ISSN 2410-6593 (Print) ISSN 2686-7575 (Online)



- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Аналитические методы в химии и химической технологии
- Математические методы и информационные системы в химической технологии



2020



ISSN 2410-6593 (Print) ISSN 2686-7575 (Online)



ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ Fine Chemical Technologies

Теоретические основы химической технологии

Химия и технология органических веществ

¹Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

Химия и технология неорганических материалов

Аналитические методы в химии и химической технологии

[|] Математические методы и информационные системы в химической технологии

Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies **Том 15, № 4, 2020** Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies **Vol. 15, No. 4, 2020**

https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4 www.finechem-mirea.ru

https://doi.org/10.32362/2410-6593

Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies 2020, том 15, № 4

Научно-технический рецензируемый журнал «Тонкие химические технологии» освещает современные достижения фундаментальных и прикладных исследований в области тонких химических технологий, включая теоретические основы химической технологии, химию и технологию лекарственных препаратов и биологически активных соединений, органических веществ и неорганических материалов, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

Учредитель и издатель

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» 119454, РФ, Москва, пр-кт Вернадского, д. 78.

Периодичность: 6 раз в год. Журнал основан в 2006 году. До 2015 года издавался под названием «Вестник МИТХТ» (ISSN 1819-1487).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ. Индексируется: DOAJ, Chemical Abstracts, РИНЦ (Science Index), RSCI, Ulrich's International Periodicals Directory

Главный редактор:

Фролкова Алла Константиновна – д.т.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 35617659200, ResearcherID G-7001-2018, http://orcid.org/0000-0002-9763-4717, *frolkova_a@mirea.ru*

Заместитель главного редактора: Фомичёв Валерий Вячеславович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937, http://orcid.org/0000-0003-4840-0655,

fomichev@mirea.ru

Редакция:

к.т.н. Г.Д. Середина
д.х.н., проф. Т.М. Буслаева
д.х.н., проф. А.А. Ищенко
д.т.н., проф. В.Ф. Корнюшко
д.т.н., проф. А.В. Марков
д.х.н., проф. Ю.П. Мирошников
д.х.н., проф. В.А. Тверской
Л.Г. Семерня

Компьютерная верстка

Зав. редакцией

Научные редакторы

119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119. Тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88) E-mail: seredina@mirea.ru

Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г. выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России»: 36924

www.finechem-mirea.ru

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies 2020, vol. 15, no. 4

The peer-reviewed scientific and technical journal Fine Chemical Technologies highlights the modern achievements of fundamental and applied research in the field of fine chemical technologies, including theoretical bases of chemical technology, chemistry and technology of medicinal compounds and biologically active substances, organic substances and inorganic materials, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

Founder and Publisher

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education "MIREA – Russian Technological University" 78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Six issues a year are published. The journal was founded in 2006. The name was Vestnik MITHT until 2015 (ISSN 1819-1487).

The journal is included into the List of peer-reviewed science press of the State Commission for Academic Degrees and Titles of the Russian Federation. The journal is indexed: DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI, Ulrich's International Periodicals Directory

Editor-in-Chief:

Alla K. Frolkova – Dr. of Sci. (Engineering), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 35617659200, ResearcherID G-7001-2018, http://orcid.org/0000-0002-9763-4717, frolkova a@mirea.ru

Deputy Editor-in-Chief:

Valery V. Fomichev – Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 57196028937, http://orcid.org/0000-0003-4840-0655,

fomichev@mirea.ru

Editorial staff:

Cand. Sci. (Eng.) Galina D. Seredina Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva Dr. Sci. (Chem.), Prof. Anatolii A. Ischenko Dr. Sci. (Eng.), Prof. Valery F. Kornyushko Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov Dr. Sci. (Chem.), Prof. Yuri P. Miroshnikov Dr. Sci. (Chem.), Prof. Vladimir A. Tverskoy Larisa G. Semernya

Desktop publishing

Managing Editor

Science editors

86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russian Federation. Phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88) E-mail: seredina@mirea.ru

Registration Certificate $\Pi IM \mathbb{N} \Phi C$ 77–74580, issued on December 14, 2018 by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media of Russia

The subscription index of Pressa Rossii: 36924

© МИРЭА – Российский технологический университет, 2020 © Авторы, 2020

Редакционная коллегия

Абишева Зинеш Садыровна – академик Национальной Академии Наук Республики Казахстан, д.т.н., профессор, Институт металлургии и обогащения, Казахский национальный технический университет имени К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан. Scopus Author ID 6601954283, ResearcherID O-8453-2017, http://orcid.org/0000-0002-4506-0694, *abisheva z@mail.ru*.

Верёвкин Сергей Петрович – д.т.н., профессор Университета г. Росток, Росток, Германия. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, https://orcid.org/0000-0002-0957-5594, Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Жижин Константин Юрьевич – член-корр. Российской академии наук (РАН), д.х.н., профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, http://orcid.org/0000-0002-4475-124X, kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Иванов Игорь Владимирович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, http://orcid.org/0000-0003-0543-2067, *ivanov_i@mirea.ru*.

Кардона Карлос Ариэль – PhD, профессор Национального университета Колумбии, Манизалес, Колумбия. Scopus Author ID 7004278560, http://orcid.org/0000-0002-0237-2313, ccardonaal@unal.edu.co.

Койфман Оскар Иосифович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, президент Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Российская Федерация. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, http://orcid.org/0000-0002-1764-0819, president@isuct.ru.

Крутько Эльвира Тихоновна – д.т.н., профессор Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь. Scopus Author ID 6602297257, *ela_krutko@mail.ru*.

Мирошников Анатолий Иванович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, член Президиума РАН, председатель Президиума Пущинского научного центра РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, *aiv@ibch.ru*.

Музафаров Азиз Мансурович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011, https://orcid.org/0000-0002-3050-3253, *aziz@ineos.ac.ru*.

Editorial Board

Zinesh S. Abisheva – Academician at the National Academy of Sciences of Kazakhstan, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, K.I. Satpaev Kazakh National Research Technical University, Almaty, Kazakhstan. Scopus Author ID 6601954283, ResearcherID O-8453-2017, http://orcid.org/0000-0002-4506-0694, *abisheva z@mail.ru*.

Sergey P. Verevkin – Dr. Sci. (Eng.), Professor, University of Rostock, Rostock, Germany. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, https://orcid.org/0000-0002-0957-5594, *Sergey.verevkin@uni-rostock.de.*

Konstantin Yu. Zhizhin – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Chem.), Professor, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, http://orcid.org/0000-0002-4475-124X, *kyuzhizhin@igic.ras.ru*.

Igor V. Ivanov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, http://orcid.org/0000-0003-0543-2067, *ivanov_i@mirea.ru*.

Carlos A. Cardona – PhD (Eng.), Professor, National University of Columbia, Manizales, Colombia. Scopus Author ID 7004278560, http://orcid.org/0000-0002-0237-2313, *ccardonaal@unal.edu.co.*

Oskar I. Koifman – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, http://orcid.org/0000-0002-1764-0819, *president@isuct.ru.*

Elvira T. Krut'ko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus. Scopus Author ID 6602297257, *ela krutko@mail.ru*.

Anatolii I. Miroshnikov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, M.M. Shemyakin and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the RAS, Member of the Presidium of the RAS, Chairman of the Presidium of the RAS Pushchino Research Center, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, *aiv@ibch.ru*.

Aziz M. Muzafarov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011, https://orcid.org/0000-0002-3050-3253, *aziz@ineos.ac.ru*.

Новаков Иван Александрович – академик РАН,

д.х.н., профессор, президент Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Российская Федерация. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, http://orcid.org/0000-0002-0980-6591, *president@vstu.ru.*

Озерин Александр Никифорович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, https://orcid.org/0000-0001-7505-6090, *ozerin@ispm.ru*.

Пакканен Тапани – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия. Scopus Author ID 7102310323, *tapani.pakkanen@uef.fi.*

Помбейро Армандо – академик Академии наук Лиссабона, PhD, профессор, президент Центра структурной химии Высшего технического института Университета Лиссабона, Португалия. Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, https://orcid.org/0000-0001-8323-888X, *pombeiro@ist.utl.pt*.

Пышный Дмитрий Владимирович – член-корр.РАН, д.х.н., профессор, Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, https://orcid.org/0000-0002-2587-3719, *pyshnyi@niboch.nsc.ru*.

Сигов Александр Сергеевич – академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Тойкка Александр Матвеевич – д.х.н., профессор, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация. Scopus Author ID 6603464176, Researcher ID A-5698-2010, http://orcid.org/0000-0002-1863-5528, *a.toikka@spbu.ru*.

Трохимчук Андржей – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша. Scopus Author ID 7003604847, *andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.*

Цивадзе Аслан Юсупович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, *tsiv@phyche.ac.ru.* *Ivan A. Novakov* – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Volgograd State Technical University, Volgograd, Russian Federation. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, http://orcid.org/0000-0002-0980-6591, *president@vstu.ru.*

Alexander N. Ozerin – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, https://orcid.org/0000-0001-7505-6090, *ozerin@ispm.ru*.

Tapani A. Pakkanen – PhD, Professor, Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland. Scopus Author ID 7102310323, *tapani.pakkanen@uef.fi*.

Armando J.L. Pombeiro – Academician at the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, President of the Center for Structural Chemistry of the Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal. Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, https://orcid.org/0000-0001-8323-888X, pombeiro@ist.utl.pt.

Dmitrii V. Pyshnyi – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemical Biologyand Fundamental Medicine, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, https://orcid.org/0000-0002-2587-3719, *pyshnyi@niboch.nsc.ru.*

Alexander S. Sigov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, President of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Alexander M. Toikka – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherI D A-5698-2010, http://orcid.org/0000-0002-1863-5528, *a.toikka@spbu.ru*.

Andrzej W. Trochimczuk – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Aslan Yu. Tsivadze – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, *tsiv@phyche.ac.ru.*

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ Fine Chemical Technologies



СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Теоретические основы химической технологии

Каримов О.Х., Колчина Г.Ю., Тептерева Г.А., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Бадретдинов А.Р. Исследование реакционной способности производных коричной кислоты – предшественников лигнина

Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В.

Энергосбережение в экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт–изобутилацетат с бутилпропионатом

Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений

Куркин В.А., Цибина А.С. Новые подходы к стандартизации травы монарды дудчатой

Nga H.N. Do, Tan M. Le, Chinh D.P. Nguyen, Anh C. Ha Optimization of total flavonoid content of ethan

Optimization of total flavonoid content of ethanolic extract of *Persicaria pulchra* (Bl.) Soják for the inhibition of α -glucosidase enzyme

Theoretical Bases of Chemical Technology

Karimov O.K., Kolchina G.Y., Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Karimov E.K., Badretdinov A.R. The reactivity of cinnamic acid derivatives as lignin precursors

Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V.

14 Energy saving in the extractive distillation of isobutyl alcohol–isobutyl acetate with *n*-butyl propionate

Chemistry and Technology of Medicinal Compounds and Biologically Active Substances

Kurkin V.A., Tsibina A.S.

30 New approaches for the standardization of the *Monarda fistulosa* herb

Nga H.N. Do, Tan M. Le, Chinh D.P. Nguyen, Anh C. Ha

39 Optimization of total flavonoid content of ethanolic extract of *Persicaria pulchra* (Bl.) Soják for the inhibition of α-glucosidase enzyme

7

Химия и технология неорганических материалов

Джевага Н.В., Лобачева О.Л.

Жидкостная экстракция европия(III) из техногенных растворов с использованием поверхностноактивного вещества

Аналитические методы в химии и химической технологии

Наумова А.О., Мельников П.В., Долганова Е.В., Яштулов Н.А., Зайцев Н.К.

Смещение величины р*K*_а кислотно-основных индикаторов, вызванное иммобилизацией на твердой подложке за счет водорастворимого поликатионного полимера, на примере Конго Красного

Страницы истории

Малясова А.С., Койфман О.И. Научная деятельность Я.К. Сыркина на химическом факультете Иваново-Вознесенского политехнического института и в Ивановском химико-технологическом институте (1918–1932 гг.)

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Dzhevaga N.V., Lobacheva O.L. Solvent extraction of europium(III) from technogenic solutions with the use of surfactants

51

Analytical Methods in Chemistry and Chemical Technology

Naumova A.O., Melnikov P.V., Dolganova E.V., Yashtulov N.A., Zaitsev N.K.
59 Shifts in the pK_a value of acid–base indicators caused by immobilization on solid substrates via water-soluble polycationic polymers: a case study of Congo Red

Pages of History

Malyasova A.S., Koifman O.I.
Scientific activity of Ya.K. Syrkin
at the Faculty of Chemistry of the Ivanovo-Voznesensk Polytechnic Institute
and in the Ivanovo Institute of Chemistry
and Technology (1918–1932)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online) https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-7-13 УДК 615.32

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Исследование реакционной способности производных коричной кислоты – предшественников лигнина

О.Х. Каримов^{1,@}, Г.Ю. Колчина², Г.А. Тептерева¹, И.А. Четвертнева³, Э.Х. Каримов¹, А.Р. Бадретдинов¹

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450062 Россия ²Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак, 453103 Россия

³ООО «Сервисный Центр СБМ» Волго-Уральского региона, Москва, 119330 Россия [@]Автор для переписки, e-mail: karimov.oleg@gmail.com

Цепи. Производные коричной кислоты относятся к большому классу фенольных соединений, которые широко распространены в растительности и обладают высоким потенциалом для применения в медицине и промышленности. Они обладают различными практически полезными свойствами, например, антиоксидантными, противовоспалительными, антиагрегантными и антимеланогенными свойствами. Отдельный интерес представляют оксикоричные кислоты как фенилпропаноиды, являющиеся исходными соединениями лигнина. Целью данной работы является исследование электронной структуры и анализ реакционной способности простейших представителей фенилпропаноидов, образующихся в процессе биосинтеза: кумаровой (п-оксикоричной), кофейной (3,4-дигидроксикоричной), феруловой (З-метокси-4-гидроксикоричной), синаповой (З,5-диметокси-4-гидроксикоричной) и 3,4-диметоксикоричной кислот. Эти кислоты являются биогенетическими предшественниками большинства других фенольных соединений (кумаринов, меланинов, лигнина и флавоноидов) и встречаются практически во всех высших растениях.

Методы. В рамках ограниченного метода Хартри Фока и метода гибридного функционала плотности оптимизированы исследуемые молекулы. Все расчеты проводились с использованием программы Firefly.

Результаты. Проведен сравнительный квантово-химический расчет геометрических параметров молекул оксикоричных кислот двумя методами, приведены значения зарядов на атомах по Малликену. При введении гидроксильных и метоксильных заместителей в м-и п-положения относительно карбоксильного фрагмента происходит смещение электронной плотности в сторону бензольного кольца и, как следствие, понижение симметрии молекулы. Также в исследуемых структурах имеется π,π -сопряжение карбоксильного фрагмента молекулы –CH=CHCOOH с ароматическим кольцом, что существенно сказывается на геометрической конфигурации молекул. Максимальный положительный заряд сосредоточен на атоме C_9 , а максимальный отрицательный – на атомах кислорода, относящихся к метоксильным заместителям и гидроксильной группе, что подтверждает роль кислородных атомов в химических превращениях кислот.

Выводы. В работе двумя различными методами были рассчитаны геометрические, электронные и энергетические параметры, а также индексы электрофильности

(cc) BY

исследуемых оксикоричных кислот в газовой фазе. Полученные величины согласуются в пределах погрешностей с экспериментальными данными, а также описываемыми в ранних работах при расчетах другими методами.

Ключевые слова: оксикоричные кислоты, кумаровая кислота, кофейная кислота, синаповая кислота, феруловая кислота, диметоксикоричная кислота.

Для цитирования: Каримов О.Х., Колчина Г.Ю., Тептерева Г.А., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Бадретдинов А.Р. Исследование реакционной способности производных коричной кислоты – предшественников лигнина. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(4):7-13. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-7-13

RESEARCH ARTICLE

The reactivity of cinnamic acid derivatives as lignin precursors

Oleg K. Karimov^{1,@}, Galina Y. Kolchina², Galina A. Teptereva¹, Irina A. Chetvertneva³, Eduard K. Karimov¹, Almaz R. Badretdinov¹

¹Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450062 Russia ²Bashkir State University, Sterlitamak Branch, Sterlitamak, 453103 Russia ³SBM Service Center of the Volga-Ural region, Moscow, 119330 Russia [@]Corresponding author, e-mail: karimov.oleg@gmail.com

Objectives. Cinnamic acid derivatives belong to a large class of phenolic compounds, which are widely distributed in plants and have high potential for use in the medical and industrial fields. They have various useful practical properties, e.g., antioxidant, anti-inflammatory, antiplatelet, and anti-melanogenic properties. Hydroxycinnamic acids are of particular interest as phenylpropanoids, which are the starting compounds of lignin. The aim of this work was to study the electronic structure and analyze the reactivity of the simplest representatives of phenylpropanoids formed during the biosynthesis of the coumaric (p-hydroxycinnamic), caffeic (3,4-dihydroxycinnamic), ferulic (3-methoxy-4-hydroxycinnamic), sinapic (3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamic), and 3,4-dimethoxycinnamic acids. These acids are the biogenetic precursors of most other phenolic compounds (coumarins, melanins, lignins, and flavonoids) and are found in almost all higher plants.

Methods. Calculations with full optimization of the geometric parameters were performed using the original Hartree–Fock theory and hybrid density functional method. All calculations were performed using the Firefly program.

Results. A comparative quantum chemical calculation of the geometric parameters of hydroxycinnamic acid molecules was conducted via two methods, and the values of the charges on atoms according to Mulliken were determined. It was found that with the addition of hydroxyl and methoxy substituents at the meta and para positions relative to the carboxyl fragment, the electron density shifts toward the benzene ring, and the symmetry of the molecule decreases. Additionally, in these structures, there is π,π -conjugation of the carboxyl fragment of the –CH=CHCOOH molecule with the aromatic ring, which significantly affects the geometric configuration of the molecule. The maximum positive charge is concentrated on the C_9 atom, while the maximum negative charge is on the oxygen atoms belonging to the methoxy substituents and the hydroxyl group, which confirms the role of oxygen atoms in the chemical transformations of acids.

Conclusions. Two different methods were used to calculate the geometric, electronic, and energy parameters and electrophilicity indices of the studied hydroxycinnamic acids in the gas phase. The obtained values were consistent (within the limits of error) with the experimental data as well as the results described in earlier works' calculations by other methods.

Keywords: oxy-cinnamic acids, coumaric acid, caffeic acid, sinapic acid, ferulic acid, dimethoxycinnamic acid.

For citation: Karimov O.K., Kolchina G.Y., Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Karimov E.K., Badretdinov A.R. The reactivity of cinnamic acid derivatives as lignin precursors. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(4):7-13 (in Russ.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-7-13

Производные коричной кислоты (оксикоричные кислоты) относятся к большому классу фенольных соединений, которые широко распространены в растительности и обладают высоким потенциалом для применения в медицине и промышленности. Они могут вовлекаться в процессы биосинтеза лигнина и флавоноидов, вступать во взаимодействие с сахарами, полисахаридами клеточных стенок, ациклическими и алициклическими кислотами, терпенами, аминами, алкалоидами и некоторыми другими веществами.

Известны разнообразные биологические свойства оксикоричных кислот. Например, кумаровая кислота обладает антиоксидантными, противовоспалительными, антиагрегантными и антимеланогенными свойствами [1]. Другая кислота – кофейная кислота – представляет собой полярное соединение с сильной хелатирующей способностью по отношению к металлам, также обладающее антиоксидантной активностью [2, 3].

Отдельный интерес представляют оксикоричные кислоты как фенилпропаноиды, являющиеся исходными соединениями лигнина. В процессе биосинтеза они подвергаются восстановлению до оксикоричных спиртов [4], которые служат непосредственными предшественниками лигнина.

Изучению строения и свойств предшественников лигнина посвящено немало работ. Например, в работе [5] методами квантовой химии изучались антиоксидантные свойства кумаровой и синаповой кислот. Расчетами в рамках теории функционала плотности B3LYP в базисе 6-311+G(2d,2p) для соединений в вакууме и водной среде было показано, что за антиоксидантные свойства отвечает ОН-группа. В другой работе [6] структура кумаровой и кофейной кислоты сравнительно исследовалась физико-химическими методами анализа и квантово-химическими расчетами. Полученные результаты, рассчитанные также в рамках теории функционала плотности B3LYP в базисе 6-311G, хорошо согласовывались с экспериментально полученными значениями.

Ограниченным методом Хартри-Фока в наборе 6-311G(d) исследовались производные коричной кислоты: *о*-кумаровая, *м*-кумаровая, кофейная, феруловая и хлорогеновая кислота (кофеил-3-хинная кислота) [7]. Производные оксикоричной кислоты, в которых карбоксильная группа отделена от ароматического кольца виниленовым мостиком, характеризуются более высокой антиоксидантной активностью, чем соответствующие производные бензойной кислоты.

Целью данной работы является исследование электронной структуры и анализ реакционной способности простейших представителей фенилпропаноидов, образующихся в процессе биосинтеза: кумаровой (*п*-оксикоричной) (I), кофейной (3,4-дигидроксикоричной) (II), феруловой (3-метокси-4-гидроксикоричной) (III), синаповой (3,5-диметокси-4-гидроксикоричной) (IV) и 3,4-диметоксикоричной кислот (V) (см. рисунок). Эти кислоты являются биогенетическими предшественниками большинства других фенольных соединений (кумаринов, меланинов, лигнина и флавоноидов) и встречаются практически во всех высших растениях.



Структурные формулы оксикоричных кислот. Structural formulas of hydroxycinnamic acids.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Расчеты с полной оптимизацией геометрических параметров выполнялись с использованием оригинальной теории Хартри–Фока RHF и гибридного метода функционала плотности B3LYP в базисе 6-311(d,p) с применением программы Firefly¹, представляющей собой версию программы GAMESS (USA) [8] с новыми алгоритмами вычислений [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет геометрических параметров (табл. 1) показывает, что при введении гидроксильных и метоксильных заместителей в *мета-* и *пара-*положения относительно карбоксильного фрагмента происходит смещение электронной плотности в сторону бензольного кольца и, как следствие, понижению симметрии молекулы. Также в исследуемых структурах имеется п,п-сопряжение карбоксильного фрагмента молекулы –СН=СНСООН с ароматическим кольцом, что существенно сказывается на геометрической конфигурации молекул.

Учитывая теорию валентных связей, углы ∠ССО между связями должны составлять примерно 111°. Раскрытие ∠ССО (117.74°-124.96°)

¹ Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G. URL: http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html (дата обращения 02.03.2020) [Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G. URL: http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html (Accessed March 2, 2020).] связано с введением метоксильных групп, и, как следствие, возникновения сильного напряжения и повышенной реакционной способности (табл. 1). Искажение валентного угла $\angle C_7 C_8 C_9$ и его увеличение связано с влиянием карбоксильной группы.

В табл. 2 приведены значения зарядов на атомах по Малликену, рассчитанные различными методами. Полученные значения показывают, что на атомах C_1 и C_9 концентрируются положительные значения у всех исследуемых соединений. Положительные заряды данных атомов в интервале от 0.227 (C_1) до 0.585 (C_9)

частично скомпенсированы сферой отрицательных зарядов на атомах кислорода гидроксильных и карбоксильных групп от -0.394 до -0.461.

Распределение точечных зарядов на атомах таково, что максимальный положительный заряд сосредоточен на атоме C_9 , а максимальный отрицательный – на атомах кислорода, относящихся к метоксильным заместителям ($O_{11} - V, O_{13}, O_{15}$) и гидроксильной группе ($O_{11} - I-IV$), что подтверждает роль кислородных атомов в химических превращениях кислот. Наибольшее сосредоточение электронной плотности

 Таблица 1. Значения валентных и диэдральных углов молекул кислот, рассчитанные методами RHF/6-311(d,p) и B3LYP/6-311(d,p)

 Table 1. The values of the valence and dihedral angles of the acid molecules as calculated by the RHF/6-311(d,p) and B3LYP/6-311(d,p) methods

Углы Angles		I	п		Ш		IV		V	
Метод расчета Calculation method	RHF	B3LYP								
$\angle O_{11}C_1C_2$	117.744	117.580	120.141	120.438	119.909	120.521	120.205	120.871	124.959	124.853
$\angle C_5 C_4 C_7$	123.346	123.277	122.761	122.761	122.915	122.500	122.559	122.528	122.998	123.012
$\angle C_7 C_8 C_9$	124.675	125.259	124.802	125.473	124.678	125.483	124.786	125.503	124.520	125.181
$\angle C_8 C_9 O_{10}$	117.582	117.471	117.639	117.542	117.577	117.539	117.649	117.571	117.491	117.410
$\angle O_{10}C_9C_8C_7$	-23.340	-21.822	-23.017	-20.897	-23.666	-20.348	-22.959	-20.480	-24.246	-22.315

 Таблица 2. Значения зарядов на атомах по Малликену в молекулах кислот, рассчитанные методами RHF/6-311(d,p) и B3LYP/6-311(d,p)

 Table 2. The values of the charges on atoms according to Mulliken in the acid molecules as calculated by the RHF/6-311(d,p) and B3LYP/6-311(d,p) methods

Углы Angles	IЫ I II III		Г	V	V					
Метод расчета Calculation method	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP
C	0.257	0.165	0.256	0.174	0.264	0.166	0.227	0.160	0.258	0.182
C_{ra}	0.133	-	0.141	—	0.143	—	0.110	-	0.133	—
C_2	-0.105	-0.086	-0.092	-0.085	-0.093	-0.087	0.226	0.137	-0.121	-0.013
C ₃	-0.060	-0.061	-0.075	-0.061	-0.065	-0.054	-0.090	-0.049	-0.075	-0.065
C_4	-0.096	-0.088	-0.088	-0.096	-0.079	-0.099	-0.068	-0.090	-0.070	-0.076
C	-0.062	-0.047	-0.103	-0.052	-0.068	-0.071	-0.122	-0.068	-0.072	-0.032
C	-0.131	-0.120	0.219	0.121	0.174	0.151	0.284	0.176	0.216	0.124
C	-0.016	-0.047	-0.013	-0.046	-0.016	-0.042	-0.016	-0.043	-0.021	-0.050
C ₈	-0.262	-0.213	-0.265	-0.218	-0.263	-0.222	-0.267	-0.220	-0.259	-0.211
C_9	0.583	0.377	0.584	0.378	0.583	0.378	0.585	0.379	0.582	0.377
m	0.314	_	0.321	_	0.318	_	0.308	_	0.300	_
O	-0.395	-0.306	-0.394	-0.306	-0.394	-0.306	-0.394	-0.306	-0.395	-0.307
O ₁₁	-0.443	-0.349	-0.450	-0.347	-0.450	-0.345	-0.458	-0.355	-0.461	-0.344
O ₁₂	-0.426	-0.316	-0.425	-0.318	-0.426	-0.319	-0.426	-0.319	-0.425	-0.316
O ₁₃	_	_	-0.495	-0.406	-0.520	-0.405	-0.523	-0.411	-0.485	-0.363
O ₁₅	-	_	_	_	_	_	-0.489	-0.367	_	_

отмечается на атоме $C_2(V) = -0.121$ в виду ближнего расположения метоксильных групп в *о*- и *м*-положениях относительно него, что соответствует центру электрофильной атаки в ароматическом кольце.

При рассмотрении атома C₁, связанного с фенольным гидроксилом, значения локальной электрофильности *m* показывают, что данные значения убывают при переходе к метокси-замещенным кислотам. Соединения IV и V менее электрофильны, чем фенол, в виду влияния метоксильных заместителей, находящихся в *о*-положениях к фенольному гидроксилу. Согласно работе [11] метод гибридного функционала плотности B3LYP занижает значение потенциалов ионизации, а метод Хартри-Фока приводит значения, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

С помощью полученных расчетных данных были вычислены значения индекса электрофильности, приведенные в табл. 3. Исходя из рассчитанных данных, ω для фенола составляет 0.244 эВ [12]. Все исследуемые соединения являются более электрофильными, чем фенол. Это явление обусловлено электроноакцепторным влиянием групп –CH=CHCOOH и –OCH₃-групп, находящихся в *n*-положении к фенольному гидроксилу. Потенциал ионизации (IP) определяет восстановительную активность соединения – его способность легко отдавать электрон. Минимальное значение IP из рассматриваемых кислот имеет синаповая кислота, что подтверждает ее высокие антиоксидантные свойства [13]. Ряд антиоксидантной активности в таком случае следующий: синаповая кислота > феруловая кислота > кофейная кислота ~ 3,4-диметоксикоричная кислота > кумаровая кислота. Приведенные в таблице значения хорошо согласуются с расчетами в других работах, например, потенциал ионизации кумаровой кислоты в работе [6] равен –6.4 эВ, а синаповой кислоты –6.1 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами квантовой химии проведена оптимизация молекул производных коричной кислоты и рассчитаны геометрические, электронные и энергетические характеристики исследуемых молекул.

По результатам данных значений выстроены ряды реакционной способности атомов углерода и кислорода исследуемых молекул в электрофильно-нуклеофильных реакциях. Для кумаровой кислоты положительный заряд имеют два атома углерода

Таблица 3. Значения основных энергетических характеристик кислот, рассчитанные методами RHF/6-311(d,p) и B3LYP/6-311(d,p)* **Table 3.** The values of the acids' main energy characteristics as calculated by the RHF/6-311(d,p) and B3LYP/6-311(d,p) methods*

Метод расчета	Ι		II		III		IV		V	
Calculation method	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP
– IP, эВ – IP, eV	8.559	6.424	8.445	6.252	8.498	6.148	8.341	6.106	8.416	6.254
$-E_{A}, \Im B$ $-E_{A}, eV$	-1.859	2.051	-1.752	2.081	-1.807	2.0122	-1.803	2.005	-1.898	1.979
η, 9B η, eV	10.418	4.373	10.197	4.171	10.305	4.136	10.144	4.101	10.314	4.275
<i>S</i> , эВ <i>S</i> , eV	0.096	0.229	0.098	0.240	0.097	0.242	0.099	0.244	0.097	0.234
$E_{\mathrm{min}}^{}, imes 10^{-3}, \Im \mathrm{B}$ $E_{\mathrm{min}}^{}, imes 10^{-3}, \mathrm{eV}$	-15.515	-15.608	-17.553	-17.655	-18.615	-18.725	-21.715	-21.842	-19.677	-19.794
– μ, эΒ – μ, eV	3.350	4.238	3.347	4.167	3.346	4.080	3.269	4.056	3.259	4.117
ω, 9 B ω, eV	0.539	2.053	0.549	2.081	0.543	2.013	0.527	2.005	0.515	1.982
Δω, 9Β Δω, eV	0.295	1.809	0.305	1.837	0.299	1.769	0.283	1.761	0.271	1.738

*Примечание: IP – потенциал ионизации; E_A – энергия сродства к электрону; η – индекс абсолютной химической жесткости; S – индекс абсолютной химической мягкости; E_{min} – минимальная энергия соединения; μ – электронный химический потенциал; ω – глобальный индекс электрофильности; Δω = ω – ω_{phoH}.
*Note: IP – ionization potential; E_A – energy of electron affinity; η – index of absolute chemical hardness; S – index of

*Note: IP – ionization potential; E_A – energy of electron affinity; η – index of absolute chemical hardness; S – index of absolute chemical softness; E_{\min} – minimum energy of matter; μ – electronic chemical potential; ω – global electrophilicity index; $\Delta \omega = \omega - \omega_{\text{PhOH}}$.

с реакционной способностью $C_9 > C_1$, в ряду атомов с отрицательными зарядами реакционная способность следующая $C_8 > C_6 > C_4 > C_2 > C_3 > C_7 = C_5$ и $O_{11} > O_{12} > O_{10}$. Для кофейной кислоты положительный заряд имеют три атома углерода с реакционной способностью $C_9 > C_1 > C_6$; реакционная способность в ряду атомов с отрицательными зарядами следующая: $C_8 > C_1 > C_2 > C_5 > C_3 > C_7$ и $O_{13} > O_{11} > O_{12} > O_{10}$. Для кофейной кислоты положительный заряд имеют атомы с реакционной способностью $C_9 > C_2 > C_5 > C_3 > C_7$ и $O_{13} > O_{11} > O_{12} > O_{10}$. Для синаповой кислоты положительный заряд имеют атомы с реакционной способностью $C_9 > C_6 > C_1 > C_2$, а отрицательный: $C_8 > C_{14} > C_{16} > C_4 > C_5 > C_3 > C_7$ и $O_{13} > O_{15} > O_{11} > O_{12} > O_{10}$. Для 3,4-диметоксикоричной кислоты выстроены следующие ряды реакционной способностью $C_9 > C_1 > C_2$, а атомы с реакционной способностью $C_9 > C_1 > C_2$, а атомы с реакционной способностью $C_8 > C_1 > C_2$, а атомы с реакционной способностью $C_8 > C_1 > C_2$, а атомы с реакционной способностью $C_8 > C_1 > C_2$, а атомы с реакционной способностью $C_8 > C_1 > C_2$, а атомы с реакционной способностью $C_8 > C_1 > C_2$, а атомы с реакционной способностью $C_8 > C_1 > C_2 < C_3 > C_7 > C_5 > C_2$ и $O_{13} > O_{11} > O_{12} > O_{10}$. Имеют отрицательный заряд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guan X.-Q., Mao J.-L., Tang Y.-X., Wang J.-H., Sun R. Research progress on pharmacological effects of *p*-coumaric acid. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*. 2018;49(17):4162-4170. http://dx.doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2018.17.030

2. Santos-Sánchez N.M., Salas-Coronado R., Villanueva-Cañongo C., Hernández-Carlos B. Antioxidant Compounds and Their Antioxidant Mechanism. *Antioxidants. IntechOpen.* 2019. http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.85270

3. Birkova A., Hubková B., Bolerázska B., Mareková M., Čižmárová B. Caffeic acid: a brief overview of its presence, metabolism, and bioactivity. *Bioactive Compounds in Health and Disease*. 2020;3(4):74-81.

http://dx.doi.org/10.31989/bchd.v3i4.692

4. Каримов О.Х., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М. Исследование реакционной способности производных оксикоричного спирта – модельных соединений лигнина. *Бутлеровские сообщения*. 2020;61(1):33-39.

5. Urbaniak A., Molski M., Szeląg M. Quantum-chemical calculations of the antioxidant properties of trans-*p*-coumaric acid and trans-sinapinic acid. *Computational methods in science and technology*. 2012;18(2):117-128.

http://dx.doi.org/10.12921/cmst.2012.18.02.117-128

6. Kumar N., Pruthi V., Goel N. Structural, thermal and quantum chemical studies of *p*-coumaric and caffeic acids. *J. of Molecular Structure*. 2015;1085:242-248. http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.064

7. Машенцева А.А., Сейтембетов Т.С. Экспериментальное и теоретическое исследование взаимосвязи «структура-активность» производных коричной кислоты. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия.* 2010;2(3):183-192.

8. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. Comput. *Chem. Eng.* 1993;14:1347-1363.

9. Yang W., Mortier W. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *J. Amer. Chem. Soc.* 1986;108:5708-5711.

Наибольший положительный заряд у всех исследуемых соединений сосредоточен на атоме углерода карбонильной группы, а наибольший отрицательный – на атомах кислорода, относящихся к метоксильным заместителям и гидроксильной группе.

Показано, что большие деформации валентных углов $\angle O_{11}C_1C_2$ и $\angle C_7C_8C_9$ приводят к возникновению сильного напряжения, что ведет к повышению реакционной способности молекул оксикоричных кислот.

На основании расчета физико-химических параметров составлен ряд антиоксидантной активности рассмотренных соединений: синаповая кислота > феруловая кислота > кофейная кислота ~ 3,4-диметоксикоричная кислота > кумаровая кислота.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интереса. The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Guan X.-Q., Mao J.-L., Tang Y.-X., Wang J.-H., Sun R. Research progress on pharmacological effects of *p*-coumaric acid. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*. 2018;49(17):4162-4170.

http://dx.doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2018.17.030

2. Santos-Sánchez N.M., Salas-Coronado R., Villanueva-Cañongo C., Hernández-Carlos B. Antioxidant Compounds and Their Antioxidant Mechanism. *Antioxidants. IntechOpen.* 2019. http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.85270

3. Birkova A., Hubková B., Bolerázska B., Mareková M., Čižmárová B. Caffeic acid: a brief overview of its presence, metabolism, and bioactivity. *Bioactive Compounds in Health and Disease*. 2020;3(4):74-81.

http://dx.doi.org/10.31989/bchd.v3i4.692

4. Karimov O.K., Kolchina G.Y., Movsumzade E.M. The study of the reactivity of derivatives of hydroxycinnamic alcohol as model compounds of lignin. *Butlerov Communications*. 2020;61(1):33-39 (in Russ.).

5. Urbaniak A., Molski M., Szeląg M. Quantum-chemical calculations of the antioxidant properties of trans-*p*-coumaric acid and trans-sinapinic acid. *Computational methods in science and technology*. 2012;18(2):117-128.

http://dx.doi.org/10.12921/cmst.2012.18.02.117-128

6. Kumar N., Pruthi V., Goel N. Structural, thermal and quantum chemical studies of *p*-coumaric and caffeic acids. *J. of Molecular Structure*. 2015;1085:242-248. http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.064

7. Mashenceva A.A., Seitembetov T.S. The Study of the "Structure-Activity" Relationship For a Cinnamic Acid Derivative. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2010;2(3):183-192 (in Russ.).

8. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. Comput. *Chem. Eng.* 1993;14:1347-1363.

9. Yang W., Mortier W. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *J. Amer. Chem. Soc.* 1986;108:5708-5711.

10. Cioslowski J., Martinov M., Mixon S.T. Atomic Fukui indexes from the topological theory of atoms in molecules applied to Hartree-Fock and correlated electron densities. *J. Phys. Chem.* 1993;97:10948-10951.

11. Wei K., Luo S.-W., Fu Y., Lu L., Guo Q.-X. A theoretical study on bond dissociation energies and oxidation potentials of monolignols. *J. Mol. Struct.-Theochem.* 2004;712:197-205.

12. Функ А.А., Коренек В.В. Индексы электрофильности монолигнолов – модельных соединений лигнина. *Химия растительного сырья.* 2008;3:39-44

13. Chen C. Sinapic Acid and Its Derivatives as Medicine in Oxidative Stress-Induced Diseases and Aging. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity.* 2016;article 3571614. https://doi.org/10.1155/2016/3571614 10. Cioslowski J., Martinov M., Mixon S.T. Atomic Fukui indexes from the topological theory of atoms in molecules applied to Hartree-Fock and correlated electron densities. *J. Phys. Chem.* 1993;97:10948-10951.

11. Wei K., Luo S.-W., Fu Y., Lu L., Guo Q.-X. A theoretical study on bond dissociation energies and oxidation potentials of monolignols. *J. Mol. Struct.-Theochem.* 2004;712:197-205.

12. Funk A.A., Korenek V.V. Electrophilic indices of monolignols – model compounds of lignin. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. 2008;3:39-44 (in Russ.).

13. Chen C. Sinapic Acid and Its Derivatives as Medicine in Oxidative Stress-Induced Diseases and Aging. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. 2016; article 3571614. https://doi.org/10.1155/2016/3571614

Об авторах:

Каримов Олег Хасанович, кандидат технических наук, доцент кафедры общей химической технологии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450062, Россия, Уфа, ул. Космонавтов, 1). E-mail: karimov.oleg@gmail.com. https://orcid.org/0000-0002-0383-4268

Колчина Галина Юрьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической технологии, Стерлитамакский филиал ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» (453103, Россия, Стерлитамак, Пр. Ленина, 49). E-mail: kolchina.gyu@mail.ru. https://orcid.org/0000-0003-2808-4827

Тептерева Галина Алексеевна, доктор технических наук, доцент кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450062, Россия, Уфа, ул. Космонавтов, 1). E-mail: teptereva.tga@yandex.ru. http://orcid.org/0000-0003-2328-6761

Четвертнева Ирина Амировна, кандидат технических наук, руководитель, ООО «Сервисный Центр СБМ» Волго-Уральского региона (119330, Россия, Москва, ул. Вавилова, 5). E-mail: chetvertneva@ufa.scsbm.ru. http://orcid.org/0000-0002-6798-0205

Каримов Эдуард Хасанович, кандидат технических наук, доцент кафедры общей химической технологии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450062, Россия, Уфа, ул. Космонавтов, 1). E-mail: karimov.edyard@gmail.com. http://orcid.org/0000-0002-4224-4586

Бадретдинов Алмаз Рафисович, магистрант, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450062, Россия, Уфа, ул. Космонавтов, 1). E-mail: almaz.badretdinov@list.ru. https://orcid.org/0000-0001-6529-882X

About the authors:

Oleg K. Karimov, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Department of General Chemical Technology, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450062, Russia). E-mail: karimov.oleg@gmail.com. https://orcid.org/0000-0002-0383-4268

Galina Y. Kolchina, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Department of Chemistry and Chemical Technology, Bashkir State University, Branch of the University in Sterlitamak (49, Lenina pr., Sterlitamak, 453103, Russia). E-mail: kolchina.gyu@mail.ru. https://orcid.org/0000-0003-2808-4827

Galina A. Teptereva, Dr. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450062, Russia). E-mail: teptereva.tga@yandex.ru. http://orcid.org/0000-0003-2328-6761

Irina A. Chetvertneva, Cand. of Sci. (Engineering), Head of the SBM Service Center LLC of the Volga-Ural region (5, Vavilova ul., Moscow, 119330, Russia). E-mail: chetvertneva@ufa.scsbm.ru. http://orcid.org/0000-0002-6798-0205

Eduard K. Karimov, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Department of General Chemical Technology, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450062, Russia). E-mail: karimov.edyard@gmail.com. http://orcid.org/0000-0002-4224-4586

Almaz R. Badretdinov, Postgraduate Student, Department of General Chemical Technology, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450062, Russia). E-mail: almaz.badretdinov@list.ru. https://orcid.org/0000-0001-6529-882X

Поступила: 26.05.2020; получена после доработки: 20.07.2020; принята к опубликованию: 28.07.2020. The article was submitted: May 26, 2020; approved after reviewing: July 20, 2020; accepted for publication: July 28, 2020.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online) https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-14-29 УДК 660:51.001.57+66

CC BY

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Энергосбережение в экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт–изобутилацетат с бутилпропионатом

П.С. Клаузнер[@], Д.Г. Рудаков, Е.А. Анохина, А.В. Тимошенко

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия [®] Автор для переписки, e-mail: paulklausner@mail.ru

Цели. Определение эффективности применения тепловых насосов различного типа в экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт–изобутилацетат с н-бутилпропионатом в качестве разделяющего агента.

Методы. Основной метод исследования – математическое моделирование в программном комплексе Aspen Plus V. 9. В качестве модели описания парожидкостного равновесия применялась основанная на уравнении локальных составов модель UNIQUAC, для учета неидеальности паровой фазы – модель Редлиха–Квонга. При моделировании традиционной схемы экстрактивной ректификации производилась параметрическая оптимизация по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн. Для экономической оценки применялись инструменты Aspen Process Economic Analyzer V10.1.

Результаты. В сравнении с традиционной схемой экстрактивной ректификации рассмотрено три варианта схемы с применением тепловых насосов открытого типа – с размещением теплового насоса на колонне экстрактивной ректификации, на колонне регенерации разделяющего агента и с размещением двух тепловых насосов на обоих колоннах схемы. Также предложена схема с внутренним тепловым насосом, в которой компрессор теплового насоса расположен между секциями экстрактивной колонны, которые работают при различных давлениях – 506.6 кПа в укрепляющей и экстрактивной секциях и 101.3 в отгонной. Была произведена экономическая оценка всех рассмотренных схем и вычисление полных приведенных затрат. Показано, что применение схем с тепловыми насосами открытого типа позволяет значительно, вплоть до 39.6%, снизить энергетические затраты на экстрактивную ректификацию, однако значительное снижение полных приведенных затрат достигается только при достаточно большом сроке функционирования установок. Снижение энергетических затрат в схеме с внутренним тепловым насосом составило 44%, а полных приведенных затрат – 20.2–30.1% в зависимости от времени функционирования установки. Выводы. Показано, что применение тепловых насосов в процессе экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт–изобутилацетат с бутилпропионатом в качестве разделяющего агента позволяет значительно снизить энергетические затраты. Наиболее экономичной из рассмотренных является схема с применением внутреннего теплового насоса.

Ключевые слова: экстрактивная ректификация, тепловой насос, энергосбережение.

Для цитирования: Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А, Тимошенко А.В. Энергосбережение в экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт-изобутилацетат с бутилпропионатом. Тонкие химические технологии. 2020;15(4):14-29. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-14-29

RESEARCH ARTICLE

Energy saving in the extractive distillation of isobutyl alcohol-isobutyl acetate with *n*-butyl propionate

Pavel S. Klauzner^a, Danila G. Rudakov, Elena A. Anokhina, Andrey V. Timoshenko

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: paulklausner@mail.ru

Objectives. Determination of the effectiveness of using various types of heat pumps in the extractive distillation of an isobutyl alcohol-isobutyl acetate mixture with n-butyl propionate as the entrainer.

Methods. As the main research method, mathematical modeling was performed using the Aspen Plus V. 9 software package. As a model for describing the vapor-liquid equilibrium, the local composition equation-based UNIQUAC model was employed, and the Redlich-Kwong model was adopted to examine the non-ideal vapor phase. When modeling the conventional scheme of extractive distillation, parametric optimization was carried out according to the criterion of total energy costs in the reboilers of the columns. For economical evaluation, Aspen Process Economic Analyzer V10.1 tools were employed.

Results. In comparison with the conventional extractive distillation scheme, three variants of schemes with vapor-recompression heat pumps were considered: with a heat pump placed on an extractive distillation column, on an extractive agent regeneration column, and with two heat pumps placed on both columns of the scheme. A scheme with an internal heat pump was also proposed, in which the heat pump compressor is located between sections of the extractive column that operate at different pressures: 506.6 kPa in the top sections and 101.3 in the bottom section. An economic analysis was conducted for all the considered schemes to calculate the total annual costs. It was shown that schemes with vapor-recompression heat pumps can significantly reduce the energy costs of extractive distillation by up to 39.6%; however, a significant reduction in the total annual costs is achieved only with sufficiently long operation periods of the plants. The reduction in the energy costs in the scheme with an internal heat pump was 44%, and the total annual costs were in the range of 20.2–30.1%, depending on the operating time of the plant. **Conclusions.** It was shown that using heat pumps in the extractive distillation of the mixture of isobutyl alcohol-isobutyl acetate with n-butyl propionate as the entrainer can significantly reduce energy costs. The scheme with an internal heat pump is the most economical of all the considered schemes.

Keywords: extractive distillation, heat pump, energy saving.

For citation: Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Energy saving in the extractive distillation of isobutyl alcohol-isobutyl acetate with n-butyl propionate. Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol. 2020;15(4):14-29 (in Russ.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-14-29

ВВЕДЕНИЕ¹

Ректификация является одним из основных промышленных процессов очистки и разделения смесей химических компонентов различной природы. Она характеризуется высокими удельными затратами энергии [1]. Низкий термодинамический коэффициент полезного действия этого процесса заставляет исследователей вести постоянный поиск путей уменьшения энергопотребления. В настоящее время основными направлениями совершенствования отдельных процессов и технологических схем являются внутренняя [2] и внешняя теплоинтеграция [3], а также применение тепловых насосов [4, 5].

Экстрактивная ректификация (ЭР) – процесс, основанный на применении специального дополнительного агента, изменяющего (увеличивающего, обращающего) относительную летучесть компонентов исходной смеси, используется как метод разделения азеотропных смесей и смесей компонентов с относительной летучестью близкой к единице. В промышленности она применяется для выделения бензола из фракций пиролиза и риформинга [6], а также бутадиена и изопрена из продуктов пиролиза, и дегидрирования С₄-С₅ фракций [7]. Несмотря на то, что ЭР в ряде случаев характеризуется существенно меньшим энергопотреблением, чем азеотропная ректификация [8, 9] и метод разделения, основанный на варьировании давления [10-13], снижение энергетических затрат на её проведение является актуальной задачей вследствие многотоннажности технологий основного органического и нефтехимического синтеза, где она, главным образом, применяется [14]. Так же, как и в обычной ректификации, при совершенствовании этого процесса применяются вышеуказанные подходы. Существенным отличием является то, что если использование внешних тепловых насосов для обычной ректификации уже широко распространено, и примером такой технологии является ректификация пропан-пропиленовой фракции, то для экстрактивной ректификации разработка только начинается [15].

Целью настоящей работы является исследование целесообразности применения тепловых насосов различных типов для повышения энергетической эффективности экстрактивной ректификации.

В качестве объекта исследования выбраны технологические схемы экстрактивной ректификации азеотропной смеси изобутиловый спирт (ИБС)–изобутилацетат (ИБА) с *н*-бутилпропионатом (БП) в качестве экстрактивного агента (ЭА). Поскольку математическое моделирование химико-технологических процессов является мощным современным методом разработки новых и совершенствования традиционных технологий [16], то для решения задачи повышения эффективности разделения вышеуказанной смеси, использовался программный комплекс Aspen Plus версии 9.0.

Моделирование традиционной схемы экстрактивной ректификации

Для моделирования парожидкостного равновесия использовали модель UNIQUAC, параметры которой приведены в табл. 1. Для системы ИБС–ИБА использовали встроенные в Aspen Plus параметры бинарного взаимодействия, так как они обеспечивают более точное описание парожидкостного равновесия по сравнению с параметрами, представленными в [11]. Для систем ИБС–ЭА и ИБА–ЭА использовали данные [11], так как встроенные параметры для этих систем отсутствуют. Средние относительные опибки для каждой бинарной пары при описании параметрами из разных источников приведены в табл. 2. Для учета неидеальности паровой фазы использовали уравнение состояния Редлиха–Квонга.

Для разделения рассматриваемой смеси можно использовать как традиционную систему экстрактивной ректификации с тяжелокипящим ЭА (рис. 1),

	Источник / Source							
Компонент / Component	Литер. Liter.	БД DB	Литер. Liter.	Литер. Liter.				
Компонент i / Component i	ИБС / ІВА	ИБС / ІВА	ИБС / ІВА	ИБА / ІВАС				
Компонент j / Component j	ИБА / ІВАС	ИБА / ІВАС	БП / BP	БП / BP				
a _{ij}	0.26671	0	0	0				
a _{ji}	0.22675	0	0	0				
b _{ij}	-58.459	1.3501	-17.787	-65.929				
b _{ji}	-182.110	-45.3251	-24.770	64.567				

 Таблица 1. Параметры бинарного взаимодействия модели UNIQUAC

 Table 1. Binary coefficients of the UNIQUAC model

¹ Введенные обозначения смотрите в списке сокращений в конце статьи. / See the list of abbreviations at the end of the article for the introduced designations.

Источник Source	Компонент і Component i	Компонент ј Component j	ΔY^{R} , %	$\Delta T^{R}, \%$
Литер. / Liter.	ИБС / ІВА	ИБА / ІВА	1.58	0.44
БД / DB	ИБС / ІВА	ИБС / ІВА	1.37	0.36
Литер. / Liter.	ИБС / ІВА	БП / ВР	1.82	0.11
Литер. / Liter.	ИБА / ІВАС	БП / ВР	1.88	0.26

Таблица 2. Средние относительные ошибки описания ПЖР **Table 2.** Relative errors of the vapor–liquid equilibrium (VLE) modeling



Рис. 1. Традиционная схема экстрактивной ректификации смеси ИБС–ИБА с разделяющим агентом БП.
ЭК – колонна экстрактивной ректификации, РК – колонна регенерации разделяющего агента.
1 – Исходная смесь ИБС и ИБА,
2 – разделяющий агент БП, 3 – ИБС; 4 – ИБА.
Fig. 1. Conventional scheme of the ED of mixture

IBA–IBAC with BP as the entrainer. EC is the ED column, and RC is the entrainer regeneration column. (1) Feed, (2) entrainer, (3) IBA, (4) IBAC.

так и системы, использующие внешние и внутренние тепловые насосы открытого типа. Поскольку система экстрактивной ректификации бинарной смеси представляет собой двухколонный комплекс, то тепловые насосы могут быть применены как по отдельности для каждой из колонн, так и для двух колонн одновременно.

Для всех вариантов схем рассматривали разделение исходной смеси ИБС–ИБА с концентрацией изобутилового спирта 41 масс. %, скоростью подачи – 1500 кг/ч, температурой – 100 °С, давлением – 108 кПа. Концентрацию ИБС и ИБА в продуктовых потоках поддерживали постоянной и равной 99.5 масс. %.

Для традиционного варианта организации экстрактивной ректификации (рис. 1) по алгоритму, предложенному в [17], были подобраны оптимальные рабочие параметры.

Давление вверху колонн было выбрано равным 101.3 кПа, рассматривались теоретические тарелки с перепадом давления по тарелке, равным 0.1013 кПа. Расчеты выполнялись в проектно-поверочном варианте с закрепленным качеством продуктовых потоков. В процессе оптимизации определялось общее число тарелок в обеих колоннах, тарелки подачи питания в колонну ЭК и РК, тарелка подачи разделяющего агента в колонну ЭК, количество потока разделяющего агента и его температура. Критерием оптимизации являлась суммарная тепловая нагрузка на кипятильники Q_{total} . Для оптимизации использовали встроенные инструменты программного комплекса Aspen Plus, такие как NQ Curve, Sensitivity Analysis и SQP Optimization. Процедура оптимизации включала несколько этапов.

На первом этапе при помощи инструмента NQ Curve при закрепленном количестве потока разделяющего агента, равном 3000 кг/ч, было определено общее число теоретических тарелок (TT) в колоннах: 66 и 48 в ЭК и РК, соответственно.

Далее была исследована зависимость рабочих параметров экстрактивной колонны от температуры подачи в неё разделяющего агента. Данные приведены в табл. 3.

 Таблица 3. Зависимость параметров ЭК

 от температуры подачи РА

 Table 3. Dependence of the EC parameters

 on the entrainer temperature

<i>T</i> _s , ℃	$\mathbf{N}_{\mathrm{S}}/\mathbf{N}_{\mathrm{F}}$	R	${\displaystyle \begin{array}{c} {{\mathcal{Q}}_{{ m cond}}},{ m \kappa BT} \ {{\mathcal{Q}}_{{ m cond}}},{ m kW} \end{array}}$	$egin{aligned} & Q_{ ext{reb}}, ext{ KBT} \ & Q_{ ext{reb}}, ext{ kW} \end{aligned}$
110	13/52	4.58	-533.7	611.7
120	13/52	4.78	-552.4	611.6
130	13/52	4.97	-571.2	610.9
140	13/52	5.17	-590.4	610.8
146	13/52	5.29	-601.4	610.6

Из таблицы видно, что затраты энергии в кубе ЭК практически не зависят от температуры подачи в неё РА. Флегмовое число и паровой поток в верхней части колонны при увеличении T_{PA} со 110 до 146 °C возрастают примерно в 1.15 раза. Как отмечается М.К. Захаровым [20], увеличение флегмового числа повышает внутреннее энергосбережение при ректификации, а увеличение парового потока повышает эффективность

применения теплового насоса. С учетом вышесказанного, нами была выбрана температура подачи РА в ЭК, равная 146 °С. Кроме того, подача РА при такой температуре позволяет не осложнять систему дополнительным теплообменом на линии рецикла разделяющего агента.

Для определения пределов варьирования количества разделяющего агента найдено минимально необходимое количество разделяющего агента, при котором еще возможно получение продуктов заданного качества для разных положений тарелок подачи питания N_F и агента N_S . Количество РА, при котором $Q_{\rm reb}^{\rm EC}$ достигает минимального значения, является оптимальным. Результаты представлены в табл. 4.

На основании этих результатов для последующей оптимизационной процедуры двухколонного комплекса ЭР были выбраны границы варьирования расхода РА от 2450 кг/ч до 3300 кг/ч. Далее в установленных пределах варьирования расхода РА методом вычислительного эксперимента показано отсутствие влияния этого параметра на оптимальное положение тарелки питания в РК. Результаты представлены в табл. 5. Минимум энергозатрат наблюдается при подаче потока питания в РК на 22-ой ТТ. В дальнейшем при определении оптимальных параметров комплекса ЭР в целом эта тарелка подачи питания в колонну регенерации была закреплена.

При помощи одновременного использования инструментов Sensitivity Analysis и SQP Орtimization было установлено оптимальное положение тарелок подачи питания и агента в ЭК и оптимальное количество потока разделяющего агента для двухколонного комплекса ЭР. При этом инструментом Sensitivity Analysis варьировались положения тарелок подачи питания и PA, а при помощи SQP для каждого фиксированного положения N_S/N_F подбирался оптимальный расход разделяющего агента, при котором суммарная нагрузка на кипятильники колонн $Q_{total} = Q_{reb}^{EC} + Q_{reb}^{RC}$ достигает минимального значения. Результаты представлены в табл. 6.

Итоговые рабочие параметры традиционной схемы экстрактивной ректификации представлены в табл. 7. Оптимальное количество подаваемого РА – 2671 кг/ч, температура РА – 146 °C.

Таблица 4. Минимальный и оптимальный (для ЭК) расход PA в зависимости от положения N_s/N_F **Table 4.** The minimal and optimal (for EC) entrainer rate depending on the position of N_s/N_F

$N_{\rm S}/N_{\rm F}$	$S_{ m min},$ кг/ч $S_{ m min},$ kg/h	${S_{_{ m opt}}},$ кг/ч ${S_{_{ m opt}}},$ kg/h	${\displaystyle \underbrace{ \mathcal{Q}_{_{\mathrm{reb}}}}_{\mathrm{reb}}}$ при ${\displaystyle \underbrace{ S_{_{\mathrm{min}}}}_{\mathrm{min}}},$ кВт ${\displaystyle \underbrace{ \mathcal{Q}_{_{\mathrm{reb}}}}_{\mathrm{reb}}}$ at ${\displaystyle \underbrace{ S_{_{\mathrm{min}}}}_{\mathrm{min}},$ kW	${\displaystyle {{\it Q}_{{ m reb}}}\ }$ при ${\displaystyle {S_{{ m opt}}}\ },{ m kBr}\ }{\displaystyle {{\it Q}_{{ m reb}}}\ }{ m at}{\displaystyle {S_{{ m opt}}}\ },{ m kW}}$
12/51	2390	3000	721.2	603.3
12/52	2360	3050	710.3	601.3
12/53	2340	3100	715.2	604.6
13/51	2400	3050	738.1	603.2
13/52	2370	3100	708.5	605.5
13/53	2350	3150	721.1	608.9
14/51	2450	3200	730.9	605.7
14/52	2420	3250	702.2	607.3
14/53	2400	3300	725.5	610.5

Таблица 5. Оптимальное положение тарелки питания в колонне регенерации при различном расходе РА Table 5. The optimal food store in the optrainer reconception column

 Table 5. The optimal feed stage in the entrainer regeneration column at various entrainer amounts

<i>S</i> , кг/ч <i>S</i> , kg/h	N _F	${\displaystyle \begin{array}{c} {{{\cal Q}_{{ m reb}}}},{ m \kappa B}{ m r}} \\ {{{\cal Q}_{{ m reb}}},{ m kW}} \end{array}}$	$\displaystyle rac{\mathcal{Q}_{ ext{cond}}}{\mathcal{Q}_{ ext{cond}}}, ext{kBt} \ \displaystyle \mathcal{Q}_{ ext{cond}}, ext{kW}$	R
2450	22	358.9	-354.5	3.6
2600	22	378	-373.5	3.9
2800	22	397.7	-393.1	4.1
3000	22	417.4	-412.8	4.4
3300	22	437.2	-432.5	4.6

Таблица 6. Определение оптимальных рабочих параметровтрадиционной схемы экстрактивной ректификацииTable 6. Determination of the optimal operation parametersof the conventional ED scheme

N _s	N _F	<i>S</i> , кг/ч <i>S</i> , kg/h	$egin{aligned} & Q_{ ext{reb}}^{ ext{EC}} ext{, } \mathbf{\kappa} \mathbf{B} \mathbf{T} \ & Q_{ ext{reb}}^{ ext{EC}} ext{, } \mathbf{k} \mathbf{W} \end{aligned}$	$egin{aligned} & Q_{ ext{cond}}^{ ext{EC}} ext{, } \mathbf{\kappa} \mathbf{B} \mathbf{T} \ & Q_{ ext{cond}}^{ ext{EC}} ext{, } \mathbf{k} \mathbf{W} \end{aligned}$	R ^{EC}	$\mathcal{Q}_{ ext{reb}}^{ ext{RC}}$, KBT $\mathcal{Q}_{ ext{reb}}^{ ext{RC}}$, KW	$egin{aligned} & \mathcal{Q}^{ ext{RC}}_{ ext{cond}}, oldsymbol{\kappa} oldsymbol{BT} \ & \mathcal{Q}^{ ext{RC}}_{ ext{cond}}, oldsymbol{kW} \end{aligned}$	R ^{RC}	$egin{aligned} & Q_{ ext{total}}, & & ext{BT} \ & Q_{ ext{total}}, & & ext{kW} \end{aligned}$
	51	2732	630.8	-623.5	5.52	391.1	-386.5	4.04	1021.9
10	52	2733	628.8	-621.5	5.50	391.0	-386.5	4.04	1019.8
12	53	2635	635.3	-627.9	5.57	381.5	-377.0	3.91	1016.8
	54	2638	639.1	-631.8	5.61	382.0	-377.5	3.92	1021.2
	51	2747	623.8	-616.5	5.45	392.6	-388.0	4.06	1016.3
12	52	2747	620.5	-613.3	5.41	392.2	-387.7	4.05	1012.8
15	53	2671	627.3	-620.0	5.48	385.2	-380.7	3.96	1012.5
	54	2672	632.3	-625.0	5.54	385.4	-380.9	3.96	1017.7
	51	2842	618.8	-611.6	5.40	401.5	-396.9	4.17	1020.3
14	52	2690	628.6	-621.4	5.50	386.6	-382.0	3.98	1015.2
14	53	2657	632.3	-625.0	5.54	383.4	-378.9	3.94	1015.7
	54	2643	639.1	-631.8	5.61	381.9	-377.4	3.92	1021.0

Таблица 7. Оптимальные рабочие параметры традиционной схемы экстрактивной ректификации Table 7. Optimal operating parameters of the conventional ED scheme

Колонны Columns	ЭК EC	РК RC
N _{total}	66	48
N _F	53	22
N _s	13	_
$Q_{ m reb}, m \kappa Br$ / $Q_{ m reb}, m kW$	618.2	394.3
$Q_{\rm cond},{ m kBr}/Q_{\rm cond},{ m kW}$	-515.2	-389.8
R	5.39	4.08
$T_{\rm cond}$, °C	107.7	116.2
$T_{\rm reb}$, °C	137.5	146.5
Р _{cond} , кПа / Р _{cond} , kPa	101.3	101.3
Р _{reb} , кПа / Р _{reb} , kPa	107.9	106.1

Моделирование схем с тепловыми насосами открытого типа

Плешу и др. [18] предложили метод для предварительной оценки целесообразности применения тепловых насосов в ректификации на основе коэффициента эффективности С_{еf}

$$C_{\rm ef} = \frac{Q_{\rm reb}}{A} = \frac{T_{\rm reb}}{\left(T_{\rm reb} - T_{\rm cond}\right)},\tag{1}$$

где $Q_{\rm reb}$ – нагрузка на кипятильник колонны, A – термодинамическая работа, $T_{\rm cond}$ и $T_{\rm reb}$ – абсолютные температуры в конденсаторе и кипятильнике ректификационной колонны, соответственно.

Уравнение (1) получено Плешу и др. [18], исходя из уравнения для расчета теплоты, требуемой для разделения, и выражения для коэффициента полезного действия тепловой машины Карно. По данным Плешу, при значении C_{ef} > 10 применение тепловых насосов экономически целесообразно в большинстве случаев, при $10 > C_{ef} > 5$ использование тепловых насосов оказывается целесообразным только при некоторых условиях, а при значении C_{of} < 5 применение тепловых насосов нецелесообразно. Необходимо отметить, что данный подход был предложен для оценки эффективности применения тепловых насосов при ректификации зеотропных смесей. Однако в работах [21-24] он был использован для оценки эффективности применения тепловых насосов в процессах разделения азеотропных смесей, в том

числе и в экстрактивной ректификации. Мы решили проверить правомерность такого подхода в случае разделения смеси ИБС–ИБА экстрактивной ректификацией с БП.

Исходя из данных табл. 7, для экстрактивной колонны C_{ef} равен 12.76, а для колонны регенерации – 12.83. Высокие значения C_{ef} предполагают получение существенного эффекта от применения тепловых насосов на обеих колоннах. Также литературные данные [4] свидетельствуют о том, что максимальная эффективность теплового насоса достигается при минимальной возможной разнице температур в теплообменнике. Исходя из этих данных, для определения выходного давления компрессора была задана температурная разница $\Delta T = 25$ К. При этом, компрессор обеспечивает расчетное давление по дистилляту

экстрактивной колонны $P_{\text{comp}}^{\text{EC}} = 506.6 \text{ кПа, а по дис$ $тилляту колонны регенерации <math>P_{\text{comp}}^{\text{RC}} = 456.0 \text{ кПа}$

На основе традиционной схемы экстрактивной ректификации и приведенных выше предположений об эффективности применения тепловых насосов были смоделированы три варианта схем, содержащих тепловые насосы открытого типа (рис. 2). Во всех случаях введенный в схему тепловой насос, установленный на колонну, полностью использует паровой поток, выходящий сверху колонны. После сжатия в компрессоре с потребляемой мощностью $W_{\rm comp}$ до давления $P_{\rm comp}$ и адиабатического нагрева паровой поток направляется в теплообменник, обеспечивая частичный обогрев куба колонны (количество переданного в этом теплообменнике тепла обозначено $Q_{\rm trp}$). Далее поток парожидкостной смеси направляется



III

Рис. 2. Схемы экстрактивной ректификации с внешним тепловым насосом открытого типа. Установка компрессора на паровом потоке ЭК (I), на паровом потоке РК (II), на паровых потоках обеих колонн (III). ЭК – колонна экстрактивной ректификации, РК – колонна регенерации разделяющего агента. 1 – Исходная смесь ИБС и ИБА, 2 – разделяющий агент БП, 3 – ИБС, 4 – ИБА.

Fig. 2. Schemes of ED including vapor-recompression heat pumps.

The compressor installed on the vapor streams of (I) EC, (II) RC, and (III) both columns. EC is the ED column, RC is the entrainer regeneration column. (1) Feed, (2) entrainer, (3) IBA, (4) IBAC.

в дроссель, где давление снижается до 101.3 кПа. Для полной конденсации потока используется вспомогательный конденсатор, после которого поток разделяется на продуктовый и флегмовый.

Так как в рассматриваемых схемах замена стандартного теплообменного оборудования ректификационных колонн на обвязку, обеспечивающую применение теплового насоса, не вносит значительных изменений в тепломассообменные процессы внутри колонн, повторная оптимизация конструкционных параметров колонн не требуется. Следует отметить, что во всех трех вариантах организации процесса у колонн с тепловыми насосами применяются дополнительные кубовые кипятильники и конденсаторы, нагрузки на которые обозначены $Q_{\rm reb}$ и $Q_{\rm cond}$ соответственно. Это связано с тем, что в рассматриваемых схемах не удалось полностью отказаться от дополнительного подвода и отвода тепла, несмотря на то, что соответствующие тепловые нагрузки, а, следовательно, расходы греющего пара и охлаждающей воды, как будет показано ниже, значительно уменьшаются по сравнению с традиционной схемой.

Рассчитанные параметры трех вариантов схем с тепловыми насосами приведены далее (табл. 8).

В технологические схемы (рис. 2) по сравнению с традиционной схемой внесены существенные изменения за счет включения в их состав дополнительного дорогостоящего оборудования, такого как «горячие» компрессоры, потребляющие при компримировании паровых потоков электроэнергию. Поэтому использование критерия энергетических затрат для выбора оптимальной технологической

Таблица 8. Параметры схем с тепловыми насосами открытого типа **Table 8.** Operating parameters of the schemes with vapor-recompression heat pumps

	Схема I (Рис. 2) Scheme I (Fig. 2)				
Колонны Columns	ЭК EC	PK RC			
$Q_{ m reb},$ кВт / $Q_{ m reb},$ kW	64.83	394.32			
$Q_{\rm HE}^{},{ m kBr}/Q_{\rm HE}^{},{ m kW}$	568.82	_			
$Q_{\rm cond},{ m kBT}$ / $Q_{\rm cond},{ m kW}$	-163.51	-389.81			
Оборудование Equipment	Компрессор на паровом потоке ЭК The compressor was installed on the vapor streams of EC	_			
$W_{\rm comp},{ m \kappa Br}$ / $W_{\rm comp},{ m kW}$	106.18	_			
$P_{\rm comp}$, κΠα / $P_{\rm comp}$, kPa	506.63	_			
	Схема II (Рис. 2) Scheme II (Fig. 2)				
Колонны Columns	ЭК EC	РК RC			
$Q_{ m reb}$, к $ m Br$ / $Q_{ m reb}$, k $ m W$	618.16	91.54			
$Q_{\rm HE}^{},{ m kBt}/Q_{ m HE}^{},{ m kW}$	_	299.24			
$Q_{\rm cond},{ m kBT}$ / $Q_{\rm cond},{ m kW}$	-515.25	-150.15			
Оборудование Equipment	_	Компрессор на паровом потоке PK The compressor was installed on the vapor streams of RC			
$W_{\rm comp},{\rm kBr}/W_{\rm comp},{\rm kW}$	_	65.89			
$P_{\rm comp}$, кПа / $P_{\rm comp}$, kРа	_	455.96			
	Схема III (Рис. 2) Scheme III (Fig. 2)				
Колонны Columns	ЭК EC	РК RC			
$Q_{ m reb}$, к $ m Br$ / $Q_{ m reb}$, k $ m W$	64.83	91.54			
$Q_{_{ m HE}}$, KBT / $Q_{_{ m HE}}$, kW	568.82	299.24			
$Q_{\rm cond},{ m kBT}/Q_{\rm cond},{ m kW}$	-163.51	-150.15			
Оборудование Equipment	Компрессор установлен на паровых потоках обеих колонн The compressor was installed on the vapor streams of both colomns				
W _{comp} , KBT / W _{comp} , kW	106.18	65.89			
$P_{\rm comp}$, κΠα / $P_{\rm comp}$, kPa	506.63	455.96			

схемы некорректно. В то же время для процесса оптимизации каждой индивидуальной технологической схемы, применение этого критерия допустимо и целесообразно. Для сравнения вариантов организации процесса, включающего разнородное технологическое оборудование, принято использовать критерий полных годовых затрат (ТАС):

$$TAC = OC + \frac{CC}{OT},$$
(2)

где ОТ – срок эксплуатации установки в годах; СС – капитальные затраты, USD; ОС – эксплуатационные затраты, USD/год.

Поскольку изменение сроков эксплуатации существенно влияет на величину ТАС, то были проведены расчеты критерия для 10 и 20-летнего периодов. Для вычисления капитальных и эксплуатационных затрат были использованы средства Aspen Process Economic Analyzer v10.1 (APEA). Основные экономические параметры приведены в табл. 9 и 10, а результаты экономической оценки – в табл. 11.

Таблица 9. Цены на энергоносители в долларах США Table 9. Utility costs (USD)

Энергоносители / Energy resource	Стоимость, долларов США за единицу / Cost, USD per unit
Электричество, кВт Electricity, kW	0.0775
Оборотная вода, т Cooling water, t	0.03
Греющий пар, кг Steam, kg	0.017

Таблица 10. Цены оборудования в долларах США Table 10. Equipment costs (USD)

Оборудование	Общие General		Традиционная схема Conventional scheme	
Equipment	Колонна Tower	Флегмовый насос Reflux pump	Основной конденсатор Main condenser	Основной кипятильник Main reboiler
ЭК / EC	862500	4500	23600	21400
PK / RC	404000	5200	20400	18400
Оборудование	Тепловой насос Heat pump			
Equipment	Компрессор Compressor	Теплообменник Heat exchanger	Вспомогательный конденсатор Support condenser	Вспомогательный кипятильник Support reboiler
ЭК / EC	707400	15100	8600	18400
PK / RC	671000	11000	8500	12300

 Таблица 11. Экономическая оценка

 Table 11. Economical evaluation

Экономические параметры	Традиционная схема (Рис. 1) Сопуrtional scheme (Fig. 1)	Схема I Scheme I	Схема II Scheme II	Схема III Scheme III
Economic parameters	Conventional scheme (Fig. 1)	Рис. 2 / Fig. 2		
Затраты на энергоносители, долларов США/год Energy costs, USD per year	334155	248718	291574	201721
Снижение затрат на энергоносители, % Energy saving, %	0	25.6	12.7	39.6
Стоимость оборудования, долларов США Capital costs, USD	1363800	2061400	2027100	2555800
TAC10, долларов США/год TAC10, USD per year	470535	454858	494284	457301
TAC20, долларов США/год TAC20, USD per year	402345	351788	392929	329511
Снижение TAC10, % TAC10 saving, %	0	3.3	-5.1	2.8
Снижение TAC20, % TAC20 saving, %	0	12.6	2.3	18.1

Видно, что при 10-летнем периоде эксплуатации использование технологических схем с тепловыми насосами приносит очень незначительный экономический эффект, и практически эти технологические решения находятся на грани экономической целесообразности. Также видно, что для системы экстрактивной ректификации наибольшей эффективностью обладают технические решения, предусматривающие установку компрессора на паровой поток дистиллята колонны экстрактивной ректификации. Применение теплового насоса только на колонне регенерации экстрактивного агента нецелесообразно. Схема с двумя тепловыми насосами наиболее эффективна энергетически. По критерию ТАС при сроках 10 лет более выгодной является схема с тепловым насосом на экстрактивной колонне, однако, как уже отмечалось выше, экономический эффект незначителен. При сроках 20 лет эффективнее схема с двумя тепловыми насосами.

Моделирование схемы с внутренним тепловым насосом

Тепловой насос при экстрактивной ректификации может быть размещен не только на паровых потоках дистиллятов колонн, но и на паровых потоках между отдельными секциями колонн. Такое решение было впервые предложено Батиста и др. [19], но до настоящего времени не подвергалось сравнительному анализу с другими вариантами организации процесса. Схема с внутренним тепловым насосом представлена на рис. 3.

В этой схеме колонна экстрактивной ректификации разделена на две части, работающие под разным давлением – 101.3 кПа в исчерпывающей секции (HC) и 506.64 кПа в верхних укрепляющей и экстрактивной секциях (BC), причем питание подается на первую тарелку нижней секции. Частичный обогрев кипятильника нижней секции обеспечивается паровым потоком дистиллята верхней секции.



Рис. 3. Схема экстрактивной ректификации с «внутренним» тепловым насосом открытого типа. ВС ЭК – верхняя секция колонны экстрактивной ректификации, НС ЭК – нижняя секция колонны экстрактивной ректификации, РК – колонна регенерации разделяющего агента. 1 – Исходная смесь ИБС и ИБА, 2 – разделяющий агент БП, 3 – ИБС, 4 – ИБА.

Fig. 3. Scheme of ED including an "internal" heat pump. TS EC denotes the top section of the ED column, BS EC denotes the bottom section of the ED column, and RC denotes the entrainer regeneration column.

(1) Feed, (2) entrainer, (3) IBA, (4) IBAC.

При изменении рабочего давления в системе меняется вид диаграммы парожидкостного равновесия. В данном случае при увеличении давления состав азеотропа смещается в сторону увеличения в нём концентрации легкокипящего компонента, вплоть до вырождения азеотропии в тангенциальную при давлении 506.64 кПа. На рис. 4 (I) представлены диаграммы линий относительных летучестей α_{12} пары ИБС (1)–ИБА (2) при 101.3 кПа, а на рис. 4 (II) – при давлении 506.64 кПа.



Рис. 4. Диаграммы линий относительных летучестей α₁₂ пары ИБС–ИБА при 101.3 (I) и 506.64 (II) кПа в присутствии разделяющего агента.

Fig. 4. Relative volatility diagrams (α_{12}) for IBA–IBAC with an entrainer at 101.3 kPa (I) and 506.64 kPa (II).

Видно, что при увеличении давления в присутствии экстрактивного агента в рассматриваемой системе относительная летучесть α_{12} пары ИБС–ИБА возрастает, следовательно, разделение при повышенном давлении облегчается и требует меньшего количества разделяющего агента. Полученные нами расчетные данные по увеличению относительной летучести пары ИБС–ИБА при повышении давления подтверждаются данными натурного эксперимента Монтона и др. [25].

Для моделирования схемы с «внутренним» тепловым насосом потребовалось определить оптимальные рабочие параметры традиционной схемы экстрактивной ректификации, в которой колонна ЭК работает при повышенном давлении. При этом появляются дополнительные затраты тепла на подогрев исходного сырья и теплообменник для подогрева. Такая схема была смоделирована и оптимизирована по упомянутому ранее алгоритму [17]. Оптимальные рабочие параметры этой схемы представлены в табл. 12. Оптимальное количество подаваемого РА – 1312 кт/ч, температура РА – 146 °С.

На основе параметров схемы с ЭК, работающей при давлении 506.64 кПа и традиционной схемы (при давлении 101.3 кПа) было проведено моделирование схемы с «внутренним» тепловым насосом. При этом параметры ВС ЭК – общее чисто тарелок, номер тарелки подачи разделяющего агента и количество потока разделяющего агента соответствует параметрам укрепляющей и экстрактивной секций колонны ЭК в схеме, работающей при повышенном давлении, а параметры НС ЭК – параметрам исчерпывающей секции колонны ЭК схемы, работающей при атмосферном давлении. Параметры схемы с «внутренним» тепловым насосом представлены в табл. 13. Оптимальное количество подаваемого РА – 1312 кг/ч, температура РА – 146 °С.

Из приведенных результатов видно, что применение внутреннего теплового насоса позволяет отказаться от дополнительного подвода тепла в куб колонны ЭК и исключить вспомогательный кипятильник.

Для схемы с внутренним тепловым насосом также проведена экономическая оценка и определена величина ТАС. Цены оборудования приведены в табл. 14, а результаты экономического анализа в сравнении с традиционной схемой представлены в табл. 15.

Как можно видеть, использование внутреннего теплового насоса позволяет значительно снизить энергетические затраты и ТАС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования показано, что применение тепловых насосов в схеме экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт–изобутилацетат с *н*-бутилпропионатом в качестве разделяющего агента может быть экономически оправдано. Среди рассмотренных схем с внешним тепловым насосом открытого типа наибольшую энергетическую эффективность имеет схема, в которой тепловые насосы применяются на обеих колоннах. Такая схема обеспечивает снижение затрат на энергоносители на 39.6% по сравнению с традиционной схемой экстрактивной ректификации. По критерию полных годовых затрат при расчете, исходя из времени функционирования установки в 10 лет,

Таблица 12. Параметры колонн схемы экстрактивной ректификации при давлении в колонне ЭК 506.64 кПа Table 12. Operating parameters of the scheme of ED with EC, at 506.64 kPa

		1
Колонны Columns	ЭК EC	РК RC
Общее число тарелок, N _{total} Total number of stages, N _{total}	56	50
Тарелка питания, N _F Feed stage, N _F	44	23
Тарелка подачи РА, N _s / EA, N _s	13	_
$Q_{\rm reb}, {\rm kBr} / Q_{\rm reb}, {\rm kW}$	473.8	214.2
$Q_{\rm cond},{ m \kappa Br}/Q_{\rm cond},{ m kW}$	-408.9	-311.4
R	4.2	3.1
T _{cond} , °C	160.4	116.2
$T_{\rm reb}$, °C	197.9	146.6
$P_{\rm cond}$, кПа / $P_{\rm cond}$, kРа	506.6	101.3
$P_{\rm reb}$, кПа / $P_{\rm reb}$, kРа	512.2	106.3
$egin{array}{l} Q_{ m additional feed heating}, { m kBr} \ Q_{ m additional feed heating}, { m kW} \end{array}$	76.6	_

Таблица 13. Параметры схемы с «внутренним» тепловым насосом Table 13. Operating parameters of the scheme with the "internal" heat pump

Колонны / Columns	ЭК / ЕС	PK / RC
N _{total}	56	50
N ^{TS EC}	43	_
N ^{BS EC}	13	_
N _F	44 (1)	23
N _s	13	_
$Q_{\rm reb}, \kappa { m Br} / Q_{\rm reb}, { m kW}$	0	214.2
$Q_{\rm HE}, \kappa { m BT} / Q_{\rm HE}, { m kW}$	403.9	_
$Q_{\rm cond},{ m kBr}/Q_{\rm cond},{ m kW}$	-84.3	-311.4
R	4.2	3.1
$T_{\rm cond}$, °C	160.4	116.2
$\overline{T_{\rm reb}}$ °C	130.8	146.5
Р _{cond} , кПа / Р _{cond} , kPa	506.6	101.3
Р _{reb} , кПа / Р _{reb} , kPa	102.5	106.1
Оборудование / Equipment	ЭК / ЕС	РК / RC
W _{comp} , кВт / W _{comp} , kW	123.6	_
$P_{\rm comp}$, κΠa / $P_{\rm comp}$, kPa	511	_

 Таблица 14. Цены оборудования для схемы с «внутренним» тепловым насосом

 Table 14. Equipment costs for the scheme with the "internal" heat pump

Оборудование Fouinment	Колонна Tower	Флегмовый насос Reflux nump	Основной конденсатор Main condenser	Основной кипятильник Main reboiler
BC ЭК TS EC	414000	5100		-
HC ЭК BS EC	68800	_	_	_
PK RC	605200	4500	21500	14600
Оборудование Equipment	Компрессор Compressor	Теплообменник Heat exchanger	Вспомогателн Suppor	ный конденсатор t condenser
BC ЭК TS EC	727100	_		8300
HC ЭК BS EC	_	12600		-

Таблица 15. Экономическая оценка Table 15. Economical evaluation

Экономические параметры Economic parameters	Традиционная схема Conventional scheme	Схема с внутренним тепловым насосом Scheme with the "internal" heat pump
Затраты на энергоносители, долларов США/год Energy costs, USD per year	334155	187266
Снижение затрат на энергоносители, % Energy saving, %	0	44.0
Стоимость оборудования, долларов США Capital costs, USD	1363800	1881700
TAC10, долларов США/год TAC10, USD per year	470535	375436
TAC20, долларов США/год TAC20, USD per year	402345	281351
Снижение TAC10, % TAC10 saving, %	0	20.2
Снижение TAC20, % TAC20 saving, %	0	30.1

наименьшее значение TAC10 достигается в схеме с тепловым насосом на колонне экстрактивной ректификации. Такая схема обеспечивает снижение TAC10 на 3.3% по сравнению с традиционной схемой. При времени функционирования в 20 лет наименьшие полные годовые затраты обеспечивает схема с двумя тепловыми насосами. TAC20 этой схемы ниже на 18.1% по сравнению с традиционной схемой. Предложенная схема с внутренним тепловым насосом является наиболее экономичной из рассмотренных

Обозначения

A – термодинамическая работа / thermodynamic work;

a, b – параметры уравнения UNIQUAC / parameters of the UNIQUAC equation;

 $\mathrm{C_{ef}}-$ коэффициент эффективности / efficiency coefficient;

CC – капитальные затраты / capital costs;

N – номер тарелки / plate number;

OC – эксплуатационные затраты / operating costs;

ОТ – срок эксплуатации установки / operating time;

P-абсолютное давление / absolute pressure;

Q – тепловая нагрузка / heat duty;

R – флегмовое число / reflux ratio;

S – расход разделяющего агента / flow rate of the extractive agent;

T – температура / temperature;

 $TT\ /\ TP$ – теоретические тарелки / theoretical plates;

ТАС – полные годовые затраты / total annual costs;

TAC10 – полные годовые затраты при сроке функционирования в 10 лет / total annual costs with a 10-year operating life; TAC20 – полные годовые затраты при сроке функционирования в 20 лет / total annual costs with a 20-year operating life; W – потребляемая мощность / power consumption;

Y – концентрация компонента в паровой фазе / component concentration in the vapor phase;

БД / DB – база данных программного комплекса / database of the software package;

БП / BP - н-бутилпропионат / *n*-butylpropionate;

ВС / TS – верхняя секция / top section;

ИБА / IBAC – изобутилацетат / isobutyl acetate;

ИБС / IBA – изобутиловый спирт / isobutyl alcohol;

Литер. / Liter. – данные из литературного источника / data from a literary source;

HC / BS – нижняя секция / bottom section;

ПЖР / VLE – парожидкостное равновесие / vapor-liquid equilibrium;

РК / RC - колонна регенерации экстрактивного агента / entrainer regeneration column;

РА / ЕА – разделяющий (экстрактивный) агент / separating (extractive) agent;

ЭК / ЕС – колонна экстрактивной ректификации / extractive distillation column;

ЭР / ED – экстрактивная ректификация / extractive distillation;

Индексы

 $comp - \kappa ompeccop / compressor;$

 $cond - \kappa$ онденсатор / condenser;

i,j – номера компонентов / numbers of the components;

F – питание / feed;

HE – теплообменник / heat exchanger;

min – минимальное значение / the minimum value;

opt – оптимальное значение / optimal value;

reb – кипятильник / reboiler;

S – экстрактивный агент / extractive agent;

total – суммарный;

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00314).

Acknowledgments

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 20-03-00314.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

в данной работе, несмотря на несколько нестандартную конфигурацию. Эта схема обеспечивает снижение затрат на энергоносители на 44%, снижение ТАС со сроками функционирования 10 лет на 20.2%, а со сроками 20 лет – на 30.1%.

Таким образом, применение систем с тепловыми насосами в экстрактивной ректификации обеспечивает существенное снижение потребления энергии и может дать значительный экономический эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. King C.J. Separation processes. 2nd ed. N-Y: Dover Publications; 2013. 880 p.

2. Kiss A.A., Olujić Z. A review on process intensification in internally heat-integrated distillation columns. *Chem. Eng. Process: Process Intensification.* 2014;86:125-144. https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.10.017

3. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимофеев В.С., Тациевская Г.И., Матюшенкова Ю.В. Энергосбережение в ректификации с использованием комплексов со связанными потоками. Вестник МИТХТ (Тонкие химические технологии). 2011;6(4):28-39.

4. Null H.R. Heat pumps in distillation. *Chem. Eng. Prog.* 1976;72(7):58-64.

5. Jana A.K. Heat integrated distillation operation. *Appl. Energ.* 2010;7(5):1477-1494.

http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.014

6. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. СПб.: Химиздат; 2012. 376 с. ISBN 978-5-93808-199-4

7. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия; 1987. 232 с.

8. Meirelles A., Weiss S., Herfurth H. Ethanol dehydration by extractive distillation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1992;53(2):181-188.

https://doi.org/10.1002/jctb.280530213

9. Arifin S., Chien I-L. Design and Control of an Isopropyl Alcohol Dehydration Process via Extractive Distillation Using Dimethtyl Sulfoxide as an Entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(3):790-803.

https://doi.org/10.1021/ie070996n

10. Luyben W.L. Comparison of Pressure-Swing Distillation and Extractive Distillation Methods for Methanol-Recovery Systems in the TAME Reactive-Distillation Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005;44(15):5715-5725.

https://doi.org/10.1021/ie058006q

11. Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization. *Sep. Purif. Technol.* 2006;50(2):175-183.

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.022

12. Luyben W.L. Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Aceton-Methanol Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(8):2696-2707.

https://doi.org/10.1021/ie701695u

13. Wang S.-J., Huang H.-P., Yu Ch.-Ch. Plantwide Design of Transesterification Reactive Distillation to Co-Generate Ethyl Acetate and *n*-Butanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010;49(2):750-760.

https://doi.org/10.1021/ie901413c

14. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации. Вестник МИТХТ (Тонкие химические технологии). 2013;8(5):3-19.

15. You X., Rodriguez-Donis I., Gerbaud V. Reducing process cost and CO_2 emissions for extractive distillation by double-effect heat integration and mechanical heat pump. *Appl. Ener.* 2016;166:128-140.

http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.028

16. Тимошенко А.В., Анохина Е.А. Моделирование и оптимизация как инструмент разработки высоко эффективных технологических схем ректификации. *Российский технологический журнал.* 2017;5(3):138-150.

https://doi.org/10.32362/2500-316X-2017-5-3-138-150

REFERENCES

1. King C.J. Separation processes. 2nd ed. N-Y: Dover Publications; 2013. 880 p.

2. Kiss A.A., Olujić Z. A review on process intensification in internally heat-integrated distillation columns. *Chem. Eng. Process.: Process Intensification.* 2014;86:125-144.

https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.10.017

3. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Rudakov D.G., Timofeev V.S., Tatsievskaya G.I., Matyushenkova Y.V. Power saving in distillation using complexes with coupled flows. *Vestnik MITHT* = *Fine Chemical Technologies*. 2011;6(4):28-39 (in Russ.).

4. Null H.R. Heat pumps in distillation. *Chem. Eng. Prog.* 1976;72(7):58-64.

5. Jana A.K. Heat integrated distillation operation. *Appl. Energ.* 2010;7(5):1477-1494.

http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.014

6. Gaile A.A., Somov V.E. *Protsessy razdeleniya i ochistki produktov pererabotki nefti i gaza* (Separation and purification processes for oil and gas refined products). St. Petersburg: Khimizdat; 2012. 376 p. (in Russ.). ISBN 978-5-93808-199-4

7. Pavlov S.Yu. *Vydelenie i ochistka monomerov dlya sinteticheskogo kauchuka* (Isolation and purification of monomers for synthetic rubber). Leningrad: Khimiya; 1987. 232 p. (in Russ).

8. Meirelles A., Weiss S., Herfurth H. Ethanol dehydration by extractive distillation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1992;53(2):181-188.

https://doi.org/10.1002/jctb.280530213

9. Arifin S., Chien I-L. Design and Control of an Isopropyl Alcohol Dehydration Process via Extractive Distillation Using Dimethtyl Sulfoxide as an Entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(3):790-803. https://doi.org/10.1021/ie070996n

10. Luyben W.L. Comparison of Pressure-Swing Distillation and Extractive Distillation Methods for Methanol-Recovery Systems in the TAME Reactive-Distillation Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005;44(15):5715-5725.

https://doi.org/10.1021/ie058006q

11. Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization. *Sep. Purif. Technol.* 2006;50(2):175-183.

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.022

12. Luyben W.L. Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Aceton-Methanol Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(8):2696-2707. https://doi.org/10.1021/ie701695u

13. Wang S.-J., Huang H.-P., Yu Ch.-Ch. Plantwide Design of Transesterification Reactive Distillation to Co-Generate Ethyl Acetate and *n*-Butanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010;49(2):750-760.

https://doi.org/10.1021/ie901413c

14. Anokhina E.A. Energy saving in extractive distillation. *Vestnik MITHT* = *Fine Chemical Technologies*. 2013;8(5):28-39 (in Russ.).

15. You X., Rodriguez-Donis I., Gerbaud V. Reducing process cost and CO_2 emissions for extractive distillation by double-effect heat integration and mechanical heat pump. *Appl. Ener.* 2016;166:128-140.

http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.028

16. Timoshenko A.V., Anokhina E.A. Simulation and optimization as a tool for the development of high effective technological schemes of distillation. *Rossiiskii tekhnologicheskii zhurnal = Russian Technological Journal*. 2017;5(3):138-150 (in Russ).

https://doi.org/10.32362/2500-316X-2017-5-3-138-150

Энергосбережение в экстрактивной ректификации смеси ...

17. Анохина Е.А., Шлейникова Е.Л., Тимошенко А.В. Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси метилацетат – хлороформ в зависимости от применяемого экстрактивного агента. Вестник МИТХТ (Тонкие химические технологии). 2013;8(2):18-25.

18. Plesu V., Bonet-Ruiz A.E., Bonet J., Llorens J. Simple Equation for Suitability of Heat Pump Use in Distillation. *Comput. Aided Chem. Eng.* 2014;33:1327-1332.

https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63455-9.50056-8

19. Batista E., Meirelles A. Simulation and Thermal Integration SRV in Extractive Distillation Column. J. Chem. Eng. Jpn. 1997;30(1):45-51.

https://doi.org/10.1252/jcej.30.45

20. Захаров М.К. Энергосберегающая ректификация. Учебное пособие. СПб: Издательство «Лань»; 2018. 252 с. ISBN 978-5-8114-2823-6

21. Luo H., Bildea C.S., Kiss. A.A. Novel Heat-Pump-Assisted Extractive Distillation for Bioethanol Purification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;54(7):2208-2213. https://doi.org/10.1021/ie504459c

22. Shi L., Huang K., Wang S., Yu J., Yuan Y., Chen H., Wong D.S.H. Application of Vapor Recompression to Heterogeneous Azeotropic Dividing-Wall Distillation Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;54(46):11592-11609. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02929

23. Patrașcu I., Bildea C.S., Kiss A.A. Eco-efficient Downstream Processing of Biobutanol by Enhanced Process Intensification and Integration. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018;6(4):5452-5461.

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00320

24. Shi P., Zhang Q., Zeng A., Ma Y., Yuan X. Ecoefficient vapor recompression-assisted pressure-swing distillation process for the separation of a maximum-boiling azeotrope. *Energy*. 2020;196(1):117095.

https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117095

25. Monton J.B., Munoz R., Burguet M.C., de la Torre J. Isobaric vapor–liquid equilibria for the binary systems isobutylalcohol + isobutyl acetate and *tert*-butyl alcohol + *tert*-butylacetate at 20 and 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*. 2005;227(1):19-25.

https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.10.022

17. Anokhina E.A., Shleynikova E.L., Timoshenko A.V. Energy efficiency of complexes with partially coupled thermally and material flows for extractive distillation of methyl acetate – chloroform mixture. *Tonkie khimicheskie tekhnologii = Fine Chemical Technologies*. 2013;8(2):18-25 (in Russ.).

18. Plesu V., Bonet-Ruiz A.E., Bonet J., Llorens J. Simple Equation for Suitability of Heat Pump Use in Distillation. *Comput. Aided Chem. Eng.* 2014;33:1327-1332.

https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63455-9.50056-8

19. Batista E., Meirelles A. Simulation and Thermal Integration SRV in Extractive Distillation Column. J. Chem. Eng. Jpn. 1997;30(1):45-51.

https://doi.org/10.1252/jcej.30.45

20. Zakharov M.K. *Energosberegayushchaya rektifikatsiya*. *Uchebnoe posobie* (Energy saving distillation). St. Petersburg: Lan' Publishing House; 2018. 252 p. (in Russ.). ISBN 978-5-8114-2823-6

21. Luo H., Bildea C.S., Kiss. A.A. Novel Heat-Pump-Assisted Extractive Distillation for Bioethanol Purification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;54(7):2208-2213. https://doi.org/10.1021/ie504459c

22. Shi L., Huang K., Wang S., Yu J., Yuan Y., Chen H., Wong D.S.H. Application of Vapor Recompression to Heterogeneous Azeotropic Dividing-Wall Distillation Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;54(46):11592-11609. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02929

23. Patraşcu I., Bildea C.S., Kiss A.A. Eco-efficient Downstream Processing of Biobutanol by Enhanced Process Intensification and Integration. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018;6(4):5452-5461.

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00320

24. Shi P., Zhang Q., Zeng A., Ma Y., Yuan X. Ecoefficient vapor recompression-assisted pressure-swing distillation process for the separation of a maximum-boiling azeotrope. *Energy.* 2020;196(1):117095.

https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117095

25. Monton J.B., Munoz R., Burguet M.C., de la Torre J. Isobaric vapor–liquid equilibria for the binary systems isobutylalcohol + isobutyl acetate and *tert*-butyl alcohol + *tert*-butylacetate at 20 and 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*. 2005;227(1):19-25.

https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.10.022

Об авторах:

Клаузнер Павел Сергеевич, аспирант кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: paulklausner@mail.ru. https://orcid.org/0000-0001-5844-549X

Рудаков Данила Григорьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: rudakov@mitht.ru. Scopus Author ID 37018548000, ResearcherID M-5241-2014, https://orcid.org/0000-0002-9892-7909

Анохина Елена Анатольевна, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: anokhina.ea@mail.ru. Scopus Author ID 6701718055, ResearcherID E-5022-2016

Тимошенко Андрей Всеволодович, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: timoshenko@mitht.ru. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018

About the authors:

Pavel S. Klauzner, Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: paulklausner@mail.ru. https://orcid.org/0000-0001-5844-549X

Danila G. Rudakov, Cand. of Sci. (Engineering), Docent, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: rudakov@mitht.ru. Scopus Author ID 37018548000, ResearcherID M-5241-2014, https://orcid.org/0000-0002-9892-7909

Elena A. Anokhina, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis of M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: anokhina.ea@mail.ru. Scopus Author ID 6701718055, ResearcherID E-5022-2016

Andrey V. Timoshenko, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: timoshenko@mitht.ru. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018

Поступила: 15.10.2019; получена после доработки: 11.07.2020; принята к опубликованию: 27.07.2020. The article was submitted: October 15, 2019; approved after reviewed: July 11, 2020; accepted for publication: July 27, 2020.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online) https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-30-38 УДК 615.32: 547.97 + 543.544

CC BY

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Новые подходы к стандартизации травы монарды дудчатой

В.А. Куркин[@], А.С. Цибина

Самарский государственный медицинский университет, Самара, 443099 Россия @Автор для переписки, e-mail: kurkinvladimir@yandex.ru

Цели. Среди эфиромасличных лекарственных растений, обладающих широким спектром фармакологической активности, особый интерес представляет трава монарды дудчатой (Monarda fistulosa) семейства Яснотковых. Однако информация о некоторых флавоноидах, содержащихся в ней наряду с эфирным маслом, носит противоречивый характер. Неточности, выявленные в отношении химического состава травы, становятся причиной появления различных подходов к стандартизации, что создает трудности. Для обеспечения единообразия классификации в данной работе представлено обоснование новых, ранее не применявшихся подходов к стандартизации травы монарды дудчатой.

Методы. Для экстракции флавоноидов использовали колоночную хроматографию на силикагеле. Идентификацию осуществляли на основании данных ультрафиолетовой спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрии, а также результатов кислотного гидролиза. Оценку качества предложенной методики количественного определения суммы флавоноидов проводили методом дифференциальной спектрофотометрии при 394 нм в пересчете на изороифолин.

Результаты. Обоснованы подходы к стандартизации травы монарды дудчатой, заключающиеся в определении ее подлинности путем обнаружения монотерпеновых фенолов и флавоноидов, имеющих диагностическое значение. Разработана методика количественного определения суммы флавоноидов.

Выводы. Изучена возможность определения подлинности травы монарды дудчатой, исходя из диагностически значимых флавоноидов – изороифолина и линарина.

Ключевые слова: флавоноиды, монарда дудчатая, Monarda fistulosa, изороифолин, линарин, спектрофотомерия, тонкослойная хроматография, стандартизация.

Для цитирования: Куркин В.А., Цибина А.С. Новые подходы к стандартизации травы монарды дудчатой. Тонкие химические технологии. 2020;15(4):30-38. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-30-38

RESEARCH ARTICLE

New approaches for the standardization of the *Monarda fistulosa* herb

Vladimir A. Kurkin[®], Anastasiya S. Tsibina

Samara State Medical University, Samara, 443099 Russia @Corresponding author, e-mail: kurkinvladimir@yandex.ru

Objectives. The Monarda fistulosa herb of the Lamiaceae family is particularly interesting among essential oils from medicinal plants that have a wide spectrum of pharmacological activities. However, information regarding some of its flavonoids, which are found in the essential oil, is controversial. Inaccuracies in identification of the chemical composition of the herb have led to several different standardization approaches, which are cumbersome. To establish a uniform classification, here, we present confirmation for new approaches for the standardization of the Monarda fistulosa herb.

Methods. Silica gel column chromatography was used to extract the flavonoids. Identification was based on ultraviolet spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry, and acidic hydrolysis. The quality of the proposed quantitation methodology for total flavonoids was assessed by differential spectrophotometry at 394 nm, in isorhoifolin equivalent.

Results. We have verified new approaches for the standardization of the Monarda fistulosa herb. The approaches can determine the authenticity of the herb by detecting monoterpene phenols and flavonoids that have diagnostic value. We also developed a technique for quantitation of the total flavonoids.

Conclusions. We investigated the possibility of establishing the authenticity of the Monarda fistulosa herb based on the diagnostically significant flavonoids, isorhoifolin and linarin.

Keywords: flavonoids, Monarda fistulosa, isorhoifolin, linarin, spectrophotometry, thin-layer chromatography, standardization.

For citation: Kurkin V.A., Tsibina A.S. New approaches for the standardization of the *Monarda fistulosa* herb. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(4):30-38 (in Russ.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-30-38

введение

В настоящее время в медицине широко применяются эфиромасличные лекарственные растения, которые обладают широким спектром фармакологической активности за счет многообразия химической природы биологически активных соединений (терпеноиды, ароматические соединения и др.). Особый интерес представляют растения, содержащие монотерпеновые фенолы – например, тимол и карвакрол. В этом отношении наиболее известны тимьян ползучий (чабрец, *Thymus serpyllum L.*), тимьян обыкновенный (*Thymus vulgaris L.*) и душица обыкновенная (*Origanum vulgare L.*), которые относятся к семейству Яснотковых (*Lamiaceae*)¹.

Одним из перспективных для изучения растений является трава монарды дудчатой (*Monarda*

¹Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV издание. М.: МЗ РФ; 2018. Т. 4. 1832 с. URL: http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php (дата обращения 09.09.2019) [The State Pharmacopeia of the Russian Federation. 14th edition. Moscow: Ministry of Health of the Russian Federation; 2018. (In Russ.). Available from: http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php (Accessed September 09, 2019).] fistulosa L.) семейства Яснотковые. Эта трава произрастает в Северной Америке [1]. Трава Monarda fistulosa содержит свыше 3% эфирного масла, компоненты которого (тимол, карвакрол и др.) обусловливают высокую бактерицидную, фунгицидную, противовоспалительную и антигельминтную активность [1–3]. Не менее интересным представляется и тот факт, что в эфирном масле травы Monarda fistulosa доминирующим компонентом является не тимол, как в случае тимьяна обыкновенного и чабреца, а карвакрол, для которого ранее была показана более ярко выраженная антимикробная активность [4].

С целью определения подлинности травы Monarda fistulosa ранее была предложена методика тонкослойной хроматографии (TCX) с использованием стандартного образца тимола. При этом на хроматограмме анализируемого экстракта на уровне стандартного образца тимола должно находиться оранжевое пятно с коэффициентом R_f около 0.9 [4]. Принимая во внимание современные тенденции в фармакопейном анализе, предусматривающие определение подлинности и качества лекарственного растительного сырья (ЛРС) не по одной, а, как правило, по двум (или более) группам биологически активных веществ², изучение флавоноидного состава травы *Monarda fistulosa* представляется актуальным.

Наряду с эфирным маслом данное растение содержит и другие ценные биологически активные соединения, в частности флавоноиды (флавоны, флавонолы, флавононы, антоцианы), которые также вносят вклад в фармакологическую активность [5, 6]. В литературе имеется информация о содержании в траве Monarda fistulosa следующих флавоноидов: гесперидина, диосмина, кверцетина, лютеолина, рутина, нарингенина, цинарозида (лютеолин-7-О-глюкозида), гиперозида, катехина [6, 7], однако эти данные носят противоречивый характер. Это касается также методических и методологических подходов к стандартизации травы Monarda fistulosa. Так, существует методика количественного определения содержания суммы флавоноидов с помощью дифференциальной спектрофотометрии при длине волны 390 нм в пересчете на рутин $(0.48 \pm 0.01\%)$ [5, 6]. В этой методике извлечение из сырья осуществляли путем трехкратной экстракции 70%-ным этиловым спиртом.

По результатам ранее опубликованных работ содержание суммы флавоноидов в траве *Monarda fistulosa* составляет 2.14% в пересчете на лютеолин [5, 6]. Авторами была использована двойная экстракция 70%-ным этиловым спиртом в соотношении сырье : экстрагент = 1 : 30, а также метод дифференциальной спектрофотомерии. Кроме того, предложена методика количественного определения флавоноидов в траве *Monarda fistulosa* путем двукратной (по 30 мин) экстракции сырья (1 : 30) 50%-ным этиловым спиртом (аналитическая длина волны 398 нм). Содержание суммы флавоноидов в пересчете на лютеолин составило в этом случае $1.57 \pm 0.02\%$ [5, 6].

Ранее нами были разработаны подходы к стандартизации травы *Monarda fistulosa*, заключающиеся в определении суммы флавоноидов в пересчете на цинарозид и содержания эфирного масла [7–9]. Выбор цинарозида в качестве стандартного образца обусловлен тем, что данный флавон, судя по литературным источникам, содержится в траве *Monarda fistulosa*, имеет фармакопейный статус и широко используется для стандартизации ЛРС³. Кроме того, максимум в спектре поглощения водно-спиртового экстракта травы *Monarda fistulosa* (394 нм) был близок к максимуму поглощения раствора цинарозида (около 400 нм). Однако в ходе дальнейших исследований нами не было подтверждено наличие цинарозида в растении.

Таким образом, несмотря на имеющиеся в литературе данные относительно химического состава *Monarda fistulosa*, выявлены некоторые противоречия, касающиеся флавоноидного состава. Это, в свою очередь, приводит к появлению различных подходов к стандартизации. В качестве экстрагента используют этиловый спирт различных концентраций; отсутствует единый стандарт продолжительности экстракции; нет единого мнения относительно аналитической длины волны и вещества, применяемого в качества стандартного образца. В этом свете следует предпринимать новые шаги для развития методических подходов к стандартизации травы *Monarda fistulosa*, что и стало целью настоящей работы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования была трава монарды дудчатой (*Monarda fistulosa*), собранная во время массового цветения в Ботаническом саду Самарского университета в июле 2016–2018 гг. и в Никитском ботаническом саду (Республика Крым) в июле 2018 г.

Флавоноидные соединения – изороифолин (1) и линарин (2) (рис. 1) – выделяли из травы Monarda fistulosa на хроматографической колонке с силикагелем L 40/100. Разделение веществ контролировали с помощью ТСХ-анализа на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ (ИМИД, Россия). В качестве элюента выступали системы хлороформ-этанолвода (26 : 16 : 3) и *н*-бутанол-ледяная уксусная кислота-вода (4 : 1 : 2). Детектирование экстрагируемых веществ осуществляли просвечиванием хроматограмм в ультрафиолете при 366 нм, в том числе после проявления раствором диазобензолсульфокислоты (ДСК).

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали следующим образом: ¹Н-спектры на Bruker AM 300 (*Bruker*, Германия) при частоте 300 МГц; ¹³С-спектры на Bruker DRX 500 (*Bruker*, Германия) при частоте 126.76 МГц. Масс-спектры регистрировали на приборе Kratos MS-30 (*Kratos*, Великобритания), а спектры поглощения в ультрафиолетовой (УФ) области на приборе Specord 40 (*Analytik Jena*, Германия).

² Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV издание. М.: МЗ РФ; 2018. Т. 4. 1832 с. URL: http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php (дата обращения 09.09.2019) [The State Pharmacopeia of the Russian Federation. 14th edition. Ministry of Health of the Russian Federation. Moscow; 2018. (In Russ.). Available from: http://www.femb.ru/femb/ pharmacopea.php (Accessed September 09, 2019).]

³ Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV издание. М.: МЗ РФ; 2018. Т. 4. 1832 с. URL: http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php (дата обращения 09.09.2019) [The State Pharmacopeia of the Russian Federation. 14th edition. Moscow: Ministry of Health of the Russian Federation; 2018. (In Russ.). Available from: http://www.femb.ru/femb/ pharmacopea.php (Accessed September 09, 2019).]



Рис. 1. Флавоноиды, выделенные из травы *Monarda fistulosa*: R = H: изороифолин; R = CH₃: линарин. **Fig. 1.** Flavonoids isolated from *Monarda fistulosa* herb: R = H: isorhoifolin; R = CH₃: linarin.

Изороифолин (7-О-рутинозид апигенина) (1). Кристаллическое вещество светло-желтого цвета состава $C_{27}H_{30}O_{14}$; T_{117} 257–260 °C (водный спирт). λ_{max} EtOH 270, 340 нм; + NaOAc 270, 340 нм; + NaOAc + H_3BO_3 270, 405 нм; + AlCl₃ 278, 308, 345, 384 нм; + AlCl₃ + HCl 278, 308, 345, 384 нм; + NaOMe 254, 269, 400 нм.

¹Н-ЯМР спектр (300 МГц, ДМСО-d₆, δ, м.д., Ј/Гц): 1.07 (3H, д, J = 6, CH₃ рамнозы), 3.0–5.2 (10Н рутинозы), 4.56 (1H, уш. с, H-1^{'''} рамнопиранозы), 5.07 (1H, д, J = 7, H-1^{''} глюкопиранозы), 6.46 (1H, д, J = 2, H-6), 6.77 (1H, д, J = 2, H-8), 6.87 (1H, с, H-3), 6.93 (2H, д, J = 8.5, H-3' и H-5'), 7.94 (2H, д, J = 8.5, H-2' и H-6'), 12.95 (1H, с, 5-OH группы).

¹³С-ЯМР спектр (126.76 МГц, ДМСО- d_6, δ_C , м.д.): C-2 (162.87), C-3 (103.11), C-4 (181.97), C-5 (161.17), C-6 (99.54), C-7 (164.37), C-8 (94.79), C-9 (156.92), C-10 (105.38), C-1' (121.03), C-2' и C-6' (128.62), C-3' и C-5' (116.06), C-4' (161.32), C-1" глюкозы (99.91), C-2" (72.06), C-3" (75.62), C-4" (70.74), C-5" (76.27), C-6" (66.05), C-1" рамнозы (100.52), C-2" (70.32), C-3" (69.57), C-4" (73.08), C-5" (68.31), C-6" (СН₃ рамнозы) (17.79).

Масс-спектр (ESI-MS, 180 °С, *m/z*): *m/z* 579.1739 [M+H]⁺, *m/z* 601.1554 [M+Na]⁺, *m/z* 617.1285 [M+K]⁺.

Линарин (7-О-рутинозид акацетина) (2). Кристаллическое вещество белого цвета состава $C_{28}H_{32}O_{14}$; T_{nn} 260 °С (разл.) (водный спирт). λ_{max} EtOH 272, 330 нм; + NaOAc 272, 330 нм; + NaOAc + H₃BO₃ 272, 330 нм; + AlCl₃ 280, 384 нм; + AlCl₃ + HCl 280, 384 нм; + NaOMe 287, 372 нм.

¹Н-ЯМР спектр (300 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д., J/Γ ц): 1.07 (3H, д, J = 6, CH₃ рамнозы), 3.0–5.3 (10H рутинозы), 3.83 (с, 3H, CH₃O), 4.54 (1H, уш. с, H-1"' рамнопиранозы), 5.07 (1H, д, J = 7, H-1" глюкопиранозы), 6.45 (1H, д, J = 2, H-6), 6.78 (1H, д, J = 2, H-8), 6.92 (1H, с, H-3), 7.14 (2H, д, J = 8.5, H-3' и H-5'), 8.04 (2H, д, J = 8.5, H-2' и H-6'), 12.90 (1H, с, 5-OH группы).

¹³С-ЯМР спектр (126.76 МГц, ДМСО-d₆, δ_C, м.д.): C-2 (163.94), C-3 (103.80), C-4 (182.01), C-5 (161.13), C-6 (99.65), C-7 (165.11), C-8 (96.45), C-9 (156.96), C-10 (105.45), C-1' (122.66), C-2' и С-6' (128.44), C-3' и C-5' (114.70), C-4' (162.42), C-1'' глюкозы (99.94), C-2'' (73.06), C-3'' (75.66), C-4'' (70.34), C-5'' (76.24), С-6" (68.31), С-1" рамнозы (100.51), С-2" (70.74), С-3" (70.25), С-4" (72.05), С-5" (69.60), С-6" (СН₃ рамнозы) (17.79), СН₃О (55.55).

Масс-спектр (ESI-MS, 180 °С, *m/z*): *m/z* 593.1888 [M+H]⁺, *m/z* 615.1710 [M+Na]⁺.

Методика количественного определения суммы флавоноидов в траве Monarda fistulosa. Сырье измельчали так, чтобы его частицы проходили сквозь сито с отверстиями диаметром 1 мм. Точную навеску измельченного сырья (около 1 г) помещали в колбу объемом 100 мл и прибавляли 50 мл 60%-го этилового спирта. Колбу закрывали пробкой и взвешивали на весах с точностью до 0.01 г. Колбу присоединяли к обратному холодильнику и нагревали на кипящей водяной бане в течение 60 мин. После кипячения колбу охлаждали в течение 30 мин, закрывали той же пробкой, снова взвешивали и добавляли экстрагент до первоначальной массы. Полученный водно-спиртовой экстракт фильтровали через бумажный фильтр (красная полоса).

Приготовление испытуемого раствора. Полученный экстракт (1 мл) переливали в мерную колбу объемом 50 мл, добавляли 2 мл 3%-го спиртового раствора хлорида алюминия, затем доводили объем раствора до метки 96%-ным этиловым спиртом (испытуемый раствор). Оптическую плотность испытуемого раствора определяли через 40 мин после приготовления на спектрофотометре при длине волны 394 нм (для расчета содержания суммы флавоноидов). Раствором сравнения служил раствор, содержащий 1 мл водно-спиртового экстракта (1 : 50) и 96%-ный этиловый спирт, которым доводили до метки в колбе объемом 50 мл.

Приготовление раствора выделенного вещества. Точную навеску (около 0.02 г) изороифолина помещали в колбу объемом 50 мл и растворяли в 30 мл 70%-го этилового спирта при нагревании. После охлаждения до комнатной температуры объем раствора доводили до метки 70%-ным этиловым спиртом (раствор А изороифолина). 1 мл раствора А изороифолина помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляли 2 мл 3%-го спиртового раствора хлорида алюминия и доводили объем раствора до метки 96%-ным этиловым спиртом (раствор Б изороифолина). Оптическую плотность раствора Б определяли на спектрофотометре при длине волны 394 нм. Раствором сравнения служил раствор, содержащий 1 мл раствора А изороифолина и 96%-ный этиловый спирт, которым доводили до метки в колбе объемом 25 мл (раствор сравнения Б изороифолина).

Содержание суммы флавоноидов в процентах (*X*) в пересчете на изороифолин и абсолютно сухое сырье вычисляли по формуле:

$$X = \frac{D \times m_0 \times 50 \times 50 \times 1 \times 50 \times 100 \times 100}{D_0 \times m \times 50 \times 1 \times 25 \times (100 - W)}$$

где *D* – оптическая плотность испытуемого раствора;

 $D_{\scriptscriptstyle 0}-$ оптическая плотность раствора стандартного образца изороифолина;

т – масса сырья, г;

 m_0 – масса стандартного образца изороифолина, г; W – потеря в массе при высушивании, %.

у – потеря в маесе при высушивании, 70

В случае отсутствия стандартного образца изороифолина в формуле для расчета целесообразно использовать теоретическое значение удельного показателя поглощения, равное 195:

$$X = \frac{D \times 50 \times 50 \times 100}{m \times 195 \times (100 - W)}$$

где *D* – оптическая плотность испытуемого раствора; *m* – масса сырья, г;

195 – удельный показатель поглощения (E^{1%}_{1 см}) изороифолина при 394 нм;

W – потеря в массе при высушивании, %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью колоночной хроматографии на силикагеле L 40/100 из травы *Monarda fistulosa* впервые выделены флавоноиды 1 и 2, идентифицированные как изороифолин (7-О-рутинозид апигенина) [10] и линарин (7-О-рутинозид акацетина) [11–13]. Идентификация была основана на данных УФ-спектров, ¹Н-ЯМР и ¹³С-ЯМР спектров, масс-спектров, а также кислотного гидролиза.

Поскольку выделенные вещества являются доминирующими флавоноидами данного растения, мы изучили возможность определения подлинности травы *Monarda fistulosa* по наличию не только тимола и карвакрола, но и диагностически значимых флавоноидов – изороифолина (1) и линарина (2). При этом, на наш взгляд, TCX-анализ целесообразно осуществлять с использованием не только тимола [6], но и стандартного образца рутина, наиболее широко применяемого в фармакопейном анализе ЛРС⁴.

ТСХ-анализ водно-спиртового экстракта, полученного с использованием 60%-го этилового спирта, показал, что на хроматограмме испытуемого раствора при 366 нм обнаруживаются два близких по хроматографической подвижности флавоноида – изороифолин (1) и линарин (2). Величина $R_{\rm st}$ относительно рутина для них составляет примерно 1.15 и 1.30 соответственно (рис. 2 и 3). При последующем проявлении



Рис. 2. Хроматограмма водно-спиртового экстракта из травы *Monarda fistulosa* в системе растворителей хлороформ—этанол—вода (26 : 16 : 3). Детекция при 366 нм. Обозначения: 1 – экстракт из травы *Monarda fistulosa*;

2 – изороифолин; 3 – линарин; 4 – рутин; 5 – тимол.

Fig. 2. Chromatogram of the water-alcohol extract from *Monarda fistulosa* in the chloroform–ethanol–water (26 : 16 : 3) system. Detection at 366 nm. Designations: 1 – extract from *Monarda fistulosa*; 2 – isorhoifolin;

3 - linarin; 4 - rutin; 5 - thymol.



Рис. 3. Хроматограмма водно-спиртового экстракта из травы *Monarda fistulosa* в системе растворителей хлороформ–этанол–вода (26 : 16 : 3). Детекция при 366 нм после обработки спиртовым раствором AlCl₃. Обозначения: 1 – экстракт из травы *Monarda fistulosa*; 2 – изороифолин; 3 – линарин; 4 – рутин; 5 – тимол. **Fig. 3.** Chromatogram of the water-alcohol extract from *Monarda fistulosa* in the chloroform–ethanol–water (26 : 16 : 3) system.

Detection at 366 nm after treatment with AlCl₃ alcohol solution. Designations: 1 – extract from *Monarda fistulosa*; 2 – isorhoifolin; 3 – linarin; 4 – rutin; 5 – thymol.

⁴ Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV издание. М.: МЗ РФ; 2018. Т. 4. 1832 с. URL: http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php (дата обращения 09.09.2019) [The State Pharmacopeia of the Russian Federation. 14th edition. Moscow: Ministry of Health of the Russian Federation; 2018. (In Russ.). Available from: http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php (Accessed September 09, 2019).]
щелочным раствором ДСК (рис. 4) на хроматограмме обнаруживается пятно оранжево-красного цвета (тимол + карвакрол) на уровне пятна тимола.



Рис. 4. Хроматограмма водно-спиртового экстракта из травы Monarda fistulosa в системе растворителей хлороформ-этанол-вода (26:16:3). Детекция в видимом свете после обработки щелочным раствором ДСК.
Обозначения: 1 – экстракт из травы Monarda fistulosa; 2 – изороифолин; 3 – линарин; 4 – рутин; 5 – тимол.
Fig. 4. Chromatogram of the water-alcohol extract from Monarda fistulosa in the chloroform-ethanol-water
(26:16:3) system. Detection in visible light after treatment with the alkaline solution of diazobenzenesulfonic acid. Designations: 1 – extract from Monarda fistulosa; 2 – isorhoifolin; 3 – linarin; 4 – rutin; 5 – thymol.

Для разработки методики количественного определения суммы флавоноидов в траве *Monarda fistulosa* мы изучили спектры поглощения водно-спиртового экстракта, а также растворов выделенных веществ – изороифолина и линарина. Мы установили, что выделенные флавоноиды, в частности изороифолин (рис. 5 и 6), во многом определяют характер кривой поглощения водно-спиртового экстракта, особенно в условиях дифференциальной УФ-спектроскопии (рис. 7 и 8). В спектре наблюдается батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения флавоноидов (рис. 7), как и в случае изороифолина (рис. 5). Изучение спектров поглощения изороифолина и испытуемого раствора показало, что в



Рис. 5. Спектры поглощения спиртовых растворов изороифолина. Обозначения: 1 – исходный раствор; 2 – раствор с добавлением хлорида алюминия.
Fig. 5. Absorption spectra of isorhoifolin alcohol solutions. Designations: 1 – initial solution; 2 – solution with added aluminum chloride.

обоих случаях в присутствии хлорида алюминия (дифференциальная спектрофотометрия) имеется максимум поглощения при 394 нм (рис. 6 и 8).



Рис. 6. Дифференциальный спектр поглощения раствора изороифолина.
 Fig. 6. Differential absorption spectrum of the isorhoifolin solution.



Рис. 7. Спектры поглощения растворов водно-спиртового экстракта из травы *Monarda fistulosa*. Обозначения: 1 – раствор экстракта; 2 – раствор

экстракта с добавлением хлорида алюминия.

Fig. 7. Absorption spectra of water-alcohol extracts from *Monarda fistulosa*. Designations: 1 – extract solution; 2 – extract solution with added aluminum chloride.





Fig. 8. Differential absorption spectrum of the wateralcohol extract from *Monarda fistulosa*.

Принимая во внимание тот факт, что максимумы поглощения раствора выделенного флавоноида и водно-спиртового экстракта из травы Monarda fistulosa находятся в области 394 нм (дифференциальный вариант), целесообразным являлось определение содержания суммы флавоноидов в пересчете на изороифолин при 394 нм. В ходе разработки методики количественного определения суммы флавоноидов мы использовали ранее определенные оптимальные параметры экстракции флавоноидов из травы Monarda fistulosa: экстрагент – 60%-ный этиловый спирт; соотношение сырье : экстрагент = 1 : 50; время экстракции – 60 мин; экстракцию осуществляли на кипящей водяной бане [7]. Метрологические характеристики методики количественного определения содержания суммы флавоноидов в траве Monarda fistulosa представлены в табл. 1.

Результаты статистической обработки результатов свидетельствуют о том, что ошибка единичного определения суммы флавоноидов в траве *Monarda fistulosa* с доверительной вероятностью 95% составляет $\pm 4.65\%$. Также определено, что содержание суммы флавоноидов в траве *Monarda fistulosa* варьируется от $5.96 \pm 0.08\%$ до $7.68 \pm 0.12\%$ (табл. 2).

Валидацию разработанной методики проводили по показателям специфичности, линейности, правильности и воспроизводимости. Специфичность методики подтверждалась соответствием максимумов поглощения комплекса флавоноидов травы *Monarda fistulosa* и изороифолина с раствором хлорида алюминия. Линейность методики определяли для серии растворов изороифолина в диапазоне концентраций от 0.01272 до 0.03816 мг/мл. Коэффициент корреляции составил 0.99974. Правильность методики устанавливали методом добавок при помощи добавления раствора изороифолина с известной концентрацией – 25%, 50% и 75% – к испытуемому раствору. При этом средний процент восстановления составил 98%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обоснована целесообразность определения подлинности травы монарды дудчатой (*Monarda fistulosa*) с использованием тонкослойной хроматографии за счет обнаружения монотерпеновых фенолов (тимола и карвакрола), а также флавоноидов изороифолина и линарина – доминирующих и диагностически значимых компонентов растения. Для оценки качества травы *Monarda fistulosa* предложена методика количественного определения суммы флавоноидов с помощью дифференциальной спектрофотометрии при 394 нм в пересчете на изороифолин.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. The authors declare no conflicts of interest.

 Таблица 1. Метрологические характеристики методики количественного определения содержания суммы флавоноидов в траве Monarda fistulosa

 Table 1. Metrological parameters of the quantitation technique for the total flavonoids in Monarda fistulosa

f (число степеней свободы / number of degrees of freedom)	X (среднее значение выборки / sample average)	S (стандартное отклонение / standard deviate)	P, % (доверительная вероятность / confidence figure)	t (P, f) (критерий Стьюдента / Student t-test)	±X (доверительный интервал / credible interval)	E, % (относительная ошибка единичного определения / relative error single determination)
10	6.51	0.1332	95	2.23	±0.11	±4.65

 Таблица 2. Содержание суммы флавоноидов в образцах травы Monarda fistulosa

 Table 2. Content of the total flavonoids in the Monarda fistulosa samples

Nº	Происхождение образца Sample origin	Содержание суммы флавоноидов в абсолютно сухом сырье в пересчете на изороифолин, % Total flavonoid content in an absolutely dry sample in isorhoifolin equivalent, %
1	Ботанический сад Самарского университета (июль 2016 г.) Samara University Botanical Garden (July 2016)	5.97 ± 0.08
2	Ботанический сад Самарского университета (июль 2017 г.) Samara University Botanical Garden (July 2017)	7.68 ± 0.12
3	Ботанический сад Самарского университета (июль 2018 г.) Samara University Botanical Garden (July 2018)	6.61 ± 0.10
4	Никитский ботанический сад, Республика Крым (июль 2018 г.) Nikitsky Botanical Garden, Crimea (July 2018)	5.96 ± 0.10

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логвиненко Л.А., Хлыпенко Л.А., Марко Н.В. Ароматические растения семейства *Lamiaceae* для фитотерапии. *Фармация и фармакология*. 2016;4(4):34-47. https://doi.org/10.19163/2307-9266-2016-4-4-34-47

2. Жилякова Е.Т., Новиков О.О., Науменко Е.Н., Кузьмичева О.А., Бочарова К.А., Титарева Л.В. Исследование антимикробной и противовоспалительной активности новой лекарственной формы с маслом монарды. *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация.* 2013;168(25-1):198-201.

3. Николаевский В.В. Ароматерапия: Справочник. М.: Медицина, 2000. 336 с. ISBN 5-225-04541-3

4. Мащенко З.Е. Фитохимическое исследование и стандартизация тимолсодержащих растений семейства Яснотковых: дис. ... канд. фарм. наук. Пермь, 2004. 146 с.

5. Красюк Е.В., Пупыкина К.А, Анищенко И.Е. Характеристика фенольных соединений видов монарды, интродуцированных в Республике Башкортостан. *Башкирский химический журнал.* 2015;22(3):79-83.

6. Красюк Е.В., Пупыкина К.А. Качественный анализ и разработка методики количественного определения флавоноидов в видах монарды, интродуцируемых в Республике Башкортостан. *Медицинский вестник Башкортостана.* 2016;11(5(65):73-77.

7. Лапина А.С., Куркин В.А. Разработка подходов к стандартизации травы монарды дудчатой. *Фармация*. 2019;68(4):11-16.

https://doi.org/10.29296/25419218-2019-04-02

8. Лапина А.С., Варина Н.Р., Куркин В.А., Авдеева Е.В., Рязанова Т.К., Рыжов В.М., Рузаева И.В. Монарда дудчатая как перспективный источник получения лекарственных препаратов. Сборник научных трудов Государственного Никитского ботанического сада. Биология растений и садоводство: теория, инновации. 2018;146:175-178. https://doi.org/10.25684/NBG.scbook.146.2018.28

9. Лапина А.С., Куркин В.А. Исследование химического состава травы монарды дудчатой (*Monarda fistulosa* L.), культивируемой в Самарской области. Материалы Международной конференции, посвященной 60-летию фармацевтического факультета учреждения образования «Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет» «Современные достижения фармацевтической науки и практики», Витебск, 31 октября 2019 г. С. 91-94.

10. Aksit H., Çelik S.M., Sen Ö, Erenler R., Demirtas I., Telci I., Elmastas M. Complete isolation and characterization of polar portion of *Mentha dumetorum* water extract. *Rec. Nat. Prod.* 2014;8(3):277-280.

11. Hörhammer L., Aurnhammer G., Wagner H. Linarin aus dem Kraut von *Monarda didyma*. *Phytochemistry*. 1970;9(4):899 (на нем. яз.).

https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)85202-4

12. Azimova S.S., Vinogradova V.I. Natural Compounds: Flavonoids. Tashkent: Springer, 2012. 661 p. ISBN 978-1-4614-0534-4

13. Hana B.-X., Chen J. Acacetin-7-rutinoside from *Buddleja lindleyana*, a new molluscicidal agent against *Oncomelania hupensis. Z. Naturforschung.* 2014;69C(5/6):186-190. https://doi.org/10.5560/znc.2013-0179

REFERENCES

1. Logvinenko L.A., Khlypenko L.A., Marko N.V. Aromatic plant of Lamiaceae family for use in phytotherapy. *Farmatsiya i farmakologiya = Pharmacy & Pharmacolog.* 2016;4(4):34-47 (in Russ.).

https://doi.org/10.19163/2307-9266-2016-4-4-34-47

2. Zhilyakova E.T., Novikov O.O., Naumenko E.N., Kuz'micheva O.A., Bocharova K.A., Titareva L.V. Antimicrobial and anti-inflammatory activity of new formulation with Monarda oil. Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Meditsina. Farmatsiya = Belgorod State University Scientific Bulletin. Ser.: Medicine. Pharmacy. 2013; 168(25-1):198-201 (in Russ.).

3. Nikolaevskii V.V. *Aromaterapiya: Spravochnik* (Aromaterapiya). Moscow: Meditsina; 2000. 336 p. (in Russ.). ISBN 5-225-04541-3

4. Mashchenko Z.E. *Fitokhimicheskoe issledovanie i standartizatsiya timolsoderzhashchikh rastenii semeistva Yasnotkovykh* (Phytochemical study and standardization of thymol-containing plants of the *Lamiaceae* family): Ph.D. diss. Perm': 2004. 146 p. (in Russ.).

5. Krasyuk E.V., Pupykina K.A., Anischenko I.E. The characteristics of phenolic compounds of *Monarda* species introduced in the Republic Bashkortostan. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* = *Bashkir Chemistry Journal*. 2015;22(3):79-83 (in Russ.).

6. Krasyuk E.V., Pupykina K.A. Qualitative analysis and development of methods of quantification of flavonoids in *Monarda* species introduced in the Republic of Bashkortostan. *Meditsinskii vestnik Bashkortostana = Bashkortostan Medical Journal*. 2016;11(5(65):73-77. (in Russ.).

7. Lapina A.S., Kurkin V.A. Development of approaches to standardization of *Monarda fistulosa* L. herbs. *Farmatsiya* = *Pharmacy*. 2019;68(4):11-16 (in Russ.).

https://doi.org/10.29296/25419218-2019-04-02

8. Lapina A.S., Varina N.R., Kurkin V.A., Avdeeva E.V., Ryazanova T.K., Ryzhov V.M., Ruzaeva I.V. Monarda fistulosa L. as the perspective source of the obtaining of the remedies. Sbornik nauchnykh trudov Gosudarstvennogo Nikitskogo botanicheskogo sada. Biologiya rastenii i sadovodstvo: teoriya, innovatsii = Plant Biology and Horticulture: theory, innovation. 2018;146:175-178 (in Russ.).

https://doi.org/10.25684/NBG.scbook.146.2018.28

9. Lapina A.S., Kurkin V.A. The study of Monarda fistulosa L. herbs, cultivated in Samara oblast. In: Materialy Mezhdunarodnoi konferentsii, posvyashchennoi 60-letiyu farmatsevticheskogo fakul'teta uchrezhdeniya obrazovaniya gosudarstvennyi ordena Druzhby narodov "Vitebskii "Sovremennye meditsinskii universitet" dostizheniya farmatsevticheskoi nauki i praktiki" (Procc. of the International conference dedicated to the 60th anniversary of the pharmaceutical faculty of the educational institution "Vitebsk State Order of Friendship of Peoples Medical University" "Modern achievements of pharmaceutical science and practice." Vitebsk: October 31, 2019. P. 91-94. (in Russ.).

10. Aksit H., Çelik S.M., Sen Ö, Erenler R., Demirtas I., Telci I., Elmastas M. Complete isolation and characterization of polar portion of *Mentha dumetorum* water extract. *Rec. Nat. Prod.* 2014;8(3):277-280.

11. Hörhammer L., Aurnhammer G., Wagner H. Linarin aus dem Kraut von *Monarda didyma. Phytochemistry*. 1970;9(4):899 (in German).

https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)85202-4

12. Azimova S.S., Vinogradova V.I. Natural Compounds: Flavonoids. Tashkent: Springer, 2012. 661 p. ISBN 978-1-4614-0534-4

13. Hana B.-X., Chen J. Acacetin-7-rutinoside from *Buddleja lindleyana*, a new molluscicidal agent against *Oncomelania hupensis*. Z. *Naturforschung*. 2014;69C(5/6):186-190. https://doi.org/10.5560/znc.2013-0179

Об авторах:

Куркин Владимир Александрович, доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии Самарского государственного медицинского университета (443099, Россия, Самара, ул. Чапаевская, д. 89). E-mail: kurkinvladimir@yandex.ru. https://orcid.org/0000-0002-7513-9352

Цибина Анастасия Сергеевна, аспирант кафедры фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии Самарского государственного медицинского университета (443099, Россия, Самара, ул. Чапаевская, д. 89). E-mail: nastylapochka@mail.ru. https://orcid.org/0000-0002-0384-5522

About the authors:

Vladimir A. Kurkin, Dr. of Sci. (Pharmaceuticals), Professor, Head of the Department of Pharmacognosy with Botany and Elements of Phytotherapy, Samara State Medical University (89, Chapaevskaya ul., Samara, 443099, Russia). E-mail: kurkinvladimir@yandex.ru. https://orcid.org/0000-0002-7513-9352

Anastasiya S. Tsibina, Postgraduate Student, Department of Pharmacognosy with Botany and Elements of Phytotherapy, Samara State Medical University (89, Chapaevskaya ul., Samara, 443099, Russia). E-mail: nastylapochka@mail.ru. https://orcid.org/0000-0002-0384-5522

Поступила: 13.01.2020; получена после доработки: 29.06.2020; принята к опубликованию: 25.07.2020. The article was submitted: January 13, 2020; approved after reviewing: June 29, 2020; accepted for publication: July 25, 2020.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online) https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-39-50 UDC 615.32:547.9

(cc) BY

RESEARCH ARTICLE

Optimization of total flavonoid content of ethanolic extract of *Persicaria pulchra* (Bl.) Soják for the inhibition of α-glucosidase enzyme

Nga H.N. Do^{1,2}, Tan M. Le^{1,2}, Chinh D.P. Nguyen^{1,2}, Anh C. Ha^{1,2,@}

¹Faculty of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology, 268 Ly Thuong Kiet Street, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam ²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Linh Trung Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, Vietnam

[@]Corresponding author, e-mail: hcanh@hcmut.edu.vn

Objectives. There has been a rapid increase in the number of diabetic patients since the past few decades in developed and developing countries. This rapid increase is accompanied by alarming costs of treatment. α -Glucosidase inhibitors are one of the most effective drugs employed for the reduction of postprandial hyperglycemia to manage Type 2 diabetes mellitus. Additionally, flavonoids, a group of natural substances, which are widely distributed in plants and possess variable phenolic structures, exhibit outstanding hypoglycemic activity and are considered as potential α -glucosidase inhibitors. In Vietnam, Persicaria pulchra (Bl.) Soják (P. pulchra) is employed in traditional medications. It possesses high flavonoid contents and its anti-diabetes ability has been hypothesized, although it has attracted less attention for investigation. Hence, the aim of this study is to optimize the condition of the P. pulchra extract to obtain the highest total flavonoid content and measure the bioactivities of P. pulchra, such as the anti- α -glucosidase and antioxidant activities.

Methods. The effects of the extracting conditions, including the temperature, extraction time, liquid-to-solid ratio (LSR), and ethanol (C_2H_5OH) concentration, on the total flavonoid content are investigated via experiments and analyzed by the response surface methodology (RSM). Concurrently, the optimal extraction also determines the anti-a-glucosidase and antioxidant activities.

Results. The optimal extraction condition for the highest flavonoid content (530 mg quercetin/g) is determined in 60 min, at 53°C, with LSR of 9.46 g/g and C_2H_5OH concentration of 62%. Moreover, the optimal plant extract exhibits good a-glucosidase inhibition with a half-maximal inhibitory concentration (IC₅₀) of 22.67 mg/mL, compared to the positive control (acarbose -7.77 g/mL). Additionally, P. pulchra is proposed to be a potential antioxidant with an IC₅₀ of ~12.68 µg/mL.

Conclusions. The study confirmed the optimal extraction condition of *P*. pulchra that will obtain the highest total flavonoid content and revealed the potentials of *P*. pulchra in α -glucosidase inhibition and antioxidation.

Keywords: flavonoid, plant extraction, optimization, anti-diabetes, response surface methodology.

For citation: Do N.H.N., Le T.M., Nguyen Ch.D.P., Ha A.C. Optimization of total flavonoid content of ethanolic extract of *Persicaria pulchra* (Bl.) Soják for the inhibition of α-glucosidase enzyme. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2020;15(4):39-50. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-39-50

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Оптимизация общего содержания флавоноидов в спиртовом экстракте *Persicaria pulchra* (Bl.) Soják для ингибирования фермента α-глюкозидазы

Н.Х.Н. До^{1,2}, Т.М. Ле^{1,2}, Ч.Д.П. Нгуен^{1,2}, А.К. Ха^{1,2,@}

¹Химико-технологический факультет, Технологический университет Хошимина, 268 Ли Тхыонг Кьет ул., г. Хошимин, Вьетнам ²Вьетнамский национальный университет, Район Тхёк, г. Хошимин, Вьетнам [®]Автор для переписки, e-mail: hcanh@hcmut.edu.vn

Цепи. В последние десятилетия в развитых и развивающихся странах наблюдается быстрый рост числа больных диабетом, который сопровождается ростом стоимости лечения. Ингибиторы а-глюкозидазы являются одним из наиболее эффективных препаратов, применяемых для снижения постпрандиальной гипергликемии при лечении сахарного диабета 2 типа. Кроме того, флавоноиды, группа природных веществ, широко распространенных в растениях и содержащих различные производные фенола, проявляют значительную гипогликемическую активность и могут служить потенциальными ингибиторами а-глюкозидазы. Во Вьетнаме Persicaria pulchra (Bl.) Soják (P. pulchra) используется в народной медицине. Он обладает высоким содержанием флавоноидов и, предположительно, противодиабетическими свойствами, хотя исследован мало. Таким образом, целью настоящего исследования является оптимизация экстрагирования P. pulchra для получения наиболее высокого общего содержания флавоноидов, а также определение его биологической активности – анти-а-глюкозидазной и антиоксидантной.

Методы. Экспериментально исследовано влияние условий экстрагирования, а именно температуры, времени экстракции, соотношения жидкость : твердое вещество и концентрации этанола, на общее содержание флавоноидов с помощью методологии анализа поверхности отклика. Показано, что оптимальные условия экстракции определяют анти-а-глюкозидазную и антиоксидантную активность.

Результаты. Найдены оптимальные условия экстракции для получения максимального содержания флавоноидов (530 мг кверцетина/г): время экстракции 60 мин, температура 53 °C, отношение жидкость : твердое вещество 9.46 г/г и концентрация этанола 62%. Растительный экстракт, полученный в оптимальных условиях, проявляет хорошее ингибирование а-глюкозидазы с концентрацией полумаксимального ингибирования (IC₅₀) 22.67 мг/мл по сравнению с положительным контролем (акарбоза – 7.77 г/мл).

Выводы. Исследование выявило оптимальные условия экстракции P. pulchra, позволяющие получить наиболее высокое общее содержание флавоноидов, и подтвердило перспективы применения P. pulchra для ингибировании *a*-глюкозидазы и антиоксидантного окисления.

Ключевые слова: флавоноид, экстракция растений, оптимизация, противодиабетические средства, методология поверхности отклика.

Для цитирования: Do N.H.N., Le T.M., Nguyen Ch.D.P., Ha A.C. Optimization of total flavonoid content of ethanolic extract of *Persicaria pulchra* (Bl.) Soják for the inhibition of *a*-glucosidase enzyme. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(4):39-50. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-39-50

INTRODUCTION

Diabetes is rapidly becoming one of the most severe diseases of the 21st century largely because of current unhealthy lifestyles, like the consumption of greasy food and lack of exercise [1]. Particularly, this disease accounted for the deaths of about 4 mln people in 2017, along with its accompanying huge cost of treatment (about USD 850 mln, which is expected to increase significantly by the year 2030 [2]. Moreover, the prevalence of diabetes has increased sharply in recent decades. In 1980, the number of diabetic patients was about 108 mln, which increased to 425 mln in 2017 and is predicted to be nearly 630 mln by 2045 [2, 3]. The disease is mainly divided into three groups: Type 1, Type 2, and gestational diabetes [4]. Type 1 diabetes is an autoimmune disease that is caused by the self-destruction of β -pancreatic cells, which are key to insulin production while Type 2 diabetes is caused by insufficient insulin secretion or insulin resistance of cells [5, 6]. Actually, Type 2 diabetes accounts for up to 95% of the cases, thereby demonstrating its widespread prevalence. The third form of diabetes is common with pregnant women because of significant changes in their hormones during pregnancy, which could manifest in an increase in the blood glucose level [4]. According to a previous study, diabetes mellitus is risky and can cause death because of its life-threatening complications, such as coronary artery disease, heart failure, retinopathy, nephropathy, and atherosclerosis [4, 7].

Diabetes mellitus is generally caused by unhealthy lifestyles and can be effectively treated by proper diets and exercises. However, the utilization of medicine is still the main therapy [8]. Some typical drugs that are employed presently to treat the disease are sulphonylurea, thiazolidinediones, and biguanide, α -glucosidase inhibitors [9-12]. Nevertheless, these drugs exhibit side effects on the health of patients. For instance, biguanide negatively affects the digestive system, kidneys, and increases the risk of contracting ketone infection [13]. Thiazolidinediones are a new approach to the treatment of insulin resistance but can cause heart failure, edema, and weight gain [13]. Alternative therapy has been developed so far and involves the utilization of bioactive compounds, which are extracted from natural plants, as a dietary supplement for the treatment of diabetes mellitus. Some natural substances, such as polyphenols, flavonoids, alkaloids, glycosides, and saponins, have been demonstrated to cure the disease through their structureactivity relationship (SAR) [14]. Therein, researchers have invested much attention to flavonoids because they exhibit diverse biological activities, especially their ability to promote the treatment of Type 2 diabetes and its resulting complications [15, 16]. Flavonoids have demonstrated a wide range of hypoglycemic functions and counteracted hyperglycemia by stimulating insulin

production and enhancing its absorption into cells and inhibiting the enzyme, α -glucosidase, which is mainly responsible for the breakdown of oligosaccharides, trisaccharides, and disaccharides into glucose in the mucosa [17, 18]. The enzyme is inhibited by flavonoids via either competitive or non-competitive inhibition [17].

Amongst the anti-diabetic herbals, *Persicaria* plants demonstrated their ability to combat diabetes with an inhibitory capacity of ~70%, compared to rutin (86%) [19]. Many species belonging to the *Persicaria* genus, like *Persicaria hydropiper* and *Polygonum perfoliatum* L. are biologically active and are employed in traditional medicines because they include phenolics, flavonoids, phenylpropanoids, steroids, and benzoquinones [20, 21]. Nevertheless, a lot of other *Persicaria* plants, e.g., *P. pulchra*, which is utilized frequently in Vietnamese traditional medicine, have not been investigated for the treatment of diabetes. Based on previous studies on the bioactive compounds of other *Persicaria* plants, *P. pulchra* is well expected to contain high flavonoid contents to cure diabetes mellitus via α -glucosidase inhibition [22].

In this study, the optimal condition for the one-time ethanolic extraction of *P. pulchra* to obtain the highest flavonoid contents was determined by the response surface methodology (RSM). The method was introduced by Box and Wilson, in 1951, and has been applied to the determinations of the best conditions of extraction ever since [23]. The effects of the concentration of ethanol (C_2H_5OH), the extraction temperature, extraction time, and liquid-to-solid ratio (LSR) on the flavonoid contents were comprehensively investigated. Finally, the α -glucosidase inhibition and antioxidation of the optimal plant extract were evaluated.

MATERIALS AND METHOD

Materials

P. pulchra leaves were harvested from Binh Chanh District, Ho Chi Minh City, Vietnam. The plant was authenticated by the Department of Ecology and Evolutionary Biology of the Faculty of Biology and Biotechnology, Ho Chi Minh City University of Science, Vietnam National University. The following reagents were purchased from commercial suppliers in pure grade: C₂H₂OH, methanol (CH₂OH), distilled water, sodium nitrite (NaNO₂), sodium carbonate (Na₂CO₃), sodium hydroxide (NaOH), aluminum chloride (AlCl₂), and dimethyl sulfoxide (DMSO). The Folin-Ciocalteau reagent, quercetin (QUE), gallic acid (GA), *para*-nitrophenyl-α-D-glucopyranoside (*p*-NPG), α -glucosidase, and 1,1-diphenyl-2-picryhydrazyl (DPPH) were obtained from Merck (Germany).

Preparation of the ethanolic extract

Freshly harvested leaves of *P. pulchra* were rinsed with tap water to remove dirt and impurities. Thereafter, the leaves were air-dried, pulverized, and stored in a

sealed container for the experiment. Before the extraction, the moisture content of the sample was determined by a moisture analyzer Sartorius MB45 (*Sartorius*, Germany) to be $\sim 11\%$.

The extracts were prepared, at controlled temperatures, extraction times, C_2H_5OH concentrations, and LSR (Table 1). Next, 5.00 g of the dried sample was extracted by aqueous C_2H_5OH in a 100 mL beaker, which was assisted by an agitator (300–400 rpm). The primary extract was filtered afterward, under vacuum condition, followed by rotary vacuum evaporation, until the excess solvent was completely removed. The extraction yield was determined by Eq. (1):

$$H = \frac{m_{extract}}{m_{sample}} \times 100\%, \qquad (1)$$

where $m_{extract}$ is the weight of dry extract (g) and m_{sample} is the weight of the dry leaf powder (g).

Determination of the total polyphenol content (TPC)

TPC in the extracts was determined, utilizing the Folin-Ciocalteu colorimetric method, according to Sánchez-Rangel [24]. Briefly, ~10 mg of the primary ethanolic extract was dissolved in 1 mL of pure DMSO to form a concentrated sample solution, which was diluted to different concentrations before the measurement. Next, 200 µL of the Folin-Ciocalteau reagent was mixed with 40 μ L of the sample solution. The mixture was thereafter homogenized in a sonication bath for 5 min, at room temperature. Afterward, 600 µL of 20% Na₂CO₃ and $3.16 \times 10^3 \,\mu\text{L}$ of distilled water were added to the mixture. A homogenous solution was obtained in the sonication bath after 30 min. Thereafter, the absorbance of the mixture was measured, at a wavelength of 760 nm. Moreover, GA was employed as a standard to depict the calibration graph.

Determination of the total flavonoid content (TFC)

A colorimetric method was applied to measure TFC [25]. Therein, ~10 mg of the extract was dissolved in 1 mL of CH₃OH to yield the mother liquor. To measure the sample absorbance, it was diluted to appropriate concentrations to obtain various sample solutions. Further, 2 mL of distilled water, 0.5 mL of the sample, and 0.15 mL of 5% NaNO₂ were mixed. After 5 min, 0.15 mL of 10% AlCl₃ was added to the mixture. Within 1 min, 1 mL of 1 M NaOH and 1.2 mL of distilled water were added. The absorbance of the mixture was measured, at a wavelength of 425 nm. QUE was utilized as a standard to illustrate the calibration graph.

Experimental design

The experiments adopted the rotatable central composite design (CCD) to determine the most suitable regression equation [23]. Compared to a single-factor optimization, this highly effective mathematical and

statistical technique exploits higher accuracy by considering the interactions between variables. The objective is to determine the relationship between the factors and response values to determine optimal conditions. The Design Expert[®] 11 software (*Stat-Ease Inc.*, USA) was applied to this study.

The design consisted of 36 experiments, including 12 replicates, at the center points. The center points defined the experimental error and reproducibility of the data. The independent variables in this study are temperature (X₁: $45-65^{\circ}$ C), time (X₂: 40-100 min), LSR (X₃: 8-12 g/g), and C₂H₅OH concentration (X₄: 50-80%). The coded and uncoded levels of the independent variables are described in Table 1. The values of the independent variables are expressed in codes, as -1, 0, and +1 interval, corresponding to the lower, center, and upper levels of each variable, respectively. Each experiment was performed three times to obtain the average TFC value, which was expressed as a response, Y, variable.

In vitro α -glucosidase inhibitory assay

The investigation of the α -glucosidase enzyme inhibitory activity of the extract was conducted following Mahomoodally's method [26]. The test was performed on 96-well plates. The extract was dissolved in DMSO before the test. Additionally, 40 and 20 µL of the sample solution and α -glucosidase enzyme (1 U/mL) were added to the well, respectively. Next, 100 µL of a phosphate buffer (pH 6.8) was added to the mixture. Thereafter, the plate was incubated for 5 min, at 37°C. After that, 40 µL of 0.1 mM p-NPG was added to the reacting mixture. Incubation proceeded for 30 min, at 37°C. Subsequently, $\sim 100 \ \mu L$ of 0.1 M Na₂CO₂ was added to terminate the reaction, and the absorbance of the sample was measured, at 405 nm. Acarbose was employed as a positive control. The percent inhibition of the α -glucosidase reaction was calculated as follows:

$$I\% = \left(\frac{A-B}{A}\right) \times 100\%, \qquad (2)$$

A: absorbance, at 405 nm of the blank (α -glucosidase and the substrate),

B: absorbance, at 405 nm of the subject (α -glucosidase, the substrate, and the sample).

In vitro antioxidant assay

The antioxidant activity of the plant extract was investigated according to Sharma's method [27]. The antioxidative substances in the extract neutralized the DPPH radical by donating hydrogen. Thus, the reactive solution changed from violet to light-yellow, and its absorbance was measured, at 517 nm. Next, 180 μ L of DPPH, which was dissolved in 80% CH₃OH, was added to 120 μ L of the sample. The mixture was incubated for 30 min, at 30°C, in the dark. This was followed by the measurement of its absorbance, at 517 nm. Ascorbic acid

N T		TECN			
N0.	X ₁	X ₂	X ₃	X4	TFC Y
1	-1 (45)	-1 (40)	-1 (8)	-1 (50)	469 ± 14
2	1 (65)	-1 (40)	-1 (8)	-1 (50)	478 ± 15
3	-1 (45)	1 (100)	-1 (8)	-1 (50)	460 ± 12
4	1 (65)	1 (100)	-1 (8)	-1 (50)	467 ± 7
5	-1 (45)	-1 (40)	1 (12)	-1 (50)	472 ± 14
6	1 (65)	-1 (40)	1 (12)	-1 (50)	491 ± 11
7	-1 (45)	1 (100)	1 (12)	-1 (50)	441 ± 11
8	1 (65)	1 (100)	1 (12)	-1 (50)	444 ± 11
9	-1 (45)	-1 (40)	-1 (8)	1 (80)	457 ± 21
10	1 (65)	-1 (40)	-1 (8)	1 (80)	461 ± 22
11	-1 (45)	1 (100)	-1 (8)	1 (80)	459 ± 12
12	1 (65)	1 (100)	-1 (8)	1 (80)	456 ± 16
13	-1 (45)	-1 (40)	1 (12)	1 (80)	444 ± 15
14	1 (65)	-1 (40)	1 (12)	1 (80)	453 ± 11
15	-1 (45)	1 (100)	1 (12)	1 (80)	424 ± 13
16	1 (65)	1 (100)	1 (12)	1 (80)	431 ± 15
17	-2 (35)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	437 ± 11
18	2 (75)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	440 ± 9
19	0 (55)	-2 (10)	0 (10)	0 (65)	449 ± 4
20	0 (55)	2 (130)	0 (10)	0 (65)	426 ± 14
21	0 (55)	0 (70)	-2 (6)	0 (65)	504 ± 10
22	0 (55)	0 (70)	2 (14)	0 (65)	474 ± 14
23	0 (55)	0 (70)	0 (10)	-2 (35)	461 ± 12
24	0 (55)	0 (70)	0 (10)	2 (95)	456 ± 13
25	0 (55)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	534 ± 10
26	0 (55)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	529 ± 9
27	0 (55)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	536 ± 12
28	0 (55)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	521 ± 14
29	0 (55)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	529 ± 7
30	0 (55)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	521 ± 12
31	0 (55)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	528 ± 8
32	0 (55)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	530 ± 7
33	0 (55)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	532 ± 15
34	0 (55)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	536 ± 7
35	0 (55)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	522 ± 10
36	0 (55)	0 (70)	0 (10)	0 (65)	529 ± 9

Table 1. Rotatable CCD with four factors and TFC (Y)

was employed as a positive standard. The percentage inhibition can be calculated by the following equation:

$$I\% = \left(\frac{A-B}{A}\right) \times 100\% \tag{3}$$

A: Absorbance, at 517 nm, of the DPPH radical in CH_3OH , B: Absorbance, at 517 nm, of the DPPH radical solution, mixed with the sample.

RESULTS AND DISCUSSION

Extraction efficiency, TPC, TFC, and α -glucosidase inhibition

Table 2 presents the bioactive compound contents in the highly concentrated ethanolic (96%) extract with LSR of 10 g/g, obtained after 60 min, at 50°C. TPC and TFC of the plant are 388 mg GA/g and 423 mg QUE/g, respectively. Interestingly, TPC and TFC of *P. pulchra* were much higher

Plant	TPC, mg GA/g	TFC, mg QUE/g	IC ₅₀ of α-glucosidase inhibition, μg/mL
P. pulchra	388 ± 16	423 ± 16	33.53 ± 1.25
P. odoratum	52.59	19.97	_
P. minus	174	53.19	_
N. mirabilis	-	-	32.7
P. urinaria	-	-	39.7
K. candel	_	_	35.4

 Table 2. Total polyphenol content, total poly flavonoids content and α-glucosidase inhibition of P. pulchra compared to some bioactive plant extracts

than those of other plants in the *Persicaria* family, such as *P. odoratum* and *P. minus* [28, 29]. The crude ethanolic extract of *P. pulchra* exhibited good inhibition of α -glucosidase with IC₅₀ of 33.53 ± 1.25 µg/mL, which is comparable to those of some anti-diabetic Vietnamese plants, like *N. mirabilis*, *P. urinaria*, and *K. candel* [30].

The extraction of bioactive compounds from dried P. pulchra, employing 96% C_2H_5OH obtained the highest yield, ~12%, in the one-time extraction. Figure 1 indicates that the extract recoveries, at the 2nd and 3rd extractions, decreased three to six times, compared to the 1st extraction, along with a decrease in the TPC and TFC contents. This





was mainly caused by the reduced diffusivities of the bioactive compounds with several extraction rounds. In the one-time extraction, the substances in the plant readily diffused into C_2H_5OH because of the large concentration difference between the plant and the solvent. During subsequent extractions, those compounds were hardly extracted owing to their low concentrations in the plant. Consequently, more extractions, resulting in the utilization of more solvent and increase in the consumption of energy and time, were conducted. Therefore, the objective of this work was to investigate an optimal condition that would obtain the highest TFC content in the first extraction. Moreover, the *a*-glucosidase inhibition of the optimal extract was evaluated based on SAR between the flavonoids and diabetes treatment [31].

Effect of the extraction parameters on TFC

Some extraction conditions, such as the solvent concentration (%), temperature (°C), time (min), and

LSR (g/g) exert significant impacts on flavonoid yields of natural plants. The effects of the extraction parameters on TFC are shown in Fig. 2. One of the important steps to optimize the bioactive compounds obtained from the plant is to select an appropriate solvent. CH₃OH and C_2H_5OH are "universal" solvents that could penetrate cell membranes and extract compounds via hydrogen bonds [32]. However, in the pharmaceutical industry, C_2H_5OH is mostly utilized, compared to CH₃OH, because it is less toxic.

Employing different solvent concentrations, from 35 to 95% (Fig. 2a), TFC of the plant extract peaked at 536 mg QUE/g with 65% C₂H₅OH, which is consistent with the result of previous studies [33]. It was predicted that the flavonoids in the plant were highly polar while higher concentrations of C₂H₅OH are averagely polar, thereby reducing its extraction capacity. The 65% C2H5OH was utilized afterward for the next experiments. As could be observed from Fig. 2b, the temperature greatly influenced the extraction of flavonoids from the plant. When the extraction temperature increased from 35 to 55°C, a corresponding increase in TFC, from 437 to 529 mg QUE/g, was observed and followed by a decrease in TFC, at a higher temperature, due to the thermal degradation of the flavonoids. According to the previous study, some thermally susceptible flavonoids, such as myricetin, kaempferol, rhamnetin, and QUE might be present in the plant extract [34]. A similar phenomenon could be observed in Fig. 2c in which TFC approached a peak of 534 mg QUE/g after 70 min. The temperature, at 55°C, and time, 70 min, were applied to the next experiments to investigate the effect of LSR on TFC. However, this factor did not affect TFC as significantly as the others. TFC of the extract was low at low ratios (6:1 and 8:1) because the difference between the concentration of the plant and the environment was not enough to induce the diffusion of the flavonoids into the solvent. The TFC value reached a peak of 532 mg QUE/g with a 10 : 1 ratio and decreased with increasing solvent. Other compounds, like tannins and saponins, in the plant could be extracted along with the flavonoids when a higher amount of the solvent was utilized. Therefore, TFC of the extract was reduced.



Fig. 2. Effects of (a) C₂H₅OH concentration, (b) temperature, (c) time, and (d) LSR on TFC.

Optimization of TFC in the first-time extract by RSM

Because of the effects of the C_2H_5OH concentration, time, temperature, and LSR on the TFC, those four factors were selected, as variables, to determine the optimal extraction condition. Generally, TFC of the ethanolic extract ranged significantly, from 424 to 536 mg QUE/g. Therein, the experiments at the center point resulted in the highest TFC, thus strongly indicating that the optimal point was close to the center (Fig. 3). Conversely, the two experiments that obtained the lowest TFC were those at the upper point (65°C, 100 min, and LSR of 12 : 1) because of a combination of disadvantageous factors against the extraction.

By applying the orthogonal planning method and employing the Design Expert[®] software, the regression

coefficients of the objective functions were calculated. The compatibility of the build model with the experiment was validated via the coefficient of determination (\mathbb{R}^2 value). Table 3 presents the ANOVA analysis of the response surface model, which was extracted from the software. The F-value of the model, 106.10, implied the quadratic model whose *p*-value of <0.0001 was adequate to predict the TFC value. \mathbb{R}^2 of 0.9861 indicated that the regression model accounted for 98.61% of the total variability.

The coefficients of the regression equation were derived from the formula of orthogonal matrices, after which they are tested to determine their significance level. There was only a 0.01% chance that an F-value, this large, could occur due to noise. *p*-Values, <0.0500,





Source	DF (Degree of Freedom)	SS (Sum of Squares)	Mean square	F-value	<i>p</i> -value
Model	14	50341.02	3595.79	106.10	< 0.0001
X ₁	1	168.13	168.13	4.96	0.0370
X_2	1	1947.97	1947.97	57.48	< 0.0001
X	1	1162.04	1162.04	34.29	< 0.0001
X ₄	1	900.38	900.38	26.57	< 0.0001
X ₁ X ₂	1	66.53	66.53	1.96	0.1758
X ₁ X ₃	1	27.56	27.56	0.8132	0.3774
X ₁ X ₄	1	27.56	27.56	0.8132	0.3774
X ₂ X ₃	1	588.06	588.06	17.35	0.0004
X ₂ X ₄	1	175.56	175.56	5.18	0.0334
X ₃ X ₄	1	189.06	189.06	5.58	0.0279
X ₁ ²	1	16078.86	16078.86	474.41	< 0.0001
X_2^2	1	12832.51	12832.51	378.63	< 0.0001
X_3^2	1	3304.03	3304.03	97.49	< 0.0001
X_4^2	1	10105.48	10105.48	298.17	< 0.0001
Residual	21	711.73	33.89	_	_
Lack of fit	10	400.82	40.08	1.42	0.2870
Linear			0.6789		
Quadratic			< 0.0001		
Cubic			0.2477		
R ²			0.9861		
Adjusted R ²			0.9768		

Table 3. ANOVA table for the effects of the extraction parameters on TFC in the *P. pulchra* extracts

indicated that the terms of the model were significant. In this case, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_2X_3 , X_2X_4 , X_3X_4 , X_1^2 , X_2^2 , X_3^2 , X_4^2 , were significant model terms. After the analysis, the Design Expert[®] software results of the second-degree regression equation for the virtual variables are as described in Eq. (4).

 $Y = 528.87 + 2.63X_1 - 9.23X_2 - 6.96X_3 - 6.13X_4 - 6.06X_2X_3 + 3.31X_2X_4 - 3.44X_3X_4 - (4) -22.74X_1^2 - 21.03X_2^2 - 10.18X_3^2 - 17.81X_4^2$

As could be seen in Eq. (4), all the four variables were captured in the equation, thus confirming the influence of the investigated factors on the extraction process. Additionally, the second-order regression coefficients were negative, indicating that the response surface was convex, and presented the maximum point. The temperature and time variables possessed the highest coefficients (22.74 and 21.03, respectively), proving that they exerted significant impacts on TFC. Moreover, the coefficient of the slope was close to the TFC value that was measured in the experiments, at the center point, and was significantly higher than the other coefficients in the resulting equation. Therefore, the predicted maximum point was around the center point and was approximately the value of the slope. The response surfaces were plotted from Eq. (2) to determine the optimal point and visually evaluate the interactions of variables with TFC. Due to the great impacts of the temperature and time parameters on the response variable, they were selected, at different LSR and C₂H₅OH concentrations, as illustrated in Fig. 4. Generally, the peaks of the response surfaces were near the center point of the temperature and time variables. At an LSR of 8 g/g (Figs. 4a, 4b, and 4c), the highest TFC was ~526 mg QUE/g with 65% C₂H₅OH, and the lowest value was 505 mg QUE/g with 80% C₂H₅OH. It was predicted that the optimal point of solvent concentration was near the 65% C₂H₅OH concentration. Additionally, the peaks of the response surfaces with LSR of 10 g/g were all higher than those with LSR of 8 g/g (Figs. 4d, 4e, and 4f). The TFC value simultaneously reached a peak with 65% C₂H₅OH and hit the low with 80% ethanol. With a higher LSR of 12 g/g (Figs. 4g, 4h, and 4i), a decrease in TFC was observed, along with an increase in the C₂H₅OH concentration. Therefore, it is possible to predict that the optimal conditions were close to LSR of 10 g/g and 65% C₂H₅OH. Summarily, the optimal conditions were close to the center points of the temperature (55°C), time (70 min), and C₂H₅OH concentration (65%) with LSR of ~ 10 g/g.



Fig 4. 3D response surfaces, plotted at LSRs of (a, b, c) 8 g/g, (d, e, f) 10 g/g, and (g, h, i) 12 g/g.

Employing the Design Expert[®] software, the optimal extraction conditions to obtain the maximum TFC were 52.25°C, 59.76 min, LSR of 9.201, and with 61.17% C₂H₅OH. The predicted TFC was 528 ± 11 mg QUE/g. To verify the obtained result, three experiments were performed, under the optimal conditions. As presented in Table 4, the plant extract obtained TFC of 531 ± 7 , under the conditions of 53° C, 60 min, LSR of 9.46, and 62% C₂H₅OH, which is close to the predicted value. Generally, the error between the experimental and calculated values

was <5%, indicating that the obtained model was reliable and meaningful, in practice.

α-Glucosidase inhibition and the antioxidant activity of the optimal extract

The crude extract of *P. pulchra* exhibited good α -glucosidase inhibition with IC₅₀ of 33.53 µg/mL. To determine the effect of the flavonoid content on this bioactivity, the relationship between TFC and IC₅₀ should be investigated. As shown in Fig. 5, when TFC of the extract increased (from 423 to 526 mg QUE/g),

Table 4. Comparison of the experimental and predicted values, under the optimal condition.

Temperature, °C	Time, min	LSR, g/g	C ₂ H ₅ OH concentration, %	Predicted TFC, mg QUE/g	Experimental TFC, mg QUE/g	Error with the model, %
53 ± 2	60	9.46	62 ± 0.5	528 ± 11	526	0.38
					539	2.08
					529	0.20

IC₅₀ decreased (from 33.53 to 22.67 μ g/mL), indicating an increase in the α -glucosidase inhibition. Because of the positive correlation between TFC and the enzyme inhibition, the optimal extraction condition for the highest TFC resulted in the best inhibitory capacity without the optimization of the IC₅₀ value, thus reducing the time and cost of the analysis.



Fig. 5. Effect of TFC on the α -glucosidase inhibition of the plant extract.

Moreover, the IC₅₀ value of the optimal extract (22.67 \pm 1.00 µg/mL) is only triple of that of acarbose (7.77 \pm 0.36 µg/mL), which is a common α -glucosidase inhibitor for Type 2 diabetes. It was safely claimed that an optimal extract could be utilized as an alternative

to acarbose to reduce its adverse effects [35, 36]. Flavonoids are not only α -glucosidase inhibitors; they are also great antioxidants, which neutralize free radicals, produce complexes with several metal ions or induce antioxidative enzymes in the body [37]. The antioxidant assay exhibited an IC₅₀ value of the optimal extract to be 12.68 ± 0.10 µg/mL, which is three times greater than that of ascorbic acid (2.82 ± 0.14 µg/mL). These results could broaden the knowledge of and avail new insights on the bioactivity of *P. pulchra*, particularly its potentials to inhibit α -glucosidase and its potential antioxidant activity for the treatment of diabetes.

CONCLUSIONS

Extraction factors, such as temperature, time, C_2H_5OH concentration, and LSR, were proven to exert significant effects on TFC in the one-time extraction of *P. pulchra*. The highest TFC was ~526 mg QUE/g of the sample, under the 53°C, 60 min, 62% C_2H_5OH , and LSR of 9.46 g/g conditions. Moreover, the relationship between TFC and the α -glucosidase inhibition of the plant extract was determined therein the optimal extract exhibited the lowest IC₅₀ value of 22.67 µg/mL.

Acknowledgment

We acknowledge the support of time and facilities from Ho Chi Minh University of Technology (HCMUT), VNU-HCM for this study.

No potential conflict of interest was reported by the authors.

REFERENCES

1. Zimmet P. Globalization, coca-colonization and the chronic disease epidemic: can the Doomsday scenario be averted? *J. Intern. Med.* 2000;247(3):301-310.

https://doi.org/10.1046/j.1365-2796.2000.00625.x

2. Cho N.H., Shaw J.E., Karuranga S., Huang Y., da Rocha Fernandes J.D., Ohlrogge A.W., Malanda B. IDF Diabetes Atlas: Global estimates of diabetes prevalence for 2017 and projections for 2045. *Diabetes Res. Clin. Pract.* 2018;138:271-281. https://doi.org/10.1016/j.diabres.2018.02.023

3. Shaw J.E., Sicree R.A., Zimmet P.Z. Global estimates

of the prevalence of diabetes for 2010 and 2030. *Diabetes Res. Clin. Pract.* 2010;87(1):4-14.

https://doi.org/10.1016/j.diabres.2009.10.007

4. Chinsembu K.C. Diabetes mellitus and nature's pharmacy of putative antidiabetic plants. *J. Herb. Med.* 2019;15:100230.

https://doi.org/10.1016/j.hermed.2018.09.001

5. Wucherpfennig K.W., Eisenbarth G.S. Type 1 diabetes. *Nat. Immunol.* 2001;2:767-768.

https://doi.org/10.1038/ni0901-767

6. Lascar N., Brown J., Pattison H., Barnett A.H., Bailey C.J., Bellary S. Type 2 diabetes in adolescents and young adults. *Lancet Diabetes Endocrinol.* 2018;6(1):69-80. https://doi.org/10.1016/s2213-8587(17)30186-9 7. Baena-Díez J.M., Peñafiel J., Subirana I., Ramos R., Elosua R., Marín-Ibañez A., *et al.* Risk of Cause-Specific Death in Individuals with Diabetes: A Competing Risks Analysis. *Diabetes Care.* 2016;39(11):1987-1995.

https://doi.org/10.2337/dc16-0614

8. Davies M.J., D'Alessio D.A., Fradkin J., Kernan W.N., Mathieu C., Mingrone G., *et al.* Management of hyperglycaemia in type 2 diabetes, 2018. A consensus report by the American Diabetes Association (ADA) and the European Association for the Study of Diabetes (EASD). *Diabetologia.* 2018;61:2461-2498. https://doi.org/10.1007/s00125-019-4845-x

9. Zhang L., Chen Q., Li L., Kwong J.S., Jia P., Zhao P., *et al.* Alpha-glucosidase inhibitors and hepatotoxicity in type 2 diabetes: a systematic review and meta-analysis. *Sci. Rep.* 2016;6:32649. https://doi.org/10.1038/srep32649

10. Rendell M. The role of sulphonylureas in the management of type 2 diabetes mellitus. *Drugs.* 2004;64(12):1339-1358. https://doi.org/10.2165/00003495-200464120-00006

11. Hotta N. A new perspective on the biguanide, metformin therapy in type 2 diabetes and lactic acidosis. *J. Diabetes Investig.* 2019;10(4):906-908. https://doi.org/10.1111/jdi.13090

12. Rizos C.V., Kei A., Elisaf M.S. The current role of thiazolidinediones in diabetes management. *Arch. Toxicol.* 2016;90(8):1861-18.81. https://doi.org/10.1007/s00204-016-1737-4

https://doi.org/10.100//300204-010-1/5/-4

13. Tahrani A.A., Bailey C.J., Del Prato S., Barnett A.H. Management of type 2 diabetes: new and future developments in treatment. *Lancet.* 2011;378(9786):182-197. https://doi.org/10.1016/s0140.6736(11)60207-9

https://doi.org/10.1016/s0140-6736(11)60207-9

14. Choudhury H., Pandey M., Hua C.K., Mun C.S., Jing J.K., Kong L., *et al.* An update on natural compounds in the remedy of diabetes mellitus: A systematic review. *J. Tradit. Complement Med.* 2018;8(3):361-376.

https://doi.org/10.1016/j.jtcme.2017.08.012

15. Testa R., Bonfigli A.R., Genovese S., De Nigris V.D., Ceriello A. The possible role of flavonoids in the prevention of diabetic complications. *Nutrients*. 2016;8(5):310. https://doi.org/10.3390/nu8050310.

16. Al-Ishaq R.K., Abotaleb M., Kubatka P., Kajo K., Büsselberg D. Flavonoids and their anti-diabetic effects: Cellular mechanisms and effects to improve blood sugar levels. *Biomolecules*. 2019;9(9):430.

https://doi.org/10.3390/biom9090430

17. Proença C., Freitas M., Ribeiro D., Oliveira E.F.T., Sousa J.L.C., Tomé S.M., *et al.* α-Glucosidase inhibition by flavonoids: an *in vitro* and *in silico* structure–activity relationship study. J. Enzyme Inhib. Med. Chem. 2017;32(1):1216-1228.

https://doi.org/10.1080/14756366.2017.1368503

18. Vinayagam R., Xu B. Antidiabetic properties of dietary flavonoids: a cellular mechanism review. *Nutr. Metab* (*Lond*). 2015;12:60.

https://doi.org/10.1186/s12986-015-0057-7

19. Zia-ur-rehman M., Mirajab K., Mushtaq A. Potential for Pakistani traditional medicinal plants to combat diabetes. *J. Tradit. Chin. Med.* 2014;34(4):488-490.

https://doi.org/10.1016/s0254-6272(15)30051-0

20. Oany A.R., Siddikey A.A., Hossain M.U., Islam R., Emran A.A. A preliminary evaluation of cytotoxicity, antihyperglycemic and antinociceptive activity of *Polygonum hydropiper* L. ethanolic leaf extract. *Clin. Phytoscience.* 2017;2:2.

https://doi.org/10.1186/s40816-016-0016-5

21. Fan D., Zhou X., Zhao C., Chen H., Zhao Y., Gong X. Anti-inflammatory, antiviral and quantitative study of quercetin-3-O- β -D-glucuronide in *Polygonum perfoliatum* L. *Fitoterapia.* 2011;82(6):805-810.

https://doi.org/10.1016/j.fitote.2011.04.007

22. Akter A. and Hasan M. Evaluation of the methanolic extract of leaves of persicaria capitata for pharmacological activity. *Pharmacologyonline*. 2018;2:14-49.

https://www.researchgate.net/publication/327230818_ Evaluation_of_the_methanolic_extract_of_leaves_of_ persicaria capitata for pharmacological activity

23. Box G.E.P., Wilson K.B. On the experimental attainment of optimum conditions. In: Kotz S., Johnson N.L. (Eds.). Breakthroughs in Statistics New York: Springer; 1992. Chapter 10. P. 270-310.

https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4380-9_23

24. Sánchez-Rangel J.C., Benavides J., Heredia J.B., Cisneros-Zevallosc L., Jacobo-Velázquez D.A. The Folin– Ciocalteu assay revisited: improvement of its specificity for total phenolic content determination. *Analytical Methods*. 2013;5(21):5990-5999.

https://doi.org/10.1039/C3AY41125G

25. Baba S.A., Malik S.A. Determination of total phenolic and flavonoid content, antimicrobial and antioxidant activity of a root extract of *Arisaema jacquemontii* Blume. *Journal of Taibah University for Science*. 2015;9(4):449-454. https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.11.001 26. Mahomoodally M.F., Muthoora D.D. Kinetic of inhibition of carbohydrate-hydrolysing enzymes, antioxidant activity and polyphenolic content of *Phyllanthus amarus* Schum. & Thonn. (Phyllanthaceae). *J. Herb. Med.* 2014;4(4):208-223. https://doi.org/10.1016/J.HERMED.2014.09.003

27. Sharma O.P., Bhat T.K. DPPH antioxidant assay revisited. *Food Chem*. 2009;113(4):1202-1205.

https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.008

28. Chansiw N., Chotinantakul K., Srichairatanakool S. Anti-inflammatory and antioxidant activities of the extracts from leaves and stems of *Polygonum odoratum* Lour. *Antiinflamm Antiallergy Agents Med. Chem.* 2019;18(1):45-54.

https://doi.org/10.2174/1871523017666181109144548

29. Abdullah M.Z., Ali J.M., Abolmaesoomi M., Abdul-Rahman P.S., Hashim O.H. Anti-proliferative, *in vitro* antioxidant, and cellular antioxidant activities of the leaf extracts from *Polygonum minus* Huds: Effects of solvent polarity. *Int. J. Food Prop.* 2017;20(S1):S846-S861. https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1315591

30. Trinh B.T.D., Staerk D., Jäger A.K. Screening for potential α -glucosidase and α -amylase inhibitory constituents from selected Vietnamese plants used to treat type 2 diabetes. *J. Ethnopharmacol.* 2016;186:189-195.

https://doi.org/10.1016/j.jep.2016.03.060

31. Li K., Yao F., Xue Q., Fan H., Yang L., Li X., et al. Inhibitory effects against α -glucosidase and α -amylase of the flavonoids-rich extract from *Scutellaria baicalensis* shoots and interpretation of structure–activity relationship of its eight flavonoids by a refined assignscore method. *Chem Cent. J.* 2018;12:82.

https://doi.org/10.1186/s13065-018-0445-y

32. Zhang Q.W., Lin L.G., Ye W.C. Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review. *Chin. Med.* 2018;13:20.

https://doi.org/10.1186/s13020-018-0177-x

33. Sheng Z.L., Wan P.F., Dong C.L., Li Y.H. Optimization of total flavonoids content extracted from *Flos Populi* using response surface methodology. *Ind. Crops Prod.* 2012;43:778-786.

https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.020

34. Biesaga M. Influence of extraction methods on stability of flavonoids. *J. Chromatogr. A.* 2011;1218(18):2505-2512.

https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.02.059

35. Pereira D.F., Cazarolli L.H., Lavado C., Mengatto V., Figueiredo M.S., Guedes A., Pizzolatti M.G., *et al.* Effects of flavonoids on α -glucosidase activity: potential targets for glucose homeostasis. *Nutrition.* 2011;27(11-12):1161-1167. https://doi.org/10.1016/j.nut.2011.01.008

36. Şöhretoğlu D., Sari S., Barut B., Özel A. Discovery of potent α -glucosidase inhibitor flavonols: Insights into mechanism of action through inhibition kinetics and docking simulations. *Bioorg. Chem.* 2018;79:257-264.

https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.05.010

37. Dirar A.I., Alsaadi D.H.M., Wada M., Mohamed M.A., Watanabe T., Devkota H.P. Effects of extraction solvents on total phenolic and flavonoid contents and biological activities of extracts from Sudanese medicinal plants. *S. Afr. J. Bot.* 2019;120:261-267.

https://doi.org/10.1016/j.sajb.2018.07.003

Optimization of total flavonoid content of ethanolic extract of Persicaria pulchra (Bl.) Soják ...

About the authors:

Nga H.N. Do, BEng., Postgraduate Student, Faculty of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology (268 Ly Thuong Kiet Street, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam); Vietnam National University Ho Chi Minh City (Linh Trung Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, Vietnam). E-mail: 1870411@hcmut.edu.vn. https://orcid.org/0000-0002-1606-4522

Tan M. Le, BEng., Postgraduate Student, Faculty of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology (268 Ly Thuong Kiet Street, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam); Vietnam National University Ho Chi Minh City (Linh Trung Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, Vietnam). E-mail: Imtan.sdh20@hcmut.edu.vn. https://orcid.org/0000-0002-7956-1067

Chinh D.P. Nguyen, BEng., Postgraduate Student, Faculty of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology (268 Ly Thuong Kiet Street, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam); Vietnam National University Ho Chi Minh City (Linh Trung Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, Vietnam). E-mail: npdchinh.sdh19@hcmut.edu.vn. https://orcid.org/0000-0002-2820-3913

Anh C. Ha, PhD, Dr. of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology (268 Ly Thuong Kiet Street, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam); Vietnam National University Ho Chi Minh City (Linh Trung Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, Vietnam). E-mail: hcanh@hcmut.edu.vn. https://orcid.org/0000-0001-7919-4028

The text was submitted by the authors in English. Edited for English language and spelling by Enago, an editing brand of Crimson Interactive Inc.

Поступила: 03.07.2020; получена после доработки: 28.07.2020; принята к опубликованию: 04.08.2020. The article was submitted: July 03, 2020; approved after reviewing: July 20, 2020; accepted for publication: August 04, 2020.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online) https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-51-58 УДК 541.124.127: 66.081

CC BY

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Жидкостная экстракция европия(III) из техногенных растворов с использованием поверхностно-активного вещества

Н.В. Джевага, О.Л. Лобачева[®]

Санкт-Петербургский Горный университет, Санкт-Петербург, 199106 Россия [®]Автор для переписки, e-mail: Olga-59@yandex.ru

Цели. Литературные данные свидетельствуют о сложности извлечения и разделения редкоземельных металлов экстракционными методами и доказывают необходимость многостороннего и детального изучения данных процессов. Перспективным является осуществление экстракции с применением поверхностно-активного вещества и термодинамическим обоснованием полученных технологических величин. Инновационной идеей научного исследования является применение экстракционного метода для извлечения и разделения редкоземельных металлов из низкоконцентрированных растворов. Экспериментально изучен процесс извлечения европия(III) из азотнокислых растворов в форме додецилсульфатов экстракцией. Исследования ориентированы на изучение основных и альтернативных источников редкоземельных металлов, способов их извлечения и разделения. **Методы.** Процесс проводили на верхнеприводном экстракторе ES-8300 D в течение 30 мин со скоростью около 700 об/мин. Для определения формы экстрагируемых солей в органической фазе применяли метод инфракрасной спектроскопии (спектрометр Nicolet 6700). Экстракцию изучали в растворах с единичными катионами и с комбинацией целевого компонента и интерферирующих катионов. Для последних растворов концентрации экстрагируемых элементов в совместном присутствии в водной фазе определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu). Калибровка спектрометра проводилась по стандартным образцам для ICP CertiPUR (Merck). Результаты. Получены зависимости коэффициентов распределения и разделения редкоземельных металлов в процессе экстракционных процессов от величины pH равновесной водной фазы с установлением и термодинамическим обоснованием формы извлекаемых соединений. Установлено, что в процессе экстракции минимальная концентрация целевого компонента в водной фазе наблюдается при pH = 4.0. В целом на всем интервале исследуемого диапазона рН водной фазы зависимость коэффициента распределения от величины кислотности среды выражена слабо. По результатам анализа спектров отработанного и чистого изооктилового спирта сделано заключение, что додецилсульфаты европия извлекаются в органическую фазу в виде сольватов $Eu(C_{12}H_{25}OSO_3)_3$. Выводы. Экспериментально показана возможность извлечения европия(III) из азотнокислых растворов в форме додецилсульфатов экстракцией. Преимуществами предлагаемого метода являются возможность избирательного извлечения целевого компонента из разбавленных техногенных растворов и использование поверхностно-активного вещества (додецилсульфата натрия). Эффективность извлечения додецилсульфатов европия при экстракции максимальна в исследуемом диапазоне pH от 2.0 до 7.5, что отражает слабую зависимость от кислотности водной фазы. Кроме того, в сильнощелочной области pH эффективность извлечения экстракцией понижается.

Ключевые слова: экстракция, редкоземельные элементы, эффективность извлечения, коэффициенты распределения и разделения, додецилсульфат натрия.

Для цитирования: Джевага Н.В., Лобачева О.Л. Жидкостная экстракция европия(III) из техногенных растворов с использованием поверхностно-активного вещества. Тонкие химические технологии. 2020;15(4):51-58. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-51-58

RESEARCH ARTICLE

Solvent extraction of europium(III) from technogenic solutions with the use of surfactants

Natalia V. Dzhevaga, Olga L. Lobacheva[@]

Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, 199106 Russia @Corresponding author, e-mail: Olga-59@yandex.ru

Objectives. The extraction and separation of rare-earth metals is a complicated process that requires a multidisciplinary and detailed investigation. Liquid-liquid extraction with the use of surfactant, along with the thermodynamic analysis of the parameters is considered a promising approach. The extraction and separation of rare-earth metals from low-concentration solutions represents an attractive research opportunity. The extraction of europium(III) from nitric acid solutions in the form of dodecyl sulfates has been experimentally studied. This work focuses on the study of fundamental and alternative sources of rare-earth metals and their extraction and separation.

Methods. The extraction was performed on a top drive ES-8300 D equipment for 30 min at about 700 rpm. Infrared spectroscopy (Nicolet 6700 spectrometer) was used to determine the type of salts extracted into the organic phase. Extraction was studied in solutions with single cations and with a combination of the target element and interfering cations. For the latter, the concentrations of extracted elements in the aqueous phase were determined by optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma on an ICPE-9000 (Shimadzu) spectrometer. The spectrometer was calibrated using standard samples for ICP CertiPUR (Merck).

Results. The dependence of the distribution and separation coefficients of rare-earth metals during extraction on the pH value of the aqueous phase at equilibrium was investigated. Moreover, the form in which the elements are extracted was analyzed based on thermodynamic parameters. The minimum concentration of the target component in the aqueous phase was observed at pH 4.0. In general, the dependence of the distribution coefficient on the pH value of the medium is poorly expressed over the entire range of the pH range of the water phase. Based on the spectra of spent and pure isooctyl alcohol, it was concluded that europium dodecyl sulfates are extracted into the organic phase as $Eu(C_{12}H_{25}OSO_3)_3$ solvates.

Conclusions. The extraction of europium(III) from nitric acid solutions in the form of dodecyl sulfates was demonstrated. The advantages of the proposed method are the possibility of selective extraction of the target component from dilute solutions and the use of an easily available surfactant (sodium dodecyl sulfate). The efficiency of extraction of europium dodecyl sulfates was maximal in the pH range from 2.0 to 7.5, which reflects a weak dependence on the acidity of the aqueous phase. In addition, in the highly alkaline pH region, the extraction efficiency is reduced.

Keywords: extraction, rare-earth elements, extraction efficiency, distribution and separation coefficients, sodium dodecyl sulfate.

For citation: Dzhevaga N.V., Lobacheva O.L. Solvent extraction of europium(III) from technogenic solutions with the use of surfactants. Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol. 2020;15(4):51-58 (in Russ.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-51-58

введение

В настоящее время экстракционные процессы находят все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства [1, 2]. Это объясняется избирательностью и простотой процесса, высокой скоростью его проведения, эффективностью при низких исходных концентрациях катионов металла.

Многие авторы осуществляют изучение экстракционного извлечения редкоземельных металлов карбоновыми кислотами, т. к. их применение в сернокислотной и солянокислотной технологиях переработки редкометального сырья в качестве экстрагентов оказывается эффективнее, чем, например, фосфорорганических соединений [1, 2]. Степень извлечения при экстракционном разделении редкоземельных элементов (РЗЭ) и алюминия октил-фенокси изопропионовой кислотой (octyl-phenoxy-isopropionic acid - OPIPA), полученная в работе [3], достигает величины 86.43% с чистотой получаемого продукта 99.69%. Результаты экстракции церия(III) раствором оксина и 2-метилоксина в различных органических растворителях в условиях, приближенных к промышленным (сильнокислый раствор с содержанием серной кислоты 0.3-4.4 моль/кг), представлены в работе [4].

Авторами работы [5] восполнен пробел в исследовании химии экстракции нитратов лантаноидов (III) нафтенатом триалкилбензиламмония. Соотношение фаз составило 2 : 1. Редкоземельные металлы извлекаются в органическую фазу в виде $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_3(RCOO)_2]$. В ряду лантан – лютеций экстракция снижается, при этом степень извлечения иттрия значительно ниже, чем у лантаноидов. Возможно использование нафтената триалкилбензиламмония для отделения лантаноидов с меньшим порядковым номером от других лантаноидов и в системах очистки соединений иттрия от лантаноидов.

Перспективным является способ экстракции лантана, тория и иттрия композиционными материалами на основе пористых носителей и жидких экстрагентов. При совместной экстракции тория(IV), лантана(III) и иттрия(III) из водно-солевых растворов композиционным материалом на основе сверхсшитого полистирола триалкиламином нитраты лантана(III) и иттрия(III) практически не поглощаются, а при увеличении концентрации лантана(III) и иттрия(III) в водной фазе повышается содержание нитрата тория(IV) в фазе композиционного материала [6]. Эту систему можно использовать для очистки концентрированных растворов нитратов редкоземельных металлов от примесей тория(IV).

Имеются данные по экстракции редкоземельных металлов из азотнокислых растворов с фторид-ионами [7, 8]. В работе [9] исследовалось экстракционное извлечение катионов циркония(IV) из солянокислых растворов в присутствии фторида калия 1-октанолом. Метод экстракции возможно применять для извлечения катионов металлов из отработанных промышленных разбавленных растворов (переработка молибденовых, медных, медно-никелевых руд, апатит-нефелиновых, эвдиалитовых руд, красных шламов).

Представленные литературные данные свидетельствуют о сложности извлечения и разделения редкоземельных металлов экстракционными методами и доказывают необходимость многостороннего и детального изучения данных процессов. Перспективным является осуществление экстракции с применением поверхностно-активного вещества (ПАВ) и термодинамическим обоснованием полученных технологических величин.

Первостепенными задачами в рамках данной работы являются:

 разработка методов извлечения и разделения редкоземельных металлов экстракционными методами с использованием ПАВ и экспериментальным обоснованием коэффициентов распределения, разделения и степени извлечения с последующим их внедрением в промышленную переработку низкоконцентрированного минерального сырья;

 изучение зависимостей коэффициентов распределения и разделения редкоземельных металлов в процессе экстракционных процессов от pH водной фазы с установлением и термодинамическим обоснованием формы извлекаемых соединений.

При извлечении редкоземельных металлов из водных растворов предлагается в качестве поверхностно-активного вещества использовать додецилсульфат натрия (NaDS), известный как вспениватель и собиратель, который обладает по сравнению с другими ПАВ рядом преимуществ. Додецилсульфат натрия нетоксичен (IV класс опасности), дешев. Для осуществления процесса необходимы количества NaDS, соответствующие стехиометрии химической реакции. NaDS возможно применять в широких диапазонах кислотности жидкой фазы. Его можно регенерировать из продуктов. По сравнению с аналогичными ПАВ, степени извлечения редкоземельных металлов додецилсульфатом натрия имеют максимальные значения [10–12].

Исследования, представленные в данной работе, в настоящее время ориентированы на изучение основных и альтернативных источников редкоземельных металлов, способов их извлечения и разделения. Согласно литературным данным [13–18] рентабельными источниками редкометалльного сырья являются минералы бастнезит Ln(CO₃)F (70–75%), монацит LnPO₄ (55–60%), лопарит NaCaLn(TiO₃)₂(NbO₃)₂ (30–35%), ксенотим (Y, Eu, Gd)PO₄ (55–60%). Альтернативными источниками редкоземельных металлов являются бедные техногенные отходы, получаемые при производстве промышленных материалов, конвертерные пыли, шлаки, красные шламы алюминиевого производства, бедное минеральное сырье.

Современные технологии получения редкометалльного сырья ориентированы на получение редкоземельных металлов из минералов различных месторождений полезных ископаемых. На современном этапе развития промышленности Россия не располагает собственными запасами чистого редкометалльного сырья, такими как бастнезит, монацит, ксенотим, на базе которых работает редкоземельная промышленность за рубежом. В Российской Федерации наиболее доступными и эффективными для переработки являются бедные ловозерские лопаритовые, эвдиалитовые и хибинские апатит-нефелиновые руды на Кольском полуострове. Редкоземельная промышленность России в настоящее время работает на производстве редкоземельных металлов при разработке новых месторождений, что далеко недостаточно для обеспечения растущих потребностей в редких металлах и их производных. Для развития российской редкометалльной промышленности особое внимание следует уделять попутному извлечению индивидуальных редкоземельных металлов при переработке поликомпонентных руд, а не на разработку новых месторождений. Комплексное использование минерального сырья - это важнейшее направление ресурсосбережения в новом тысячелетии. Поскольку особую ценность имеют разделенные чистые редкоземельные металлы, то актуальной проблемой является повышение эффективности извлечения и разделения близких по физико-химическим свойствам редкоземельных металлов, которое позволит снизить себестоимость индивидуальных редкоземельных металлов и их соединений и расширить возможности их применения [13–18].

Инновационной идеей представленного научного исследования является применение экстракционного метода для извлечения и разделения редкоземельных металлов из низкоконцентрированных растворов. Преимуществами предлагаемого метода перед существующими аналогами являются возможность избирательного извлечения целевого компонента из разбавленных техногенных растворов и использование распространенных поверхностно-активных веществ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все реагенты, используемые в данной работе, являются химически чистыми и имеют сертификат качества. Нитратный раствор европия концентрацией 0.01 М был приготовлен путем растворения навески $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ чистотой 99.9% дистиллированной водой. Из этого раствора были приготовлены все последующие рабочие растворы путем разбавления до

концентрации 0.001 М. Точное значение концентрации исходного раствора проверяли путем титрования пробы Трилоном Б с индикатором ксиленоловый оранжевый. Растворы Er(NO₂)₃·5H₂O, Ho(NO₂)₃·5H₂O и Sm(NO₃)₃·6H₂O для суммарного извлечения РЗЭ были приготовлены и оттитрованы аналогичными способами. В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия для биохимии (NaDS, C₁₂H₂₅OSO₃Na) производства Acros Organics (США) чистотой 99%. В ходе эксперимента к рабочему раствору добавляли навеску сухого NaDS. Азотная кислота и гидроксид натрия, используемые до установления нужного значения рН, использовались свежеприготовленные. Изооктиловый спирт (2-этил-1-гексанол) чистотой 96%, используемый в качестве экстрагента, произведен фирмой Aldrich (США).

Извлечение додецилсульфатов европия в органическую фазу проводили методом жидкостной экстракции. В качестве экстрагента использовали изооктиловый спирт. Додецилсульфат натрия использовали в качестве «транспортного агента» катионов европия из водной фазы в органическую. Додецилсульфат натрия добавляли в раствор в соответствии со стехиометрией реакции:

$$Eu^{3+} + 3C_{12}H_{25}OSO_{3} - Eu(C_{12}H_{25}OSO_{3})_{3}$$

Его концентрация равнялась 0.003 М. Порционным добавлением раствора щелочи NaOH 1 н. или разбавленной азотной кислоты HNO_{3разб} доводили pH до определенного значения. Величину pH водных растворов определяли с помощью pH-метра «pH-150 MA» (*AQUA-LAB*, Россия).

Объемы водной и органической фаз соответственно были равны 200 мл и 5 мл. Процесс проводили на верхнеприводном экстракторе ES-8300 D (ЭКРОСХИМ, Россия) в течение 30 мин со скоростью около 700 об/мин. Параметры проведения процесса экстракции установлены экспериментально и позволяют достигнуть максимальных результатов. Методом инфракрасной спектроскопии на спектрометре Nicolet 6700 (*Thermo Fisher Scientific*, США) определяли форму экстрагируемых солей в органической фазе.

Экстракционное извлечение катионов европия(III) в совместном присутствии с катионами гольмия(III), эрбия(III) и самария(III) проводили по методике, описанной выше. Рабочие растворы, содержащие в совместном присутствии Sm³⁺, Eu³⁺, Ho³⁺ и Er³⁺, готовились путем смешивания 50 мл раствора каждого элемента концентрацией 0.001 М. Объем раствора итоговой суммарной концентрации 0.001 М составлял 200 мл. Определение концентрации экстрагируемых элементов в совместном присутствии в водной фазе проводили методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (*Shimadzu*, Япония). Калибровка спектрометра проводилась по стандартным образцам для ICP CertiPUR (*Merck*, Германия).

Содержание катионов европия, извлеченных в органическую фазу в процессе экстракции из индивидуальных растворов, определяли по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом отношения объемов фаз:

$$C_{org} = \frac{\left(C_0 - C_{aq}\right) \cdot V_{aq}}{V_{org}}, \qquad (1)$$

где C_0 – исходное содержание катионов европия в водной фазе, моль/л; C_{org} – концентрация катионов европия в органической фазе, моль/л; C_{aq} – концентрация катионов европия в водной фазе, моль/л; V_{org} – объем органической фазы, мл; V_{aq} – объем водной фазы, мл.

Коэффициент распределения катионов европия(III) в индивидуальных растворах (К_{распр}) и в присутствии гольмия(III), эрбия(III) и самария(III) (К_{распр∑}) вычисляли как отношение молярных концентраций целевого компонента в органической и водной фазах согласно [16].

Степень извлечения была вычислена по уравнению:

$$\alpha = \frac{C_{org} \cdot V_{org}}{C_{aq} \cdot V_{aq} + C_{org} \cdot V_{org}} \cdot 100\%$$
(2)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены результаты экстракционного извлечения додецилсульфатов европия из нитратных растворов в интервале pH 2.0–11.0. Как видно из экспериментальных данных, максимальный коэффициент распределения при экстракции наблюдается при pH = 4.0. Согласно результатам работ [11, 12] энергия Гиббса образования моногидроксокомплексов Еu(OH)²⁺ из элементов $\Delta_f G_{298}^0$ и из ионов $\Delta_{compl} G_{298}^0$ составляет 782.60 и 47.42 кДж/моль, соответственно, гидроксида Eu(OH)₃ 1199.11 кДж/моль и 149.23 кДж/моль, соответственно; pH комплексообразования pH_{compl} составляет 5.80, а pH гидратообразования pH_{hydr} 6.52, т. е. это значения pH, при которых начинается образование гидроксокомплексов Eu (OH)²⁺ и гидроксидов Eu (OH)₄.

В процессе экстракции минимальная концентрация целевого компонента в водной фазе наблюдается при pH = 4.0. В целом на всем интервале исследуемого диапазона рН водной фазы зависимость коэффициента распределения от величины кислотности среды выражена слабо. По результатам анализа спектров отработанного и чистого изооктилового спирта установлено, что додецилсульфаты европия извлекаются в органическую фазу в виде сольватов Eu(C₁,H₂₅OSO₂), (Рис. 1 и 2). Взаимодействие молекул спирта с катионами европия подтверждается сдвигом частоты валентных колебаний v_{out} . При этом в нитратных растворах, не содержащих додецилсульфат натрия, извлечения катионов европия не происходит из-за отсутствия экранирования целевого компонента неполярными углеводородными радикалами.

Эффективность извлечения додецилсульфатов европия при экстракции максимальна в исследуемом диапазоне pH от 2.0 до 7.5, что отражает слабую зависимость от кислотности водной фазы. В сильнощелочной области pH эффективность извлечения экстракцией понижается.

В таблице 2 представлены результаты экспериментального исследования экстракции додецилсульфатов европия изооктиловым спиртом в качестве экстрагента в совместном присутствии с эрбием(III), самарием(III) и гольмием(III)).

Согласно полученным результатам, при экстракции РЗЭ из индивидуальных растворов максимальные коэффициенты распределения соответствуют рН 4.0-4.5, при которых РЗЭ извлекаются

 Таблица 1. Результаты экспериментального исследования экстракции катионов европия(III)

 Table 1. Europium(III) cation extraction

рН	[Eu ³⁺] _{aq} ×10 ⁴ моль/кг [Eu ³⁺] _{aq} ×10 ⁴ mol/kg	${[Eu^{3+}]}_{ m org} imes 10^2$ моль/кг ${[Eu^{3+}]}_{ m org} imes 10^2$ mol/kg	$egin{array}{c} \mathbf{K}_{\mathrm{pacup}} \ \mathbf{K}_{\mathrm{distr}} \end{array}$
3.0	1.93	3.88	200.5
3.5	1.82	3.93	216.1
4.0	1.70	3.99	233.9
4.5	1.84	3.92	213.8
5.0	1.97	3.86	196.3
5.5	1.94	3.87	199.4
6.0	1.93	3.88	201.5



Рис. 1. Спектр поглощения изооктилового спирта. **Fig. 1.** Absorption spectrum of isooctyl alcohol.



Рис. 2. Спектр поглощения экстракта Eu. **Fig. 2.** Absorption spectrum of Eu extract.

 Таблица 2. Коэффициенты распределения катионов редкоземельных элементов (III)

 в зависимости от pH раствора в процессе экстракции в совместном присутствии (K_{pacnp})

 и индивидуально (K_{pacnp})

 Table 2. Coefficients of distribution of rare-earth elements (III) cations depending on the pH

for extraction in the presence of interfering cations (K_{distr}) and individually (K_{distr})

	Sm		Eu		Ho		Er	
рН	$egin{array}{c} \mathbf{K}_{\mathbf{pacup}\Sigma} \ \mathbf{K}_{\mathbf{distr}\Sigma} \end{array}$	К _{распр} К _{distr}	$f K_{pacnp\Sigma}\ f K_{distr\Sigma}$	К _{распр} К _{distr}	$egin{array}{c} \mathbf{K}_{pacup\Sigma} \ \mathbf{K}_{distr\Sigma} \end{array}$	К _{распр} К _{distr}	$f K_{pacnp\Sigma}\ K_{distr\Sigma}$	К _{распр} К _{distr}
3.0	1437.3	306.9	1355.6	200.5	1282.5	443.1	1355.6	122.9
4.0	1752.4	326.2	1690.9	233.9	1481.9	481.4	1752.4	163.0
5.0	1752.4	426.2	1690.9	196.3	1529.2	404.9	1818.6	147.7
6.0	3091.7	395.6	3300.0	201.5	3300.0	359.6	4512.2	132.1

в органическую фазу в виде спиртовых сольватов средних додецилсульфатов. В результате концентрация додецилсульфата в равновесной водной фазе ничтожно мала. В совместном присутствии коэффициенты распределения РЗЭ возрастают на порядок и максимальны при рН около 6. При этом значении рН РЗЭ находятся в водном растворе в значительной степени в форме моногидроксокомплексов $Ln(OH)^{2+}$ и извлекаются в виде сольватов основных солей $Ln(OH)(DS)_2 \cdot nROH$. Расход додецилсульфата снижается, и равновесие смещается в сторону экстракции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование экстракции катионов европия(III) из индивидуальных водно-солевых

растворов и в совместном присутствии со сторонними катионами РЗЭ. Согласно полученным результатам для извлечения катионов европия(III) из разбавленных растворов применение метода экстракции оказывается эффективным, например, для концентрирования компонентов при очистке сточных вод. Установлено, что:

a) при pH = 3.0-4.5 максимальное извлечение катионов европия(III) в процессе экстракции достигает 92% с использованием в качестве экстрагента изооктилового спирта;

б) при экстракционном извлечении коэффициент распределения катионов европия(III) существенно возрос при их экстракции в присутствии сторонних ионов по сравнению с извлечением из индивидуальных растворов, и рН максимального извлечения сместился в область больших значений.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, проект СП-347.2019.1 «Инновационный подход к эффективному извлечению редкоземельных элементов ионной флотацией с возможностью их индивидуализации в процессах концентрирования разбавленных растворов техногенного генезиса».

Acknowledgments

The work was supported by the scholarship of the President of the Russian Federation for young scientists and postgraduates, project SP-347.2019.1 "Innovative approach to the effective extraction of rare earth elements by ion flotation with the possibility of their individualization in the processes of concentration of dilute solutions of technogenic Genesis."

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharaf M., Yoshida W., Kubota F., Goto M. Selective Extraction of Scandium by a Long Alkyl Chain Carboxylic Acid/Organophosphonic Ester Binary Extractant. Solvent Extr. Ion Exc. 2018;36(7):647-657.

https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1532139

2. Kostikova G.V., Zhilov V.I., Tsivadze A.Y., Sal'nikova E.V. Use of carboxylic acids in the extractive conversion of rare earth chlorides into nitrates. Russ. J. Inorg. Chem. 2017;62(7):1003-1006.

https://doi.org/10.1134/S0036023617070105

3. Wang Y., Wang Y., Su X., Zhou H., Sun X. Complete separation of aluminium from rare earths using two-stage solvent extraction. Hydrometallurgy. 2018;179:181-187. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.06.004

4. Roy S., Basu S. Synergistic extraction of cerium(III)oxinates in presence of tributyl phosphine oxide. J. Indian Chem. Soc. 2015;92(8):1199-1206.

5. Пяртман А.К., Копырин А.А., Жихарев Д.А. Экстракция нитратов лантаноидов(III) и иттрия(III) нафтенатом триалкилбензиламмония в толуоле. Журн. прикл. химии. 2003;76(1):57-61.

6. Пяртман А.К., Лищук В.В., Кескинов В.А. Экстракция нитратов тория(IV), лантана(III) и иттрия(III) композиционным материалом на основе полимерного носителя и триалкиламина. Журн. прикл. химии. 2006;79(8):1280-1284.

7. Wang Y., Ge J., Zhuo W., Guo S., Zhang J. Electrochemical extraction of lanthanum in molten fluoride salts assisted by KF or NaF. Electrochem. Commun. 2019;104:106468.

https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.017

8. Cánovas C.R., Chapron S., Arrachart G., Pellet-Rostaing S. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. J. Clean. Prod. 2019;219:225-235. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.104

9. Kabangu M.J., Lubbe S.J., Crouse P.L. Extraction and Separation of Zirconium Using 1-Octanol. Mining, Metallurgy & Exploration. 2020;37(1):93-100. https://doi.org/10.1007/s42461-019-0089-z

REFERENCES

1. Sharaf M., Yoshida W., Kubota F., Goto M. Selective Extraction of Scandium by a Long Alkyl Chain Carboxylic Acid/Organophosphonic Ester Binary Extractant. Solvent Extr. Ion Exc. 2018;36(7):647-657.

https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1532139

2. Kostikova G.V., Zhilov V.I., Tsivadze A.Y., Sal'nikova E.V. Use of carboxylic acids in the extractive conversion of rare earth chlorides into nitrates. Russ. J. Inorg. Chem. 2017;62(7):1003-1006.

https://doi.org/10.1134/S0036023617070105

3. Wang Y., Wang Y., Su X., Zhou H., Sun X. Complete separation of aluminium from rare earths using two-stage solvent extraction. Hydrometallurgy. 2018;179:181-187.

https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.06.004

4. Roy S., Basu S. Synergistic extraction of cerium(III)oxinates in presence of tributyl phosphine oxide. J. Indian Chem. Soc. 2015;92(8):1199-1206.

5. Pyartman A.K., Kopyrin D.A., Zhikharev A.A. Extraction of Lanthanide(III) and Yttrium(III) Nitrates with a Toluene Solution of Trialkylbenzylammonium Naphthenate. Russ. J. Appl. Chem. 2003;76(1):55-59. https://doi.org/10.1023/A:1023335615099

6. Pyartman A.K., Lishchuk V.V., Keskinov V.A. Extraction of thorium(IV), lantanum(III), and yttrium(III) nitrates with a composite solid extractant based on a polymeric support impregnated with trialkylamine. Russ. J. Appl. Chem. 2006;79(8):1266-1270.

https://doi.org/10.1134/S107042720608009X

7. Wang Y., Ge J., Zhuo W., Guo S., Zhang J. Electrochemical extraction of lanthanum in molten fluoride salts assisted by KF or NaF. Electrochem. Commun. 2019;104:106468.

https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.017

8. Cánovas C.R., Chapron S., Arrachart G., Pellet-Rostaing S. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. J. Clean. Prod. 2019;219:225-235.

https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.104

10. Lemlich R. Adsorptive bubble separation techniques. N-Y., London: Academic Press; 1972. 244 p.

11. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Джевага Н.В. Термодинамика образования гидроксидов и гидроксокомплексов лантана(III) и гольмия(III). Журн. физ. химии. 2011;85(11):2011-2014.

12. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Берлинский И.В. Термодинамические свойства гидроксосоединений и механизм ионной флотации церия, европия и иттрия. Журн. физ. химии. 2009;83(12):2221-2226.

13. Ksenofontov B.S. Simulation of wastewater treatment in flotation machine. In: AIP Conference Proceedings. 2019;2195(1):020070.

https://doi.org/10.1063/1.5140170

14. Kubota F., Goto M. Application of ionic liquids for rare-earth recovery from waste electric materials. In book: Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling: Aqueous Recovery Methods. 2018. P. 333-356.

https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00012-3

15. Иваненко В., Корнейков Р., Локшин Э., Петров А. Ионообменные процессы при дезактивации жидких радиоактивных отходов. Экология и промышленность России. 2018;22(1):20-25.

https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-1-20-25

16. Kumari A., Singh S., Parmar K., Pathak D.D., Jha M.K. Treatment of monazite processed effluent to recover rare earth metals (REMs). J. Ind. Eng. Chem. 2020;83:421-429.

https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.015

17. Bugrieva E.P., Dyakin V.I., Selivanovskiy A.K., Trubakov Y.M. Understanding the possibility of extracting easily recoverable rare metals from niobium/rare earth ores of the Tomtor deposit. Tsvetnye Metally. 2020;(2):50-56. https://doi.org/10.17580/tsm.2020.02.06

18. Smirnova E., Lutskiy D. Improving the efficiency of purification in the technological cycles of limestone processing. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences (ARPN-JEAS). 2019;14(12):2306-2309.

9. Kabangu M.J., Lubbe S.J., Crouse P.L. Extraction and Separation of Zirconium Using 1-Octanol. Mining, Metallurgy & Exploration. 2020;37(1):93-100.

https://doi.org/10.1007/s42461-019-0089-z

10. Lemlich R. Adsorptive bubble separation techniques. N-Y., London: Academic Press; 1972. 244 p.

11. Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V. Thermodynamic properties of lanthanum(III) and holmium(III) hydroxo compounds. Russ. J. Phys. Chem. A. 2011;85(11):1872-1875.

https://doi.org/10.1134/S0036024411110057

12. Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Berlinskii I.V. The thermodynamic properties of hydroxo compounds and the mechanism of ion flotation for cerium, europium, and yttrium. Russ. J. Phys. Chem. A. 2009;83(12):2022-2027. https://doi.org/10.1134/S0036024409120036

13. Ksenofontov B.S. Simulation of wastewater treatment in flotation machine. In: AIP Conference Proceedings. 2019;2195(1):020070. https://doi.org/10.1063/1.5140170

14. Kubota F., Goto M. Application of ionic liquids for rare-earth recovery from waste electric materials. In book: Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling: Aqueous Recovery Methods. 2018. P. 333-356. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00012-3

15. Ivanenko V.I., Korneikov R.I., Lokshin, E.P., Petrov A.M. Ion-exchange processes in deactivated liquid radioactive waste. Ekologia i promyshlennost Rossii = Ecology and Industry of Russia. 2018;22(1):20-25 (in Russ.). https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-1-20-25

16. Kumari A., Singh S., Parmar K., Pathak D.D., Jha M.K. Treatment of monazite processed effluent to recover rare earth metals (REMs). J. Ind. Eng. Chem. 2020;83:421-429. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.015

17. Bugrieva E.P., Dyakin V.I., Selivanovskiy A.K., Trubakov Y.M. Understanding the possibility of extracting easily recoverable rare metals from niobium/rare earth ores of the Tomtor deposit. Tsvetnye Metally. 2020;(2):50-56. https://doi.org/10.17580/tsm.2020.02.06

18. Smirnova E., Lutskiy D. Improving the efficiency of purification in the technological cycles of limestone processing. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences (ARPN-

JEAS). 2019;14(12):2306-2309.

Об авторах:

Джевага Наталья Владимировна, кандидат химических наук, доцент, Санкт-петербургский горный университет (199106, Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., д. 2). E-mail: dzhevaga331@mail.ru. Scopus Author ID 37060535100, ResearcherID L-6217-2016, https://orcid.org/0000-0001-5150-3415

Лобачева Ольга Леонидовна, кандидат химических наук, доцент, Санкт-петербургский горный университет (199106, Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., д.2). E-mail: Olga-59@yandex.ru. Scopus Author ID 17233818000, ResearcherID G-6008-2011, https://orcid.org/0000-0002-8383-8890

About the authors:

Natalia V. Dzhevaga, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Saint-Petersburg Mining University (2, 21 Liniya, Vasil'evskii ostrov, St. Petersburg, 199106). E-mail: dzhevaga331@mail.ru. Scopus Author ID 37060535100, ResearcherID L-6217-2016, https://orcid.org/0000-0001-5150-3415

Olga L. Lobacheva, Cand. of Sci. (Chemistry), Associated Professor, Saint-Petersburg Mining University, (2, 21 Liniya, Vasil'evskii ostrov, St. Petersburg, 199106). E-mail: Olga-59@yandex.ru. Scopus Author ID 17233818000, ResearcherID G-6008-2011, https://orcid.org/0000-0002-8383-8890

Поступила: 28.05.2019; получена после доработки: 21.07.2020; принята к опубликованию: 30.07.2020. The article was submitted: May 28, 2020; approved after reviewing: July 21, 2020; accepted for publication: July 30, 2020.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online) https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-59-70 УДК 544.72, 544.08

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Смещение величины р*K*_a кислотно-основных индикаторов, вызванное иммобилизацией на твердой подложке за счет водорастворимого поликатионного полимера, на примере Конго Красного

А.О. Наумова[®], П.В. Мельников, Е.В. Долганова, Н.А. Яштулов, Н.К. Зайцев

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, 119454 Россия [@]Автор для переписки, e-mail: alina.naumova.92@bk.ru

Цели. Целью настоящей работы было изучение влияния катионного полиэлектролита на свойства кислотно-основных индикаторов при их иммобилизации на твёрдой подложке и установление закономерностей сдвига их спектральных и кислотно-основных характеристик.

Методы. Свойства индикатора в растворе катионного полиэлектролита и иммобилизованного на поверхности силикагеля изучали методами автоматизированного фотометрического титрования в видимой области, спектрофотометрии и с помощью специализированного компьютеризированного стенда.

Результаты. Измеренное значение pK_a красителя при закреплении на силикагеле смещается на 3 единицы в кислую область и близко к значению pK_a для индикатора в растворе модифицирующего полимера. Наблюдаемое изменение величины pK_a при иммобилизации и влияние ионной силы раствора объясняются с точки зрения влияния локального электрического потенциала полимерной глобулы. В отличие от ковалентной иммобилизации, уменьшается влияние ионной силы раствора на индикаторную реакцию, и оно может быть легко учтено при измерениях.

Выводы. Показана принципиальная возможность создания датчика для непрерывного визуального контроля pH на основе Конго Красного, иммобилизованного на силикагеле с переходом цвета в интервале 1–4 pH. Такой материал может использоваться для контроля в процессах извлечения металлов из промышленных стоков или для оптимизации извлечения ценных актинидов. Продемонстрированный в настоящей работе подход может быть применен для иммобилизации других индикаторов, как для обеспечения измерения в других диапазонах pH, так и для создания сенсоров на другие аналиты.

Ключевые слова: иммобилизация индикаторов, кислотно-основные индикаторы, оптические сенсоры pH, Конго Красный, органические красители.

Для цитирования: Наумова А.О., Мельников П.В., Долганова Е.В., Яштулов Н.А., Зайцев Н.К. Смещение величины рК_а кислотно-основных индикаторов, вызванное иммобилизацией на твердой подложке за счет водорастворимого поликатионного полимера, на примере Конго Красного. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(4):59-70. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-59-70

(cc) BY

RESEARCH ARTICLE

Shifts in the pK_a value of acid–base indicators caused by immobilization on solid substrates via water-soluble polycationic polymers: a case study of Congo Red

Alina O. Naumova[@], Pavel V. Melnikov, Elena V. Dolganova, Nikolai A. Yashtulov, Nikolai K. Zaitsev

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: alina.naumova.92@bk.ru

Objectives. Herein, the effects of cationic polyelectrolytes on the properties of solid substrate immobilized acid-base indicators are investigated to predict shifts in their spectral patterns and characteristics.

Methods. The properties of the silica gel immobilized indicator dye in a solution of the cationic polyelectrolyte were studied using automatic photometric titration in the visible region and spectrophotometry using a specialized computerized setup.

Results. The measured pK_a value of the immobilized dye, which had shifted by three units to the acidic region, was very similar to the pK_a value observed for the indicator in the modifying polymer solution. The observed change in pK_a of the immobilized dye and the influence of the solution's ionic strength were attributed to the local electric potential of the polymer globule. In contrast to the processes associated with covalent immobilization, the effect exerted by the solution's ionic strength on the indicator reaction diminishes, which, in turn, affects the measured values obtained.

Conclusions. The creation of a sensor for continuous visualization of pH levels based on Congo Red immobilized on silica gel was described. Here, a color transition was noted between pH 1 and 4. These materials can be used to monitor metal extraction processes from industrial effluents or to optimize the extraction of valuable actinides. The approach demonstrated in this work can be applied to immobilize other indicators for pH level monitoring purposes or the production of sensors for other analytes.

Keywords: immobilization of indicators, acid-base indicators, optical pH sensors, Congo Red, organic dyes.

For citation: Naumova A.O., Melnikov P.V., Dolganova E.V., Yashtulov N.A., Zaitsev N.K. Shifts in the pK_a value of acid–base indicators caused by immobilization on solid substrates via water-soluble polycationic polymers: a case study of Congo Red. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2020;15(4):59-70 (in Russ.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-59-70

введение

Индикаторы, в частности, кислотно-основные, позволяют быстро и достаточно точно контролировать состав жидких или газообразных сред, следить за его изменением, или за протеканием химической реакции, преобразуя информацию о составе среды в оптический сигнал, и являются альтернативой электродным индикаторным системам. Использование индикаторов в некоторых случаях может быть более предпочтительным, например, в системах с повышенным давлением или с высоким удельным электрическим сопротивлением, где работа обычных электродных систем дает неустойчивые показания.

Кислотно-основными индикаторами, как правило, являются органические красители, молекулы которых содержат кислотные или основные функциональные группы. Изменение рН приводит к потере или приобретению протона хромофорной группой молекулы, и процесс перехода протона сопровождается изменениями спектров поглощения (а в люминесцирующих системах и испускания), связанными с возникновением или исчезновением определенных электронных переходов в молекуле [1, 2]. Обычно индикаторы используют в виде водных или спиртовых растворов, добавляемых к анализируемой пробе. Известны также индикаторные тест-системы, в состав которых входят индикатор или смесь индикаторов в адсорбированном состоянии, позволяющие быстро определять кислотно-основные свойства растворов [3-6]. Данные варианты измерения имеют ряд недостатков, таких как расход индикатора, невозможность проводить анализ в непрерывном режиме, загрязнение индикатором исследуемого раствора. Актуальным является создание сенсоров с красителями, закрепленными на прочных подложках, и предназначенных для многоразового использования *in situ*, поскольку нанесенный индикатор не расходуется [6, 7]. Одним из ранее недостижимых вариантов применения таких систем является измерение кислотности и состава среды внутри живой клетки [8]. Другим потенциальным применением может служить переработка ядерного топлива, которая требует мониторинга концентрации азотной кислоты в режиме реального времени для оптимизации извлечения ценных актинидов урана и плутония [9]. Не менее важным является контроль в процессах извлечения металлов из промышленных стоков [10, 11].

Свойства растворов кислотно-основных индикаторов хорошо изучены ранее, однако процесс иммобилизации может существенно изменить, в частности, величину рК, [9, 12-14], поэтому исследование подобных закономерностей является актуальным. В качестве подложек для нанесения индикаторов ранее предложены пористые микросферы [15, 16] и мезопористые мембраны, получаемые по золь-гель процессу [8, 17, 18]. Они обладают рядом преимуществ [16], в частности, развитой поверхностью. Основной сложностью является достижение равномерной иммобилизации индикатора на всей поверхности микросфер или мезопористого материала, а также последующее равномерное проникновение аналита [13, 19]. Ранее нами была разработана процедура изготовления композитных сенсоров для определения молекулярного кислорода методом тушения высокотемпературной фосфоресценции [20]. Материал состоит из мезопористых микрочастиц с индикатором, закрепленных в полимерной матрице и формирующих сплошное равномерное покрытие. Аналогичный подход мы решили применить и при создании кислотно-основных индикаторных систем.

В настоящей работе исследован процесс иммобилизации в композитной матрице индикатора Конго Красного, позволяющий создать проточный сенсор состава водных растворов, например, в форме оптоволоконного зонда [14]. Исследовано влияние ионной силы раствора на величину р K_a несвязанного и иммобилизованного индикатора, а также индикатора в растворе катионного полиэлектролита, использованного для сорбции индикатора.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Реагенты

В работе использовали индикатор 4,4'-бис-(1-амино-4-сульфо-2-нафтилазо) бифенил – Конго Красный (КК) (*ЛенРеактив*, Санкт-Петербург, Россия) и силикагель ЛС 5/40 (ГОСТ 8984-75, *НеваРеактив*, Санкт-Петербург, Россия). Раствор полидиаллилдиметиламмония хлорида (ПДДА) с концентрацией 0.1% получали путем разбавления исходного 20% раствора (Sigma-Aldrich, Миссури, США) дистиллированной водой (ГОСТ 6709-72). Для закрепления окрашенных частиц силикагеля на подложке использовался фторопласт 42 (Ф42, Гало-Полимер, Москва, Россия). Ионную силу растворов регулировали, используя хлорид натрия и хлорид калия (ЛенРеактив, Санкт-Петербург, Россия). Необходимые растворы солей с требуемой концентрацией готовили из исходных сухих реактивов объемно-весовым методом. Растворы кислот заданной концентрации готовили методом последовательных разбавлений из исходного раствора, приготовленного из фиксанала (Уралхиминвест, Уфа, Россия). Все реактивы имели квалификацию «х.ч.» или «ч.д.а.» и использовались без дополнительной очистки. Все эксперименты проводили при температуре 25 ± 2 °C.

Методика иммобилизации индикатора

Иммобилизацию Конго Красного на поверхности SiO₂ с помощью катионного полиэлектролита проводили согласно схеме 1.

Силикагель выдерживали в 0.1% растворе ПДДА в течение 30 мин, периодически помешивая. После этого образец многократно (не менее 10 раз) промывали дистиллированной водой для удаления остатков неадсорбированного полимера. Затем в течение 30 мин его выдерживали в растворе индикатора с концентрацией $C_{\rm KK} = 1.4 \times 10^{-3}$ моль/дм³, который готовили растворением навески 0.1 г Конго Красного в 100 см³ дистиллированной воды. Окрашенный силикагель снова многократно промывали дистиллированной водой, контролируя интенсивность окраски промывной воды фотометрически. Промывку заканчивали при достижении оптической плотности A ≤ 0.001. Далее силикагель высушивали в сушильном шкафу при T = 80 °C до полного высыхания (до постоянной массы образца). Полученный порошок ярко-красного цвета смешивали с 5% раствором фторопласта 42 в ацетоне и помещали в ультразвуковую ванну на 10 мин. Затем наносили полученную смесь на подложку (матированное стекло или пленку из полиэтилентерефталата) с помощью ножевого устройства с зазором 300 мкм.

Методика измерения

Определение рК_а неиммобилизованного индикатора в водных растворах с добавкой ПДДА проводилось с применением автоматического титратора «Титрион» (*OOO «Эконикс-Эксперт»*, Москва, Россия) в комплекте с рН-метром «Эксперт-001» (*OOO «Эконикс-Эксперт»*, Москва, Россия), комбинированным рН электродом ЭСК-10601/7 (*OOO «Измерительная техника»*, Москва, Россия) и фотометром «Эксперт-003» с фотометрической ячейкой (*OOO «Эконикс-Эксперт»*, Москва, Россия).



Схема 1. Иммобилизация Конго Красного на поверхности SiO₂ с использованием катионного полиэлектролита. Scheme 1. Immobilization of Congo Red on the SiO₂ surface using cationic polyelectrolytes.

Титрант – соляная кислота различной концентрации (от 1×10^{-3} до 2 моль/дм³), концентрация индикатора 7×10^{-6} моль/дм³. Спектры растворов измеряли на малогабаритном комбинированном спектрофотометре DT-MINI-2-GS (*Ocean Optics*, Рочестер, штат Нью-Йорк, США). Определение pK_a иммобилизованного на подложке индикатора проводилось с помощью специальной установки (рис. 1).



Рис. 1. Стенд для определения pK_a иммобилизованного индикатора Конго Красного. Fig. 1. Setup for determining the pK_a of the immobilized Congo Red indicator.

Изменение цвета образца фиксировали в виде цифровых микрофотографий с помощью USB микроскопа eScope Pro DP-M17 (*OiTEZ*, Шатин, Гонконг). Соответствующую окраске величину pH определяли с помощью pH-метра «Эксперт-001». Регистрация и обработка данных производилась с помощью разработанного нами программного обеспечения. Кислотность среды изменяли с помощью добавок соляной кислоты различной концентрации (от 1×10^{-3} до 2 моль/дм³). Сохранение производилось автоматически после стабилизации показаний pH-метра.

Каждый пиксель цифрового изображения представляет совокупность из трёх базовых цветов: красного, зеленого и синего (red, green, blue или RGB). Поскольку использованный индикатор при переходе в более кислую среду демонстрирует переход из красного в синий, аналитическим сигналом может служить относительное изменение интенсивностей красного и синего цветовых каналов. Причем такая оценка может проводиться для каждого пикселя изображения независимо, давая в перспективе возможность количественно оценивать локальные изменения pH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Индикаторная реакция, приводящая к смене цвета красителя, описывается схемой 2 [21].

Для иммобилизации в настоящей работе использован прием образования поверхностной соли между молекулой индикатора и полиэлектролитом. Поскольку молекула Конго Красного содержит в структуре отрицательно заряженные сульфогруппы, для ее закрепления использовали поликатионный полимер ПДДА, который в свою очередь хорошо адсорбируется на поверхности стекла.

В первую очередь было изучено влияние полиэлектролита на оптические свойства индикатора. Спектры водных растворов (зависимость оптической плотности А от длины волны λ, нм) Конго Красного без ПДДА и в его присутствии в зависимости от pH среды представлены на рис. 2a и 2b, соответственно.

Максимумы пиков поглощения протонированной (синей, полоса поглощения $\lambda_{max} = 650$ нм) и исходной (красной, $\lambda_{max} = 505$ нм) форм индикатора практически не смещаются, однако значительно меняется соотношение интенсивностей пиков двух форм при изменении pH. У свободного индикатора максимумы пиков обеих форм меняются антибатно в практически эквивалентных соотношениях, и четко выражена изобестическая точка. В присутствии ПДДА интенсивность полосы синей формы $I_{\rm син}$. значительно меньше, и четкой границы разделения пиков практически не наблюдается. Зависимости $I_{\rm красн}/I_{\rm син}$ от pH среды представляют собой сигмоидальные кривые (рис. 3), из которых легко определяется величина р $K_{\rm a}$ перехода по точке перегиба [22]. Если для свободного индикатора предельное соотношение максимумов $I_{\rm красн}/I_{\rm син}$ не превышает 3.5, то в присутствии поликатионного полимера оно увеличивается до 29, т.е. почти на порядок. При этом диапазон перехода смещается на 3 единицы в более кислую область.



Схема 2. Индикаторная реакция, приводящая к изменению цвета красителя. **Scheme 2.** The mechanism governing the indicator's reaction and the observed color changes.



Рис. 2. Спектры поглощения растворов Конго Красного (КК) в зависимости от pH среды:
а) без полидиаллилдиметиламмония хлорида (ПДДА) (C_{KK} = 1.4 × 10⁻⁵ моль/дм³): (1) pH = 5.55, (2) pH = 5.01, (3) pH = 4.52, (4) pH = 4.23, (5) pH = 4.09, (6) pH = 3.87, (7) pH = 3.70;
b) в присутствии 0.01% раствора ПДДА (C_{KK} = 2.8 × 10⁻⁵ моль/дм³): (1) pH = 7.00, (2) pH = 2.48, (3) pH = 1.78, (4) pH = 1.57, (5) pH = 1.44, (6) pH = 0.48, (7) pH = 0.18.

Fig. 2. The absorption spectrum of aqueous Congo Red solutions: (a) without polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA) ($C_{\rm CR} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) at pH = (1) 5.55, (2) 5.01, (3) 4.52, (4) 4.23, (5) 4.09, (6) 3.87, and (7) 3.70; (b) in the presence of 0.01% PDDA solution ($C_{\rm CR} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) at pH = (1) 7.00, (2) 2.48, (3) 1.78, (4) 1.57, (5) 1.44, (6) 0.48, and (7) 0.18.



Рис. 3. Изменение соотношения интенсивностей поглощения красной и синей форм индикатора *I*_{красн}/*I*_{син} в растворе при изменении pH среды: (1) без ПДДА ($C_{\rm KK} = 1.4 \times 10^{-5}$ моль/дм³), (2) в присутствии 0.01% раствора ПДДА $(C_{\rm kk} = 2.8 \times 10^{-5}$ моль/дм³). Fig. 3. Variations in the absorption intensity ratios $(I_{\rm red}/I_{\rm blue})$ of the red and blue forms of the indicator in

aqueous solution based on the pH of the medium (1) without PDDA ($C_{\rm CR} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) and (2) in the presence of 0.01% PDDA solution $(C_{CR} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3).$

Такое резкое изменение рК, перехода и структуры спектра, по нашему мнению, вызвано значительным смещением влево равновесия в индикаторной реакции, вследствие формирования вокруг индикатора положительно заряженной полимерной глобулы. Подтверждением этого может служить практически полное отсутствие третьей компоненты ($\lambda_{max} = 733$ нм) спектра, отвечающей катионной форме красителя, которая наблюдается в сильно кислых растворах [23]. В присутствии ПДДА следы этой компоненты видны лишь в предельно кислой среде при pH ~ 0 (рис. 2b).

Для оценки влияния полноты солюбилизации индикатора полимером мы определили величины рК при различных соотношениях ПДДА : индикатор. При небольших добавках ПДДА значение рК снижается незначительно, однако при содержании полимера 0.001 вес. % и выше значение рК_а смещается в кислую область и далее выходит на предельное равновесное значение ~1.5 (рис. 4), что свидетельствует о достигнутой полноте связывания индикатора полимером. Оценка методом молярных отношений (по пересечению линейных участков на рис. 4) показывает, что уже при соотношении структурных звеньев взаимодействующих заряженных молекул, равном 1:10, полиэлектролитом формируется значительное положительно заряженное поле, связывающее индикатор и затрудняющее его протонирование.



Рис. 4. Зависимость рК_а от концентрации ПДДА (%),

 $C_{\rm KK} = 7 \times 10^{-6}$ моль/дм³. Fig. 4. The influence exerted on the p $K_{\rm a}$ value by the concentration of PDDA (%) ($C_{\rm CR} = 7 \times 10^{-6}$ mol/dm³).

Дальнейшим этапом было измерение рК, индикатора, иммобилизованного на твёрдой подложке. Примеры фотографий образца при различных величинах рН представлены на рис. 5. В настоящем исследовании использовали силикагель, закрепленный в полимерной матрице по ранее отработанной методике [20], однако в качестве носителя могут быть использованы, например, и кварцевые волокна или стеклянные микросферы.

При уменьшении рН среды наблюдается изменение цвета образца с красного на тёмно-синий, аналогично смене окраски раствора красителя. После цифровой обработки изображений получали кривые титрования в виде зависимости интенсивности сигнала в условных единицах от рН (рис. 6). Они имеют типичный S-образный вид и позволяют определить рК перехода иммобилизованного индикатора по точке перегиба [22]. Кривые являются воспроизводимыми при многократном титровании образца, краситель не вымывается, поскольку исходная форма индикатора прочно связывается ПДДА, а протонированная нейтрально заряженная является нерастворимой [23]. Таким образом, показана возможность создания оптического датчика рН непрерывного действия.

Несмотря на то, что проводились успешные исследования по созданию рН сенсоров с незначительной чувствительностью к ионной силе [24, 25], исследование влияния ионной силы раствора на смещение рК остается по-прежнему актуальным. Для того чтобы иметь представление о том, как будет смещаться переход окраски индикатора при анализе различных природных объектов, а также оценить возможное искажение показаний сенсора с иммобилизованным красителем, было выполнено сравнительное исследование влияния ионной силы



Рис. 5. Изменение цвета индикатора Конго Красного, иммобилизованного на силикагеле, при изменении pH среды. **Fig. 5.** Color changes in the silica gel immobilized Congo Red indicator as a result of pH changes.



Рис. 6. Кривая титрования Конго Красного, иммобилизованного на силикагеле.Fig. 6. Titration curve of Congo Red immobilized on silica gel.

раствора на величину р K_a в водном растворе индикатора, в растворе индикатора с добавлением ПДДА и для индикатора, иммобилизованного на силикагеле.

Изменение вида кривой титрования раствора индикатора при увеличении ионной силы показано на рис. 7. В отсутствие прочих электролитов раствор Конго Красного демонстрирует переход окраски в интервале от 3.0 до 5.2, и значение pK_a составляет 4.3, что согласуется с литературными данными [26]. Однако с увеличением ионной силы раствора вид кривой титрования значительно меняется, и при высоких значениях S-образная форма становится менее выраженной, также уменьшается общая интенсивность окраски раствора. Точка перегиба, отвечающая наблюдаемой константе равновесия pK, смещается в сторону больших значений pH (рис. 8а).

Вследствие полной симметричности молекулы индикатора реакцию его протонирования можно условно записать, как [21, 23]:

$$B^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow H_2B$$



Рис. 7. Кривые титрования растворов индикатора ($C_{\rm KK} = 7 \times 10^{-6}$ моль/дм³) с разной ионной силой, моль/дм³: (1) 0; (2) 0.001; (3) 0.005; (4) 0.01; (5) 0.05; (6) 0.1; (7) 0.5. **Fig. 7.** Titration curves of the indicator solutions ($C_{\rm CR} = 7 \times 10^{-6}$ mol/dm³) at various ionic strengths, as measured in mol/dm³, at (1) 0, (2) 0.001, (3) 0.005, (4) 0.01, (5) 0.05, (6) 0.1, and (7) 0.5.

Выражение для константы данного равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[H_2B]}{[B^2][H^+]^2}$$

Очевидно, что увеличение ионной силы, вызывающее уменьшение среднего ионного коэффициента активности γ_+ , будет приводить к увеличению



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что индикатор Конго Красный, иммобилизованный на силикагеле, предварительно обработанном катионным полиэлектролитом, сохраняет свою способность к кислотно-основному переходу. Однако при иммобилизации индикатора происходит значительное смещение (на 3 единицы рН) значения рК индикатора в более кислую область под влиянием локального потенциала полиэлектролита. Показана принципиальная возможность создания датчика для непрерывного визуального контроля рН на основе Конго Красного,





Рис. 8. (а) Зависимость рК_а образцов индикатора Конго Красного от ионной силы раствора:
I – водный раствор индикатора (C_{KK} = 7 × 10⁻⁶ моль/дм³), II – 0.01% раствор ПДДА и раствор индикатора (C_{KK} = 7 × 10⁻⁶ моль/дм³), III – индикатор, иммобилизованный на твёрдой подложке.
(b) Зависимость среднего ионного коэффициента активности γ_± от ионной силы:
1 – без ПДДА, 2 – в 0.01% растворе ПДДА.

Fig. 8. (a) The relationship between the pK_a value of the Congo Red indicator and the ionic strength of (I) the aqueous solution of the indicator ($C_{CR} = 7 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$), (II) the combined 0.01% PDDA-indicator solution ($C_{CR} = 7 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$), and (III) the solid substrate immobilized indicator. (b) The mean activity coefficient (γ_{\pm}) of the ionic strength (1) without PDDA and (2) in 0.01% PDDA solution.

иммобилизованного на силикагеле с переходом цвета в интервале 1–4 pH. Такой материал может использоваться для контроля в процессах извлечения металлов из промышленных стоков или для оптимизации извлечения ценных актинидов. В отличие от ковалентной иммобилизации наблюдаемое влияние солевого фона уменьшено, и оно может быть легко учтено, поскольку зависимость является линейной. Продемонстрированный в настоящей работе подход может быть применен для иммобилизации других индикаторов, как для обеспечения измерения в

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия; 1972. 400 с.

2. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М.: ВИНИТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. 265 с.

3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: УРСС; 2002. 304 с. ISBN 5-354-00144-7

4. Золотов Ю.А. Химический анализ без лабораторий: тест-методы. *Вестник РАН*. 1997;67(6):508-513.

5. Amelin V.G. Chemical Test Methods for Determining Components of Liquids. J. Anal. Chem. 2000;55(9):808-836. https://doi.org/10.1007/BF02757845

6. Морозко С.А., Иванов В.М. Тест-методы в аналитической химии. Иммобилизованный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол как аналитический реагент. *Журн. аналит. химии*. 1995;50(6):629-636.

7. Amelin V.G. Artificial and natural fibers fabrics with immobilized di- and triaminotriarylmethane reagents in chemical test methods. *J. Anal. Chem.* 2008;63(3):297-299. https://doi.org/10.1134/S1061934808030192

8. Benjaminsen R.V., Sun H., Henriksen J.R., Christensen N.M., Almdal K., Andresen T.L. Evaluating Nanoparticle Sensor Design for Intracellular pH Measurements. *ACS Nano*. 2011;5(7):5864-5873.

https://doi.org/10.1021/nn201643f

9. Noire M.H., Bouzon C., Couston L., Gontier J., Marty P., Pouyata D. Optical sensing of high acidity using a sol-gel entrapped indicator. *Sensors and Actuat. B-Chem.* 1998;51(1-3):214-219.

https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00193-2

10. Santos A.L., Johnson D.B. Design and Application of a Low pH Upflow Biofilm Sulfidogenic Bioreactor for Recovering Transition Metals From Synthetic Waste Water at a Brazilian Copper Mine. *Front. Microbiol.* 2018;9:Article 2051.

https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02051

11. Nordstrom D.K., Alpers C.N. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *PNAS.* 1999;96(7):3455-3462.

https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3455

других диапазонах pH, так и для создания сенсоров на другие аналиты.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской Федерации № 13.3140.2017 / ПЧ.

Acknowledgments

This study was supported by the Russian Federation under grant no. 13.3140.2017/PCh.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Bates R. *Opredelenie pH. Teoriya i praktika* (Determination of pH. Theory and Practice). Leningrad: Khimiya; 1972. 400 p. (in Russ.).

2. Ostrovskaya V.M., Zaporozhets O.A., Budnikov G.K., Chernavskaya N.M. *Voda. Indikatornye sistemy* (Water. Indicator systems). Moscow: VINITI RAN, EKONIKS; 2002. 265 p. (in Russ.).

3. Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. *Khimicheskie test-metody analiza* (Chemical test methods of analysis). Moscow: URSS; 2002. 304 p. (in Russ.). ISBN 5-354-00144-7

4. Zolotov Yu.A. Chemical analysis without laboratories: test methods. *Vestnik RAN* = *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 1997; 67(6):508-513. (in Russ.).

5. Amelin V.G. Chemical Test Methods for Determining Components of Liquids. J. Anal. Chem. 2000;55(9):808-836.

https://doi.org/10.1007/BF02757845

6. Morozko S.A., Ivanov V.M. Test methods in analytical chemistry. Immobilized 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as an analytical reagent. *Zhurnal analiticheskoi khimii* = *J. Anal. Chem.* 1995;50(6):629-636 (in Russ.).

7. Amelin V.G. Artificial and natural fibers fabrics with immobilized di- and triaminotriarylmethane reagents in chemical test methods. J. Anal. Chem. 2008;63(3):297-299.

https://doi.org/10.1134/S1061934808030192

8. Benjaminsen R.V., Sun H., Henriksen J.R., Christensen N.M., Almdal K., Andresen T.L. Evaluating Nanoparticle Sensor Design for Intracellular pH Measurements. *ACS Nano*. 2011;5(7):5864-5873.

https://doi.org/10.1021/nn201643f

9. Noire M.H., Bouzon C., Couston L., Gontier J., Marty P., Pouyata D. Optical sensing of high acidity using a sol-gel entrapped indicator. *Sensors and Actuat. B-Chem.* 1998;51(1-3):214-219.

https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00193-2

10. Santos A.L., Johnson D.B. Design and Application of a Low pH Upflow Biofilm Sulfidogenic Bioreactor for Recovering Transition Metals From Synthetic Waste Water at a Brazilian Copper Mine. *Front. Microbiol.* 2018;9:Article 2051.

https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02051

12. El-Ashgar N.M., El-Basioni A.I., El-Nahhal I.M., Zourob S.M., El-Agez T.M., Sofyan A. Taya S.A. Sol-Gel Thin Films Immobilized with Bromocresol Purple pH-Sensitive Indicator in Presence of Surfactants. ISRN Anal. Chem. 2012;2012(Article ID 604389):11 p. https://doi.org/10.5402/2012/604389

13. Bacci M., Baldini F., Bracci S. Spectroscopic Behavior of Acid-Base Indicators after Immobilizationon Glass Supports. J. Appl. Spectros. 1991;45(9):1508-1515. https://doi.org/10.1366%2F0003702914335472

14. Potyrailo R.A., Hieftje G.M. Use of the original silicone cladding of an optical fiber as a reagent-immobilization medium for intrinsic chemical sensors. Fresen. J. Anal. Chem. 1999;364(1-2):32-40.

https://doi.org/10.1007/s002160051297

15. Kashyout A.-H., Soliman H., Nabil M., Bishara A. Impact of Congo red dye in nano-porous silicon as pH-sensor. Sensors Actuat. B-Chem. 2015;216:279-285.

https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.099

16. Yan R., Zhang Y., Wang X., Xu J., Wang D., Zhang W. Synthesis of porous poly(styrene-co-acrylic acid) microspheres through one-step soap-free emulsion polymerization: whys and wherefores. J. Colloid Interface Sci. 2012;368(1):220-225. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.016

17. Русанова Т.Ю., Левина Н.А., Штыков С.Н. Золь-гель материалы с иммобилизованными красителями трифенилметанового ряда как чувствительные элементы оптических сенсоров рН. Известия Саратовского университета. Сер. Химия. Биология. Экология. 2009;9(1):7-12.

18. Safronov V. V., Strelov V.I., Krivonogova N.V., Velikotskaya I.G., Khvostova A.A., Bocharova M.V. Sol-gel films with immobilized acid-base indicators. J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Tech. 2012;6(6): 985-989. https://doi.org/10.1134/S1027451012120105

19. Roik N.V., Belyakova L.A., Dziazko M.O. Optically transparent silica film with pH-sensing properties: Influence of chemical immobilization and presence of β-cyclodextrin on protolytic properties of alizarin yellow. Sensors Actuat. B-Chem. 2018;273:1103-1112.

https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.033

20. Melnikov P.V., Naumova A.O., Alexandrovskaya A.Yu., Zaitsev N.K. Optimizing Production Conditions for a Composite Optical Oxygen Sensor Using Mesoporous SiO₂. Nanotechnol. Russia. 2018;13(11-12):602-608. https://doi.org/10.1134/S1995078018060083

21. Barkauskas J., Stankeviciene I., Daksevic J., Padarauskas A. Interaction between graphite oxide and Congo red in aqueous media. Carbon. 2011;49(15):5373-5381. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.004

22. Reijenga J., van Hoof A., van Loon A., Teunissen B. Development of Methods for the Determination of pK_a Values. Anal. Chem. Insights. 2013;8:53-71.

https://doi.org/10.4137%2FACI.S12304

23. Yermiyahu Z., Lapides I., Yariv S. Thermo-visibleabsorption spectroscopy study of the protonated Congo-red montmorillonite complex. Appl. Clay Sci. 2007;37(1-2):1-11. https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.10.006

24. Staudinger C., Strobl M., Breininger J., Klimant I., Borisov S.M. Fast and stable optical pH sensor materials for oceanographic applications. Sensors Actuat. B-Chem. 2019;282:204-217. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.048

11. Nordstrom D.K., Alpers C.N. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. PNAS. 1999;96(7):3455-3462.

https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3455

12. El-Ashgar N.M., El-Basioni A.I., El-Nahhal I.M., Zourob S.M., El-Agez T.M., Sofyan A. Taya S.A. Sol-Gel Thin Films Immobilized with Bromocresol Purple pH-Sensitive Indicator in Presence of Surfactants. ISRN Anal. Chem. 2012;2012(Article ID 604389):11 p.

https://doi.org/10.5402/2012/604389

13. Bacci M., Baldini F., Bracci S. Spectroscopic Behavior of Acid-Base Indicators after Immobilizationon Glass Supports. J. Appl. Spectros. 1991;45(9):1508-1515. https://doi.org/10.1366%2F000370291433547212.

14. Potyrailo R.A., Hieftje G.M. Use of the original silicone cladding of an optical fiber as a reagent-immobilization medium for intrinsic chemical sensors. Fresen. J. Anal. Chem. 1999;364(1-2):32-40.

https://doi.org/10.1007/s002160051297

15. Kashyout A.-H., Soliman H., Nabil M., Bishara A. Impact of Congo red dye in nano-porous silicon as pH-sensor. Sensors Actuat. B-Chem. 2015;216:279-285.

https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.099

16. Yan R., Zhang Y., Wang X., Xu J., Wang D., Zhang W. Synthesis of porous poly(styrene-co-acrylic acid) microspheres through one-step soap-free emulsion polymerization: whys and wherefores. J. Colloid Interface Sci. 2012;368(1):220-225.

https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.016

17. Rusanova T.Yu., Levina N.A., Shtykov S.N. Solgel materials with immobilized triphenylmethane dyes as sensitive layers of pH optical sensors. Izvestiya Saratovskogo universiteta. Ser. Khimiya. Biologiya. Ekologiya. = Izvestiya of Saratov University. Series Chemistry. Biology. Ecology. 2009;9(1):7-12. (in Russ.)

18. Safronov V.V., Strelov V.I., Krivonogova N.V., Velikotskaya I.G., Khvostova A.A., Bocharova M.V. Solgel films with immobilized acid-base indicators. J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Tech. 2012;6(6): 985-989.

https://doi.org/10.1134/S1027451012120105

19. Roik N.V., Belyakova L.A., Dziazko M.O. Optically transparent silica film with pH-sensing properties: Influence of chemical immobilization and presence of β-cyclodextrin on protolytic properties of alizarin yellow. Sensors Actuat. B-Chem. 2018;273:1103-1112.

https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.033

20. Melnikov P.V., Naumova A.O., Alexandrovskaya A.Yu., Zaitsev N.K. Optimizing Production Conditions for a Composite Optical Oxygen Sensor Using Mesoporous SiO₂. Nanotechnol. Russia. 2018;13(11-12):602-608.

https://doi.org/10.1134/S1995078018060083

21. Barkauskas J., Stankeviciene I., Daksevic J., Padarauskas A. Interaction between graphite oxide and Congo red in aqueous media. Carbon. 2011;49(15):5373-5381. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.004

22. Reijenga J., van Hoof A., van Loon A., Teunissen B. Development of Methods for the Determination of pK_{a} Values. Anal. Chem. Insights. 2013;8:53-71. https://doi.org/10.4137%2FACI.S12304

25. Cai Q.Y., Grimes C.A. A salt-independent pH sensor. Sensors Actuat. B-Chem. 2001;79(2-3):144-149. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00860-7

26. Hunger K., Mischke P., Rieper W., Raue R., Kunde K., Engel A. Azo Dyes. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000. 93 p. https://doi.org/10.1002/14356007.a03_245

27. Khan M.I., Akhtar S., Zafar S., Shaheen A., Khan M.A., Luque R., Rehman A.U. Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Anion Exchange Membrane (EBTAC): Adsorption Kinetics and Thermodynamics. *Materials.* 2015;8(7):4147-4161.

https://doi.org/10.3390/ma8074147

28. Savvin S.B., Kuznetzov V.V., Sheremet'ev S.V., Mikhailova A.V. Optical Chemical Sensors (Micro- and Nanosystems) for Analysis of Liquids. Russ. *J. Gen. Chem.* 2008;78(12):2418-2429.

https://doi.org/10.1134/S1070363208120244

23. Yermiyahu Z., Lapides I., Yariv S. Thermo-visibleabsorption spectroscopy study of the protonated Congo-red montmorillonite complex. *Appl. Clay Sci.* 2007; 37(1-2):1-11. https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.10.006

24. Staudinger C., Strobl M., Breininger J., Klimant I., Borisov S.M. Fast and stable optical pH sensor materials for oceanographic applications. *Sensors Actuat. B-Chem.* 2019;282:204-217.

https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.048

25. Cai Q.Y., Grimes C.A. A salt-independent pH sensor. Sensors Actuat. B-Chem. 2001;79(2-3):144-149.

https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00860-7

26. Hunger K., Mischke P., Rieper W., Raue R., Kunde K., Engel A. Azo Dyes. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000. 93 p.

https://doi.org/10.1002/14356007.a03_245

27. Khan M.I., Akhtar S., Zafar S., Shaheen A., Khan M.A., Luque R., Rehman A.U. Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Anion Exchange Membrane (EBTAC): Adsorption Kinetics and Thermodynamics. *Materials.* 2015;8(7):4147-4161.

https://doi.org/10.3390/ma8074147

28. Savvin S.B., Kuznetzov V.V., Sheremet'ev S.V., Mikhailova A.V. Optical Chemical Sensors (Micro- and Nanosystems) for Analysis of Liquids. *Russ. J. Gen. Chem.* 2008;78(12):2418-2429.

https://doi.org/10.1134/S1070363208120244

Об авторах:

Наумова Алина Олеговна, аспирантка кафедры энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Е-mail: alina.naumova.92@bk.ru. Scopus Author ID 57191089401, https://orcid.org/0000-0001-8021-4591

Мельников Павел Валентинович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский Технологический Университет (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: melnikovsoft@mail.ru. Scopus Author ID 18042368100, ResearcherID D-9773-2014, https://orcid.org/0000-0001-8438-1952

Долганова Елена Вячеславовна, инженер кафедры энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: elcorplus@mail.ru. https://orcid.org/0000-0001-5196-5919

Яштулов Николай Андреевич, доктор химических наук, профессор кафедры энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: yashtulovna@mail.ru. Scopus Author ID 6507694451, https://orcid.org/0000-0002-7709-4186

Зайцев Николай Конкордиевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: nk_zaytsev@mail.ru. Scopus Author ID 57193485921, https://orcid.org/0000-0003-4132-0097

About the authors:

Alina O. Naumova, Postgraduate Student, Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: alina.naumova.92@bk.ru. Scopus Author ID 57191089401, https://orcid.org/0000-0001-8021-4591

Смещение величины рК, кислотно-основных индикаторов, ...

Pavel V. Melnikov, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: melnikovsoft@mail.ru. Scopus Author ID 18042368100, ResearcherID D-9773-2014, https://orcid.org/0000-0001-8438-1952

Elena V. Dolganova, Engineer, Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: elcorplus@mail.ru. https://orcid.org/0000-0001-5196-5919

Nikolai A. Yashtulov, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: yashtulovna@mail.ru. Scopus Author ID 6507694451, https://orcid.org/0000-0002-7709-4186

Nikolai K. Zaitsev, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Head of Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: nk_zaytsev@mail.ru. Scopus Author ID 57193485921, https://orcid.org/0000-0003-4132-0097

Поступила: 21.10.2019; получена после доработки: 01.12.2019; принята к опубликованию: 07.07.2020. The article was submitted: October 21, 2019; approved after reviewing: December 01, 2019; accepted for publication: July 07, 2020.
страницы истории

PAGES OF HISTORY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online) https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-71-81 УДК 929

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

90-летию Ивановского государственного химико-технологического университета посвящается

Научная деятельность Я.К. Сыркина на химическом факультете Иваново-Вознесенского политехнического института и Ивановском химико-технологическом институте (1918-1932 гг.)

А.С. Малясова^{1,@}, О.И. Койфман^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, 153045 Россия

[®]Автор для переписки, e-mail: bubnalla@yandex.ru

Цель. Сохранение преемственности научных школ, повышение мотивации к научному поиску является актуальной задачей воспитания новых поколений исследователей. Одним из путей решения этой задачи является пропаганда исторически значимых достижений выдающихся ученых, работающих в области, без которой не мыслится развитие фундаментальных основ тонких химических технологий. Такой областью являлась и является сейчас физическая химия, в развитие которой огромный вклад внес профессор Яков Кивович Сыркин. Настоящее исследование посвящено анализу становления Я.К. Сыркина как ученого и обсуждению его основных научных результатов, имеющих принципиальное значение для развития физической и квантовой химии.

Методы. При подготовке статьи использованы архивные материалы, библиографические справки, оригинальные тексты статей и научных отчетов.

Результаты. В статье подробно рассмотрены и документально подтверждены основные научные достижения Я.К. Сыркина в период его работы на химическом факультете Иваново-Вознесенского политехнического института и в Ивановском химико-технологическом институте (1918–1932 гг.), показано становление молодого ученого, его взаимодействие с учителями и коллегами. Представлены результаты исследований химического равновесия; химической кинетики; установления связи между кинетикой и термодинамикой; катализа; теории растворов; сольватных эффектов; коллоидных систем и др.

Выводы. Ретроспективный анализ деятельности Я.К. Сыркина показывает его становление, широту интересов, умение связать, творчески оценить и развить фундаментальные достижения великих предшественников – Гиббса, Вант-Гоффа, Аррениуса, Оствальда, Нернста и других. Разностороннее исследование фундаментальных и прикладных аспектов физической химии привело Я.К. Сыркина к пониманию ключевой роли строения молекул и природы химической связи во всех наблюдаемых химических явлениях.

(cc) BY

Ключевые слова: физическая химия, равновесие гетерогенных систем, химическая кинетика, катализ, растворы, коллоидные системы, разделение сжиженных газов, крашение тканей.

Для цитирования: Малясова А.С., Койфман О.И. Научная деятельность Я.К. Сыркина на химическом факультете Иваново-Вознесенского политехнического института и в Ивановском химико-технологическом институте (1918–1932 гг.). Тонкие химические технологии. 2020;15(4):71-81. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-71-81

HISTORY PAGES

Dedicated to the 90th anniversary of Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Scientific activity of Ya.K. Syrkin at the chemical faculties of the Ivanovo-Voznesensk Polytechnic Institute and the Ivanovo Institute of Chemistry and Technology (1918–1932)

Alyona S. Malyasova^{1,@}, Oskar I. Koifman^{1,2}

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia ²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

[®]Corresponding author, e-mail: bubnalla@yandex.ru

Objectives. Preserving the continuity of scientific schools and increasing scientific motivation is critical for educating new generations of researchers. One way to solve this problem is to promote the historically significant achievements of outstanding scientists working in the field, without which the foundations of modern chemical technologies cannot be imagined. The field of physical chemistry benefited immensely from the contributions made by Professor Yakov Kivovich Syrkin. This article is devoted to the analysis of the growth of Ya.K. Syrkin as a scientist and discusses his main scientific contributions to physical and quantum chemistry.

Methods. The article was prepared using archival materials, bibliographic references, original texts of articles, and scientific reports.

Results. The article details and documents the main scientific achievements of Ya.K. Syrkin during his work at the Ivanovo-Voznesensk Polytechnic Institute and the Ivanovo Institute of Chemistry and Technology between 1918 and 1932, showing his growth and development as a young scientist through his interactions with teachers and colleagues. Syrkin's research on chemical equilibrium, reaction kinetics, thermodynamics, catalysis, solution theory, solvate effects, and colloidal systems are presented herein.

Conclusions. A retrospective analysis of the career of Ya.K. Syrkin shows the scope of his research interests and his ability to build on the foundations provided by great predecessors such as Gibbs, Van't Hoff, Arrhenius, Ostwald, and Nernst. A comprehensive study of fundamental and applied aspects of physical chemistry guided Syrkin's approach to understanding the importance of molecular structure and the nature of chemical bonds in all observed chemical phenomena.

Keywords: physical chemistry, equilibrium of heterogeneous systems, chemical kinetics, catalysis, solutions, colloidal systems, separation of liquefied gases, fabric dyeing.

For citation: Malyasova A.S., Koifman O.I. Scientific activity of Ya.K. Syrkin at the Faculty of Chemistry of the Ivanovo-Voznesensk Polytechnic Institute and in the Ivanovo Institute of Chemistry and Technology (1918–1932). *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2020;15(4):71-81 (in Russ.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-71-81

Яков Кивович Сыркин – будущий академик Академии наук СССР, выпускник химического факультета Иваново-Вознесенского политехнического института – ИВПИ – первого, созданного в советской России технического вуза, который он закончил в сентябре 1919 г. с дипломом №1. После получения диплома о высшем образовании Я.К. Сыркин был избран младшим ассистентом при кафедре общей химии. Однако уже в октябре 1918 г. он обратился с заявлением на имя ректора Берлова Михаила Николаевича с просьбой о зачислении в число сотрудников по организации лаборатории неорганической химии. Руководство вуза посчитало необходимым привлечь способного студента в качестве сотрудника для организации аналитической лаборатории. Все это говорит о том, что Я.К. Сыркин сразу проявил себя как человек, способный к самостоятельной работе. Мы не будем останавливаться на деятельности Якова Кивовича в качестве преподавателя. Она подробно описана в библиографическом указателе [1], изданном к 120-летию со дня рождения Я.К. Сыркина в серии «Золотой фонд химтеха».

Цель настоящей публикации показать начало научной деятельности будущего академика, его многосторонние научные интересы, связанные как с поиском себя в науке, так и с потенциальными возможностями, которые были видны окружающим. В первую очередь здесь следует отметить Петра Петровича Будникова¹, в лаборатории которого Я.К. Сыркин начал делать первые шаги в науке. В их первой совместной работе [2] проведены исследования схватывания гипса. Как известно, CaSO₄ кристаллизуется с двумя молекулами воды, образуя при этом устойчивый, встречающийся в природе CaSO₄·2H₂O дигидрат, однако существует еще полугидрат CaSO₄·½H₂O и безводный CaSO₄ (растворимый и нерастворимый). Как показали авторы, ранее не были установлены области существования того или иного гидрата, а также не известны точки перехода одного гидрата в другой. В результате проведенной работы было установлено, что на замедление схватывания гипса, полученного при температуре выше 400 °C, оказывают влияние рост нерастворимой модификации, механический помол, а также невысокая скорость протекания самого процесса гидратации нерастворимого ангидрида. Все это, несомненно, имело широкий практический интерес.

В их работе 1923 г. [3] исследована диссоциация CaSO₄, что было значимо для установления природы эстрихгипса. Этот вид гипса образуется при прокаливании CaSO₄ выше 800 °C. До температуры 800 °C в гипсе наблюдается несколько аллотропных модификаций (растворимый, нерастворимый ангидрид), при этом изменения химической формулы вещества не наблюдается. Однако при повышении температуры образуется вещество, содержащее CaO и CaSO₄; именно эта смесь входит в состав сырого материала эстрихгипса. Целью упомянутой работы и стало установление влияния температуры на состав полученного остатка.

Параллельно авторы занимались исследованиями каустицирования поташа [4, 5]. В ходе исследования равновесия K₂CO₃ и Ca(OH)₂ ими установлены оптимальные температура и концентрации реагирующих веществ для смещения равновесия в сторону продуктов реакции. Определены условия образования и степень устойчивости двойных солей, образующихся в данном процессе. Также показана возможность замены Ca(OH)₂ другими каустизаторами – Sr(OH)₂ и Ba(OH)₂.

Первая работа Я.К. Сыркина «К вопросу о равновесии в гетерогенной системе» [6], в которой он является единственным автором, была отправлена в редакцию «Известий Иваново-Вознесенского политехнического института» еще в марте 1921 г. В ней 27-летний старший ассистент кафедры общей химии ИВПИ Я.К. Сыркин по предложению И.Г. Закса, доцента кафедры аналитической химии ИВПИ, исследовал равновесие между CaSO₄ и Na₂CO₃. Это исследование имело большой практический интерес для процесса очистки воды. Было установлено, что обратимость исследуемой реакции зависит от концентрации реагентов, причем при низкой температуре с разбавлением растворов обратимость растет.

В январе 1921 г. на химическом коллоквиуме химфака ИВПИ Я.К. Сыркин сделал научный доклад «Кинетическая теория и реальность молекулы». К сожалению, мы не располагаем текстом доклада, но даже из названия следует, что интерес к кинетике химических реакций и строению химических молекул были у Якова Кивовича в приоритете с самого начала его научной деятельности. Кроме кинетики химических реакций и исследований гипса, научные интересы Я.К. Сыркина на химических факультетах Иваново-Вознесенского политехнического института и Ивановского химико-технологического института (ИХТИ) в период 1921–1931 гг. проявились ещё и



химические и кинетические особенности превращений в этих системах, а также механизмы спекания и рекристаллизации твердых фаз в них. в изучении строения молекул, сольватации молекул, а также в практических областях – катализе, разделении сжиженных газов и крашении тканей.

В ноябре 1921 г. в «Известия Иваново-Вознесенского политехнического института» была направлена, а в следующем году опубликована статья Я.К. Сыркина «О теории сольватов» [7]. В ней высказаны основополагающие соображения о понятии химически чистого вещества, элемента, состава гидратов, сольватации, которые актуальны и в настоящее время.

В начале XX столетия перед учеными-химиками встал вопрос об определении таких важных понятий как смесь и химическое соединение. С точки зрения какой науки объяснить свойства растворов и процессы, происходящие в них при изменении внешних условий, - с точки зрения физики или химии? Яков Кивович писал: «В области сольватов одни химические, как и одни физические методы неприменимы. В сольватах мы имеем, если можно так выразиться, полуфизические, полухимические системы». Многие ученые того времени их уже признавали, некоторые задумывались над взаимодействием между растворителем и растворенным веществом, но понять и дать определение этому явлению не могли. Почему это происходило? «Мне кажется, - объяснял Яков Кивович, - что чисто химические, в классическом смысле этого слова, методы не дают точных и определенных ответов на вопросы, перед которыми ставит факт сольватации». Конечно, чтобы ответить на многие эти вопросы необходимо принять теорию существования соединений переменного состава, к которым и относятся сольваты вообще и гидраты в частности. Одним из главных факторов, по мнению Я.К. Сыркина, указывающих на существование гидратации, является изменение внутреннего давления, а также работа внутренних сил, приравненная им к химическому сродству. Сами же гидраты представлены оболочкой молекул воды, которые окружают молекулы растворенного вещества.

Символично, что статья о теории сольватов «определила» впоследствии большое научное направление Ивановского химтеха, существующее до настоящего времени, и она же заложила первый камень в создание в 1980 г. на базе ИХТИ отдела химии неводных растворов АН СССР. В 1981 г. отдел был преобразован в Институт химии неводных растворов АН СССР (в настоящее время – Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН), основной задачей которого первоначально являлось исследование строения растворов и их использование в технологии обработки тканей. Отцами-основателями института были лауреаты Государственной премии в области науки и техники (1987 г.) член-корреспондент АН СССР Г.А. Крестов, проф. Б.Д. Березин и проф. Б.Н. Мельников за цикл работ «Разработка теоретических основ химии неводных растворов и их практическое использование» (1962–1985).

В 1923 г. в «Известиях Иваново-Вознесенского политехнического института» вышла публикация на тему «Кинетическое обоснование химического сродства» [8] (рис. 1, 2), в которой была предпринята попытка количественно описать выражение для химического сродства. В своих рассуждениях Яков Кивович критически подошел к трем важнейшим, по его мнению, принципам в учении о химическом сродстве – это принцип Бертло, теория Гульдберга и Вооге и теорема Нернста. В полученном им уравнении молодой ученый впервые объединил химическую статику и кинетику:

$$K = \frac{4}{9r} \frac{\sqrt{4.5\pi R}^{\sigma^{n-1}}}{n_1! n_2} N_0^{n-1} \sqrt{\frac{\frac{n_1}{M_1} + \frac{n_2}{M_2}}{n_1 + n_2}} \sqrt{T} e^{-\frac{q}{RT}}$$
(1)

где K — константа равновесия химической реакции; r — радиус всей сферы; R — газовая константа; n — стехиометрический коэффициент, число молей; σ — объем реакционной сферы газа; N_0 — число Авогадро; M — молекулярный вес газа; T — температура; q — энергия единичной молекулы.



Рис. 1. Титульный лист «Известий Иваново-Вознесенского политехнического института». Fig. 1. Title page of the "*Izvestiya* of Ivanovo-Voznesensk Polytechnic Institute."



Рис. 2. Статья Я.К. Сыркина «Кинетическое обоснование химического сродства». **Fig. 2.** Ya.K. Syrkin's article entitled "Kinetic justification of chemical affinity."

Описывая свое уравнение, Яков Кивович подчеркивал, что в нем «выражена вся химическая динамика в общей форме для процессов любых порядков».

Уравнение (1), являясь сложным для понимания, как может показаться на первый взгляд, легко представить в более упрощенном виде (2), если принять во внимание, что для каждого индивидуального процесса первая часть уравнения является постоянной величиной. Обозначив эту величину буквой *A*, получим:

$$K = A\sqrt{T}e^{-\frac{q}{RT}}$$
(2)

В работе [9] даны выражения для определения абсолютной энтропии (3) и химической константы газа (4), не зависящие от степени свободы для конкретного газа.

$$S_{n} = kN \lg \frac{\left(2\pi m kT\right)^{\frac{n}{2}} a^{n-3} V e^{1+\frac{n}{2}}}{N h^{n}}$$
(3)

$$C^{n} = \lg \frac{(2\pi m)^{\frac{n}{2}} k^{1+\frac{n}{2}} a^{n-3}}{h^{n}}$$
(4)

где k – константа Больцмана, N – число Авогадро, m – масса молекулы, T – абсолютная температура, a – диаметр атома, V – объем, h – постоянная Планка, n – степень свободы. К преимуществам положений, высказанных автором, можно отнести следующие: в выражении абсолютной энтропии газа учтена равнозначность поступательных и вращательных «квантов энергии», а в выражение для химической константы кроме универсальных величин входит только масса молекулы и ее диаметр. В работе приведено сравнение вычисленных и найденных опытным путем химических констант газов. Экспериментальные данные показали удовлетворительные результаты, особенно для таких молекул, как Cl₁, Br₂ и I₂.

Бурное развитие промышленности и сельского хозяйства приводило к поискам новых способов получения химических веществ и удобрений. Начиная с 1902 г., когда были открыты процесс и технология ректификации воздуха, масштабное производство кислорода неуклонно росло. В то же время остро стояла потребность в азоте, широко используемом для синтеза аммиака, кальциевых удобрений, нитридов и др. Не удивительно, что эта проблема не обошла стороной Якова Кивовича. В 1925 г. в «Журнале химической промышленности» [10] им был исследован процесс получения азота и кислорода из жидкого воздуха. На основании анализа автор разработал оптимальные условия, при которых выход жидкого кислорода значительно повышался: давление 325 атм. и предварительное охлаждение до -50 °C (табл. 1).

К раннему периоду научной деятельности относятся и работы Я.К. Сыркина по химической кинетике [12–20], в основе которых лежат представления

Таблица 1. Экспериментальные условия получения жидкого кислород	a [11]
Table 1. Experimental conditions for obtaining liquid oxyge	n [11]

Удельный вес, кг/м ³ Specific gravity, kg/m ³	479	445	421	402
Давление, кг/см ² Pressure, kg/cm ²	325	356	372	382
Температура, °C Temperature, °C	-50	-20	+2	+20
Количество кислорода, кг Concentration of oxygen, kg	15.6	12.4	10.4	9.1

о строении молекул (рис. 3). В работе «К вопросу о скорости химических реакций» 1926 г. [15] представлены выводы выражений для констант скорости реакции первого, второго и третьего порядков.



Рис. 3. Я.К. Сыркин в лаборатории Химфака ИВПИ. **Fig. 3.** Syrkin in the laboratory of the Chemical Faculty of IVPI.

Показано, что выражение для константы скорости мономолекулярных реакций, содержащее молекулярные размеры, можно преобразовать в выражения, содержащие характеристические инфракрасные частоты (5), а в случае бимолекулярной реакции принимается допущение, что реакция происходит, если две сталкивающиеся молекулы активируются в момент столкновения квантом света (6). Константа скорости реакции третьего порядка вычислена в предположении столкновения трех молекул (7).

$$k = 7.4 v e^{-\frac{q}{kT}} \tag{5}$$

$$k'' = \frac{N_0 \sigma a k T}{h} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \tag{6}$$

$$k''' = \frac{N_0^2 \sigma^2}{3r} \sqrt{\frac{2m_2 + m_1}{3m_1 m_2}} e^{-\frac{q}{kT}}, \frac{\left(\text{cm}^3\right)^2}{\text{mom}^2/\text{cek}}$$
(7)

где m — масса, v — частота колебаний, k — константа скорости, T — абсолютная температура, h — константа Планка, N_0 — число Авогадро, q — теплота активирования, σ — объем сферы столкновения, r — радиус сферы.

В работе [15] также отмечена возможность протекания быстрых реакций, в результате которых каждое столкновение приводит к «реагированию». Я.К. Сыркин пришел к выводу, что использовать обычные кинетические методы в этом случае невозможно. Когда реакция взаимодействия двух атомов требует тройного столкновения, Яков Кивович попытался сравнить, каким образом соотносятся числа двойных и тройных столкновений.

В этом же году в «Журнале химической промышленности» вышли сразу две статьи на тему катализа в химических реакциях [21, 22]. В этот период значительными темпами нарастало применение катализаторов, они активно использовались в синтезе красителей, при связывании азота, а также в различных химических технологиях. Яков Кивович в своей работе пытается объяснить действие катализатора, используя теорию кинетики химических реакций, а именно тот факт, что катализатор главным образом влияет на время протекания реакции. Он пишет, что «катализатор не вносит принципиально нового; он изменяет только условия процесса, он кратчайшим путем ведет к конечной цели, т.е. к достижению равновесного состояния реагирующих и образующихся веществ. Что достигается с помощью катализатора, может быть достигнуто и без него, но в последнем случае потребуется больше времени». Автор ограничивается попыткой выяснить особенности и закономерности отдельных каталитических реакций. В качестве примера приводится процесс разложения этилацетата. Яков Кивович показывает, что в зависимости от природы катализатора возможно протекание трех различных реакций (табл. 2).

Таким образом, показано, что катализатор может не только ускорять процесс, но и влиять на химическую реакцию, приводящую к наиболее желательным продуктам. Однако большое разнообразие катализаторов не всегда может быть применимо в химических процессах. В работе [21] приводится

Таблица 2. Процесс разложения этилацетата в зависимости от катализатора Table 2. Decomposition of ethyl acetate based on the type of catalyst used

Реакция Reaction	Катализатор Catalyst
$\mathrm{CH}_{3}\mathrm{CO}_{2}\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5} = \mathrm{CH}_{3}\mathrm{CO}_{2}\mathrm{H} + \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}$	Окись титана Oxide of titanium
$CH_{3}CO_{2}C_{2}H_{5} = C_{3}H_{8} + CO_{2}$	Измельченный никель Crushed nickel
$2CH_{3}CO_{2}C_{2}H_{5} = CH_{3}COCH_{3} + C_{2}H_{5}OH + C_{2}H_{4} + CO_{2}$	Окись тория Oxide of thorium

сравнение выхода продуктов реакции при переходе от одного катализатора к другому. Рассмотрено влияние внешних факторов (чувствительность к влаге, устойчивость, способ получения и др.) на эффективность катализатора.

Признанием работ в области катализа стало предложение Я.К. Сыркину опубликовать в 1929 г. статью [23] в «Технической энциклопедии». Интересно отметить, что статья «Катализ» состоит из двух разделов, первый написан будущим академиком Яковом Кивовичем Сыркиным, а второй «Катализ в технике» – академиком Владимиром Николаевичем Ипатьевым, который стоял у истоков образования химфака Иваново-Вознесенского политехнического института.

В своих работах по химической кинетике Яков Кивович исследовал не только процессы, происходящие в газовой среде. В 1927 г. в «Журнале Русского физико-химического общества» вышла статья, в которой автор применил уравнение химической кинетики к испусканию электронов накаленными телами [17]. Процесс испускания электронов с поверхности металла был приравнен к аналогичным гетерогенным реакциям первого порядка. Результатом данной работы стало выражение (8) для определения числа электронов L, испускаемых в единицу времени единицей поверхности накаленного тела.

$$L = \frac{2\pi m v^3}{kT} e^{-\frac{hv}{kT}},\tag{8}$$

где *m* – масса электрона, *v* – характеристическая частота, *k* – константа Больцмана, *T* – абсолютная температура, *h* – константа Планка.

Научный вклад в исследования кинетики химических реакций был оценен редакционной коллегией «Технической энциклопедии» и результатом стала статья «Кинетика химическая» (1930 г.).

Начало XX века - это становление основных понятий, теорий, законов в различных областях науки. Ученым стали более доступны многообразные инструментальные и экспериментальные возможности. Так, в области химии газы, жидкости и твердые вещества начали рассматривать не как отдельные молекулы, а с точки зрения межмолекулярных сил, происходящих между ними. Ученые стали учитывать ориентационные и поляризационные силы, которые более ярко выражены для молекул газов и жидкостей. При несовпадении центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле наблюдается электрический диполь, а в случае более высоких электросимметрий - квадруполь, октиполь и т.д. Именно исследованиям таких молекул и сил между ними посвящены следующие работы Я.К. Сыркина [24, 25]. Анализируя исследования своих предшественников, Яков Кивович выделил ряд различных способов, которыми ранее определяли значения дипольных моментов: «зависимость диэлектрической константы от температуры, электрострикция, электростатические вращательные поля, применение вириальных коэффициентов из уравнения состояния и зависимость диэлектрической константы растворов от концентрации». Эти способы были применимы к ограниченному числу исследуемых объектов и давали различные значения дипольного момента для одного и того же вещества. Автор вывел выражение для определения дипольного момента *m* единым способом для всех веществ, исходя главным образом из значений ориентационных сил (9).

$$m = 1.66 \times 10^{-20} \frac{T_{\kappa p}}{\sqrt{P_{\kappa p}}} \tag{9}$$

Если же электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают, дипольный момент обращается в нуль, и молекула уже не может рассматриваться как диполь. Такие молекулы являются квадруполями. Взаимодействие между ними определяется уже ориентационными силами. В работе [25] выведена формула для определения квадрупольного момента (10).

$$m = 10.07 \times 10^{28} \frac{T_{\kappa p}^{4/3}}{P_{\kappa p}^{5/6}},$$
(10)

где $T_{\rm kp}$ – критическая температура; $P_{\rm kp}$ – критическое давление.

Использование данных уравнений позволило вычислить значения дипольного и квадрупольного моментов для большинства веществ, и, как указывает Яков Кивович, эти значения хорошо согласуются с данными, полученными другими авторами. В работах на основании полученных результатов также рассмотрены некоторые закономерности в гомологических рядах. Так, например, в аналогично построенных гомологических рядах с увеличением числа СН₂ групп в молекуле значение дипольного момента падает, а квадрупольный момент возрастает.

В продолжение к исследованиям свойств диполей и квадруполей в 1930 г. в «Журнале физической химии» была опубликована статья «К электростатике коллоидов» [26]. В работе рассмотрены условия устойчивости коллоидных растворов. Электрические силы являются причиной возникновения, стабилизации и разрушения коллоидного состояния системы. Коллоидные системы являются сложными объектами для исследования, и незначительные изменения внешних условий глубоко отражаются на их свойствах. «Из всех областей физико-химии», как писал автор, «коллоиды отличаются наименьшей воспроизводимостью опытов». В работе приведены выводы уравнений, позволяющие дать примерный расчет электростатических сил. Электростатические условия стабильности системы должны быть в тесной связи с радиусом и плотностью заряда (уравнения (11) и (12)).

$$r = d\sqrt{\frac{Ad\omega^2}{Ad\omega^2 - \gamma} - 1} , \qquad (11)$$

где d-толщина внешнего слоя, $d = \frac{4.3 \times 10^{-8}}{\sqrt{\Sigma cn^2}}$, ω -плотность заряда, γ – энергия единицы поверхности, c – концентрация, n – заряд иона.

$$\omega_{\kappa p} = 4.48 \times 10^3 \sqrt{\gamma \sqrt{cn^2}} \tag{12}$$

При малых значениях r происходит переход к истинным растворам (диспергация), а при уменьшении $d\omega^2$ наступает коагуляция. Критическая плотность заряда тем больше, а, следовательно, и раствор тем неустойчивее, чем выше поверхностное натяжение, концентрация и заряд ионов в растворе.

В этом же году Я.К. Сыркин заинтересовался определением частот инфракрасных колебаний. К этому времени для простых молекул (металлов) не было опытных данных для собственных инфракрасных колебаний, полученных оптическим путем. Универсальность формулы (13), полученной в работе [27], определяется отношением плотности вещества к его атомной массе, тогда как более широко используемая формула Линдеманна (4) включает еще и температуру плавления.

$$v_{\kappa p} = 198.8 \times 10^{12} \frac{d^{2/3}}{M^{7/8}}$$
(13)

$$v = 2.8 \times 10^{12} T^{1/2} M^{-5/6} d^{1/2}, \qquad (14)$$

где $v_{\rm кp}$ – частота инфракрасных колебаний, d – плотность соединения, M – атомный вес, T – температура плавления. В представленной работе рассчитаны частоты колебаний различных металлов (Zn, Ag, Al, Cu, Pb, Hg, Cd), а также значения v для ряда химических соединений. Однако в этом случае вместо атомного веса автор использовал среднее значение атомных масс входящих в соединение атомов, например ($M_1 + M_2$)/2. Результаты, полученные из уравнения (13), хорошо согласуются с опытными данными.

Потребности текстильной промышленности края, где жил и работал Я.К. Сыркин, привели его к совместной работе с будущим заведующим кафедрой Химической технологии волокнистых веществ П.В. Морыгановым. В лаборатории коллоидной химии в 1931 г. выполнены исследования, результаты которых были опубликованы в журнале «Известия хлопчато-бумажной промышленности» [28]. В работе приведены первые результаты по кинетике крашения хлопчатобумажных волокон субстантивными красителями. Авторы исходили из предположения, что в первом приближении скорость крашения прямо пропорциональна недонасыщению волокна красителем. Используя ряд допущений, они вывели уравнение первого порядка для расчета константы скорости k данного процесса (15):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - C}, \qquad (15)$$

где t – время от начала опыта, C – концентрация красителя во времени t, A – максимальная концентрация красителя на волокне (равновесная концентрация).

В качестве красителей были выбраны оранжевый для хлопка и оксаминовый чисто голубой. При использовании обоих красителей уже через 15 мин. наблюдалось резкое падение k, а равновесное состояние, т.е. время, через которое больше не меняется концентрация красителя, наступало в обоих случаях через час. В работе также показано влияние введения электролитов в раствор красителей. В качестве примера были выбраны NaCl и ZnSO₄. Показано, что оба электропроводности раствора) и константа скорости в случае использования электролитов практически в два раза выше, чем без них.

За время работы в ИВПИ–ИХТИ Я.К. Сыркин опубликовал более 50 научных работ. В 1931 г. Яков Кивович переехал в Москву и поступил на работу в Московский институт тонкой химической технологии (МИТХТ), где стал заведующим кафедрой физической химии, членом-корреспондентом, а затем действительным членом АН СССР. МИТХТ стал настоящим домом для Якова Кивовича, не предавшим его в трудные годы «резонансных» гонений.

В этой статье мы постарались осветить основные направления научных интересов молодого ученого Якова Кивовича Сыркина. Его многогранные интересы послужили первым толчком к зарождению в институте целого ряда научных исследований, многие из которых благодаря Я.К. Сыркину и его соавторам переросли в большие научные направления и школы, существующие до настоящего времени.



Рис. 4. Члены Академии Наук в летописи химтеха. **Fig. 4.** Members of the Academy of Sciences of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology.

Память о Я.К. Сыркине сохраняется в коллективе Ивановского химико-технологического университета (рис. 4).

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания № FZZW-2020-0008. Авторы выражают благодарность за помощь в предоставлении архивных материалов В.В. Ганюшкиной и В.Г. Винокуровой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганюшкина В.В., Таланова М.Н. Сыркин Яков Кивович: библиографический указатель. (Под общ. ред. Койфмана О.И.). Иваново: Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2014. 140 с. (Серия «Золотой фонд Химтеха»). ISBN 978-5-9616-0500-6

2. Будников П.П., Сыркин Я.К. Схватывание и скорость растворения прокаленного гипса. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1922;6:235-248.

3. Будников П.П., Сыркин Я.К. К вопросу о диссоциации CaSO₄ при высоких температурах. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1923;7(1):84-87.

4. Будников П.П., Сыркин Я.К. К вопросу о каустицировании поташа. Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та. 1923;7(1):97-101.

5. Budnikoff P.P., Syrkin I.K. Über Kaustizierung der Pottasche. Z. Anorg. allg. Chem. 1923;128(2):131-136 (на нем. яз.). https://doi.org/10.1002/zaac.19231280113

6. Сыркин Я.К. К вопросу о равновесии в гетерогенной системе. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1921;4:161-165.

Acknowledgments

The work was carried out within the framework of State Assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. FZZW-2020-0008. The authors express their gratitude to V.V. Ganyushkina and V.G. Vinokurova for their assistance in providing archival materials.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Ganyushkina V.V., Talanova M.N. Syrkin Yakov Kivovich: bibliograficheskii ukazatel' (Syrkin Yakov Kivovich: Bibliography), Koifman O.I. Ed., Seriya "Zolotoi fond Khimtekha" (Series "Gold Fund of Chemtech"). Ivanovo: Ivanovskii gos. khim.-tekhnol. univ. = Ivanovo State University of Chemistry and Technology; 2014. 140 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9616-0500-6

2. Budnikov P.P., Syrkin Ya.K. The adhesion and dissolution rate of the calcined gypsum. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1922;6:235-248 (in Russ.).

3. Budnikov P.P., Syrkin Ya.K. On the issue of dissociation of CuSO₄ at high temperatures. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1923;7(1):84-87 (in Russ.).

4. Budnikov P.P., Syrkin Ya.K. On the issue of causticizing potash. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1923;7(1):97-101 (in Russ.).

5. Budnikoff P.P., Syrkin I.K. Über Kaustizierung der Pottasche. Z. Anorg. allg. Chem. 1923;128(2):131-136 (in German).

https://doi.org/10.1002/zaac.19231280113

7. Сыркин Я.К. О теории сольватов. Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та. 1922;6:267-280.

8. Сыркин Я.К. Кинетическое обоснование химического сродства. *Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та.* 1923;7:143-165.

9. Сыркин Я.К. Абсолютная энтропия и химические константы многоатомных газов. *Изв. Иваново-Вознес. по-литехн. ин-та.* 1924;8(1):101-111.

10. Сыркин Я.К. Получение азота и кислорода из жидкого воздуха. *Журн. хим. пром-сти.* 1925;1(5-6):31-35.

11. Сыркин Я.К. Кинетика сублимации и химические константы одноатомных тел. Труды IV Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии. Сообщения о научно-технических работах в Республике. Вып. 20. Л.: НХТИ, НТО ВСНХ; 1925:63-64.

12. Syrkin J.K. Absolute Entropie und chemische Konstanten mehratomiger Gase. Z. Physik. 1924;24:355-365 (на нем. яз.).

https://doi.org/10.1007/BF01327253

13. Syrkin J.K., Bernstein L.I. Zur Frage der Sorptionskinetik Z. Anorg. allg. Chemie. 1926;152:105-112 (на нем. яз.).

https://doi.org/10.1002/zaac.19261520113

14. Syrkin J.K. Bemerkungen zur Theorie der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Z. Anorg. allg. Chemie. 1926;155:317-322 (на нем. яз.).

https://doi.org/10.1002/zaac.19261550134

15. Сыркин Я.К. К вопросу о скорости химических реакций. *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим.* 1926;58(8):1101-1128.

16. Сыркин Я.К. О кинетике гомогенных реакций. Первая конференция по физико-химическим вопросам. Сообщения о научно-технических работах в Республике. Вып. 22. Л.: НХТИ, НТО ВСНХ; 1927:61-81.

17. Сыркин Я.К. Применение уравнений химической кинетики к испусканию электронов накаленными телами. *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим.* 1927;59(3-4):351-355.

18. Сыркин Я.К. Кинетика химическая. Техническая энциклопедия. Т. 10. М.: Советская энциклопедия; 1930. С. 170-174.

19. Syrkin J.K., Kondraschow A.J. Zur Kinetik der Adsorption von Dämpfen im Luftstrom. *Kolloid-Zeitschrift*. 1931;56:295-299 (на нем. яз.).

https://doi.org/10.1007/BF01428308

20. Syrkin J.K. Zur chemischen Kinetik unimolekularer Reactionen. Z. Anorg. allg. Chemie. 1931;199:28-31 (на нем. яз.).

https://doi.org/10.1002/zaac.19311990105

21. Сыркин Я.К. Катализ. Журн. хим. пром-сти. 1926;9(13):1034-1039.

22. Сыркин Я.К. Катализ. Журн. хим. пром-сти. 1926;3(15):1197-1200.

23. Сыркин Я.К. Катализ. Техническая энциклопедия. Т. 9. М.: Советская энциклопедия; 1929. С. 916-931.

24. Сыркин Я.К. Молекулярные диполи. Изв. Иваново-Вознес. политехн. ин-та. 1928;11:23-34.

25. Сыркин Я.К. Молекулярные квадруполи. Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим. 1929;61(3):325-343.

26. Сыркин Я.К. К электростатике коллоидов. Журн. физ. химии. 1930;1(4-5):455-467.

27. Сыркин Я.К. К вопросу о собственных инфракрасных колебаниях. Изв. Иваново-Вознес. политехн. инта. 1930;15:17-24. 6. Syrkin Ya.K. On the question of equilibrium in a heterogeneous system. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1921;4:161-165 (in Russ.).

7. Syrkin Ya.K. About the theory of solvates. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1922;6:267-280 (in Russ.).

8. Syrkin Ya.K. Kinetic rationale for chemical affinity. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1923;7:143-165 (in Russ.).

9. Syrkin Ya.K. Absolute entropy and chemical constants of polyatomic gases. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1924;8(1):101-111 (in Russ.).

10. Syrkin Ya.K. Obtaining nitrogen and oxygen from liquid air. *Zhurnal khimicheskoi promyshlennosti = Chem. Ind. J.* 1925;1(5-6):31-35 (in Russ.).

11. Syrkin Ya.K. Sublimation kinetics and chemical constants of monatomic bodies. In: *Trudy IV Mendeleevskogo s''ezda po chistoi i prikladnoi khimii. Soobshcheniya o nauchno-tekhnicheskikh rabotakh v Respublike. No. 20.* (Proceedings of the 4th Mendeleev Congress on Pure and Applied Chemistry. Messages about scientific and technical works in the Republic. No. 20). Leningrad: NHTI, NTO VSNH; 1925:63-64 (in Russ.).

12. Syrkin J.K. Absolute Entropie und chemische Konstanten mehratomiger Gase. Z. Physik. 1924;24:355-365 (in German). https://doi.org/10.1007/BF01327253

13. Syrkin J.K., Bernstein L.I. Zur Frage der Sorptionskinetik Z. Anorg. allg. Chemie. 1926;152:105-112 (in German).

https://doi.org/10.1002/zaac.19261520113

14. Syrkin J.K. Bemerkungen zur Theorie der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Z. Anorg. allg. Chemie. 1926;155:317-322 (in German).

https://doi.org/10.1002/zaac.19261550134

15. Syrkin Ya.K. On the question of the rate of chemical reactions. *Zhurnal Russkogo fiziko-khimicheskogo obshchestva. Chast' khimicheskaya = J. Rus. Phys.-Chem. Society. Part Chem.* 1926;58(8):1101-1128 (in Russ.).

16. Syrkin Ya.K. On the kinetics of homogeneous reactions. In: *1-ya Konferentsiya po fiziko-khimicheskim voprosam. Soobshcheniya o nauchno-tekhnicheskikh rabotakh v Respublike. No. 22.* (The first conference on physical and chemical issues. Messages about scientific and technical works in the Republic. No. 22). Leningrad: NHTI, NTO VSNH; 1927:61-81 (in Russ.).

17. Syrkin Ya.K. Application the equations of chemical kinetics to the emission of electrons by incandescent bodies. *Zhurnal Russkogo fiziko-khimicheskogo obshchestva. Chast' khimicheskaya = J. Rus. Phys.-Chem. Society. Part Chem.* 1927;59(3-4):351-355 (in Russ.).

18. Syrkin Ya.K. *Kinetika khimicheskaya. Tekhnicheskaya entsiklopediya* (Chemical Kinetics. Technical Encyclopedia). V. 10. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya; 1930. P. 170-174 (in Russ.).

19. Syrkin J.K., Kondraschow A.J. Zur Kinetik der Adsorption von Dämpfen im Luftstrom. *Kolloid-Zeitschrift*. 1931;56:295-299 (in German).

https://doi.org/10.1007/BF01428308

20. Syrkin J.K. Zur chemischen Kinetik unimolekularer Reactionen. Z. Anorg. allg. Chemie. 1931;199:28-31 (in German).

https://doi.org/10.1002/zaac.19311990105

21. Syrkin Ya.K. Catalysis. *Zhurnal khimicheskoi promyshlennosti = Chem. Ind. J.* 1926;39(13):1034-1039 (in Russ.).

22. Syrkin Ya.K. Catalysis. *Zhurnal khimicheskoi promyshlennosti = Chem. Ind. J.* 1926;3(15):1197-1200 (in Russ.).

28. Сыркин Я.К., Морыганов П.В. К вопросу о кинетике накрашивания субстантивными красителями. *Изв. хлопчато-бумаж. пром-сти.* 1931;(2-3):63-65.

23. Syrkin Ya.K. *Kataliz. Tekhnicheskaya entsiklopediya* (Catalysis. Technical Encyclopedia). V. 9. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya; 1929. P. 916-931 (in Russ.).

24. Syrkin Ya.K. Molecular dipoles. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politechn. Inst.* 1928;11:23-34 (in Russ.).

25. Syrkin Ya.K. Molecular quadrupoles. *Zhurnal Russkogo fiziko-khimicheskogo obshchestva. Chast' khimicheskaya = J. Rus. Phys.-Chem. Society. Part Chem.* 1929;61(3):325-343 (in Russ.).

26. Syrkin Ya.K. To the electrostatics of colloids. *Zhurnal fizicheskoi khimii* = *J. Phyz. Chem.* 1930;1(4-5):455-467 (in Russ.).

27. Syrkin Ya.K. On the question of proper infrared vibrations. *Izv. Ivanovo-Voznes. Politekhn. Inst.* 1930;15:17-24 (in Russ.).

28. Syrkin Ya.K., Moryganov P.V. On the kinetics of staining with substantive dyes. *Izvestiya khlopchatobumazhnoi promyshlennosti*. 1931;(2-3):63-65 (in Russ.).

Об авторах:

Малясова Алена Сергеевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Ивановского химико-технологического университета (Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: bubnalla@yandex.ru. Scopus Author ID 14021314000, ResearcherID F-4435-2017, https://orcid.org/0000-0002-8539-4998

Койфман Оскар Иосифович, член-корреспондент Российской академии наук, доктор химических наук, профессор, президент Ивановского химико-технологического университета (Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7); главный научный сотрудник Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1). E-mail: oik@isuct.ru. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, https://orcid.org/0000-0002-1764-0819

About the authors:

Alyona S. Malyasova, Cand. of Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, Sheremetevskii pr., Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: bubnalla@yandex.ru. Scopus Author ID 14021314000, ResearcherID F-4435-2017, https://orcid.org/0000-0002-8539-4998

Oskar I. Koifman, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, President of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, Sheremetevskii pr., Ivanovo, 153000, Russia); Main Scientific Employee of the G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS (1, Akademicheskaya ul., Ivanovo, 153045, Russia). E-mail: oik@isuct.ru. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, https://orcid.org/0000-0002-1764-0819

Поступила: 18.06.2020; получена после доработки: 20.07.2020; принята к опубликованию: 10.08.2020. The article was submitted: June 18, 2020; approved after reviewing: July 20, 2020; accepted for publication: August 10, 2020.

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете. 119454, РФ, Москва, пр-кт Вернадского, д. 78. Подписано в печать *31.08. 2020 г.* Формат 60×90/8. Печать цифровая. Уч.-изд. листов 10.25 Тираж 100 экз. Заказ № 523. Цена 1066.56 руб. Printed in MIREA – Russian Technological University. 78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation. Signed to print on *August 31, 2020*. Format 60×90/8. Digital print. C.p.l. 10.25 100 copies. Order No. 523. Price: RUR 1066.56.

