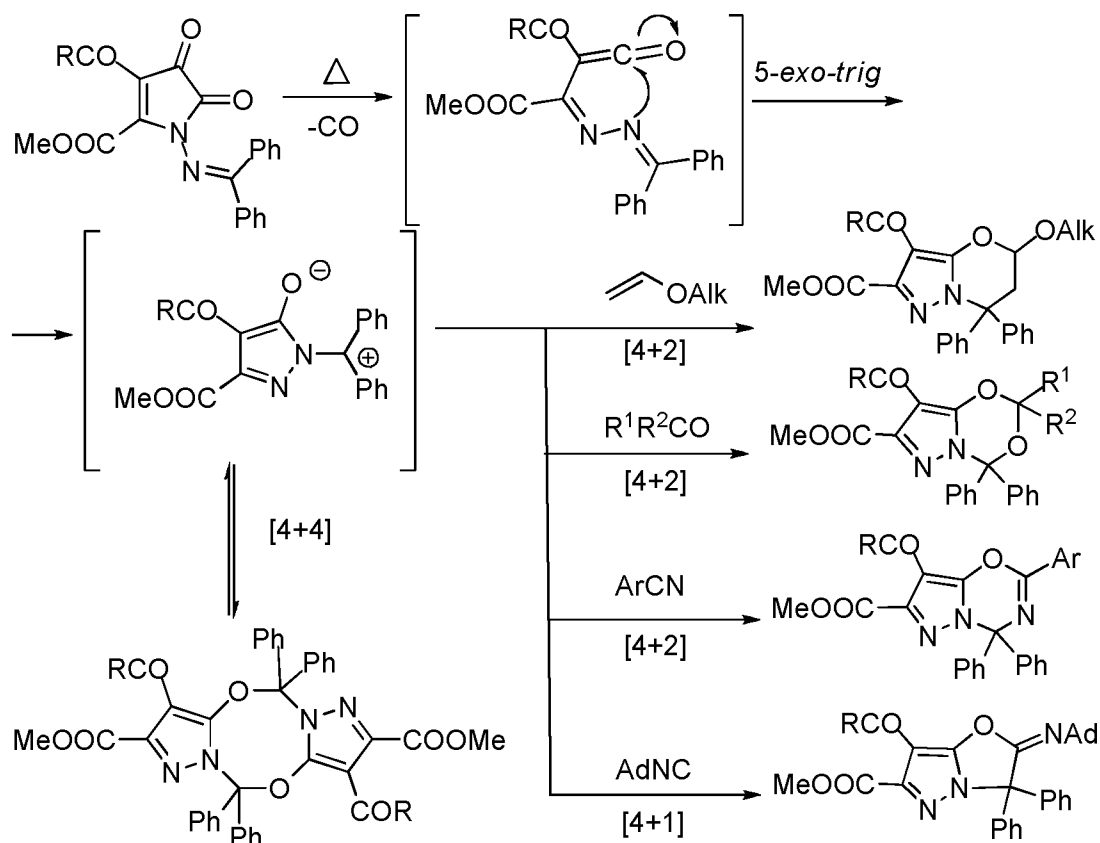


А.Н. Масливец



Термолизом 1-метиленаминозамещенных 1Н-пиррол-2,3-дионов генерированы первые представители класса гидразоноилкетенов, стабилизирующиеся путем внутримолекулярной циклизации в азометинимины. В отсутствии партнеров по взаимодействию послед-

ние подвергаются [4+4]- или [3+3]циклодимеризации, а в присутствии дипольрофилов участвуют в реакции [4+2] дипольного циклоприсоединения с ними.



В настоящее время на кафедре органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета работают 6 докторов наук и 6 кандидатов наук. Исследования сотрудников кафедры развиваются по следующим направлениям:

- развитие методов направленного синтеза сложных биологически активных молекул на основе превращений диоксогетероциклов и поликарбонильных соединений (А.Н. Масливец, И.В. Машевская, С.Н. Шуров);

- развитие методов направленного синтеза сложных ациклических и гетероциклических молекул на основе реакций Реформатского (Н.Ф. Кириллов, Е.А. Никифорова);

- развитие методов построения функционализированных полимеров и мономеров, в том числе обладающих сверхпроводящими свойствами (Г.Г. Абашев, Е.В. Шкляева).

- исследование строения и реакционной способности органических соединений методами квантовой химии (С.Н. Шуров, А.Н. Васянин).

Сотрудники кафедры проводят совместные исследования с Институтом технической химии УрО РАН, УрФУ, Пермской государственной сельскохозяйственной академией, Пермской государственной медицинской академией, Пермской государственной фармацевтической академией, работают в содружестве со специалистами Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Российским университетом Дружбы народов, Северо-Кавказским Федеральным Университетом, с Канзасским университетом (США). Кроме этого, ведутся совместные работы с другими кафедрами факультета: кафедрой физической химии (синтез водорастворимых добавок электролитов), аналитической химии

(синтез экстрагентов для извлечения ионов металлов), неорганической химии (термогравиметрические исследования), фармакологии и фармации (скрининг, синтез биорегуляторов), лабораториями химфака (испытания на биологическую активность).

С 1989 по 2017 гг. на кафедре были защищены 41 кандидатская и 8 докторских диссертаций. По результатам исследований преподаватели кафедры издали ряд монографий: «Сложные эфиры α -оксо- и α -оксикислот» (И.И. Лапкин, Ю.П. Дормидонтов, Л.П. Шадрина, Ю.В. Шкляев, 1990), «Химия пятичленных диоксогетероциклов» (Ю.С. Андрейчиков, В.Л. Гейн, В.В. Залесов, А.П. Козлов, Г. Колленц, А.Н. Масливец, Е.В. Пименова, С.Н. Шуров, 1994), «2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы» (А.Н. Масливец, И.В. Машевская, 2000), «2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы, конденсированные с различными гетероциклами стороной [a] и их бензо[b]аналоги: синтез, химические свойства, практическое применение» (А.Н. Масливец, И.В. Машевская, 2003), «Пятичленные гетероциклы с вицинальными диоксогруппами» (Д.Д. Некрасов, А.Н. Масливец, Н.Ю. Лисовенко, В.В. Залесов, Н.А. Пулина, А.Е. Рубцов, 2004), «Синтез и химические свойства замещенных 2,3,5,6-тетрагидропиран-2,4-дионов» (В.В. Щепин, Ю.Х. Сажнева, Н.Ф. Кириллов, 2007), «Исследование диоксогетероциклов методом рентгеноструктурного анализа. Часть 1.» (З.Г. Алиев, А.Н. Масливец, И.В. Машевская, П.С. Силайчев, 2012), «Исследование диоксогетероциклов методом рентгеноструктурного анализа. Часть 2.» (М.В. Дмитриев, В.В. Коновалова, А.Н. Масливец, Е.Е. Степанова, 2014).

Среди пособий для студентов можно выделить: «Органическая химия. Краткий курс. Часть 1 и 2 (В.В. Щепин, 2007), «Методы УФ, ИК и ЯМР спектроскопии и их применение в органической химии» (Ю.П. Дормидонтов, 2001), «Цели и стратегия синтеза сложных биологически активных молекул» (А.Н. Масливец, 2005).

Кафедра органической химии Пермского университета за все годы своего существования занимала заметное место среди аналогичных кафедр СССР и России. По результатам научной работы она является лидером не только на факультете, но и в университете, за последние годы два раза завоевав первое место в университете по научной работе.

Получив в 2010-х годах уникальное оборудование, сотрудники кафедры получили возможность проводить свои научные исследования на самом высоком уровне, активно заниматься подготовкой новых научных кадров и уверенно смотреть в будущее.

Библиографический список

1. Кертман Л.Е., Васильева Н.Е., Шустов С.Г. Первый на Урале. Пермь. Пермское книжное издательство. 1987. 234 с.
2. Пермский государственный университет им. А.М.Горького. Исторический очерк. 1916-1966. Пермь. Пермское книжное издательство. 1966. 294 с.
3. *Обозрение* преподавания наук на физико-математическом факультете Пермского отделения Императорского Петроградского Университета в 1916–17 учебном году. Пермь: Электро-Тип. губернского земства, 1916. 8 с.
4. *Обозрение* преподавания наук на физико-математическом факультете Пермского университета в 1917–18 учебном году. – Пермь: Электро-Тип. губернского земства, [1917]. 10 с.

5. *Отчет* об открытии Пермского отделения Петроградского Университета и деятельности его в 1916–1917 учебном году. – Пермь: Электро – Тип. губернского земства, 1918. 24 с.
6. *XX лет* Пермского государственного университета им. А.М. Горького// Ученые записки: юбилейный выпуск (внеочередной). 1936 г. 99 с.
7. Рыбакова М.Н. История кафедры органической химии (1918–2011) // Вестник Пермского университета. Серия "Химия". 2011. Вып. 4(4). С.4–11.
8. Рогожников С.И. Химический факультет Пермского университета. История возникновения и становления. Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Пермь, 2016. – 476 с.: илл.
9. Лапкин И.И., Шкляев В.С., Шкляева Т.И. *ЖОХ*. 1940. Т.Х. Вып.16. С.1449-1452.
10. Масливец А.Н., Тарасова О.П., Андрейчиков Ю.С. *ЖОрХ*. 1992. Т.28. Вып.6. С.1287-1295.
11. Подвинцев И.И., Шулов С.Н., Косвинцева Л.С., и др. *ЖОрХ*. 1993. Т. 33. Вып.8. С.1192-1200.
12. Некрасов Д.Д., Кольцова С.В., Андрейчиков Ю.С., и др. *ЖОрХ*. 1995. Т.31. Вып.6. С.907-910.
13. Щетин В.В., Гладкова Г.Е., Майоров А.В., и др. *ЖОрХ*. 1992. Т.28. Вып.10. С. 2033-2041.
14. Масливец А.Н., Машевская И.В. 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы (монография). Издательство Пермского госуниверситета, Пермь, 2005.
15. Zhulanov V.E., Dmitriev M.V., Maslivets A. N., Rubin M. New method for in situ generation of enolateiminium 1,4-dipoles for [4 + 2] and [4 + 1] dipolar heterocycloaddition reactions // RSC Advances. 2016. № 6. P. 90239-90247.
3. Review of the teaching of sciences in the physics and mathematics faculty of the Perm Department of the Imperial Petrograd University in the 1916-17 academic year. Perm: Electro-Type. provincial zemstvo, 1916. 8 p.
4. A review of the teaching of science at the Physics and Mathematics Faculty of Perm University in the 1917-18 academic year. Perm: Electro-Type. provincial zemstvo, [1917]. 10 p.
5. Report on the opening of the Perm branch of the Petrograd University and its activities in the 1916-1917 school year. Perm: Electro-Type. provincial zemstvo, 1918. 24 p.
6. XX years of the Perm State University named after A.M.Gorky // Scholarly notes: anniversary issue (extraordinary). 1936, 99 p.
7. Rybakova M.N. History of the Department of Organic Chemistry (1918-2011) // Bulletin of Perm University. Series "Chemistry". 2011. Issue. 4 (4) .pp.4-11.
8. Rogozhnikov S.I. Chemical faculty of Perm University. History of origin and establishment. Perm. state. nat. issled. un-t. Perm, 2016. 476 p.: ill.
9. Lapkin I.I., Shklyayev V.S., Shklyayeva T.I. *J. Org. Chem.* 1940. T. X. Issue 16. pp.1449-1452.
10. Maslivets A.N., Tarasova O.P., Andreichikov Yu.S. *J. Org. Chem.* 1992. T.28. Issue 6. pp.1287-1295.
11. Podvintsev I.I., Shurov S.N., Kosvintseva L.S., Andreichikov Yu.S. *J.Org.Chem.* 1993. Vol. 33. Issue 8. pp.1192-1200.
12. Nekrasov D.D., Koltsova S.V., Andreichikov Yu.S., Tulbovich G.A. *J.Org.Chem.* 1995. T.31. Issue 6. pp. 907-910.
13. Schepin V.V., Gladkova G.E., Mayorov A.V., Efremov D.I. *J.Org.Chem.* 1992. T.28. Issue 10. pp. 2033-2041.
14. Maslivets A.N., Mashevskaya I.V. 2,3-Dihydro-2,3-pyrrolidiones (monograph). Publishing house of Perm State University, Perm, 2005.
15. Zhulanov V.E., Dmitriev M.V., Maslivets A.N., Rubin M.A. 1.4-dipoles for [4 + 2] and [4 + 1] dipolar heterocycloaddition reactions // RSC Advances. 2016. No. 6. pp. 90239-90247.

References

1. Kertman L.E., Vasileva N.E., Shustov S.G. The first in the Urals. Perm. Perm book publishing house. 1987. 234 p.
2. Perm State University named after A.Gorky. Historical essay. 1916-1966. Perm. Perm book publishing house. 1966. 294 p.

Об авторах

Рогожников Сергей Иванович
кандидат химических наук, доцент,
кафедра аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
sir_rog@mail.ru

Шуров Сергей Николаевич
доктор химических наук, профессор,
кафедра органической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный нацио-
нальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Rogozhnikov Sergey Ivanovich
Candidate of Chemistry, Associate Professor
of the Department of Analytical Chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
sir_rog@mail.ru

Shurov Sergei Nikolaevich
Doctor of Chemistry, Professor,
Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia

Информация для цитирования:

Рогожников С.И., Шуров С.Н. Кафедре органической химии Пермского государственного университета – 100 лет // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8. Вып. 1. С. 68–101. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-68-101.

Rogozhnikov S.I., Shurov S.N. Kafedre organicheskoi khimii Permskogo gosudarstvennogo universiteta – 100 let [Chair of organic chemistry of Perm State University – 100 years] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Series «Chemistry». 2018. Vol. 8. Issue 1. P. 68–101 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-68-101.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ И ПРЕДОСТАВЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ СТАТЕЙ В ЖУРНАЛ «ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ ХИМИЯ»

В журнале «Вестник Пермского университета. Серия «Химия» печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Журнал публикует представленные в редакцию на русском и английском языках актуальные исследовательские работы, выполненные с применением современных методов, отвечающие профилю журнала, обладающие несомненной новизной, имеющие прикладное значение и теоретическое обоснование.

Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования, лицензионный договор подписанный всеми авторами, список трех потенциальных рецензентов (Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, место работы, должность, электронная почта). Образец договора размещен на сайте press.psu.ru в разделе Вестник Пермского университета. Серия Химия – О нас – Отправка статей.

В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы, описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Заглавие статьи должно полностью отражать ее содержание. Статьи должны быть тщательно отредактированы. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки **Введение, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение/выводы.**

Статьи и сопроводительные документы представляются в редакцию в электронном виде через сайт журнала press.psu.ru, а также направляются на адрес редакции в печатном виде.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией
не рассматриваются и не возвращаются!**

ОФОРМЛЕНИЕ СТАТЬИ

Статья должна быть отпечатана на компьютере в текстовом редакторе MicrosoftWord версии 2007 или ниже. Формулы набираются в редакторе MicrosoftEquation версии 3.0 или ниже.

Размер страницы, используемый для написания статьи, – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см. Не допускается заполнения колонтитулов – они должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт.

Основной текст статьи набирается шрифтом TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – полуторный. Обязательно нужно поставить автоматическую расстановку переносов.

При оформлении статьи необходимо различать знаки дефис (-) и тире (–), знаки ноль (0) и букву О, английскую букву l (L) и единицу (1). Между числами ставится знак тире без отбивки (пробелов), напр.: 12–15.

В материалах должны использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), и относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать используемые программы. При названии соединений следует использовать терминологию ИЮПАК. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

Таблицы и рисунки подлежат нумерации в случае, если их больше 1. Названия таблиц набираются прямым полужирным шрифтом, названия рисунков – прямым светлым шрифтом, на один кегль меньше (10 пт).

В начале статьи слева курсивом набирается УДК, под индексом УДК полужирным шрифтом И.О. Фамилия авторов, следующей строкой – название организации (места работы), город, страна.

Заглавие статьи набирается прописными (большими) буквами полужирным шрифтом и форматировается по центру. Под этой информацией помещается аннотация статьи на русском языке, набранная светлым курсивом. После текста аннотации следует указать 4–6 ключевых слов (словосочетаний), характеризующих проблематику статьи (набрав их светлым прямым шрифтом).

Сразу после русского текста титульные данные на английском языке. Далее следует текст статьи.

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

УДК 542.8

Е.Н. Аликина, О.Ю. Александрова, П.М. Староверова, Э.С. Заплатаина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО (III) – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследовано комплексообразование ионов железа (III) с салициловой кислотой и дифенилгуанидином в водно-органических растворах. Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения железа. Различными методами установлены соотношения компонентов в комплексных соединениях.

Ключевые слова: салициловая кислота; дифенилгуанидин; комплексные соединения железа (III); водно-органические растворы.

E.N. Alikina, O.Yu. Aleksandrova, P.M. Staroverova, E.S. Zaplatina

Perm State University, Perm, Russia

**THE INVESTIGATION OF COMPLEXATION IN THE SYSTEM IRON (III) – SALYCILIC ACID
– DIPHENYLGUANIDINE IN WATER-ACETONE AND WATER-ETHANOL SOLUTIONS
BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD**

The complexation of iron (III) with salicylic acid and diphenylguanidine in an aqueous-organic solutions was investigated. The optimal conditions for the spectrophotometric determination of iron were found. The ratio of components in complex compounds were defined by various methods.

Keywords: salicylic acid; diphenylguanidine; complex compounds of iron (III); aqueous-organic solutions.

ОФОРМЛЕНИЕ БИБЛИОГРАФИЧЕСКОГО СПИСКА

Библиографический список должен быть расположен в порядке цитирования. В тексте статей указание на источник, помещенный в библиографическом списке, осуществляется следующим образом: в квадратных скобках указываются номер источника из библиографического списка. Например: [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

Источники в библиографическом списке оформляются в соответствии с ГОСТом Р 7.0.5–2008.

Примеры:

1. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1972. С. 52.
2. Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A. et al. Organic Analysis. New York, 1953. Vol. 1. P. 127.
3. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.
4. Неводные растворители / под ред. Т. Ваддингтона. М.: Химия, 1971. 369 с.
5. Стрижов Н.К., Тюрина Л.В. Экстракция металлов // Журнал органической химии. 1980. Т. 50, вып. 5. С. 1143–1147.

Сразу после библиографического списка размещается переводной пристатейный список литературы (**References**), оформленный в соответствии со стандартом Harvard (образец доступен на сайте ПГНИУ www.psu.ru в разделе Наука – Научные журналы – Методические материалы).

Пример:

References

1. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2015), "Perm Liquid Extraction School: Formation and Development, *Bulletin of Perm Science Centre*, no. 3, pp. 51–60. (In Russ.).
2. Diantipirilmethan i ego gomologi kak analiticheskie reagenty. *Uchenye zapiski Permskogo universiteta* [Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents. The researchers note. № 324]. (1974) Perm, SU. (In Russ.)

3. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova S.A. (2015), "Phase and extraction equilibrium in aqueous systems with stratified proteolytic interaction", *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 70, no. 6. pp. 563–576. (In Russ.).
4. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Gel Extraction by surfactants", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).

После библиографических списков размещаются сведения об авторах статьи, содержащие следующие данные: Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, адрес, контактные телефон и(или) адрес электронной почты на русском и английском языках.

Пример:

Об авторах

Аликина Екатерина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
alikina-en@yandex.ru

Александрова Ольга Юрьевна,
студент,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Alikina Ekaterina Nikolaevna,
candidate of chemistry, associate professor of the
Department of analytical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
alikina-en@yandex.ru

Aleksandrova Ol'ga Jur'evna,
student,
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 8 (2018)

Выпуск 1

Редактор *Е.В. Шумилова*

Корректор *В.Е. Пирожкова*

Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*

Дизайн обложки *И.В. Машевская*

Адрес учредителя и издателя:

614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15

Адрес редакции:

614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15,
Химический факультет
Тел. +7 (342) 239-65-19;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать 27.03.2018. Выход в свет

Формат 60х84¹/₈. Усл. печ. л. 12,32. Тираж 500 экз. Заказ



Издательский центр

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Подписной индекс журнала в каталоге «Пресса России» 41026

Распространяется бесплатно и по подписке