

Федеральное агентство
по образованию

Вестник МИТХТ

6/2008

декабрь

Научно-технический
журнал

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяца

Учредитель
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Главный редактор:
проф. Тимофеев В.С.
Зам. главного редактора:
проф. Фролова А.К.
проф. Фомичев В.В.

Редакционная коллегия:
доц. Биглов Р.Р.
проф. Дробот Д.В.
проф. Корнюшко В.Ф.
акад. РАН Кузнецов Н.Т.
акад. РАН Мирошников А.И.
проф. Мирошников Ю.П.
проф. Озерин А.Н.
проф. Серафимов Л.А.
проф. Сухорукова С.М.
проф. Тверской В.А.
акад. РАН Цивадзе А.Ю.
акад. РАМН Швеи В.И.
доц. Юловская В.Д.

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ISSN 1819-1487

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, А.М. Илолов, И.А. Голубева, Н.И. Ковалева, Н.А. Французова, М.С. Якимова. Методы анализа формальдегида 3
- М.М. Давуди, Л.Г. Брук. Разработка пемзомедного катализатора для окисления метанола в формальдегид. 14
- Ю.О. Кирилина, В.Ван Камп, И.В. Бакеева, Ф.Е. Дюпре, В.А. Тверской, В.П. Зубов. Газопроницаемость амфифильных блок-сополимеров полиизоборнилакрилат-полиакриловая кислота. 19
- М.А. Круглова, М.П. Ярошенко, С.Н. Антонюк, Е.З. Голосман. Катализаторы для процесса получения водородного топлива. 22

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

- А.Б. Голованов, Г.И. Мягкова, И.В. Иванов, Н.В. Гроза. Липоксигеназное окисление жирных кислот в растениях. 26
- Н.В. Коновалова, О.В. Мотова. Синтез дипиррольных фрагментов для направленного получения мезо-замещенных хлоринов. 34
- Н.В. Меньшутина, М.Г. Гордиенко, А.А. Аванесова, Ю.В. Маковская. Разработка и моделирование технологии непрерывной распылительной сушки пробиотиков. 45

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- В.Ф. Корнюшко, Е.Г. Хомутова, Е.В. Гущин. Подход к разработке интегрированной системы менеджмента на химических предприятиях. 51
- Р.А. Осипов, А.Ю. Скрыбина, Н.С. Рукк. Программа для статистической обработки результатов эксперимента. 59
- М.И. Скворцова. Моделирование связи «структурное свойство» органических соединений на основе базисных подграфов молекулярных графов. 63

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

- А.В. Линдиман, С.А. Буймова, Л.В. Шведова, А.П. Куприяновская, А.В. Невский. Уровень антропогенного воздействия на экосистемы как функция свойств растительных сообществ. 67
- Л.П. Маслов, С.М. Пестов, Е.И. Хабарова, К.М. Сухоруков, М.А. Минкин. Эколого-технологические риски применения жидкого аммиака в районах Крайнего Севера. 75

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- И.Ю. Филатов, Ю.Н. Филатов, И.Д. Симонов-Емельянов. Свойства и применение нановолокнистых материалов из смеси полимеров. 82

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

- В.Д. Юловская, В.С. Тимофеев. XII Международная конференция «Наукоемкие химические технологии-2008». 84
- Abstract 89

Review MITHT

6/2008

Редакция:
Агаянц И.М.
Наумова Ю.А.
Семерня Л.Г.
Середина Г.Д.

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86,
к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88
E-mail: vestnik@mitht.ru

Подписано в печать
21.12.2008 г. Формат 60х90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 397.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC MATERIALS

- V.F. Tretyakov, R.M. Talyshinsky, A.M. Ilolov, I.A. Golubeva, N.I. Kovaleva, N.A. Frantsuzova, M.S. Jakimova. Formaldehyde analysis methods. 3
- M.M. Davoudi, L.G. Bruk. Development of pumice-copper catalyst for oxidation of methanol into formaldehyde. 14
- Yu.O. Kirilina, W. Van Camp, I.V. Bakeeva, F.E. Du Prez, V.A. Tverskoy, V.P. Zubov. Gas permeability of amphiphilic block-copolymers polyisobornylacrylat-polyacrylic acid. 19
- M.A. Kruglova, M.P. Yaroshenko, S.N. Antonyuk, E.Z. Golosman. Catalysts for obtaining hydrogen fuel. 22

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICAL PRODUCTS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

- A.B. Golovanov, G.I. Miagkova, I.V. Ivanov, N.V. Groza. Lipoxygenation of fatty acids in plants. 26
- N.V. Konovalova, O.V. Motova. Synthesis of dipyrrolic species for direct preparation of *meso*-substituted chlorines. 34
- N.V. Menshutina, M.G. Gordienko, A.A. Avanesova, Y.V. Makovskaya. Development and modelling of continuous spray drying technology of probiotics. 45

INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS

- V.F. Korniyushko, E.G. Khomutova, E.V. Guschin. The systems approach to development of integrated management system for chemical enterprises. 51
- R.A. Osipov, A.Yu. Skryabina, N.S. Rukk. Program for statistical processing of experimental data. 59
- M.I. Skvortsova. Modelling the structure-property relationships of organic compounds using the basic subgraphs of molecular graphs. 63

ECOLOGICAL AND ECONOMIC PROBLEMS OF CHEMICAL TECHNOLOGIES

- A.V. Lindiman, S.A. Buimova, L.V. Shvedova, A.P. Kupriyanovskaya, A.V. Nevsky. The level of anthropogenic impact on ecosystems as a function of properties of plant associations. 67
- L.P. Maslov, S.M. Pestov, E.I. Khabarova, K.M. Sukhorukov, M.A. Minkin. Ecological and technical risks of liquid ammonia and freon-22 using in far northern regions. 75

SHORT COMMUNICATION

- I.Yu. Filatov, Yu.N. Filatov, I.D. Simonov-Emelianov. Properties and application of nanofiber materials obtained from polymer mixture. 82

INFORMATION

- V.D. Yulovskaya, V.S. Timofeev. XII International scientific-technical conference «High chemical technologies-2008». 84
- Abstract 89

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ФОРМАЛЬДЕГИДА

*В.Ф. Третьяков, зав.кафедрой, *Р.М. Талышинский, ведущий научный сотрудник, *А.М. Илолов, аспирант, **И.А. Голубева, профессор, **Н.И. Ковалева, аспирант, Н.А. Французова, ассистент, *М.С. Якимова, аспирант*

*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

***Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина
e-mail: tretjakov@ips.ac.ru*

Обообщены литературные данные по методам анализа формальдегида. Рассмотрены хроматографические, колориметрический, титрометрический, полярографический, биохимический и спектральные методы. Предложено комплексное аналитическое решение материального баланса реакции сопряженного дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии перекиси водорода.

Ключевые слова: формальдегид, анализ, хроматографический, колориметрический, титрометрический, полярографический, биохимический и спектральный

Введение

Формальдегид – один из основных крупнотоннажных продуктов нефтехимической промышленности и, одновременно, одно из наиболее опасных загрязняющих окружающую среду веществ. Основным промышленным методом синтеза формальдегида является каталитическое окислительное дегидрирование метанола. В настоящее время ведутся интенсивные поиски возможности альтернативного неокислительного дегидрирования метанола или его сопряженного дегидрирования с применением химической индукции.

В последние годы 50-60% формальдегида расходуется на производство смол, клеящих веществ, применяемых для изготовления фанеры, а 40% – в качестве полупродукта химического синтеза. Из формальдегида получают мономеры, полимеры, различные полупродукты и готовые вещества. Области применения формальдегида постоянно расширяются.

Формальдегид реагирует со многими органическими веществами, за исключением насыщенных углеводородов и эфиров. Обладая простым строением и химическим составом молекулы, формальдегид отличается большим многообразием встречающихся на практике модификаций, имеющих одну и ту же брутто-формулу $(\text{CH}_2\text{O})_n$ и различающихся только значением n [1].

Чистый формальдегид, подобно другим летучим органическим веществам, может находиться в одном из трех состояний – твердом, жидком или газообразном – и присутствовать в

виде целого ряда модификаций, различающихся по физико-химическим свойствам. Например, твердому состоянию могут соответствовать и разнообразные модификации полимерного продукта – полиформальдегида, и циклические олигомеры (триоксан, тетраоксан) и мономерный формальдегид. При различных температурах все эти модификации могут находиться и в жидком состоянии. В парах формальдегид присутствует в основном в виде циклических олигомеров и мономера [1–4]. Большое число существующих модификаций формальдегида часто затрудняет понимание его поведения в химических и физических превращениях. Растворы формальдегида в воде и спиртах обладают специфическими свойствами.

Альдегиды, особенно формальдегид, являются токсическими соединениями, содержание которых в воздухе, почве, воде находится под постоянным наблюдением экологов. Так, например, ПДК формальдегида для водоемов хозяйственного назначения составляет 0.01 мг/л [5]. Санитарно-химический контроль состояния воздуха, воды, почвы и т.д. относится к сложным разделам аналитической химии, так как определяемые концентрации находятся на уровне 10^{-4} – $10^{-6}\%$, а зачастую и ниже. Кроме того анализируемые системы относятся, как правило, к сложным по составу многокомпонентным системам. Поэтому важно выбрать такие методы анализа, которые могли бы обеспечить определение концентрации формальдегида с необходимой точностью. Немаловажное

значение имеют простота методики, возможность ее использования в лабораториях на доступном оборудовании.

Данный обзор посвящен рассмотрению аналитических методов, позволяющих количественно определить содержание формальдегида в реакционных смесях, в атмосферном воздухе, воде и почве в присутствии других компонентов.

Классификация методов определения концентрации формальдегида весьма условна. Так в хроматографических методиках, помимо традиционных анализаторов, зачастую используются колориметрические, ИК- и масс-спектрометрические детекторы. Для контроля окраски раствора в титрометрических методах применяются колориметрические детекторы, а биохимические методы в большинстве используют электрохимические ячейки.

Газо-жидкостная хроматография

Для определения формальдегида методом ГЖХ применяются хроматографические колонки, заполненные разными сорбентами [6–11]. В качестве неподвижной фазы могут

использоваться пористые полимеры (Porapak N, T, Q) [6–11], Chromosorb [12], а также молекулярные сита (Tenax TA) [8]. По легкости приготовления и воспроизводимости пористые полимеры не превосходят молекулярные сита. Однако углеродные молекулярные сита более доступны, и их применение возможно без дополнительной модификации. Недостатком молекулярных сит является то, что они могут адсорбировать атмосферные газы и поэтому должны быть специально защищены от примесей [13–16]. Иногда определению формальдегида мешают примеси оксигенатов, в этом случае, как правило, используют другие методы. В настоящее время для разделения смесей, содержащих формальдегид, используются капиллярные колонки [17] и системы на их основе [18].

Формальдегид, метанол, вода часто анализируются вместе. В зависимости от выбранной фазы порядок выхода компонентов этой смеси может быть различным. Таблица 1 иллюстрирует возможный порядок, в котором эти соединения могут элюироваться из хроматографических колонок [19–21].

Таблица 1. Порядок выхода компонентов смеси формальдегид–метанол–вода в зависимости от газохроматографической системы (детектор по теплопроводности) [19–21].

Фаза	Порядок выхода	Температура колонки, °С
Молекулярные сита	В-Ф-М	160
Chromosorb 105, Chromosorb 108, Porapak N	Ф-В-М	160
Porapak N, 100/200	Ф-В-М	100
Porapak T, Q 80/100	Ф-В-М	120
20% пентаэритриол тетраацетат на полихроме-1	Ф-М-В	94

Примечание: Ф-М-В – формальдегид–метанол–вода

Если основной компонент в смеси формальдегид, то фазу следует выбирать таким образом, чтобы CH_2O выходил последним, хорошо разделяющимся пиком. Это особенно важно, когда метанол и воду определяют количественно. Если другие компоненты смеси не важны или формальдегид не основной (второстепенный) компонент, то следует выбирать фазу, из которой CH_2O элюируется первым.

В газо-жидкостной хроматографии могут использоваться разные детекторы. Так, например, формальдегид определяют с использованием детектора по теплопроводности [22], несмотря на более применимый для этого пламенно-ионизационный детектор (ПИД). Однако, пламенно-ионизационный детектор не чувствителен к формальдегиду:

его применение приводит к получению заниженных результатов. Следует отметить, что ПИД более применим и эффективен для определения формальдегида, и его чувствительность к формальдегиду примерно в 10 раз выше, чем у катарометра. На колонке, заполненной фазой Porapak T, длиной 244 см, на пламенно-ионизационном детекторе предел определения составляет 4 мг формальдегида на 1 мл раствора. При более низкой концентрации хроматографические пики плохо разрешимы. При использовании такой же колонки на катарометре предел обнаружения составляет 6 мг на 1 мл раствора. Так как чувствительность пламенно-ионизационного детектора к формальдегиду относительно невелика, формальдегид перед анализом

можно переводить в ацетали, используя для этого реакцию со спиртами в кислой среде. Используя этанол в качестве реагента и растворителя для лекарственных препаратов, а в качестве катализатора муравьиную кислоту, формальдегид и *пара*-толуолсульфоновую кислоту, авторы [20] показали, что пределы определения на газовом хроматографе (колонок Phenomenex ZB-WAX, ПИД) соответствующих продуктов реакции составляют от 0.5 до 10000 ppm в пересчете на формальдегид. В настоящее время большое распространение получила обработка исследуемой смеси карбонильных соединений 2,4-динитрофенилгидразином. Образующиеся при этом соответствующие гидразоны можно легко разделить с помощью газовой хроматографии, а затем определить содержание формальдегида и других карбонильных соединений [23–25]. Также можно разделять продукты взаимодействия формальдегида с NaHSO_3 и цистамином, *о*-2,3,4,5,6-пентафторбензилгидроксиламином, гексаметилентетрамином, 3,5-бис(трифторметил)-фенилгидразином или пентафторфенилгидразином [1, 26].

При косвенном определении формальдегида чаще всего используются капиллярные колонки, а в качестве детекторов применяются масс-спектрометры, ПИД и фотоионизационные детекторы. Детектор электронного захвата обладает высокой чувствительностью, однако зависимость сигнала от концентрации не линейна. Диапазон температур при анализе смеси, содержащей формальдегид как основной продукт, колеблется от 110 до 140 °С. Детектор электронного захвата может применяться и в случае косвенных методов определения формальдегида. Недавно появившиеся детекторы импульсного разряда также применялись для анализа концентрации формальдегида в воздухе, причем предел определения формальдегида составил $4.2 \cdot 10^{-5}$ ppm [1].

Высокоэффективная жидкостная хроматография

Современная высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – один из наиболее информативных методов анализа и разделения сложных смесей. Основными достоинствами ВЭЖХ являются «мягкость» условий проведения анализа (почти все разделения можно проводить при температурах, близких к комнатной, при отсутствии контакта с воздухом); возможность препаративно выделить из сложной смеси в «мягких» условиях чистые вещества, которые

можно далее исследовать другими физико-химическими методами; чувствительность, в ряде случаев превосходящая чувствительность ГЖХ; использование высоко-селективных детекторов, позволяющих определять микроколичества веществ в сложных смесях. Все это делает ВЭЖХ, зачастую, единственным методом исследования.

Если формальдегид и сопутствующие ему химические вещества могут проходить через колонку для жидкостной хроматографии, то можно количественно определять все компоненты в одном анализе. Формальдегид может быть определен с помощью ультрафиолетового света или с помощью дифференциального рефрактометра.

Хорошие результаты по разделению смеси вода – метанол – формальдегид были получены на хроматографе Water ALS/GPC с двумя различными колонками [27]. Все три соединения являются полярными, поэтому для их разделения необходимо использовать полярную колонку и относительно неполярную неподвижную фазу, чтобы времени удерживания полярных компонентов хватило для их разделения. Главным преимуществом использования неполярного органического растворителя является то, что в таких растворителях формальдегид частично превращается в метиленгликоль. Тем не менее, разделяемая смесь должна полностью смешиваться с используемым растворителем.

При использовании в качестве подвижной фазы бинарной смеси 15% этанола в гексане, обеспечивающей полный переход воды в органическую фазу из разделяемой смеси, на колонке $\mu\text{CN-Bondapak}$ удалось добиться хорошего разделения всех трех компонентов [28]. Однако на дифференциальном рефрактометре сигнал от метанола оказался в отрицательной области, что не позволило достаточно точно определить диапазон перекрывания пиков. В данном случае необходим правильный подбор растворителя с индексом рефракции выше или ниже, чем у формальдегида и метанола, для того чтобы избежать перехода сигнала из положительной в отрицательную область. Использование более сложных систем неполярных растворителей обычно приводит к перекрыванию пиков исследуемых компонентов и фронта растворителя [29]. Неполярные колонки не отделяют формальдегид от полярной подвижной фазы, поэтому такие системы невозможно использовать для решения данной задачи.

Для определения формальдегида и других

карбонильных соединений широко используется разделение динитрофенилгидразонов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [30]. Формальдегид реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином, образующиеся при этом производные динитрофенилгидразона определяют с помощью ультрафиолетового света [27–30]. Для улавливания формальдегида из воздушной среды применяются картриджи, в которых 2,4-динитрофенилгидразин нанесен на поверхность силикагеля [31–33].

При наличии в исследуемой смеси других веществ, способных реагировать с 2,4-динитрофенилгидразином, таких как озон или диоксид азота, можно использовать другие реагенты. Так, для определения концентрации формальдегида в воздухе авторы [27] предложили сначала поглощать формальдегид при помощи подкисленного раствора N-метил-4-гидразино-7-нитробензофуразана с образованием соответствующего гидразона, а затем определять содержание продукта при помощи ВЭЖХ. В этом случае наличие в смеси других окислителей приводит к образованию N-метил-4-амино-7-нитробензофуразана, который не мешает детектированию формальдегида.

В качестве реагентов также используются этил-3-оксибутаноат, который в присутствии аммиака реагирует с формальдегидом, образуя диэтил 2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат [25], допамин [26], триазин-гидразинового соединения и 1,2-бензо-3,4-дигидрокарбазол-9-этоксикарбонилгидразин [28].

На практике производные формальдегида, которые возможно проанализировать методом жидкостной хроматографии, могут служить основой для данного метода анализа. Высокоэффективная жидкостная хроматография обеспечивает достаточную селективность по сравнению с газовой хроматографией и фотоколориметрией.

Колориметрия

Существуют различные спектрофотометрические методы определения формальдегида [34–39]. Колориметрический метод хорошо подходит для количественного определения формальдегида, так как он высокочувствителен к формальдегиду, прост технически и не требует дорогого оборудования.

Одним из количественных методов определения формальдегида является метод Дениже, в соответствии с которым фуксин-бисульфитный реактив Шиффа, предложенный в качестве универсального реактива на

альдегиды, в присутствии сильных кислот дает с формальдегидом характерную окраску. Этим методом определяют малые количества формальдегида [1]. Метод можно использовать и в непрерывном режиме для определения концентрации формальдегида в продуктах парфюмерии и фармацевтики.

Другим, наиболее широко используемым, особенно за рубежом, является вариант колориметрического метода, основанный на применении хромотроповой кислоты [26]. При взаимодействии аддукта бисульфита формальдегида с хромотроповой кислотой (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновая кислота) в присутствии концентрированной серной кислоты образуется продукт, интенсивность окраски которого измеряется при 570–580 нм. Выделяющаяся теплота разбавления является достаточной для достижения максимума окраски, соответствующего концентрации от 0.05 до 2.0 мг/мл. Чувствительность метода может быть увеличена в десять раз, если пары формальдегида собраны в раствор хромотроповой кислоты в присутствии серной кислоты. Концентрированная серная кислота в данном методе может быть заменена на смесь HCl и H₂O₂ без значительной потери чувствительности метода. Хромотропно-кислотная аналитическая система также пригодна для анализа формальдегида в воздухе, и поэтому используется многими лабораториями. Эта система может быть неэффективной, если в ней, наряду с формальдегидом, присутствуют другие соединения: фенол, этанол, высокомолекулярные спирты, олефины, ароматические углеводороды, циклогексанон, акролеин, наличие которых приводит к снижению интенсивности пика СН₂O [40–42]. Интересной разновидностью является метод, в котором концентрация формальдегида в газе определяется при помощи падающих капель хромотроповой кислоты, непрерывно анализирующихся колориметрическим сенсором. По сравнению с фуксинбисульфитным методом, хромотропный метод характеризуется иным набором веществ, которые мешают проведению анализа, поэтому выбор между этими двумя методами должен проводиться, исходя из состава анализируемой смеси [43–47].

Колориметрический тест на формальдегид, основанный на взаимодействии формальдегида с ацетилацетоном в присутствии солей аммония с образованием окрашенных производных 3,5-диацетил-1,4-дегидро-2,6-пиридина, максимум поглощения которого приходится на 412 нм, получил название

реакции Ганча (Hantzsch). Чувствительность этого метода составляет 1/3 от метода с применением хромотроповой кислоты. Интервал определения – от 0.005 до 0.4 мг формальдегида на 1 мл раствора [26], однако более распространена флюориметрическая модификация этого метода [28]. Недавно была показана возможность создания портативных анализаторов концентрации формальдегида в воздухе на основе реакции Ганча [17].

Методика спектрофотометрического определения формальдегида, основанная на восстановлении им бесцветного серебряно-желатинового комплекса с образованием желтого золя серебра в щелочной среде, обеспечивает эффективный молярный коэффициент экстинкции $\epsilon_{400} = 2.6 \cdot 10^4$, в отличие от $\epsilon_{535} = 1.65 \cdot 10^4$ продукта реакции формальдегида с 4-амино-5-гидразино-1,2,4-триазол-3-тиолом после окисления кислородом воздуха [30].

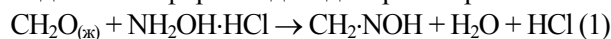
Разновидностью фотометрического метода определения формальдегида является кинетический метод, в котором катализатором реакции окисления *пара*-фенилендиамина (ПФДА) пероксидом водорода является формальдегид, а продукт реакции – окрашенное соединение. В работе [31] было исследовано влияние формальдегида, наряду с другими альдегидами, на эту реакцию. Скорость реакции характеризовали значением оптической плотности растворов через 15 минут после ее начала. В оптимальных условиях определения предел обнаружения формальдегида составил 0.05 мкг/мл. При комнатной температуре формальдегид является очень активным катализатором реакции взаимодействия барбитуровой и диазотированной сульфаниловой кислот, которые медленно вступают в реакцию в кислой среде (рН 1) с образованием красителя желтого цвета. Действие формальдегида прямо пропорционально содержанию вещества в растворе. Данный метод применяется для определения формальдегида в воздухе. На точность анализа не влияют другие альдегиды в количествах, превышающих содержание формальдегида в 10 и более раз, а также оксиды азота, ацетон, спирты, кислоты. Чувствительность определения формальдегида составляет 0.02 мкг, что в 25 раз выше, чем у хромотропового метода, время определения 20–25 мин [1]. Другой реакцией, катализируемой малыми количествами формальдегида, является окисление красителя сульфон-азо III (4,5-дигидрокси-3,6-бис[(2-сульфофенил)азо]-2,7-нафталинсульфоновой кислоты) брома-

тами в кислой среде, при этом предел детектирования формальдегида колориметрическим методом (566 нм) составляет 0.005–2.8 мкг/мл [4].

Титриметрия и гравиметрия

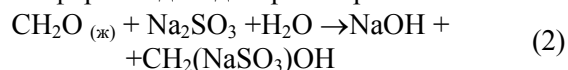
Сравнивая определение формальдегида методом газо-жидкостной хроматографии с классическим методом титрования, авторами [26] был сделан вывод о том, что титриметрический метод наиболее применим для разбавленных растворов формальдегида (содержание формальдегида менее 1%).

Уокер [1] подробно описал основные титриметрические методы для анализа формальдегида в присутствии других компонентов смеси. Для определения содержания формальдегида в качестве титранта может быть использован гидрохлорид гидроксилamina. В результате реакции с формальдегидом выделяется один моль соляной кислоты на один моль формальдегида в растворе:



Выделившаяся соляная кислота титруется стандартным раствором NaOH (метод обратного титрования), таким образом, моль добавленной щелочи эквивалентен молю формальдегида в растворе. В качестве альтернативы титрованию предлагается использовать калибровочную кривую для определения изменений рН в зависимости от количества формальдегида, добавленного к стандартному раствору гидрохлорида гидроксилamina.

Другой разновидностью титриметрического метода, особенно используемой за рубежом, является применение в качестве титранта сульфита натрия. Как и в случае применения гидрохлорида гидроксилamina, в данном методе моль NaOH приходится на моль формальдегида в растворе.



Выделившийся NaOH титруется стандартным кислотным раствором, с окрашенным индикатором или рН-метром. Этот метод обычно используется для определения концентраций формальдегида в исходных растворах, а также подходит для количественного определения формальдегида в формальдегидных смолах при температуре 0°C.

В воздухе формальдегид может быть обнаружен при использовании водного раствора бисульфита натрия (NaHSO_3), кислого водного раствора 2,4-динитрофенилгидразина. В водном растворе бисульфита натрия формальдегид остается стабильным в течение 1–4 недель [1].

Электрохимическое титрование с применением соединенных массивов микроэлектродов, полученных методом литографии, также применялось для определения содержания формальдегида. Прямое титрование формальдегида в данном методе возможно при помощи гидроксилamina или гипобромита, получающегося прямо в ячейке прибора.

Для анализа формальдегида в системах с высокоактивными фенолами предпочтительнее использовать титрометрический метод с гидрохлоридом гидроксилamina в кислой среде при температуре окружающей среды, для того чтобы замедлить метилирование. При высоких значениях pH (щелочная среда) применяется метод с сульфитом натрия. Титрометрические методы отличаются малой трудоемкостью, простотой аппаратного оформления и довольно высокой точностью.

Содержание формальдегида можно определить гравиметрически по реакции с диметилциклогександиолом [26, 35]. Методом прямой гравиметрии устанавливают массу определяемого компонента или продукта его химического превращения, при обратной – изменение массы вещества в результате химической реакции или физического процесса с участием определяемого компонента. В первом случае определяемый компонент обычно выделяют из раствора в виде элемента или в виде трудно-растворимого соединения, которые превращают в весовую форму – устойчивое соединение определенного состава, массу которого измеряют. С диметилциклогександиолом формальдегид реагирует с образованием димерного производного двух диметилциклогександиолов, соединенных метиленовой группой. В холодном водном растворе димерное производное выпадает в виде кристаллического осадка, который можно взвесить. Однако при низких концентрациях формальдегида взвешивание осадка затруднительно, поэтому гравиметрический метод стараются заменить титрометрическим.

Полярография

Многие органические вещества могут быть количественно охарактеризованы с помощью полярографии, основанной на определении зависимости между силой тока в цепи электролитической ячейки и напряжением поляризации при электролизе раствора или расплава изучаемого вещества.

На основании изучения кривых сила тока–напряжение, полученных при использовании капельного ртутного электрода в качестве

индикаторного микроэлектрода, можно определить формальдегид в небольших концентрациях с высокой степенью точности. Данные по кинетике реакций формальдегида протекающих на ртутном электроде в различных средах обобщены в работах [13, 15, 16].

Согласно этим работам, наилучшие результаты можно получить при смешении 3 мл испытуемого раствора, содержащего формальдегид, с 1 мл раствора, концентрация которого равна 0.4 н. по KCl и 0.2 н. по KOH. Через раствор в течение 15 мин пропускают азот, после чего снимают полярограмму в интервале от –1.4 до –1.8 В. Полувольтная ступени, соответствующей формальдегиду, наблюдается при –1.63 В. Во время эксперимента необходимо поддерживать температуру раствора постоянной с точностью до 0.1 °C, так как известно, что изменение температуры даже на 1 °C приводит к искажению результатов. Данный метод позволяет определять до 0.15 мг/л формальдегида. Для определения более низких концентраций (до 5 мкг/л) можно использовать гидразиновый метод, в котором потенциометрически определяется концентрация не формальдегида, а продукта его реакции с гидразином – гидразона [34]. В настоящий момент по сходной методике можно определять и более низкие концентрации формальдегида – до 150 нг/л. Также полярографически можно определять традиционное производное формальдегида – 2,4-динитрофенилгидразон [13, 15] или производное с реактивом Жирара.

Присутствие в смеси уксусного альдегида и высших альдегидов алифатического ряда не мешает определению формальдегида. Это обусловлено тем, что данные соединения восстанавливаются при более высоком значении потенциала, чем формальдегид. На определение формальдегида не влияют также метиловый и этиловый спирты, ацетон и бензальдегид.

Полярографический метод находит широкое применение для анализа формальдегида в растворах, не содержащих веществ, для которых потенциалы полувольтны лежат в областях от –1.4 до –1.8 В. Данный метод применяется также и для определения производных формальдегида. Селективность метода может быть увеличена за счет добавления комплексного агента.

Масс-спектрометрия и ЯМР

Масс-спектрометрия – метод исследо-

вания и анализа веществ, основанный на ионизации атомов и молекул, входящих в состав пробы, и регистрации спектра масс образовавшихся ионов [36]. Проба подвергается ионизации в источнике ионов. Пучок образовавшихся ионов разделяют в масс-анализаторе под действием постоянного магнитного или переменного электромагнитного поля. Этим методом чаще всего определяют элементный состав сложных веществ – полимеров и низкомолекулярных органических соединений.

В работе [37] описано применение метода масс-спектрометрии в процессе окисления метанола в формальдегид. Состав газовой фазы в процессе превращения контролировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра. За скоростью реакции селективного окисления метанола в формальдегид следили по изменению интенсивности масс-спектрометрического сигнала с m/z 30. Одновременно записывались и другие сигналы (m/z): H_2 (2), H_2O (18), CO (28), CH_3OH (31), O_2 (32), CO_2 (44). Идентификация продуктов основывалась на масс-спектрах и времени выхода продуктов по стандартным количествам.

С помощью ЯМР-спектроскопии можно определить содержание различных полимерных форм формальдегида в достаточно концентрированных растворах. В частности, с использованием этого метода были проведены исследования кинетики полимеризации формальдегида в водном растворе, и воднометанольных смесях [38].

Инфракрасная спектроскопия

Метод инфракрасной спектроскопии широко применяется для качественного и количественного анализа веществ во всех агрегатных состояниях. Качественный анализ возможен благодаря высокой индивидуальности ИК-спектров и существованию характеристических колебаний. Мерой концентрации вещества служит интенсивность линий ИК-спектра [38].

В работе [39] описано определение формальдегида методом ИК-спектроскопии. Для проведения анализа реактор соединяли с камерой объемом 1 м^3 . Газообразные продукты фотодеградации диффундировали из реактора в камеру, где затем они могли быть проанализированы благодаря наличию мультиотражающей ИК-системы (прибор марки Bomem OA8-ME; оптический путь 12-620 м, интервал $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, разрешающая способность $64\text{--}0.013\text{ см}^{-1}$). Перед проведением эксперимента в камере создавали

вакуум. В это же время стенки камеры нагревали до 310 К для того, чтобы десорбция адсорбированных молекул протекала легче. Облучение проводили в атмосфере гелия. Идентификацию и определение концентрации продуктов смеси проводили на основе калибровок, полученных в тех же условиях. После облучения полиоксиметилена был получен спектр газовой фазы, соответствующий длине волны 96 или 288 нм с разрешением 0.5 см^{-1} . В ИК-спектре, полученном после облучения молекулы полиоксиметилена при 122 нм , присутствуют полосы поглощения формальдегида, CO , CO_2 и др. Облучение полиоксиметилена при 193 нм приводит к образованию незначительных количеств CH_2O . Непрерывное определение сверхмалых концентраций (до 0.002 ppm) формальдегида в воздухе возможно с применением многоходовых резонансных кювет с усилением поглощения. В таких кюветах оптический путь может составлять несколько километров.

Ультрафиолетовая спектроскопия

Группа методов электронной УФ-спектроскопии охватывает оптические спектры не только в ультрафиолетовой (УФ), но и в видимой и самой ближней ИК-областях, связанные с переходами между различными электронными состояниями атомов и молекул. Излучение, возникающее при переходах возбужденных атомов в основное электронное состояние, дает линейчатый спектр, используемый для качественного и количественного анализов.

Хотя по сравнению с некоторыми другими спектрами, например, ИК, КР или ЯМР, электронные спектры поглощения менее специфичны, УФ-спектроскопия в сочетании с этими методами, а также с масс-спектрометрией, продолжает использоваться для идентификации и определения структуры химических соединений [29].

Молекула формальдегида в основном состоянии имеет плоское строение, и двенадцать валентных электронов распределяются по следующим шести орбитам [40]:

- а) симметричная и антисимметричная связывающие σ -орбиты группы $C-H$;
- б) связывающая σ -орбита группы $C=O$;
- в) связывающая π -орбита группы $C=O$;
- г) разрыхляющие орбиты неподеленных пар атомов кислорода.

Наиболее длинноволновая полоса поглощения, наблюдающаяся в спектре формальдегида при $\lambda_{\text{макс}} 295\text{ нм}$ ($\epsilon_{\text{макс}} 10$),

принадлежит переходу с несвязывающей p -орбиты на разрыхляющую π^* -орбиту, так называемый $n \rightarrow \pi^*$ -переход. Интенсивность соответствующей полосы мала вследствие того, что переход запрещен локальной симметрией.

В более коротковолновой области формальдегид имеет еще две интенсивные полосы поглощения, находящиеся в вакуумном ультрафиолете: первая при 185 нм, вторая при 155 нм, которые относятся к разрешенным переходам $n_p \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, соответственно.

Так, например, известно, что люминесценция продукта, полученного при взаимодействии формальдегида с галловой кислотой в присутствии водно-щелочной перекиси водорода, наблюдается в интервале 560-860 нм.

Биохимические методы

Биохимические методы определения формальдегида основаны на применении ферментов, выделяемых из бактерий [32]. Определение формальдегида ведется в присутствии кофактора – окисленной формы никотинамидадениндинуклеотида НАД^+ . При этом НАД^+ переходит в восстановленную форму – НАДН . Концентрацию НАДН можно измерять при помощи флуориметра, при этом предел обнаружения составляет $0.2 \cdot 10^{-3}$ ppm.

Высокая селективность к формальдегиду делает данную реакцию весьма привлекательной для создания на ее основе портативных детекторов и биосенсоров, позволяющих определять концентрацию формальдегида в воздухе. Для реокисления НАДН чаще всего используют хиноны, в частности 1,2-нафтохинон-4-сульфоновую кислоту, которая может затем окисляться на аноде электрохимической ячейки.

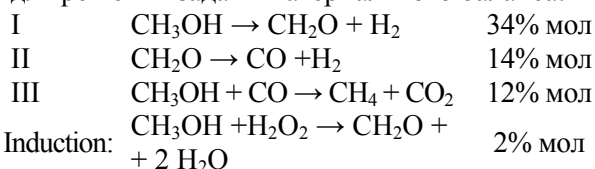
Биохимические методы определения формальдегида, несмотря на высокую чувствительность и селективность, пока еще не нашли широкого применения, так как время жизни ферментов относительно невелико, а стоимость их выделения из соответствующих культур достаточно высока.

Анализ продуктов реакции дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии перекиси водорода

В реальных процессах при исследовании реакций получения формальдегида имеет место проскок его, в силу летучести, в газовую фазу. В этой связи необходимо создать комплексную методику с учетом материального баланса продукта в жидкой и

газовой фазе. Ниже нами, на примере реакции сопряженного дегидрирования метанола в формальдегид, продемонстрирован подобного рода подход к разработке комплексного определения концентрации формальдегида в реакционной зоне.

В ходе процесса дегидрирования метанола в присутствии гидроперекиси протекает ряд реакций с образованием формальдегида и побочных продуктов. Поэтому важным моментом является выбор ключевых веществ для решения задачи материального баланса:



Матрица стехиометрических коэффициентов итоговых уравнений запишется следующим образом (табл. 2). Связь мольных количеств веществ – участников реакции с превращениями их в указанных маршрутах запишется как:

$$\begin{aligned}(\text{CH}_3\text{OH}) &= -\text{I} - \text{III} - \text{In} \\(\text{CH}_2\text{O}) &= \text{I} - \text{II} + \text{In} \\(\text{CH}_4) &= (\text{CO}_2) = \text{III} \\(\text{CO}) &= \text{II} - \text{III} \\(\text{H}_2\text{O}) &= 2\text{In} \\(\text{H}_2) &= \text{I} + \text{II} \\(\text{H}_2\text{O}_2) &= -\text{In}\end{aligned}$$

Таблица 2. Матрица стехиометрических коэффициентов базиса итоговых уравнений для решения материального баланса.

Вещества	Маршруты			
	I	II	III	In
CH_3OH	-1	0	-1	-1
CH_2O	1	-1	0	1
CH_4	0	0	1	0
CO_2	0	0	1	0
CO	0	1	-1	0
H_2O	0	0	0	2
H_2	1	1	0	0
H_2O_2	0	0	0	-1

В соответствии с правилом стехиометрических фаз Гиббса число ключевых веществ, достаточных для решения аналитической задачи, равно $7 - 3 = 4$. Несмотря на то, что общее число участников реакции равно 8, но метан и CO_2 получаются в эквивалентных количествах в соответствии с написанной схемой превращений, основанной на анализе мольного соотношения этих продуктов в опытах. Поэтому достаточно знать количества всего 4-х веществ в реакционной системе, чтобы определить концентрации остальных по

стехиометрическим соотношениям. Сумму концентраций метана и диоксида углерода можно рассматривать как количество группового компонента. Тогда по выходу водорода определяется конверсия метанола, и количество метанола становится наблюдаемым. К определению количества формальдегида можно подойти двумя путями, один из которых заключается в прямом аналитическом определении его в жидкой фазе и газе с последующим суммированием общего количества. С другой стороны, его можно определить по количеству воды, СО и СО₂. Таким образом, через концентрации водорода, воды, СО и СО₂ решается весь материальный баланс. Если значения, полученные автономными путями, различаются, то объективную причину расхождения следует искать в различии структуры формальдегида. Этот продукт может получаться как в виде мономера, так и в виде димера. Ниже приводится пример расчета показателей процесса дегидрирования в соответствии с предложенной аналитической методикой расчета концентрации формальдегида.

Процедура расчета по данным хроматографии в итоге сводится к вычислению конверсии, выходов продуктов и их селективностей.

Конверсия складывается из всех превращений метанола

$$34 + 12 + 2 = 48\%$$

Отметим, что численно эта величина совпадает здесь с мольным выходом водорода в контактном газе

$$34 + 14 = 48\% \text{ мол.}$$

Выход мольный по сумме метан + СО₂ складывается из

$$12 + 12 = 24\% \text{ мол.}$$

Мольный выход метанола

$$34 - 14 + 2 = 22\% \text{ мол.}$$

Выход СО на пропущенный метанол (его мольное количество на входе принято за 100%)

$$14 - 12 = 2\% \text{ мол.}$$

Сумма выходов продуктов равна

конверсии

$$24 + 22 + 2 = 48\%.$$

Селективности вычисляются по отношению выхода к конверсии.

Селективность

по формальдегиду – 45.8%

по монооксиду углерода (СО) – 4.2%

по сумме метан + СО₂ – 50%.

Сумма селективностей равна 100%.

При наличии иных форм формальдегида, в частности, полимерных, следует воспользоваться вышеперечисленными в обзоре методами.

Заключение

Выбор конкретного метода анализа формальдегида определяется, в первую очередь, агрегатным состоянием пробы и диапазоном измеряемых концентраций. Самыми доступными являются колориметрический и титриметрический методы, но их применение ограничивается обнаружением малых концентраций формальдегида. Гравиметрический и полярографический методы применяются реже и, по возможности, их стараются заменить другими методами. Для качественного определения формальдегида наиболее применимы спектральные методы (ИК- и УФ-спектроскопия). Хроматографические методы по своей эффективности превосходят все остальные вышеописанные, причем чаще всего чувствительность ВЭЖХ превышает чувствительность ГЖХ. Биохимические методы обеспечивают высокий уровень селективности, но, к сожалению, они еще находятся на стадии разработки и пока достаточно дороги. На практике нередко можно столкнуться со сложностями при анализе системы, содержащей формальдегид, поэтому многие из перечисленных методов используются в комплексе. Правильно подобранный комплекс аналитических методов обладает более высокой эффективностью, чем единственный метод, что позволяет идентифицировать и количественно определить формальдегид.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Уокер, Дж. Ф. Формальдегид / Дж. Ф. Уокер. – М. : Геохимиздат, 1957. – 608 с.
2. Огородников, С. К. Формальдегид / С. К. Огородников. – Л. : Химия, 1984. – 280 с.
3. Огородников, С. К. Концентрирование водно-метанольных растворов формальдегида / С. К. Огородников, Ю. М. Блажин : Обз. инф. Сер. Нефтехимия. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 60 с.
4. Ениколопан, Н. С. Химия и технология полиформальдегида / Н. С. Ениколопан, С. А. Вольфсон. – М. : Химия, 1968. – 279 с.

5. Беспмятнов, Г. П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде : Справочник / Г. П. Беспмятнов, Ю. А. Кротов – Л. : Химия, 1985. – 528 с.
6. Kellogg, D. W. Analysis of rumen fluid volatile fatty acids by chromatography with Porapak QS¹ / D. W. Kellogg // J. Dairy Science. – 1973. – Vol. 52, № 10. – P. 1690–1692.
7. Сакодынский, К. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии / К. И. Сакодынский, Л. И. Панина. – М. : Наука, 1977. – 166 с.
8. Вяхирев, Д. А. Руководство по газовой хроматографии / Д. А. Вяхирев, А. Ф. Шушунова – М. : Высшая школа, 1996. – 302 с.
9. Сериков, А. В. Диагностика материалов. / А. В. Сериков, В. Г. Березкин, И. В. Гогоман // Заводская лаборатория. – 2002. – Т. 68. – С. 9–15.
10. Стыскин, Д. Я. Высокоэффективная жидкостная хроматография / Д. Я. Стыскин, Е. Я. Брауде. – М. : Химия, 1986. – 288 с.
11. Далина, Е. И. Определение формальдегида по его каталитическому воздействию на окисление N,N-диметил-пара-фенилендиамина / Е. И. Далина, С. Н. Вежбицкая // Химия и хим. технология. Изв. Челябинского научного центра. – 2002. – Т. 16, вып. 3. – С. 21–29.
12. Дюльдина, Э. В. Поверхностные явления и дисперсные системы : Учебное пособие / Э. В. Дюльдина, С. П. Клочковский, М. В. Шубина. – Магнитогорск : МГТУ, 2007. – 119 с.
13. Майрановский, С. Г. Полярография в органической химии / С. Г. Майрановский, Я. П. Страдынь, В. Д. Безуглый. – Л. : Химия, 1975. – 352 с.
14. Скубневская, Г. И. Загрязнение атмосферы формальдегидом / Г. И. Скубневская, Г. Г. Дульцева. – Новосибирск : Ин-т хим. кинетики и горения, 1994. – 70 с.
15. Жанталай, Б. П. Полярографическое определение формальдегида в сточных и природных водах / Б. П. Жанталай, А. С. Сергеева, Л. Р. Куличук // Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах. – Л. : Гидрометеиздат, 1976. – 140 с.
16. Турьян, Я. И. Химические реакции в полярографии / Я. И. Турьян. – М. : Химия, 1980. – 336 с.
17. Yue, X.-F. An air-driving FI device with merging zones technique for the determination of formaldehyde in beers / X.-F. Yue, Y.-N. Zhang, Z.-Q. Zhang // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 102, № 1. – P. 90–94.
18. Yue, X.-F. Simultaneous determination of formaldehyde and methanol by flow injection catalytic spectrometry / X.-F. Yue, Z.-Q. Zhang // J. Analyt. Chem. – 2007. – Vol. 62, № 10. – P. 992–996.
19. Lavoue, J. Formaldehyde exposure in U.S. industries from OSHA air sampling data / J. Lavoue, R. Vincent, M. Gerin // J. Occupational and Environmental Hygiene. – 2004. – Vol. 5. – P. 575–587.
20. Chan, W. H. Definition of formaldehyde in methanol / W. H. Chan, W. C. Chung, P. X. Cai // Analyst. – 1995. – Vol. 120, № 8. – P. 2233–2238.
21. Метанол и его переработка : Сб. науч. тр. / Госнииметанолпроект. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – 128 с.
22. Пентин, Ю. А. В. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – М. : Мир, 2003. – 683 с.
23. Селективный синтез эритроулозы и 3-пентулозы из формальдегида и дигидроксиацетона, катализируемый фосфатами в нейтральной водной среде / А. Н. Симонов [и др.] // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 4. – С. 586–592.
24. Rodgers, S. D. Deuterium in comets – and AGB stars? / S. D. Rodgers, S. B. Charnley // Planetary and Space Science. – 2002. – Vol. 50, № 12–13. – P. 1215–1219.
25. Direct *in situ* determination of the polarization dependence of physisorption on ferroelectric surfaces / Li Dongbo [et al.] // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 473–477.
26. High accuracy measurements on the ground state rotational spectrum of formaldehyde (H₂CO) up to 2 THz / S. Brunken [et al.] // Phys. Chem. – 2002. – Vol. 5, № 8. – P. 1515–1518.
27. Ott, M. Distillation of formaldehyde containing mixtures: laboratory experiments, equilibrium stage modeling and simulation / M. Ott, H. Schoenmakers, H. Hasse // Chem. Engineering and Processing. – 2005. – Vol. 44, № 6. – P. 687–694.
28. Kinetics of oligomerization reactions in formaldehyde solutions: NMR experiments up to 373 K and thermodynamically consistent model / M. Ott [et al.] // Chem. Engineering and Processing. – 2005. – Vol. 44, № 6. – P. 653–660.

29. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М. : Высшая школа, 1971. – 95 с.
30. Bi-enzyme biosensor based on NAD⁺- and glutathione-dependent recombinant formaldehyde dehydrogenase and diaphorase for formaldehyde assay / Y. Herschkovitz [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2000. – Vol. 491, № 1-2. – P. 182–208.
31. Vastarella, W. Protein-based biosensors using nanomaterials? / W. Vastarella, R. Talanta Nicastri // Phys. Chem. – 2005. – Vol. 66, № 3. – P. 627–632.
32. Bi-enzyme biosensor based on NAD⁺- and glutathione-dependent recombinant formaldehyde dehydrogenase and diaphorase for formaldehyde assay / Y. I. Korpan [et al.] // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 1997. – Vol. 68. – P. 209–213.
33. Biosensors based on enzyme field-effect of some substrates and inhibitors / S. V. Dzyadevich [et al.] // Analyt. Bioanal. Chem. – 2003. – Vol. 377. – P. 496–506.
34. Дедов, А. Г. Разработка метода оперативного автоматического контроля метанола и диэтиленгликоля в сточных водах предприятий газового комплекса / А. Г. Дедов, Р. К. Зайцев, А. В. Павлюк // Рос. хим. журнал (Журнал рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. 46, № 4. – С. 28–33.
35. Эшворт, М. Р. Ф. Титрометрические методы анализа органических соединений. Ч. II. / М. Р. Ф. Эшворт. – М. : Химия, 1972. – 496 с.
36. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
37. Идентификация примесей в техническом этаноле / А. М. Муратшин [и др.] // Башкирский хим. журнал. – 1998. – Т. 5, № 4. – С. 51–53.
38. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. – С. 29–38.
39. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М. : Мир, 1977. – 590 с.
40. Минкин, В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин. – М. : Высшая школа, 1979. – 408 с.
41. <http://masters.donntu.edu.ua/2007/feht/ageyeva/links/zvit.htm>
42. Пурыгин, П. П. Основы химической токсикологии / П. П. Пурыгин, З. П. Белоусова. – Самара : Изд-во Самарского ун-та, 2003. – 51 с.
43. Computer-aided identifications of thin-layer chromatographic patterns in broad-spectrum drug screening // T. J. Siek [et al.] // Clinical Chem. – 1997. – Vol. 43. – P. 619–626.
44. Formate in serum and urine after controlled methanol exposure at the threshold limit value / A. d'Alessandro [et al.] // Environmental Health Persp. – 1994. – Vol. 102, №2. – P. 1–5.
45. Feige, K. Determination of formaldehyde by capillary electrophoresis in the presence of a dihydroxyacetone matrix / K. Feige, T. Ried, K. Bächmann // J. Chromatography. A. – 1996. – Vol. 730, № 1-2. – P. 333–336.
46. Formaldehyde exposure at various workplaces / G. Triebig [et al.] // Science of the Total Environment. – 1989. – Vol. 79, № 2. – P. 191–195.
47. Exposure to gaseous formaldehyde induces IgE-mediated sensitization to formaldehyde in school-children / F. Wantke [et al.] // Clinical and Experimental Allergy. – 1996. – Vol. 26. – P. 276–280.
48. Study of a solution of formaldehyde in ethanol by gas chromatography / S. P. Lebedeva [et al.] // Pharm. Chem. J. – 1979. – Vol. 13, № 6. – P. 664–666.

РАЗРАБОТКА ПЕМЗОМЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

*М. М. Давуди, аспирант, Л. Г. Брук, профессор
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: leonard143@rambler.ru*

Каталитическое окисление метанола является основным способом получения формальдегида в промышленности. С целью расширения сырьевой базы для приготовления катализатора мягкого окисления метанола предлагается использовать в качестве исходных соединений соли меди. Испытаны три катализатора, приготовленные на основе различных солей меди, которые являются перспективными для дальнейшего изучения.

Ключевые слова: серебро, медь, метанол, катализатор, окисление, формальдегид.

Введение

В настоящее время основным промышленным способом получения формальдегида является окисление метанола на пемзо-серебряном катализаторе при 650-700 °С.

Этот способ был впервые осуществлен в 1889 г. [1] и до сих пор значительное число работ посвящается изучению этого процесса [2].

Известно, что наряду с соединениями серебра для приготовления катализаторов окислительного дегидрирования спиртов могут использоваться соединения золота и меди [3–5]. Несмотря на многочисленные исследования медьсодержащие катализаторы не нашли пока промышленного применения, т.к. не имеют существенных преимуществ по сравнению с аналогичными катализаторами на основе серебра. Данная работа является продолжением изучения возможности использования различных соединений меди для приготовления катализатора неполного окисления метанола.

В работе приведена сравнительная оценка процесса окисления метанола в формальдегид на стандартном серебряном катализаторе и на трех медных катализаторах, приготовленных на основе нитрата, формиата и ацетата меди.

Экспериментальная часть

Установка

Лабораторная установка состоит из трех основных элементов (рис. 1): испарителя-смесителя 1, контактного аппарата 2 и «закалочного» холодильника-поглотителя 3. Воздух подают компрессором 10 через реометр 5 в нижнюю часть испарителя-смесителя. Сверху в него из бюретки 9 с помощью дозирующего насоса 11 подают метанол. Спирт по внутренней трубке попадает в нижнюю часть испарителя,

испаряется на нагретой металлической стружке и, смешавшись с воздухом, проходит насадку из стеклянной ваты для улавливания капель неиспарившегося спирта.

Испаритель имеет внешний электрообогрев, интенсивность нагрева регулируют лабораторным автотрансформатором. Нагретая спирто-воздушная смесь поступает в контактный аппарат 2. Внутри аппарата на сетке помещен катализатор – серебро (медь), нанесенное на пемзу. Контактный аппарат изготовлен из хромоникелевой стали и снабжен внешним электрообогревом для предварительного подогрева катализатора. Интенсивность нагрева также регулируют с помощью ЛАТРа.

Температуру реакционной зоны измеряют термопарой, соединенной с милливольтметром 6. Продукты контактирования из контактного аппарата поступают в закалочный холодильник-поглотитель 3. Паро-газовая смесь проходит по змеевику, охлаждаемому водой, в нижнюю часть, где барботирует через слой дистиллированной воды. В воде растворяются формальдегид, непрореагировавший метанол, муравьиная кислота. Для более полного поглощения метанола и формальдегида парогазовую смесь пропускают через слой воды в склянке дрекселя 4

Методика приготовления серебряного катализатора

Для приготовления катализатора в лабораторных условиях использовали фракцию пемзы с размерами гранул 2-3 мм, что связано с размерами используемого реактора. Частицы большего размера трудно загружать в реактор и извлекать из него. Количество азотно-кислого серебра, необходимого для приготовления катализатора, рассчитывали по формуле:

$g_{\text{AgNO}_3} = (M_{\text{AgNO}_3} \cdot n \cdot g_{\text{H}}) / \{M_{\text{Ag}} \cdot (100 - n)\}$ г,
где M_{Ag} – атомная масса серебра; M_{AgNO_3} – молекулярная масса AgNO_3 ; g_{H} – масса носителя;

$$g_{\text{H}} = V_{\text{H}} \cdot \text{H},$$

где V_{H} – объем носителя 12-15 cm^3 ; H – насыпной вес носителя; n – процент наносимого серебра.

Рассчитанное количество азотнокислого серебра растворяли в тигле в объеме дистиллированной воды, приблизительно равном объему носителя, и загружали в тигель носитель. Затем выпаривали воду на плитке

при нагревании и перемешивании. После полного испарения воды тигель с катализатором помещали в муфель. В ходе прокаливания катализатора нанесенное на поверхность азотнокислое серебро разлагается с бурным выделением оксидов азота. После окончания выделения газа, катализатор прокаливали при температуре 700 °С в течение 6-8 часов. Окончательное формирование катализатора происходит уже в условиях реакции. По такой же методике, называемой далее стандартной, готовили катализаторы на основе нитрата, формиата и ацетата меди.

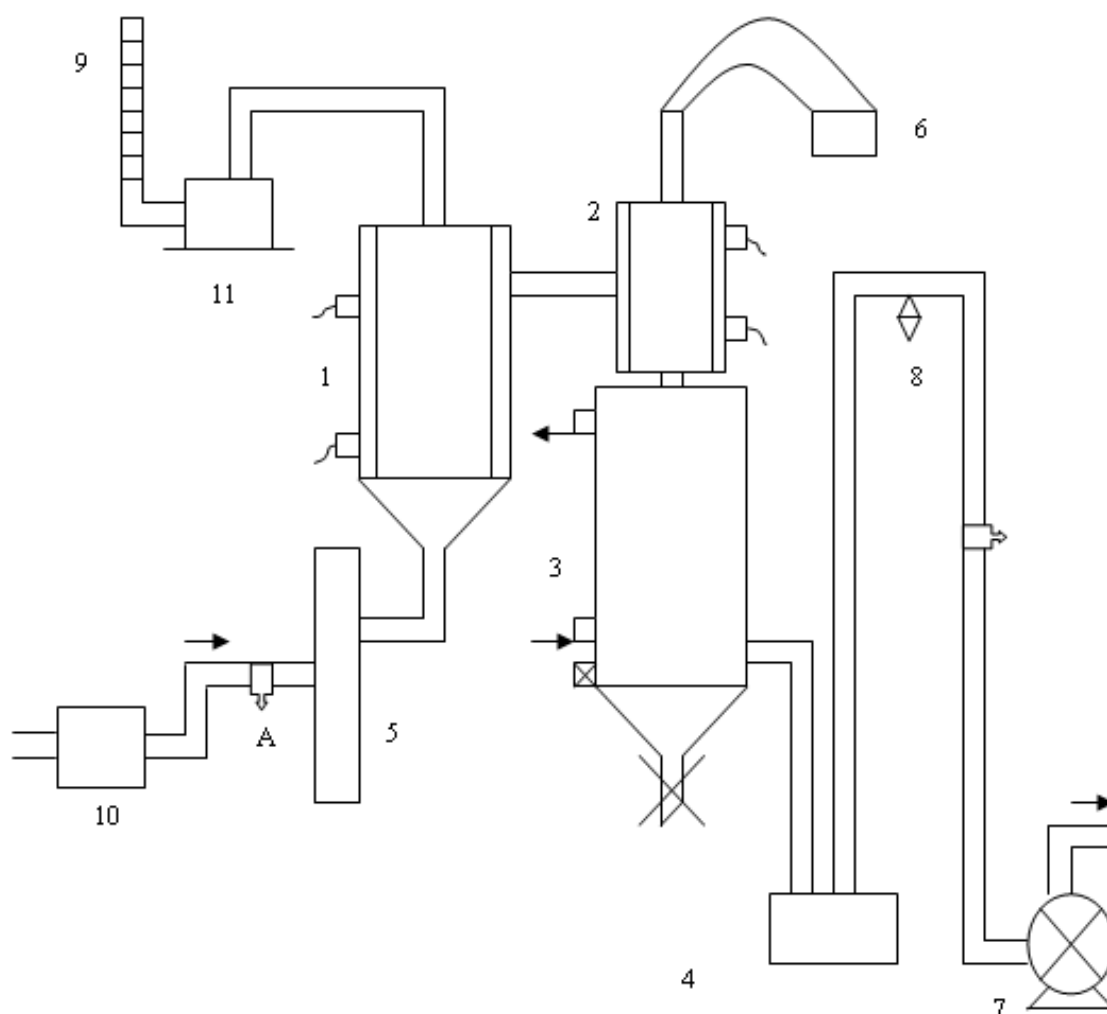


Рис. 1. Схема лабораторной установки для получения формальдегида:
1 – испаритель; 2 – контактный аппарат; 3 – холодильник-испаритель; 4 – дрексель-поглотитель;
5 – реометр; 6 – термopа с милливольтметром; 7 – газосчетчик ГСБ-400;
8 – реометр; 9 – бюретка; 10 – компрессор; 11 – дозирующий насос.

Порядок проведения опыта

1. Водный раствор метанола в количестве 100 мл заливают в бюретку. В склянку Дрекселя 4 наливают 100 мл дистиллированной воды. Включают подачу охлаждающей воды в холодильник 3.

2. При открытом зажиме А включают компрессор. Количество подаваемого воздуха

регулируют тем же зажимом, а контролируют с помощью реометра 5.

Включают электрообогрев испарителя 1 и контактного аппарата 2. С помощью ЛАТРов поддерживают следующие температуры;

а) в испарителе 90±5 °С;

б) в контактном аппарате в момент начала подачи спирта 280-290 °С, а в течение опыта

600-700 °С.

3. По достижении необходимых температур в испарителе и контактном аппарате начинают подавать спирт. Количество подаваемого спирта контролируют по бюретке.

Методика анализа

Анализ газа проводили методом газ-адсорбционной хроматографии.

Хроматограф ЛХМ-8МД (детектор-катарометр). Насадочная колонка длиной 3м, диаметр – 3 мм, насадка – активированный

уголь АГ-3, фракция 0.25-0.5 мм, газ-носитель – аргон. Температура разделения – 80 °С.

Результаты и обсуждение

На первом этапе был приготовлен стандартный катализатор 20% серебра на пемзе по методике описанной выше. Этот катализатор был испытан при различных соотношениях O_2/CH_3OH . Процесс протекал автотермически при температуре примерно 600 °С.

Результаты представлены на рис. 2.

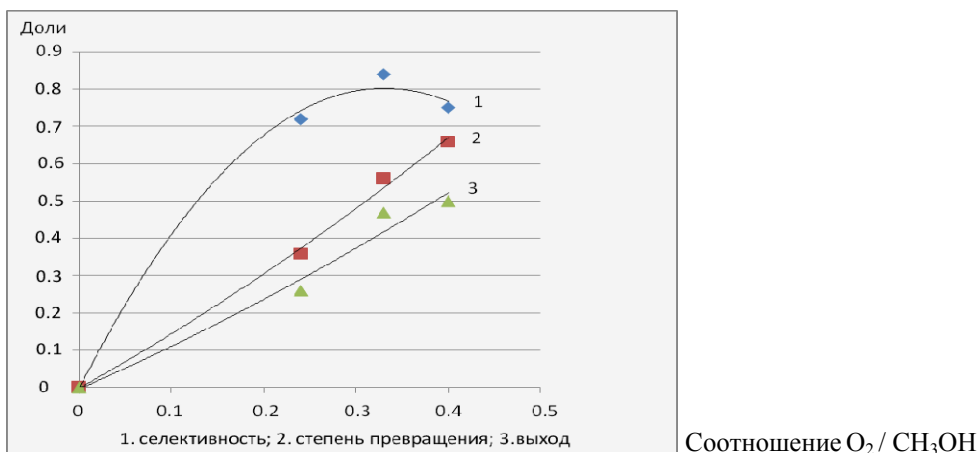


Рис. 2. Результаты испытания катализатора 20% серебра на пемзе ($AgNO_3$), приготовленного по стандартной методике.

Степень превращения метанола возрастает при увеличении соотношения O_2/CH_3OH в интервале исследованных значений O_2/CH_3OH . Селективность процесса проходит через максимум при соотношении O_2/CH_3OH примерно 0.3. Максимальная селективность составляет 84%. Максимальный достигнутый выход формальдегида 50%.

Для сравнения был использован заводской катализатор такого же состава. Результаты,

полученные на заводском катализаторе несколько лучше, чем на катализаторе, приготовленном нами (рис. 3). Степень превращения мало зависит от соотношения O_2/CH_3OH и составляет 65%. Селективность образования формальдегида на заводском катализаторе достигает 90% в диапазоне соотношений O_2/CH_3OH от 0.24 до 0.34 и выход на заводском катализаторе достигает 60%.

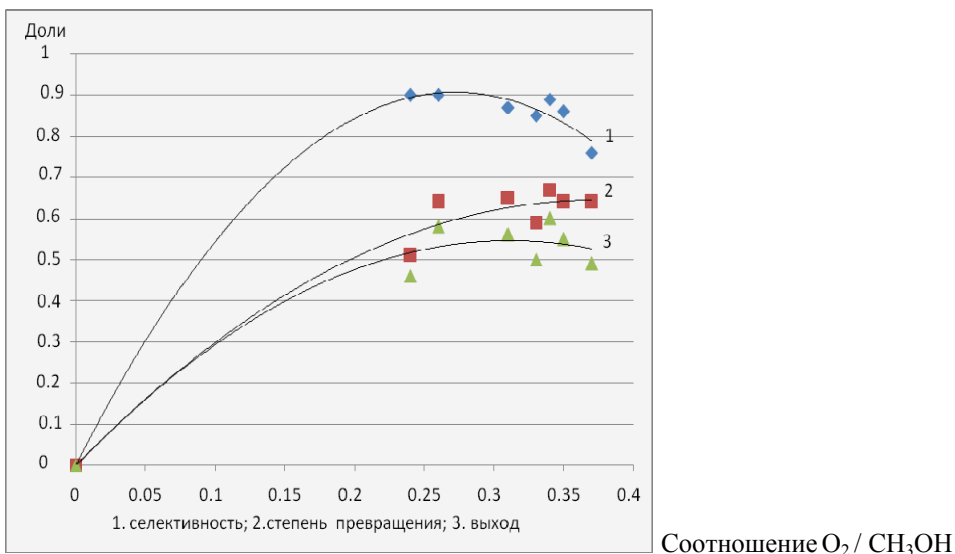


Рис. 3. Результаты испытания заводского катализатора 20% серебра на пемзе ($AgNO_3$).

Сравнение результатов, полученных на приготовленном нами пемзосеребряном катализаторе, и результатов испытаний в тех же условиях заводского серебряного катализатора свидетельствует о несколько более высокой селективности последнего. Это может быть связано с различными характеристиками носителя-пемзы, использованной при приготовлении заводского и нашего катализатора. Тем не менее, сравнение результатов, полученных для серебряного и медных катализаторов, приготовленных с

использованием одного носителя, по одной и той же методике представляется вполне правомерным.

Для решения вопроса о возможности замены серебра на медь были приготовлены 3 катализатора на основе различных соединений меди, содержащие 20% Cu на носителе. В качестве исходных соединений Cu были использованы нитрат, формиат и ацетат меди.

Эти катализаторы были испытаны в тех же условиях, что и катализатор на основе AgNO_3 (рис. 4, 5 и 6).

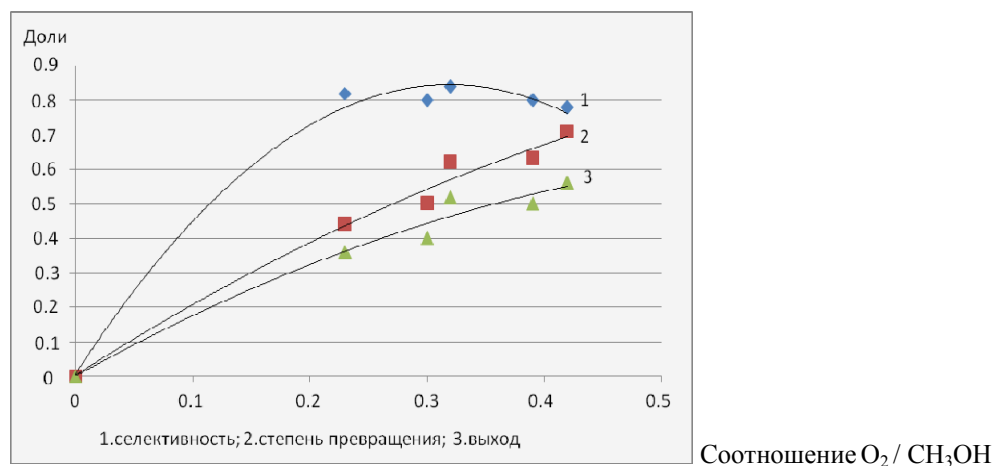


Рис. 4. Результаты испытания катализатора 20% меди на пемзе ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), приготовленного по стандартной методике.

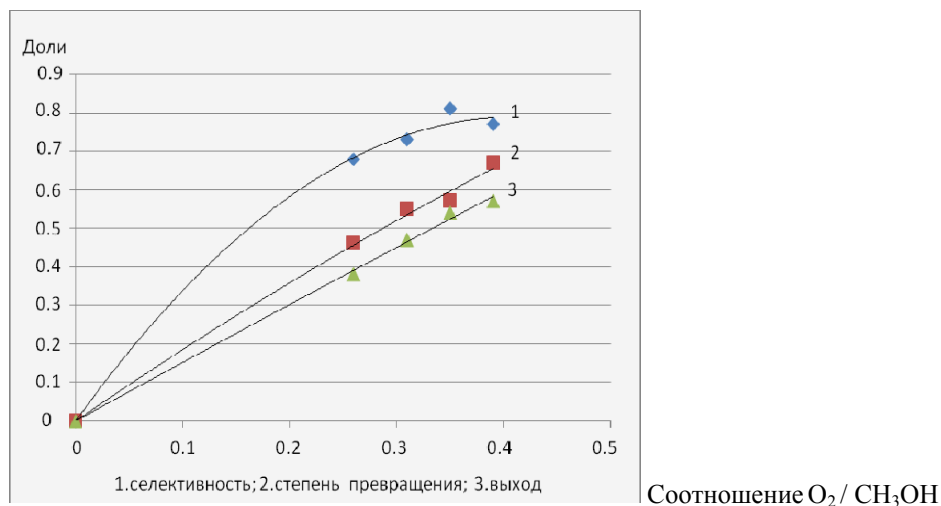


Рис. 5. Результаты испытания катализатора 20% меди на пемзе ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), приготовленного по стандартной методике.

Степень превращения метанола при использовании медных катализаторов увеличивается при увеличении соотношения $\text{O}_2 / \text{CH}_3\text{OH}$, как и в случае серебряных катализаторов.

Зависимости показателей процесса от соотношения $\text{O}_2 / \text{CH}_3\text{OH}$ исследованы до

достижения максимума селективности. Дальнейшее увеличение соотношения $\text{O}_2 / \text{CH}_3\text{OH}$ может привести к незначительному увеличению выхода, но при уменьшающейся селективности, и поэтому не представляет, по нашему мнению, ни научного, ни практического интереса.

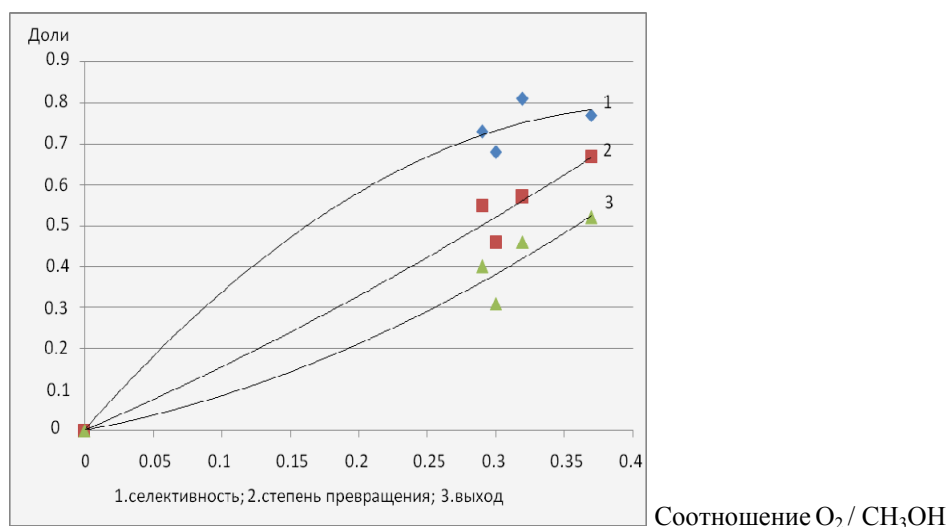


Рис. 6. Результаты испытания катализатора 20% меди на пемзе ($Cu(COOH)_2 \cdot H_2O$), приготовленного по стандартной методике.

Немного более высоких показателей по селективности и выходу удалось достичь при использовании катализатора, приготовленного из нитрата меди (II), по сравнению с теми же результатами для катализаторов на основе $Cu(OAc)_2$ и $Cu(HCOO)_2$.

Необходимо отметить, что показатели

процесса с использованием катализатора на основе $Cu(NO_3)_2$ практически не уступают показателям серебряного катализатора, приготовленного в тех же условиях. Это позволяет считать дальнейшую работу по усовершенствованию медных катализаторов перспективной

ЛИТЕРАТУРА:

1. Уокер, Дж. Формальдегид / Дж. Уокер. – М. : Геохимиздат, 1957. – 608 с.
2. Гороховатский, Я. Б. Гетерогенно-гомогенные реакции/ Я. Б. Гороховатский, Т. П. Корниенко, В. В. Шаля. – Киев : Техника, 1972. – 200 с.
3. Weissmehl, K. Industrial organic chemistry / K. Weissmehl, H.-J. Arpe. – Weinheim (Federal Republic of Germany) : VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451, 1997. – 464 p.
4. Prasad, R. A new copper for dehydrogenation of alcohol / R. Prasad // Ind. Chem. Eng. – 1989. – Vol. 31, № 3. – P. 57–61.
5. Прямое каталитическое окисление метана в формальдегид: новые возможности исследования процесса усовершенствованным проточно-циркуляционным методом/ И. И. Боброва, Н. Н. Бобров, Л. Г. Симонова, В. П. Пармон // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 5. – С. 722–740.

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИИЗОБОРНИЛАКРИЛАТ– ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Ю.О. Кирилина, аспирант, *В. Ван Камп, старший научный сотрудник,
И.В. Бакеева, доцент, *Ф.Е. Дюпре, профессор, В.А. Тверской, профессор,
В.П. Зубов, профессор

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева,
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Department of Organic Chemistry, Polymer Chemistry Research Group, Ghent University
e-mail: kirilinaulia@yandex.ru

Амфифильные блок-сополимеры полиизоборнилакрилата–полиакриловой кислоты, синтезированные методом квазиживой радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) использовались для получения мембран. Измерение газопроницаемости проводили на индивидуальных газах: диоксиде углерода, кислороде, азоте.

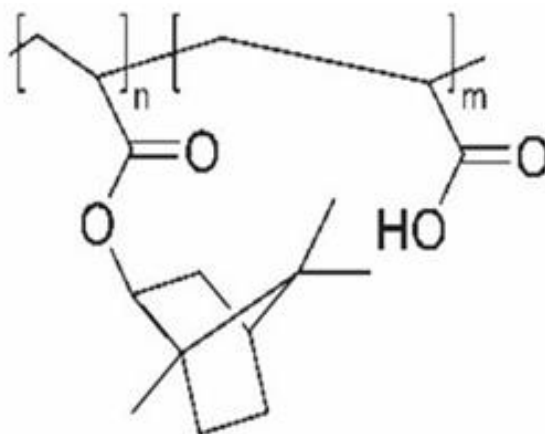
Ключевые слова: метод ATRP, амфифильные сополимеры, полиизоборнилакрилат, полиакриловая кислота, блок-сополимеры, газопроницаемость.

Введение

Амфифильные блок-сополимеры в последние годы вызывают неослабевающий интерес исследователей, благодаря, в частности, их способности стабилизировать коллоидные дисперсии, образовывать упорядоченные ассоциаты и адсорбированные слои с разделенными доменами полярного и неполярного компонентов. Особый интерес в этом плане представляют амфифильные блок-сополимеры с закономерно варьируемыми длинами блоков при узком распределении их по длинам, так как при этом можно ожидать возникновения различных упорядоченных морфологий из взаимопроникающих полярной и неполярной фаз. Подобная «мозаичная» структура позволяет надеяться на проявление

селективной газопроницаемости этих полимеров, зависящей от состава и строения их макромолекул. Такие объекты стали доступны в результате развития методов контролируемой полимеризации, в частности, квазиживой радикальной полимеризации. Недавно методом радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) были синтезированы амфифильные блок-сополимеры варьируемого состава и строения, гидрофобными фрагментами которых были блоки полиизоборнилакрилата (ПИБА), а гидрофильными – блоки полиакриловой кислоты (ПАК) [1].

В данной работе исследовали газопроницаемость блок-сополимеров ПИБА-ПАК (рис. 1), отличающихся соотношением гидрофильного и гидрофобного блоков:



где $n_1=52$, $m_1=26$ и $n_2=17$, $m_2=97$

Рис. 1. Структура блок-сополимеров ПИБА-ПАК.

Экспериментальная часть

Амфифильные блок-сополимеры были синтезированы согласно методике, использовавшейся в работах [1, 2].

Измерения газопроницаемости мембран проводили на индивидуальных газах (диоксид углерода, кислород, азот) увлажненных до относительной влажности 92-95% при температуре 25 °С на установке с регистрацией пенным расходомером газового потока, прошедшего через мембрану.

Для обеспечения механических свойств мембраны пленки, полученные из блок-сополимеров в качестве диффузионных слоев, формировали на анизотропной мембране из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), выполняющей роль подложки. Блок-сополимеры растворяли в изопропиловом спирте, а затем при комнатной температуре методом полива формировали пленки с последующим удалением следов растворителя вакуумированием. Толщину сформированного диффузионного

слоя регулировали концентрацией раствора блок-сополимера и его объемом.

Результаты и их обсуждение

Известно [3–5], что присутствие влаги практически не влияет на газопроницаемость гидрофобных полимеров, тогда как для гидрофильных полимеров характерно значительное увеличение газопроницаемости в присутствии влаги [6, 7]. Так, проницаемость кислорода, азота и диоксида углерода в целлофане увеличивается в 5.4, 5.7 и 54.3 раза, соответственно, при испытаниях на влажных газах по сравнению с сухими. Поэтому для диоксида углерода высокопроницаемой и, вследствие этого, высокоселективной является насыщенная сорбированной влагой фаза ПАК, а для кислорода фаза ПИБА за счет избирательного обратимого взаимодействия кислорода с полярными группами полиметакрилата [9]. В табл. 1 приведены результаты исследований газопроницаемости этих двухслойных мембран.

Таблица 1. Газопроницаемость двухслойных мембран.
Расчетная толщина сформированного слоя 0.5 мкм.

№	Сформированный слой	Производительность, л/м ² ·ч ата			Селективность		
		CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂ /O ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
1	-	1311	471	142	2.8	3.3	9.2
2	ПИБА ₅₂ -ПАК ₂₆	51	32	7	1.6	4.6	7.4
3	ПИБА ₁₇ -ПАК ₉₇	303	136	26	2.2	5.2	11.8

Видно, что независимо от состава блок-сополимера слой последнего на мембране ПВТМС приводит к значительному снижению проницаемости всех газов. Модель массопереноса в многослойной мембране позволяет рассчитать газопроницаемость слоя из блок-сополимера в предположении об отсутствии сопротивления на межфазной границе сополимер–ПВТМС. В общем случае производительность многослойной мембраны подчиняется уравнению [3, 8, 9]:

$$\frac{1}{Q} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{Q_i} \quad (1)$$

где Q_i – производительность i -го слоя.

В рассматриваемом случае это уравнение преобразуется в:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\text{спл}}} + \frac{1}{Q_{\text{пвтмс}}} \quad (2)$$

где $Q_{\text{спл}}$ и $Q_{\text{пвтмс}}$ – производительности слоя

блок-сополимера и слоя ПВТМС, соответственно. Так как $Q = P/l$, где P – коэффициент проницаемости, l – толщина слоя, то уравнение (2) можно преобразовать в:

$$\frac{1}{Q} = \frac{l}{P_{\text{спл}}} + \frac{1}{Q_{\text{пвтмс}}} \quad (3)$$

где l – толщина слоя из блок-сополимера, $P_{\text{спл}}$ – коэффициент проницаемости этого слоя.

Откуда:

$$P_{\text{спл}} = \frac{l}{\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_{\text{пвтмс}}}} \quad (4)$$

Рассчитанные по этому уравнению величины коэффициентов проницаемости диоксида углерода, кислорода и азота для обоих блок-сополимеров представлены в табл. 2. Из данных этой таблицы видно, что селективности слоев, сформированных из блок-сополимеров, зависят от соотношения блоков в этих сополимерах.

Таблица 2. Коэффициент проницаемости и селективности блок-сополимеров.

Блок-сополимер	Коэффициент проницаемости $\cdot 10^8$, см ³ ·см/см ² ·с·ата			Селективность		
	CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂ /O ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
ПИБА ₅₂ -ПАК ₂₆	7.4	4.8	1.0	1.5	4.8	7.4
ПИБА ₁₇ -ПАК ₉₇	55.1	26.8	4.4	2.1	6.0	12.4

Увеличение относительной доли ПИБА в блок-сополимере приводит к снижению селективности разделения кислорода с азотом. Вероятной причиной этого является большой свободный объем в ПИБА, что приводит к росту коэффициентов проницаемости всех газов. Из данных таблиц 1 и 2 видно, что блок-сополимеры имеют высокую (выше, чем у

ПВТМС) селективность при разделении кислорода и азота. Селективность же выделения диоксида углерода (CO₂/O₂ и CO₂/N₂) значительно выше у блок-сополимера с большим содержанием ПАК. Таким образом, изменение соотношения длин блоков в сополимерах позволяет направленно регулировать их газопроницаемость и селективность газоразделения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кирилина, Ю.О. Синтез новых амфифильных блок-сополимеров методом ATRP / Ю.О. Кирилина, В. Ван Камп, И.В. Бакеева, Ф.Е. Дюпре, В.П. Зубов // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, №4. – С.32–38.
2. Dervaux, B. Synthesis of poly(isobornyl acrylate) containing copolymers by atom transfer radical polymerization / B. Dervaux, W. Van Camp, L. Van Renterghem, F. E. Du Prez // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.. – 2008. – Vol. 46. – P. 1649–1661.
3. Рейтлингер, С. А. Проницаемость полимерных материалов / С. А Рейтлингер. – М. : Химия, 1974. – 272 с.
4. Хванг, С.-Т. Мембранные процессы разделения / С.-Т. Хванг, К. Каммермейр, пер. с англ. – М. : Химия, 1981. – 464 с.
5. Николаев, Н. И. Диффузия в мембранах / Н. И. Николаев. – М. : Химия, 1980. – 232 с.
6. Notley, N. T. Permeability to oxygen of cellophane laminates / N. T. Notley // J. Appl. Chem. – 1963. – Vol. 13, № 1. – P. 107–111.
7. Современное состояние разработок высокоселективных мембран для выделения диоксида углерода и применения в них полиэлектролитных комплексов / В. А. Тверской, Ю. А. Федотов, П.А. Вдовин, В. П. Дубяга // Сер. Критические технологии. Мембраны. – 2007. – № 4. – С. 17–40.
8. Ежов, В. К. Влияние межфазной границы на газопроницаемость многослойных полимерных материалов / В. К. Ежов // Высокомолек. соед. Б. – 1987. – Т. 29, № 2. – С. 118–121.
9. Тверской, В. А. Строение структурнонеоднородных сульфокатионовых мембран и их газопроницаемость / В. А. Тверской // Высокомолек. соед. А. – 1987. – Т. 30, № 12. – С. 2584–2589.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

**М.А. Круглова, зам. зав. отделом, *М.П. Ярошенко, старший научный сотрудник, С.Н. Антонюк, доцент, *Е.З. Голосман, зав. отделом кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

**ООО «НИАП-Катализатор», отдел физико-химических исследований
e-mail: raspisanie@mitht.ru*

Синтезированы медь-цинк-циркониевые цементсодержащие катализаторы процесса паровой конверсии метанола. Исследована их активность и показано, что введение циркониевого компонента в медь-цинковые цементсодержащие катализаторы приводит к увеличению активности и производительности в процессе паровой конверсии метанола. Сделан вывод, что предложенные системы могут использоваться в качестве катализаторов для получения водородного топлива.

Ключевые слова: медные катализаторы, цирконийсодержащие катализаторы, паровая конверсия метанола, получение водорода.

Технический прогресс современного общества в значительной степени основан на потреблении природного углеводородного ископаемого сырья. Это ставит человечество перед такими масштабными проблемами, как истощение запасов невозобновляемых энергетических ресурсов и негативное влияние на окружающую среду вредных выбросов при использовании органических топлив. Одним из способов решения этих проблем может стать широкое применение водорода в качестве альтернативного топлива. Водород является экологически чистым и возобновляемым энергоносителем, при этом имеет преимущество перед углеводородными горючими, обладая более высокой теплотой сгорания (в пересчете на массу топлива). Кроме того, возможность использования водорода как аккумулятора энергии и в качестве носителя для передачи энергии на большие расстояния делает его универсальным энергоносителем.

Получение водородного топлива может осуществляться в процессе конверсии водно-метанольной смеси, для которого необходимы высокоэффективные катализаторы. Одним из подходов к решению этой задачи является исследование свойств существующих промышленных катализаторов в новых для них процессах комплексной переработки метанола и создание на их основе модифицированных каталитических композиций, отличающихся высокой активностью и селективностью [1]. Предметом данной работы является разработка и исследование медь-цинк-циркониевых катализаторов, полученных на основе технологии промышленного контакта серии НТК-10.

Экспериментальная часть

Образцы медь-цинк-циркониевых цементсодержащих катализаторов получали следующим образом: смешанный гидроксокарбонат меди-цинка и гидратированный оксид циркония (МЦЦАК-1) либо смешанный гидратированный оксид циркония-алюминия (МЦЦАК-2) тщательно перемешивали и растирали с рассчитанным количеством высокоглиноземистого цемента ВГКЦ-75-05 (ТУ 5737-006-00284345-99), который представляет собой смесь моноалюмината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и диалюмината кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ с соотношением моно- и диалюмината кальция равном 0.3. Механическую смесь смешивали с раствором для формования, полученную массу формовали на лабораторном формователе в экструдаты, подвергали воздушно-влажностной обработке при температуре 25 °С в течение 24 ч, затем проводили гидротермальную обработку при 90 °С в течение 3 ч. Полученные таким образом экструдаты сушили при 120 °С в течение 5 ч. Прокаливание образцов проводили на воздухе при температуре 400 °С в течение 5 ч. Для сравнения аналогичным методом был получен катализатор НТК-10, не содержащий циркониевого компонента. Физико-химические характеристики полученных катализаторов приведены в табл. 1.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение с графитовым монохроматором на отраженном пучке). Для идентификации фаз использовали базу данных Международного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Средний размер областей

когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных максимумов по формуле Селякова-Шерера.

Удельную площадь поверхности и объем пор определяли по низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на приборе Micrometrics ASAP 2010N.

Эксперименты по разложению водно-

метанольной смеси проводили при атмосферном давлении на лабораторной проточной установке в интервале температур 150-275 °С и объемной скорости подачи водно-метанольной смеси 0.7–7 ч⁻¹. Газообразные и жидкие продукты анализировали методами ГЖХ и ГАХ на хроматографах ЛХМ-8МД и БИОХРОМ-1 с детектором по теплопроводности.

Таблица 1. Физико-химические характеристики медь-цинк-циркониевых цементсодержащих катализаторов.

Образец	Фазовый состав		Характеристики прокаленных при 400 °С катализаторов		
	120 °С	400 °С	Размер ОКР CuO, Å	S _{уд} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г
МЦЦАК-1	А, ГА, гиббсит, CA ₂ , арагонит, CaCO ₃ , Р	CuO, ZnO, CA ₂ , арагонит, CaCO ₃	75	79	0.17
МЦЦАК-2	А, ГА, гиббсит, CA ₂ , арагонит, CaCO ₃ , Р	ZnO, CuO, CA ₂ , арагонит, CaCO ₃	90	76	0.21
НТК-10	ГА, А, CaCO ₃ , CA ₂ , Р, гиббсит, арагонит	CuO, ZnO, CA ₂ , арагонит, CaCO ₃	105	74	0.16

Р – (Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂ (розazit); А – (Zn,Cu)₅(CO₃)₂(OH)₆ (аурихальцит); ГА – CuZnAl₂(OH)₁₂; CA₂ – CaAl₄O₇; CaCO₃ – кальцит.

Обсуждение результатов

В состав предлагаемого катализатора на основе медь-цинк-алюмокальциевой системы введен диоксид циркония в количестве 5-10 масс.%. Аллюминаты кальция, используемые в процессе приготовления катализатора методом гидротермального синтеза, обеспечивают как механическую прочность контактов, так и стабилизацию активного компонента, а также дают возможность изготовления катализаторов в различной геометрической форме (таблетки, экструдаты, кольцо). Кроме того, данная технология получения является практически бессточной, что весьма актуально с точки зрения охраны окружающей среды.

Проведенные рентгенографические исследования полученных цирконийсодержащих катализаторов показали, что фазовый состав этих образцов, как и промышленного катализатора серии НТК-10, не содержащего добавок соединений циркония, после сушки (120 °С) характеризовался наличием фаз аурихальцита (А) и розазита (Р). Последние представляют собой смешанные гидроксокарбонаты меди-цинка со структурой гидроцинкита и малахита, соответственно, которые присутствовали в исходных гидроксокарбонатах меди-цинка. Кроме того, обнаруживаются продукты взаимодействия аллюминатов кальция и гидроксокарбонатов меди-цинка, главным образом, в виде

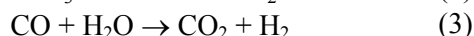
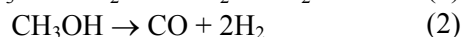
смешанного гидроксоаллюмината меди-цинка (ГА) и карбоната кальция (табл. 1), а также гидроксида аллюминия (гиббсита).

После прокаливания (400 °С) фазовый состав медь-цинк-циркониевого (МЦЦАК-1) и медь-цинк-цирконий-аллюминиевого (МЦЦАК-2) катализаторов был представлен теми же фазами CuO, ZnO, CaCO₃ (кальцит) и CaAl₄O₇ (CA₂), что и непротомированный циркониевым компонентом катализатор серии НТК-10. Окристаллизованной фазы ZrO₂ обнаружено не было. В то же время индивидуально полученный гидратированный оксид циркония, как показано в работах [2, 3], после прокаливания при данной температуре кристаллизуется с образованием тетрагональной и моноклинной фазы ZrO₂. В обсуждаемых цирконийсодержащих образцах диоксид циркония находится в рентгеноаморфном состоянии, что может быть объяснено стабилизирующим действием катионов (Cu²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺) и анионов (ОН⁻, CO₃²⁻, Al(OH)₄⁻) в составе твердых растворов на основе ZrO₂, образовавшихся в условиях синтеза катализаторов. При анализе интегральных интенсивностей линий, относящихся к фазе ZnO, было обнаружено, что часть этой фазы в образцах МЦЦАК-1 и МЦЦАК-2 также находится в рентгеноаморфном состоянии.

Отмечено, что размер кристаллитов фазы CuO (табл. 1), определенный по уширению

дифракционных максимумов, для цирконий-содержащих образцов меньше, чем для полученных в аналогичных условиях известных медь-цинковых цементсодержащих катализаторов НТК-10 без добавок диоксида циркония, и составляет 75-90 Å. Все приготовленные образцы характеризовались развитой поверхностью и близким объемом пор.

С целью изучения закономерностей протекания процесса паровой конверсии метанола в присутствии синтезированных систем были проведены испытания активности полученных катализаторов в этом процессе. В качестве исходного сырья была использована водно-метанольная смесь эквимольного состава, содержащая 64 масс. % метанола и 36 масс.% воды. Процесс получения водородсодержащего газа протекает в соответствии с реакцией 1, которую можно рассматривать, в свою очередь, как сумму реакций 2 и 3.



Было определено, что конверсия метанола с ростом температуры от 150 до 275 °С возрастает и при $T = 225$ °С и скорости подачи сырья 0.9 ч^{-1} степень превращения метанола составляет около 100%. При этом степень превращения метанола для цирконий-содержащих образцов превышала этот показатель непротитрованного цирконий-содержащим компонентом катализатора серии НТК-10 в интервале температур 175-220 °С (рис. 1). Анализ состава продуктов, полученных при объемной скорости 0.9 ч^{-1} , для цирконийсодержащих катализаторов свидетельствует о том, что при температурах 200-225 °С в продуктах содержатся в основном H_2 (73-74 об.%) и CO_2 (23-25 об.%) с примесями CO до 1.5 об.% для образца МЦЦАК-2 и до 3.5 об.% для образца МЦЦАК-1. Таким образом, высокая селективность (более 90%) цирконий-содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии метанола в этой области температур достигается при 100% конверсии метанола.

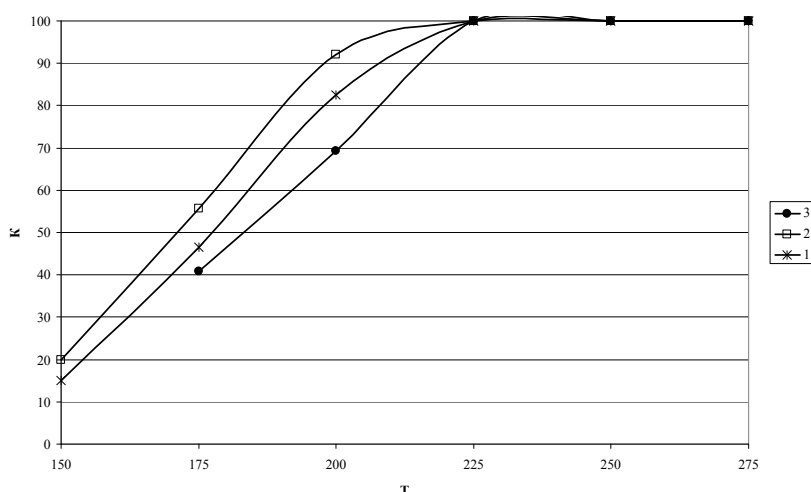


Рис. 1. Зависимость конверсии водно-метанольной смеси от температуры.

Образцы: 1 – МЦЦАК-1; 2 – МЦЦАК-2; 3 – НТК-10.

К – конверсия, %; Т – температура, °С.

Обнаружено, что концентрация CO при ведении процесса на МЦЦАК-2 может достигать минимальных значений 0.2-0.4 об.% при температурах 175-200 °С. С ростом температуры концентрация CO увеличивается, что связано, по-видимому, со смещением равновесия экзотермической реакции паровой конверсии CO в сторону исходных реагентов. При использовании катализатора НТК-10 содержание CO в продуктах реакции с повышением температуры увеличивается значительно, чем для цирконийсодержащих катализаторов. На содержание CO оказывает влияние также изменение объемной скорости: увели-

чение ее ведет к росту содержания CO .

Проведение испытаний при различных объемных скоростях (температура 250 °С) показало, что 100% конверсия водно-метанольной смеси для катализаторов МЦЦАК-1 и МЦЦАК-2 сохраняется во всем диапазоне изученных объемных скоростей.

Максимальная производительность по газу достигалась на катализаторе МЦЦАК-1 и составляла при объемной скорости 0.9 ч^{-1} и температуре 250 °С $1465 \text{ л/л}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ (рис. 2), а при повышении объемной скорости до 5 ч^{-1} – $9063 \text{ л/л}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$, что значительно превышает эти показатели для катализатора НТК-10.

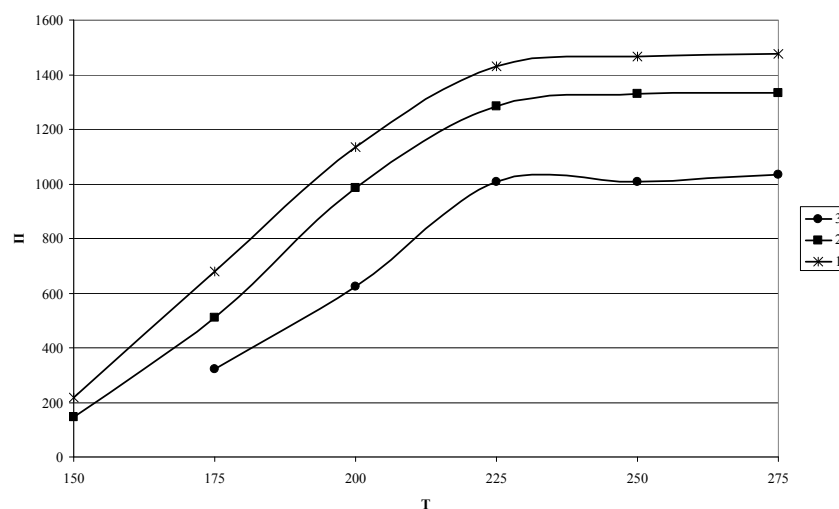


Рис. 2. Зависимость производительности по газу от температуры.
Образцы: 1 – МЦЦАК-1, 2 – МЦЦАК-2, 3 – НТК-10.
П – производительность по газу, л/л_{кат}·ч, Т – температура, °C.

Таким образом, введение диоксида циркония в медь-цинк-алюмокальциевую каталитическую систему позволило увеличить эффективность контакта в процессе конверсии водно-метанольной смеси. Наблюдавшееся взаимное влияние компонентов активной фазы при формировании катализатора обеспечило уменьшение размеров кристаллитов CuO, что является существенным положительным фактором для активности медьсодержащих систем. Стабилизация цирконийсодержащей составляющей в рентгеноаморфном состоянии и увеличение дисперсности активной фазы при введении диоксида циркония свидетельствует о высокой степени однородности распределения активной фазы, что обеспечивает, в частности, повышение термостабильности катализатора. Так, размер ОКР фазы Cu в катализаторах НТК-10 после испытания в процессе паровой конверсии метанола составлял 350 Å, а в катализаторах МЦЦАК порядка 100-120 Å.

Предлагаемые медь-цинк-циркониевые катализаторы были испытаны также в процессе разложения метанола до синтез-газа (реакция 2). При этом 100% степень превращения метанола наблюдалась при более

низких температурах (250-275 °C), чем в присутствии катализатора НТК-10. Понижение температуры процесса делает этот контакт перспективным для осуществления разложения спиртов на борту автомобиля за счет тепла системы охлаждения двигателя внутреннего сгорания [1]. Содержание метана, как результат протекания побочных реакций, в продукте уменьшалось до 0.10-0.13% по сравнению с 0.6-0.9% для НТК-10, и значительно повышалась производительность по синтез-газу.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Введение цирконийсодержащего компонента в медь-цинковые цементсодержащие катализаторы позволяет увеличить дисперсность и термостабильность активного компонента.

2. Предложенные медь-цинковые цементсодержащие катализаторы, промотированные соединениями циркония, могут быть успешно использованы для процесса конверсии водно-метанольных смесей с целью получения водорода и для получения смеси водорода и монооксида углерода, в частности, в качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Антонюк, С. Н. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода : автореф. дисс+канд. техн. наук : 02.00.13 / Антонюк Сергей Николаевич. – М., 2005. – 24 с.
2. Chuah, G.K. The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia./ G. K. Chuah, S. Jaenicke, S. A. Cheong, K. S. Chan // Appl. Catalysis. A: General. – 1996. – Vol. 14. – P. 267–284.
3. Иванова, А. С. Высокодисперсные цирконийсодержащие оксидные системы: синтез, свойства, применение / А. С. Иванова // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 3. – С. 394–405.

ЛИПОКСИГЕНАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В РАСТЕНИЯХ

А.Б. Голованов, студент; Г.И. Мяжкова, профессор,

Н.В. Гроза, научный сотрудник

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: grozanv@gmail.com

Перекисное окисление является общим процессом для всех биологических систем, причем в растениях оно происходит под влиянием как природных механизмов развития, так и стимулов окружающей среды. Гидропероксиды полиненасыщенных жирных кислот, биосинтезируемые под действием различных специфичных изоформ липоксигеназ, представляют собой субстраты по меньшей мере для семи различных семейств ферментов. Среди множества продуктов ферментативных реакций ключевую роль играют сигнальные соединения растений, такие как жасмонаты, альдегиды, спирты и дивиниловые эфиры полиненасыщенных жирных кислот из листьев (антимикробные и антигрибковые соединения).

Ключевые слова: липоксигеназа, полиненасыщенные жирные кислоты, окисление.

Введение

Процессы развития и деградации в течение жизненного цикла растений характеризуются изменениями в составе и метаболизме липидов мембран. Продукты ферментативной окислительной трансформации компонентов липидов – эфиров полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) – регулируют механизмы развития высших растений, их адаптации к условиям окружающей среды, старения и отмирания клеток, процесса прорастания семян, формирования стрессового ответа [1]. Гидропероксиды полиненасыщенных жирных кислот в растениях синтезируются под действием липоксигеназ (LOX) и являются субстратами для дальнейшего метаболизма, катализируемого множеством ферментных систем. Липоксигеназный путь окисления жирных кислот связан с образованием многочисленных соединений, обладающих сигнальными свойствами: производных жасмоновой кислоты, альдегидов и дивиниловых эфиров ПНЖК (соединений с антимикробной и антигрибковой активностью), длинноцепных спиртов, травматина [2].

Эксперименты по клонированию, экспрессии, функциональному анализу генов, кодирующих липоксигеназы и другие ферменты липоксигеназного пути метаболизма липидов, а также детальное изучение профиля метаболитов и структурные исследования процессов фермент-субстратного

связывания, позволили пролить свет на функционирование липоксигеназ и сопутствующих белков, действующих по разным направлениям LOX-зависимого окисления [3].

Структура липоксигеназных субстратов

Липоксигеназы (LOXs) – это семейство негемовых железосодержащих диоксигеназ, которые катализируют регио- и энантио-селективное окисление ненасыщенных жирных кислот, содержащих один или несколько (Z,Z)-1,4-пентадиеновых фрагментов. Классификация липоксигеназ определяется номером атома углерода в молекуле жирной кислоты, куда вводится молекула диоксида. У растений и у млекопитающих классификация липоксигеназ осуществляется в соответствии с позиционной специфичностью введения кислорода в линолевую или арахидоновую кислоты (см. далее).

Липоксигеназы диоксигенируют полиненасыщенные жирные кислоты, содержащие метиленразделенные двойные связи, например, (9Z,12Z)-октадекадиеновую кислоту (линолевую кислоту), (9Z,12Z,15Z)-октадекатриеновую кислоту (α -линоленовую кислоту), или (5Z,8Z,11Z,14Z)-эйкозатетраеновую кислоту (арахидоновую кислоту). Для арахидоновой кислоты установлено более чем 10^7 энергетических состояний, расположенных в шахматном порядке, из-за ее 14-ти способных к вращению одинарных связей C–C, пять из

которых имеют барьер (sp^3-sp^3) и девять имеют барьер (sp^2-sp^3) [4].

Конформация жирных кислот, при которой все двойные связи расположены в одной плоскости и все одинарные связи находятся в *транс*-положении, приводит к плоской молекуле, соответствующей минимальному энергетическому состоянию, и может служить подходящей моделью для анализа конформации жирной кислоты в ходе липоксигеназной реакции. Для арахидоновой кислоты эта структура напоминает подкову (рис. 1).

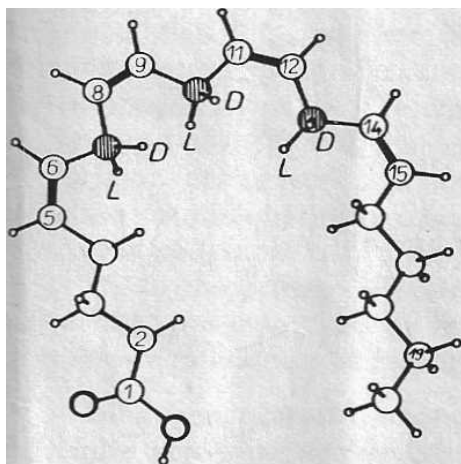


Рис. 1. Подковообразная структура арахидоновой кислоты.

Большинство LOX растительного и животного происхождения предпочитают в

качестве субстратов свободные жирные кислоты (табл. 1). Исключение составляют липоксигеназа-содержащие ретикулоциты млекопитающих, которые способны окислять эфиры жирных кислот, фосфолипиды и даже биологические мембраны [5, 6]. Однако для двух растительных 13-LOX, таких как LOX соевых бобов и LOX огурцов, была продемонстрирована активность по отношению к ПНЖК в составе фосфолипидов, что соответствует предположению об участии LOX в процессах проникновения через мембрану. В результате изменения физико-химических свойств мембран посредством модификации их жирнокислотных остатков может быть обеспечено поступление ассимилятов и ионов в клетку. Для других 13-LOX, таких как LOX из семян ячменя, растительных LOX-d из листьев сои, была установлена активность по отношению к жирным кислотам в составе нейтральных липидов – триглицеридов [2]. Кроме того, жирные кислоты, содержащие сопряженную диеновую систему, являются сильными ингибиторами окисления линолеатов.

Таблица 1. *цис*-Полиеновые природные жирные кислоты.

Формула	Название	Источник
	(9Z)-Октадеценовая кислота (олеиновая кислота)	Высшие растения
	(9Z,12Z)-Октадекадиеновая кислота (линолевая кислота)	Высшие растения
	(9Z,12Z,15Z)-Октадекатриеновая кислота (α -линоленовая кислота)	Высшие растения
	(7Z,10Z,13Z)-Гексадекатриеновая кислота	Низшие растения (водоросли)
	(5Z,8Z,11Z,14Z)-Эйкозатетраеновая кислота (арахидоновая кислота)	Низшие грибы

Номенклатура липоксигеназ и родственных ферментов

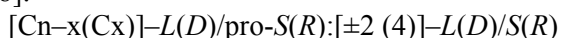
Хотя в последние годы сведений о липоксигеназах и продуктах их реакций накопилось достаточно, общей или дифференцированной номенклатуры для этих ферментов не существует. По предложению

Номенклатурного Комитета IUB липоксигеназу называют линолеат-кислород-оксидоредуктазой (EC1.13.11.12) [7]. Это название не очень практично, поскольку ограничено одним субстратом – линолевой кислотой, тогда как основной биологически важный субстрат липоксигеназ в животных клетках –

арахидоновая кислота. Кроме того, оно не учитывает стереохимические аспекты окисления. По этой причине в текущей литературе большинство животных липоксигеназ называются по позиционной специфичности продуктов реакции липоксигеназного окисления арахидоновой кислоты. Таким образом, липоксигеназу тромбоцитов называют 12-липоксигеназой, иногда ($n-9$)-липоксигеназой. Эта номенклатура является более широкой, так как она не ограничена арахидоновой кислотой и учитывает позиционную специфичность липоксигеназ. Однако даже эта номенклатура полностью не отражает накопленные знания о позиционной и пространственной специфичности липоксигеназ. Номенклатура липоксигеназ должна отражать следующие их свойства:

- (а) позиционную специфичность и стереоспецифичность при отщеплении водорода;
- (б) позиционную специфичность и стереоспецифичность при присоединении молекулярного кислорода;
- (в) тип катализируемой реакции, включая используемый субстрат.

Была предложена следующая формула для характеристики липоксигеназ (по пунктам) [8]:



1. Позиционная специфичность отщепления водорода: $[C_n-x(C_x)]$; $n-x$ указывает положение углеродного атома, от которого отщепляется водород (n – общее количество атомов углерода).

2. Стереоспецифическое отщепление водорода: $L(D)/pro-S(R)$; стерическая конфигурация после отщепления водорода с образованием прохирального центра.

3. Позиционная специфичность внедрения кислорода: $[\pm 2(4)]$; перегруппировка радикала жирной кислоты происходит в процессе отщепления водорода. Свободный радикальный электрон перемещается ко 2-му или 4-му атому углерода в направлении карбоксильного (-) или метильного (+) конца жирной кислоты, куда присоединяется кислород.

4. Стереоспецифичное внедрение кислорода: $L(D)/S(R)$; стерическая конфигурация хирального центра после внедрения молекулярного кислорода.

Как уже обсуждалось, обозначение хиральных и прохиральных центров должно приводиться по Фишеру. Однако номенклатура, применяющая систему S/R , может быть использована как дополнительная.

Растительные липоксигеназы

Растительная липоксигеназа впервые была

выделена в 1995 г. из соевых бобов [8]. Была определена трехмерная структура соевой липоксигеназы (SLOX-1) [9] и установлена первичная структура приблизительно 24-х липоксигеназ растений. Позднее стала известна трехмерная структура SLOX-3 и арахидонат-15-LOX млекопитающих в неактивном состоянии с железом (II) [10, 11]. На основании этих данных о трехмерной структуре были смоделированы пространственные структуры растительных ферментов некоторых типов [12]. Хотя липоксигеназы вместе с жирными кислотами, связанными в активном центре, выделить и закристаллизовать не удалось, липоксигеназный механизм изучают, изменяя аминокислотное окружение во внутренней и внешней сфере активного центра, содержащего железо.

Металлсодержащий центр соевой липоксигеназы и механизм реакции окисления

Соевая липоксигеназа принадлежит к большой группе ферментов, содержащих негемовое железо (II), которые имеют общий структурный рисунок. Железо в липоксигеназах растений и млекопитающих связано с тремя остатками гистидина, молекулой воды, C-концевым карбоксилатом и, возможно, с аспарагином или гистидином. Железо-водный комплекс важен для каталитического отщепления водорода.

В течение каталитического цикла железо окисляется из $Fe^{2+}-OH_2$ в неактивной форме до $Fe^{3+}-OH$ в активной форме SLOX-1. SLOX-1 окисляет линоленовую кислоту в 13*S*-гидропероксиоктадека-9*Z*,11*E*,15*Z*-триеновую кислоту (13-HPOTE).

Первый шаг – отщепление водородного атома от C-11. Предполагается, что отщепление водорода способствует образованию $Fe^{3+}-OH$ -линоленоил-радикала (с электронным распределением от C-9 до C-13) (схема 1). Аналитическое подтверждение этого механизма было проведено при помощи электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [13], анализирующего изменения при окислительно-восстановительном превращении каталитического железа SLOX-1, при этом было обнаружено образование пероксид-радикала.

Отщепление водорода (в положении C-11 – для линоленовой кислоты) с помощью SLOX-1 было изучено с использованием других C_{18} -жирных кислот в качестве субстратов. Аналоги линолевой кислоты с одной тройной связью (октадека-9*Z*-ен-12-иновая и октадека-12*Z*-ен-9-иновая кислоты),

как было найдено, инактивировали SLOX-1 и трансформировались в ряд продуктов, окисгенированных в положении С-11 и С-9 или в С-13. 11-Гидропероксиоктадека-12Z-ен-9-иновая кислота является сильным ингибитором SLOX-1 и превращается при

помощи данного фермента в тупиковое соединение – 11-оксооктадека-12Z-ен-9-иновую кислоту. Эти результаты говорят о том, что SLOX-1 обладает способностью использовать эти вещества как субстраты, отщепляя при этом водород в положении С-11 [13].

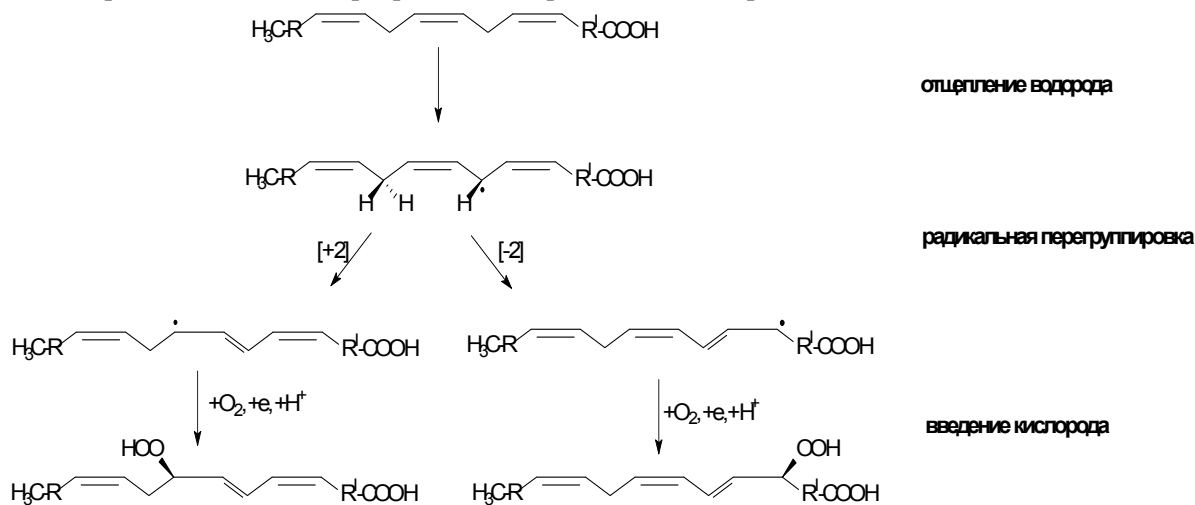


Схема 1. Отщепление водорода и введение диоксида в молекулу линоленовой кислоты под действием SLOX-1.

Метаболизм гидропероксидов растительных липидов

Для того чтобы определить физиологические функции фермента, нужно узнать о дальнейших превращениях продуктов реакции, катализируемой ферментом. Первичные продукты липоксигеназной реакции, гидропероксиды жирных кислот, далее быстро метаболизируются. Два главных пути метаболизма первичных продуктов липоксигеназной реакции известны как липоксигеназный каскад [14], который впоследствии был пополнен открытием пероксигеназного каскада [15].

В пероксигеназной реакции гидропероксид жирной кислоты является ко-субстратом [16–18], и пероксигеназный каскад, таким образом, зависит от присутствия липоксигеназы. Конечный продукт этого каскада является главной составляющей кутина. Кутин – полимер, обнаруженный в растениях, который блокирует все надземные части растения и формирует первый барьер на пути внешних раздражителей [19]. Другие компоненты кутина – это олеиновая кислота, 18-гидроксиолеиновая кислота, 18-гидрокси-(19*R*,10*R*)-эпоксиолеиновая кислота и их 12-, 13-ненасыщенные аналоги [20]. Некоторые продукты данного каскада, например, диолы и эпоксиды линоленовой кислоты, имеют антигрибковые свойства и включены в защитный механизм растений (схема 2) [21, 22].

Синтез растительных гормонов, каскад α-линоленовой кислоты

α-Линоленовая кислота – самая распространенная полиненасыщенная жирная кислота в тканях растений, тогда как линолевая кислота преобладает в масле семян. Как и в тканях млекопитающих, большая часть полиеновых жирных кислот растений встречается в составе эфиров глицеролипидов. Фосфолипиды, моно- и дигалактозилдиглицериды, триглицериды являются основными источниками ПНЖК в тканях растений.

Даже при том, что некоторые липоксигеназы способны к прямому окислению липидов, свободные жирные кислоты как субстраты предпочтительнее для липоксигеназы. Поэтому гидролиз α-линоленовой кислоты под действием ацилгидролазы является начальным шагом в каскаде окисления α-линоленовой кислоты. Этот процесс зависит от стадий, связанных с развитием растения, и может подвергаться регуляции [23].

Подобно различным липоксигенажным путям каскада арахидоновой кислоты у млекопитающих, в растениях LOX-окисление может подразделяться на линоленат-9- и линоленат-13-липоксигеназные пути каскада α-линоленовой кислоты. 13-LOX-путь имеет важное физиологическое значение, так как вовлечен в биосинтез некоторых важных растительных гормонов [24, 25]. Первичный липоксигеназный продукт этого пути, (13*S*)-гидроперокси-(9*Z*,11*E*,15*Z*)-октадекатриеновая кислота (13-HPOTE), может далее метаболизироваться различными ферментами. Аллен-

оксидсинтаза является ферментом, похожим на цитохром P-450, который изомеризует 13-НРОТЕ в нестабильный алленоксид в присутствии воды [26–28]. Алленоксидциклаза катализирует циклизацию алленоксида в (10Z,15Z)-12-оксо-10,15-фито-

диеновую кислоту, которая впоследствии превращается в жасмоновую кислоту [26, 29]. Жасмоновая кислота – гормон старения высших растений, который имеет широкий спектр биологического действия.

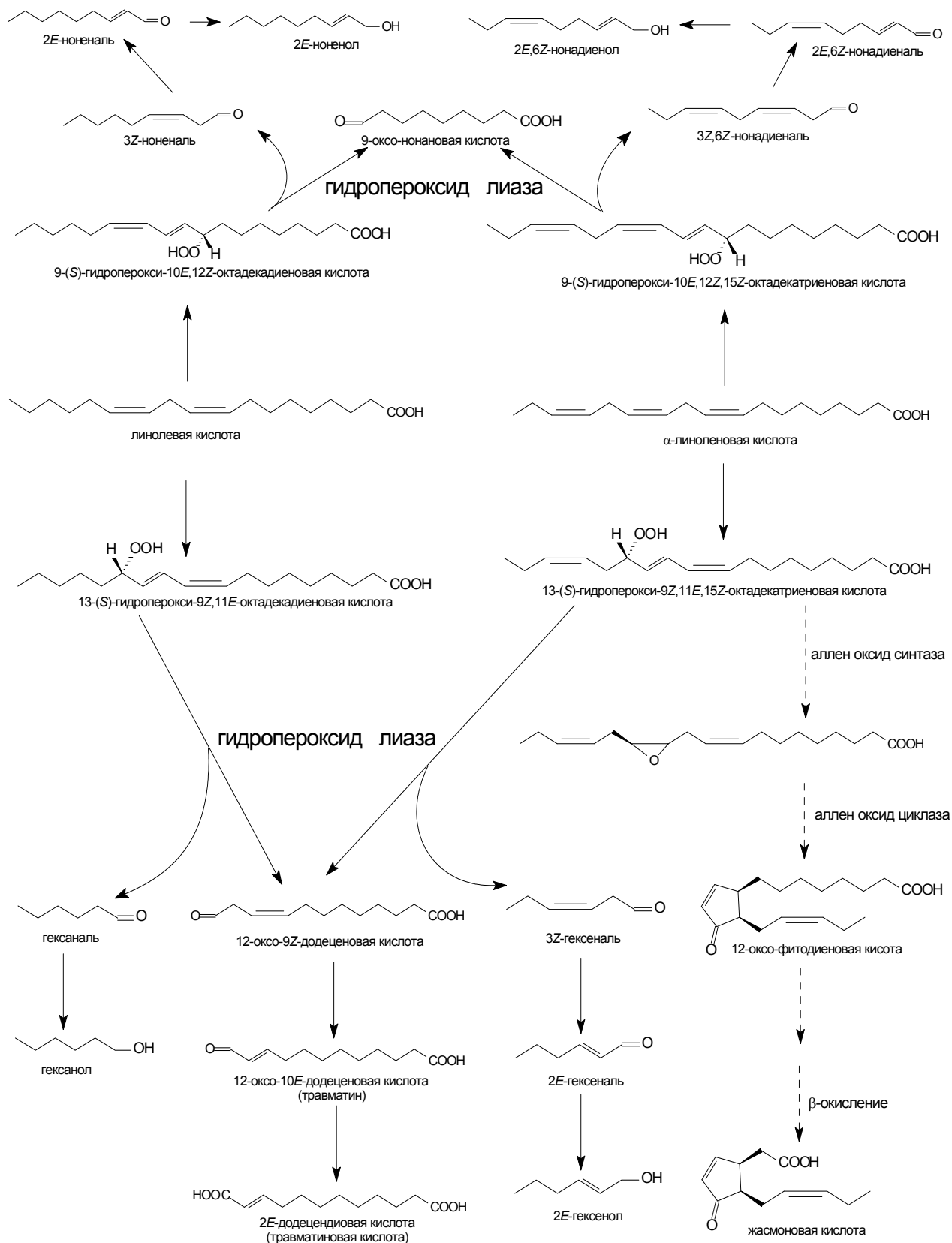


Схема 2. Пути липоксигеназного окисления в растениях.

Химически (10Z,15Z)-12-оксо-10,15-фито-диеновая кислота является простаноид-подобным соединением. 13-НРОТЕ может также быть преобразована 13-гидропероксидлиазой [30, 31] с образованием двух продуктов: альдегида (9Z)-12-оксо-9-додеценовой кислоты, который изомеризуется в (9E)-12-оксо-9-додеценовую кислоту (травматин) [26, 32], а также в ненасыщенный альдегид, (3Z)-гексеналь, и некоторые вторичные продукты [26, 33] (схема 2). Травматин может быть неферментативно окислен в соответствующую дикарбоновую кислоту, называемую травматиновой кислотой [26]. Травматин и травматиновая кислота – гормоны раны [26, 32], которые могут регулировать процессы заживления после механических и биологических повреждений тканей растения. (3Z)-Гексеналь преобразуется в более стабильный (2E)-гексеналь, являющийся сильным антимикробным агентом, который играет важную роль в защите растения от патогенных воздействий [34]. Биосинтез травматина возможен не только из линоленовой кислоты, но и из линолевой кислоты.

Линоленат-9-липоксигеназы широко распространены в растениях, но роль предполагаемого 9-липоксигеназного пути еще не до конца выявлена. Единственными метаболитами, заслуживающими внимания, являются гидропероксидлиазные продукты: (3)-ноненаль и (3,6)-нонадиеналь, которые проявляют мощное антигрибковое действие [35].

Роль оксипинов при взаимодействии растений с патогенами

Растения имеют эффективные активные и пассивные системы защиты от вирусов, патогенных бактерий и грибов [36]. Если патоген способен разрушить эти барьеры, тогда происходит взаимодействие между хозяином и патогеном, что вызывает заболевание. Важность липоксигеназ для защиты от патогенов обоснована наблюдением, что самые высокие концентрации и активность липоксигеназ найдены в тех участках тканей растений, которые наиболее подвержены патогенным воздействиям. Процессы, связанные с реакциями гиперчувствительности, приводят к ограниченному отмиранию клеток. Таким образом, растение предотвращает распространение болезни.

Оксипиновы (окисленные метаболиты ненасыщенных жирных кислот) играют ключевую роль во внутри- и межклеточной коммуникации в растениях, позвоночных, беспозвоночных и микроскопических грибах. В растениях оксипиновы стимулируют сигналы, которые обеспечивают защиту против патогенов, вредителей и микроорганизмов, обеспечивают физические барьеры против патогенной инвазии, регулируют апоптоз и играют ключевую роль в формировании фитогормонов и в старении.

Фитооксипиновы синтезируются ферментативно из полиненасыщенных жирных кислот по трем путям: (I) LOX-биосинтетическому пути; (II) локализованному на эндоплазматическом ретикулуме цитохром P-450-катализируемому ($\omega/\omega-4$)-гидроксилированию жирных кислот; и (III) α -диоксигеназному, который подобен циклооксигеназному пути окисления ПНЖК у животных и катализирует α -окисление жирных кислот. В грибах обнаружены ферменты биосинтеза оксипинов, гомологичные PGH-синтазам (или циклооксигеназам (COX)) млекопитающих [37].

Некоторые липоксигеназы играют важную роль в грибковом патогенезе растений. Существуют данные об участии LOX в процессах, происходящих при поражении растения грибами. Грибок риса (*Magnaporthe grisea*) вызывает повышение экспрессии LOX-1 (линолеат-13-LOX) в ответ на патогенное воздействие, тогда как рисовая LOX-2 с другими каталитическими свойствами и локализацией (в хлоропластах) не экспрессируется [13]. Патогенный грибок табака (*Phytophthora parasitica nicotianae*) также регулирует экспрессию LOX в листьях и ограниченное отмирание поврежденных клеток. Эксперименты с генетически модифицированными растениями табака, при использовании кДНК гена LOX, показали повышение чувствительности к грибам *P. parasitica* и к *Rhizoctonia solani* у трансгенных культур. Генно-инженерное сокращение экспрессии 13-LOX в картофеле делает растение более уязвимым для насекомых-вредителей. Интересно, что первичная структура новой LOX, выделенной из картофеля, гомологична индуцибельной LOX табака, и этот фермент был обнаружен в листьях картофеля, зараженного грибом *P. infestans*.

В клетках картофеля патоген *P. infestans* вызывает экспрессию линолеат-9-LOX, которая играет важную роль в механизмах противогрибковой защиты. Другая важная биологическая функция LOX – катализ клеточного распада при повреждении биомембран. Так, очищенный токсин патогена *P. cryptogea*, криптогеин, стимулирует экспрессию 9-LOX в листьях табака и отмирание клеток, сопровождаемое перекисным окислением липидов. Ингибирование активности LOX понижает токсический эффект криптогеина [13].

Структурное и функциональное разнообразие изоформ LOX у растений позволяет

формировать своевременный ответ на изменение окружающей среды, травматические стимулы. Два основных класса липоксигеназных продуктов, (9S)-гидроперокси- и (13S)-гидропероксипроизводные полиненасыщенных жирных кислот, играют ключевую роль в образовании множества оксипинов, обнаруженных в растениях и обладающих сигнальными и защитными свойствами. Семь ветвей каскада преобразования гидропероксидов жирных кислот обуславливают гибкость ответа растительного организма, который реализуется регулируемым сдвигом активности ферментов между разными направлениями.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Feussner, I. The lipoxygenase-dependent degradation of storage lipids / I. Feussner, H. Kuhn, C. Wasternack // Trends in Plant Science. – 2001. – Vol. 6. – P. 262–267.
2. Feussner, I. The lipoxygenase pathway / I. Feussner, C. Wasternack // Annu. Rev. Plant Biol. – 2002. – Vol. 53. – P. 275–297.
3. Feussner, I. Lipoxygenase catalyzed oxygenation of lipids / I. Feussner, C. Wasternack // Fett-Lipid. – 1998. – Vol. 100. – P. 146–152.
4. Заболоцкий, Д. А. Ингибиторы липоксигеназной трансформации полиеновых кислот / Д. А. Заболоцкий, Г. И. Мягкова, Р. П. Евстигнеева // Успехи химии. – 1990. – Т. 59. – С. 827–861.
5. A lipoxygenase in rabbit reticulocytes which attacks phospholipids and intact mitochondria / T. Schewe [et al.] // FEBS Lett. – 1974. – Vol. 60. – P. 149–152.
6. Demonstration by EPR spectroscopy of the functional role of iron in soybean lipoxygenase-1 / H. Kunh [et al.] // Biochim. Biophys. Acta. – 1975. – Vol. 377. – P. 71–79.
7. Bild, G. S. Dioxygenation by lipoxygenase of lipids of lipids containing *all-cis*-1,4,7-octatrien moieties/ G. S. Bild, C. S. Ramadoss, B. Axelrod // Arch. Biochem. Biophys. – 1977. – Vol. 184 – P. 36–41.
8. Shibata, D. Plant lipoxygenases / D. Shibata, B. Axelrod // J. Lipid Mediat. Cell Signal. – 1995. – Vol. 12. – P. 213–237.
9. Crystal structure of soybean lipoxygenase L-1 at 1.4 Å resolution / W. Minor [et al.] // Biochemistry. – 1996. – Vol. 35. – P. 10687–10701.
10. Structure of soybean lipoxygenase L3 and a comparison with its L1 isoenzyme / E. Skrzypczak-Jankun [et al.] // Proteins. – 1997. – Vol. 29. – P. 15–18.
11. The structure of mammalian 15-lipoxygenase reveals similarity to the lipases and the determinants of the substrate specificity / S. A. Gillmor [et al.] // Nat. Struct. Biol. – 1997. – Vol. 4. – P. 1003–1004.
12. Mutagenesis modeling of linoleate-binding to pea seed lipoxygenase / R. K. Hughes [et al.] // Eur. J. Biochem. – 2001. – Vol. 268. – P. 1030–1035.
13. Oliw, E. H. Plant and fungal lipoxygenases / E. H. Oliw // Prostaglandins & other Mediators. – 2002. – Vol. 68-69. – P. 313–323.
14. Grechkin, A. Recent developments in biochemistry of plant lipoxygenase pathway / A. Grechkin // Prog. Lipid Res. – 1998. – Vol. 37. – С. 317–352.
15. Gadner, H. W. Lipoxygenase as a versatile biocatalyst / H. W. Gadner // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1996 – Vol. 73 – P. 1347–1357.
16. Hamberg, M. Hydroperoxide-dependent epoxidation of unsaturated fatty acids in the broad bean (*Vicia faba* L.) / M. Hamberg, G. Hamberg // Archiv. Biochem. Biophys. – 1990. – Vol. 283. – P. 409–416.
17. Blee, E. Regio- and enantioselectivity of soybean fatty acid epoxide hydrolase / E. Blee, F.

Schuber // J. Biol. Chem. – 1990. – Vol. 265. – P. 12887–12894.

18. Blee, E. Stereochemistry of the epoxidation of fatty acids catalyzed by soybean peroxygenase / E. Blee, F. Schuber // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 1990. – Vol. 173. – P. 1354–1360.

19. Kolattukudy, P. E. Immunocytochemical localization and time course of appearance of an anionic peroxidase associated with suberization in wound-healing potato tuber tissue / P. E. Kolattukudy // Annu. Rev. Plant. Physiol. – 1981. – Vol. 32. – P. 539–567.

20. Phytooxylipins and plant defense reactions / E. Blee [et al.] // Prog. Lipid Res. – 1998. – Vol. 37. – P. 33–72.

21. Self defensive substances in rice plant against rice blast disease / T. Kato [et al.] // Tetrahedron Lett. – 1983. – Vol. 24. – P. 4715–4718.

22. Oxygenated fatty acids with anti-rice blast fungus activity in rice plants / T. Namai // Biosci. Biotech. Biochem. – 1993. – Vol. 57. – P. 283–287.

23. Gardner, H. W. Recent investigations into the lipoxygenase pathway of plants / H. W. Gardner // Biochim. Biophys. Acta. – 1991. – Vol. 1084. – P. 221–239.

24. Siedow, J. N. Plant lipoxygenase: structure and function / J. N. Siedow // Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. – 1991. – Vol. 42. – P. 145–188.

25. Sempdner, G. The biochemistry and the physiological and molecular actions of jasmonates / G. Sempdner, B. Parthier // Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. – 1993. – Vol. 44 – P. 569–589.

26. Wasternack, C. Jasmonate signaled plant gene expression / C. Wasternack, B. Pathier // Trends Plant Sci. – 1997. – Vol. 2 – P. 302–307.

27. Hamberg, M. Oxylin pathway to jasmonates: biochemistry and biological significance / M. Hamberg, H. W. Gardner // Biochim. Biophys. Acta. – 1992. – Vol. 1165. – P. 1–18.

28. Song, We. Molecular cloning of an allene oxide synthase: a cytochrome P450 specialized for the metabolism of fatty acid hydroperoxides / We Song, E. Funk, A. R. Brash // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1993. – Vol. 90. – P. 8519–8523.

29. Hamberg, M. Pathways in the biosynthesis of oxylipins in plants / M. Hamberg // J. Lipid Mediators. – 1993. – Vol. 6. – P. 375–384.

30. Hatanaka, A. Biosynthetic pathway for C₆-aldehydes formation from linolenic acid in green leaves / A. Hatanaka, T. Kajiura, J. Sekiya // Chem. Phys. Lipids. – 1987. – Vol. 44. – P. 341–361.

31. Bell pepper fruit fatty acid hydroperoxide lyase is a cytochrome P450 (CYP74B) / K. Matsui [et al.] // FEBS Lett. – 1996. – Vol. 394. – P. 21–24.

32. Zimmerman, D. C. Identification of traumatin, a wound hormone, as 12-oxo-*trans*-10-dodecenoic acid / D. C. Zimmerman, C. A. Coudron // Plant Physiol. – 1979. – Vol. 63. – P. 536–541.

33. Gardner, H. W. Hexanal, *trans*-2-hexenal, and *trans*-2-nonenal inhibit soybean, Glycine max, seed germination / H. W. Gardner, D. L. Dornbos, A. E. Desjardins // J. Agric. Food Chem. – 1990. – Vol. 38. – P. 1316–1320.

34. Alkenals, volatile defense substances in plants, their properties and activities / H. Lyr [et al.] // Acta Phytopathol. Acad. Sci. Hung. – 1983. – Vol. 18. – P. 3–12.

35. Lipoxygenase-derived aldehydes inhibit fungi pathogenic on soybean / S.F. Vaughn [et al.] // J. Chem. Ecol. – 1993. – Vol. 19. – P. 2337–2345.

36. Oxylin profiling reveals the preferential stimulation of the 9-lipoxygenase pathway in elicitor-treated potato cells / A. J. Slusarenko // Lipoxygenase and Lipoxygenase Pathway Enzymes (Piazza, G. J., ed.), AOCS Press, Champaign, IL, 1997. – P. 176–197.

37. Oxylin as developmental and host-fungal communication signals / I. Dimitros [et al.] // Trends in Microbiol. – 2007. – Vol. 15, № 3. – P. 109–118.

СИНТЕЗ ДИПИРРОЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ХЛОРИНОВ

*Н.В. Коновалова, ассистент, О.В. Мотова, студент
кафедра Химии и технологии биологически активных соединений
им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: nadejda_73@mail.ru

О

существлен синтез дипиррольных структур, которые могут быть использованы для направленного получения несимметрично функционализированных хлориновых макроциклов.

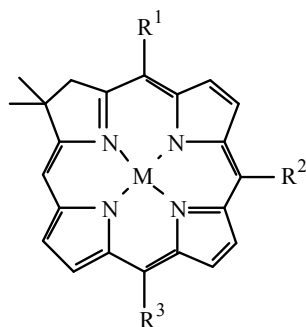
Ключевые слова: дипирролилметаны, дипирролилметены, хлорины, синтез, фотосинтетические модельные системы

Поглощение солнечной энергии и последующее ее преобразование, осуществляемое клетками в процессе фотосинтеза, является основой энергообеспечения жизнедеятельности всех живых организмов. Спектроскопические и теоретические исследования фотосинтетических процессов направлены главным образом на фундаментальное изучение фотофизических и фотохимических свойств биологических энергопреобразующих систем и создание супрамолекулярных ансамблей для применения в молекулярной фотонике и оптоэлектронике [1–3].

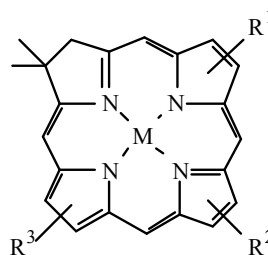
В последние годы удалось синтезировать молекулярные системы, успешно имитирующие некоторые стадии природного превращения солнечной энергии [4–6]. Выбор пигментов, доноров и акцепторов для создания таких модельных систем основан на их спектральных свойствах, определяемых энергетическими параметрами возбужденных состояний. При этом оптимальными компонентами являются хромофоры, родственные участвующим в природном фотосинтезе пигментам.

В настоящее время широко распространен

синтез фотосинтетических модельных систем с порфириновыми хромофорами [7–9], тогда как искусственных хлоринсодержащих донорно-акцепторных систем получено относительно немного. Это обусловлено разной степенью доступности исходных соединений с необходимыми функциональными группами – «строительных блоков». Многие порфирины широко доступны и могут быть легко синтезированы, в то время как подходящих хлориновых соединений известно довольно мало. Несмотря на структурную схожесть, хлорины отличаются от порфиринов спектральными и электронными свойствами. Поскольку основными структурными компонентами фотосинтетических систем являются хлорины, представляется целесообразным использование этих макроциклов для построения на их основе супрамолекулярных энергопреобразующих ансамблей. Одной из актуальных задач в этой связи является разработка методов направленного синтеза хлоринов с набором подходящих функциональных групп, необходимых для дальнейшей конденсации с донорными и/или акцепторными фрагментами.



мезо-замещенный



β-замещенный

Рис. 1. Идеальные хлориновые «строительные блоки» [10].

Идеальные хлориновые «строительные блоки» должны иметь следующие отличительные структурные особенности (рис. 1) [10]: 1) геминальную диметильную группировку, которая блокирует восстановленное хлориновое кольцо, препятствуя дегидрированию; 2) набор определенным образом расположенных периферических заместителей в *мезо*- и/или β -положениях, которые служат синтетическими мостиками для присоединения других компонент; 3) отсутствие заместителя в *мезо*-положении, соседнем с геминальной диметильной группировкой, чтобы избежать стерических затруднений, которые искажают макроцикл. Такие хлориновые «строительные блоки», несмотря на

значительные усилия в развитии синтеза хлоринов, остаются пока недоступными.

Рациональный метод синтеза хлоринов, разработанный Баттерсби и соавт. [11], включает стадии кислотно-катализируемой конденсации двух дипиррольных фрагментов с образованием дигидробилена *a* и последующей окислительной циклизации последнего в хлорин. Для синтеза хлорина с двумя *мезо*-арильными заместителями, которые можно использовать в качестве мостиков для объединения с другими макроциклами при построении модельной системы, Линдсеем [10] предложена модификация метода Баттерсби (схема 1):

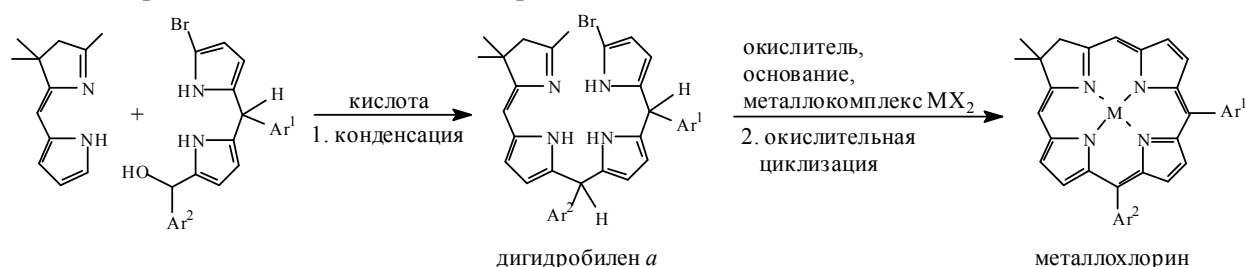


Схема 1. Получение *мезо*-замещенного хлорина по методу Линдсея [10].

Целью данной работы являлся синтез дипиррольных структур **III** и **VII**, которые могут быть использованы для направленного получения несимметрично функционализированных хлориновых макроциклов по методу Линдсея. В качестве исходного соединения в синтезе дипиррольного

фрагмента **III** (схема 2) использовали 5-(4-нитрофенил)дипирролилметан **I**, который получали конденсацией *n*-нитробензальдегида с избытком пиррола в соотношении 1 : 33 в присутствии каталитического количества трифторуксусной кислоты при комнатной температуре [12].

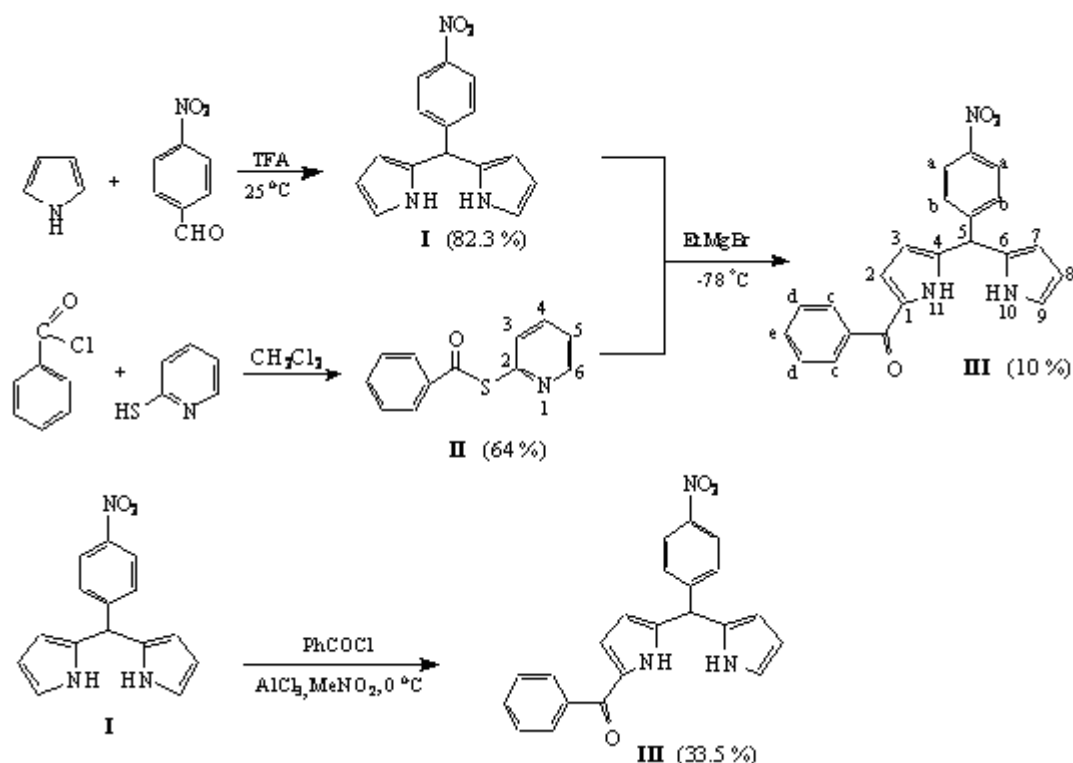


Схема 2. Синтез дипиррольного фрагмента **III**.

В качестве побочных продуктов реакции возможно образование «смещенного» *мезо*-(4-нитрофенил)- α,β -дипирролилметана, трипиррана и различных высших олигомеров, что обуславливает необходимость хроматографической очистки целевого продукта и может приводить к заметному снижению его выхода. С целью оптимизации условий образования дипирролилметанов в работе [12] было проведено исследование влияния различных факторов (соотношения пиррол-бензальдегид, типа и количества катализатора) на конечное распределение продуктов. Высокие выходы достигаются при использовании в качестве катализатора трифторуксусной кислоты или эфирата трехфтористого бора в количестве 0.1 моль, однако применение последнего приводит к большему содержанию в реакционной смеси побочного α,β -дипирролилметана, что затрудняет процесс очистки. Поэтому в качестве катализатора в реакции образования дипирролилметана **I** нами была выбрана трифторуксусная кислота.

Соединение **I** выделяли осаждением из реакционной смеси и перекристаллизовывали из этанола. Выход составил 82.3% в расчете на бензальдегид. Полученный дипирролилметан **I** охарактеризован данными ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре соединения **I** отмечены полосы поглощения, характерные для валентных колебаний NH-группы пиррола (3375 см^{-1}) и нитрогруппы ($1510, 1375\text{ см}^{-1}$). В ^1H -ЯМР-спектре наблюдаются три мультиплетных сигнала при 6.75, 6.19 и 5.88 м.д., относящихся к протонам пиррольных колец; два дублета при 8.17 и 7.38 м.д. с интегральной интенсивностью по 2 протона, соответствующие *мета*- и *орто*-протонам замещенного бензольного кольца; синглет от протона в *мезо*-положении дипирролилметана при 5.59 м.д. и уширенный синглет при 7.99 м.д., характерный для протона NH-группы.

В ходе реакции ацилирования *мезо*-замещенных дипирролилметанов со свободными α -положениями хлорангидридами кислот может образовываться смесь моно- и диацильных производных. Поэтому для получения 1-бензоил-5-(4-нитрофенил)дипирролилметана **III** более эффективным представлялся метод селективного моноацилирования, описанный в работе [13], который заключается в обработке соединения **I** этилмагнийбромидом и пиридилтиоэфиром **II** в эквимольных количествах в инертной атмосфере при охлаждении до -78°C (схема 2). Для получения пиридилтиоэфира **II** бензоилхлорид вводили в конденсацию с 2-меркаптопиридином в соответствии со стандартной методикой [13]. Структура

полученного соединения **II** была подтверждена данными ИК- и ^1H -ЯМР спектроскопии.

При подборе молярного соотношения реагентов в реакции моноацилирования важным фактором является полное расходование пиридилтиоэфира, так как его трудно хроматографически отделить от целевого моноацилированного дипирролилметана. Конденсация дипирролилметана (1.0 М, 1 экв.), предварительно активированного 1.0 М раствором этилмагнийбромидом (2.5 экв.), с пиридилтиоэфиром (1 экв.) привела к образованию моноацилированного продукта с выходом 10%. При этом в реакционной смеси оставалось большое количество непрореагировавшего дипирролилметана и содержались другие побочные продукты. С целью увеличения выхода моноацилированного дипирролилметана изменяли молярное соотношение и последовательность прибавления реагентов, температуру и продолжительность стадии активации.

Однако это не дало желаемых результатов: во всех опытах в реакционной смеси помимо продуктов осмоления присутствовал исходный дипирролилметан, незначительное количество моноацилированного дипирролилметана, а также большое число побочных продуктов.

Ввиду того, что ацилирование дипирролилметана данным методом не позволило получить соединение **III** с хорошим выходом, в качестве альтернативного подхода для его синтеза была использована реакция ацилирования по Фриделю-Крафтсу (схема 2). Обработка раствора дипирролилметана **I** в нитрометане бензоилхлоридом в присутствии кислоты Льюиса – хлорида алюминия – при охлаждении до 0°C дала моноацилированный дипирролилметан **III** с выходом 33.5%.

Помимо соединения **III** в реакционной смеси присутствовало диацильное производное и незначительное количество исходного дипирролилметана. Преимущественное образование продуктов ацилирования по свободным α -положениям дипирролилметана обусловлено тем, что α -атомы углерода в пиррольных кольцах более склонны к электрофильной атаке карбокатиона, чем β -углеродные атомы. Отсутствие в реакционной смеси продуктов ацилирования по бензольному кольцу дипирролилметана объясняется наличием в нем электроноакцепторной нитрогруппы. Использование эквимольных количеств дипирролилметана и бензоилхлорида и принципа концентрационного разбавления позволяет понизить выход побочного ди-

ацильного производного.

Полученный моноацилированный дипирролилметан **III** охарактеризован данными ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре помимо полос, характерных для исходного дипирролилметана, появляется полоса поглощения валентных колебаний карбонила при 1603 см^{-1} . Наблюдаемый сдвиг карбонильного поглощения на $\sim 100\text{ см}^{-1}$ в область низких частот по сравнению с его обычным положением в спектрах ароматических кетонов можно объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом кислорода карбонильной группы и атомом

водорода NH-группы ближайшего к ней пиррольного кольца. Об этом же свидетельствует уменьшение частоты валентных колебаний NH-связи до 3273 см^{-1} по сравнению с соответствующей полосой в спектре незамещенного пиррола, которая проявляется в области $\sim 3500\text{ см}^{-1}$ [14, 15].

В ^1H -ЯМР-спектре соединения **III** из-за потери симметрии молекулы происходит удвоение сигналов протонов пиррольных колец по сравнению с исходным дипирролилметаном и появление сигналов, характерных для протонов монозамещенного бензольного кольца (рис. 2).

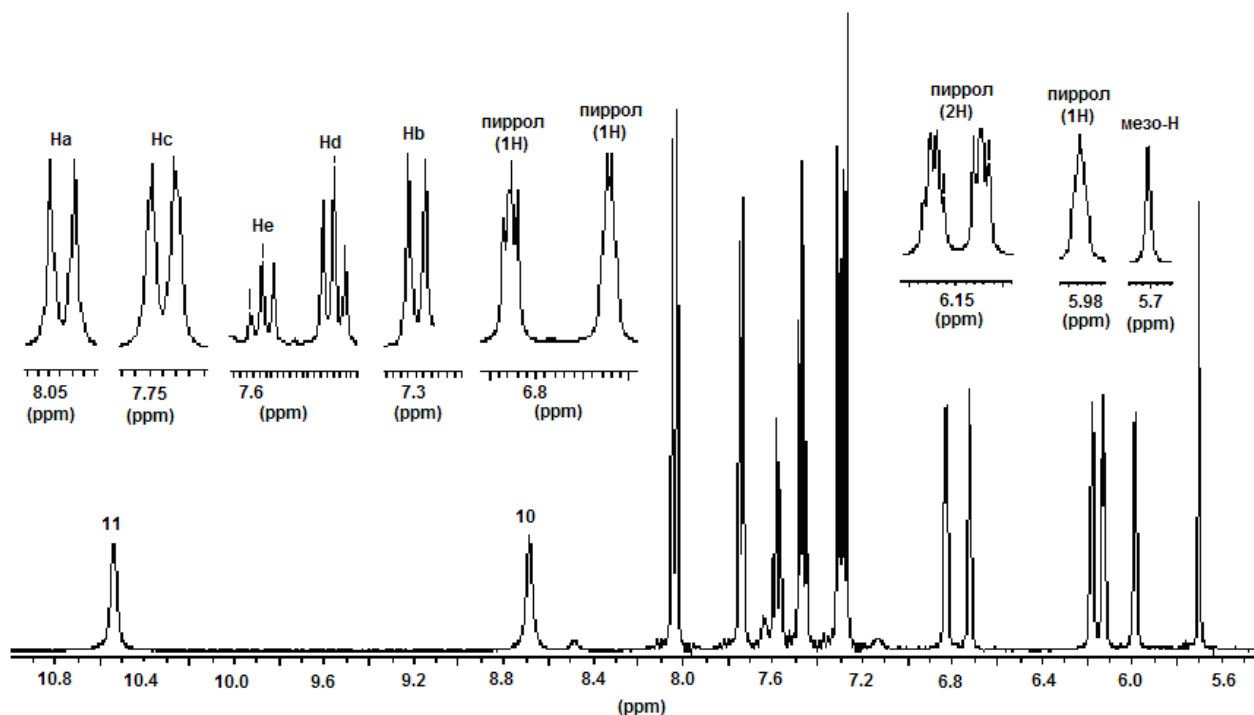


Рис. 2. ^1H -ЯМР-спектр моноацилированного дипирролилметана **III** в CDCl_3 .

Синтезированное моноацилированное производное **III** является стабильным предшественником α -бромдипирролилметанкарбинола, который используют для получения хлоринов по методу Линдсея [10]. Кроме того, восстановление карбонильной группы в соединениях типа **III** и последующая самоконденсация позволяют получать с высоким выходом *транс*-замещенные порфирины [16].

Для синтеза дипиррольного соединения **VII** (схема 3) первоначально получали 2-(2-*транс*-нитровинил)пиррол **IV** нитро-альдольной конденсацией нитрометана в качестве СН-кислотного компонента с 2-формилпирролом (карбонильным компонентом) в присутствии каталитических количеств гидрохлорида метиламина с последующим отщеплением воды.

СН-кислоты, в том числе и нитросоединения, имеющие в α -положении к функциональной группе атом водорода, обычно не обладают основными свойствами, однако в присутствии сильных оснований они переходят в реакционноспособную форму енолят-аниона, обладающую достаточной нуклеофильной активностью для присоединения к карбонильному компоненту (в данном случае к альдегиду). Отсутствие протонов в α -положении альдегида исключает возможность протекания конкурирующей реакции альдольной конденсации и способствует направленному синтезу соединения **IV**. Выход продукта составил 40.6 %.

Структура соединения **IV** подтверждена данными ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре соединения **IV** наблюдаются полосы

поглощения, соответствующие валентным колебаниям NH-группы пиррола (3272 см^{-1}) и нитрогруппы (1517 и 1347 см^{-1}), а также полоса поглощения валентных колебаний C=C-связи, сопряженной с пиррольным кольцом, при 1604 см^{-1} . В спектре ^1H -ЯМР соединения **IV**

наряду с сигналами протонов пиррольного кольца в области 6.4–7.2 м.д. имеются сигналы протонов замещенной винильной группы в виде дублетов с константой спин-спинового взаимодействия 13.2 Гц , что указывает на *транс*-конфигурацию двойной связи.

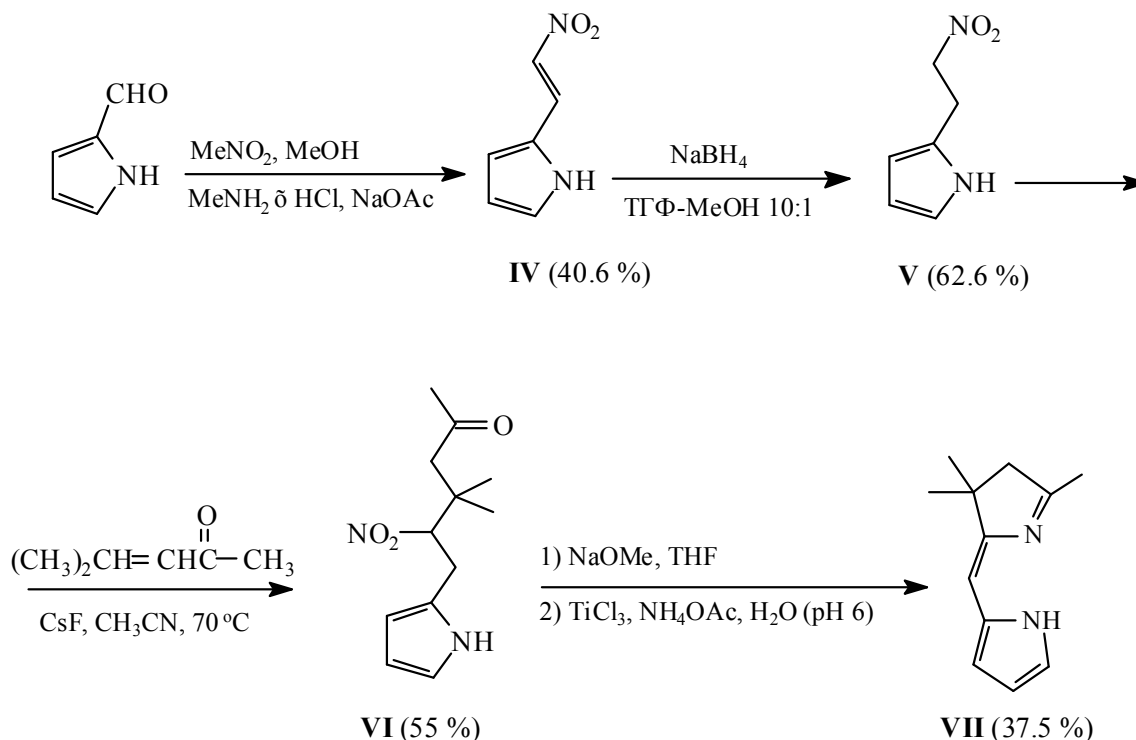


Схема 3. Синтез дипиррольного соединения **VII**.

Соединение **IV** восстанавливали избытком боргидрида натрия в смеси ТГФ–метанол до 2-(2-нитроэтил)пиррола **V**. Восстановление гидроборатом происходит за счет переноса гидрид-иона на электронодефицитный центр субстрата. Группы с избытком электронов, в том числе алкены с изолированной двойной связью, инертны по отношению к боргидриду натрия. Однако если связи $\text{C}=\text{C}$ сопряжены с электроакцепторными группами, способными стабилизировать анион (такими как COR, COOR, CN, NO₂ и др.), то может происходить их восстановление [17, 18]. Таким образом, применение боргидрида натрия в качестве мягкого восстанавливающего агента позволяет селективно (не затрагивая нитрогруппу) восстановить двойную связь в соединении **IV**. Восстановление сопряженных нитроолефинов боргидридом натрия сопровождается побочными реакциями присоединения по Михаэлю (присоединение продукта восстановления к исходному нитроалкену) с образованием 1,3-динитроалкана и высших олигомеров. Для минимизации побочных реакций восстановление проводят прибавлением субстрата к раствору

боргидрида натрия при пониженной температуре [18]. После хроматографической очистки выход соединения **V** составил 62.6%.

Структура соединения **V** подтверждена данными ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. В спектре ^1H -ЯМР появляются два сигнала в виде триплетов при 4.61 и 3.33 м.д, характерные для протонов нитроэтильной группы, и отсутствуют дублеты при 7.98 и 7.46 м.д., соответствующие протонам нитровинильной группы. Поскольку в соединении **V** пиррольное кольцо не сопряжено с нитрогруппой, в спектре ^1H -ЯМР происходит смещение сигналов протонов пиррольного кольца в область сильного поля ($\Delta\delta \sim 0.4$ м.д.) по сравнению с положением сигналов соответствующих протонов в спектре соединения **IV**. По этой же причине в ИК-спектре соединения **V** наблюдается увеличение частоты валентных колебаний NH-группы пиррола до 3422 см^{-1} по сравнению с соответствующей полосой в спектре соединения **IV**. Деформационные колебания -CH_2 -групп проявляются при 1430 см^{-1} , что несколько меньше характери-

ческой частоты деформационных колебаний CH_2 -групп в алифатических соединениях ($1460\text{--}1470\text{ см}^{-1}$). Это связано с наличием в непосредственной близости электроотрицательной NO_2 -группы [19]. Частоты валентных колебаний нитрогруппы составляют 1545.5 и 1381 см^{-1} , что согласуется с литературными данными [14, 15].

Для получения производного **VI** проводили конденсацию по Михаэлю – 1,4-присоединение соединения с активной метиленовой группой к двойной связи α,β -непредельного карбонильного соединения. Конденсацию 2-(2-нитроэтил)пиррола **V**, метиленового компонента, с окисью мезитила, карбонильным компонентом, осуществляли в присутствии основного катализатора – фторида цезия. Использование данного катализатора, как было показано в работе [10], позволяет повысить выход и облегчить процесс очистки соединения **VI**. Наряду с 1,4-присоединением в качестве побочной реакции возможно 1,2-присоединение, однако наличие объемистых заместителей при α -углеродном

атоме енолят-аниона и при карбонильной группе енона способствуют образованию продукта 1,4-присоединения. Выход продукта **VI** после хроматографической очистки составил 55%.

В ИК-спектре соединения **VI** помимо характеристических полос поглощения NO_2 -группы присутствует полоса поглощения карбонильной группы при 1712 см^{-1} , что свидетельствует об образовании продукта 1,4-присоединения. Структуру соединения **VI** также подтверждают данные ^1H -ЯМР спектра, в котором исчезают триплеты замещенной этильной группы исходного нитроэтилпиррола и появляются три сигнала в виде дублета дублетов при 5.13, 3.35 и 3.04 м.д., которые были приписаны неэквивалентным протонам фрагмента CH_2CHNO_2 . Кроме того, в спектре имеются два дублета при 2.61 и 2.42 м.д. от протонов метиленовой группы в составе фрагмента $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ и три синглета при 2.15, 1.26 и 1.13 м.д. с интегральной интенсивностью по 3 протона, характерные для метильных групп (рис. 3).

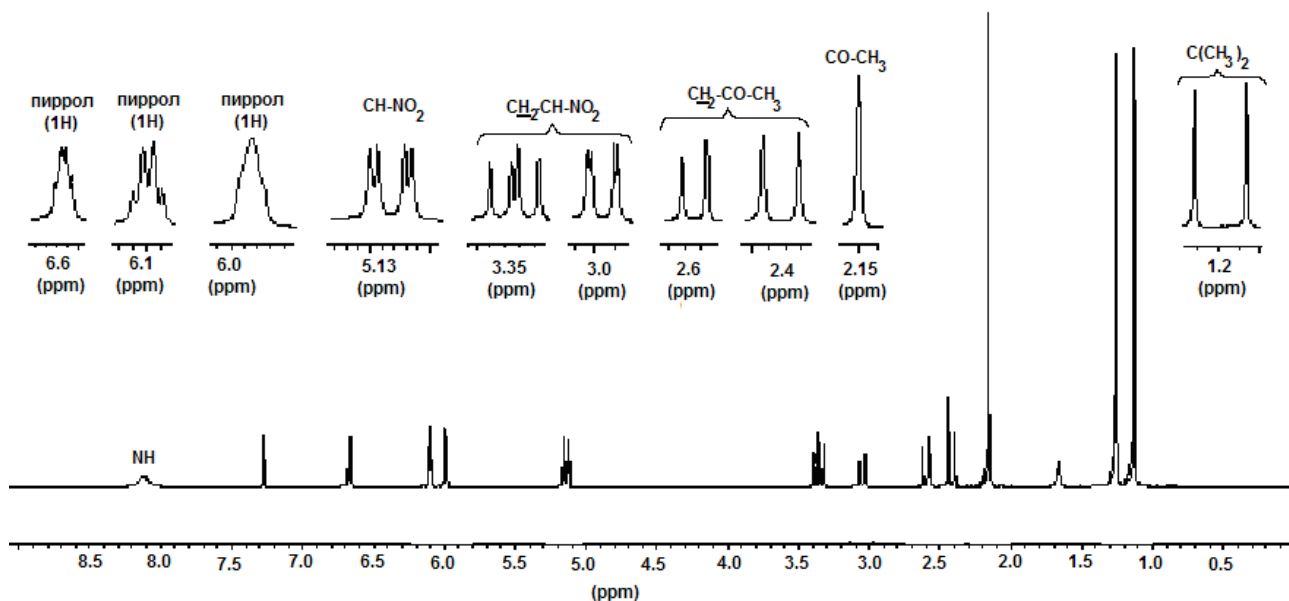


Рис. 3. ^1H -ЯМР-спектр соединения **VI** в CDCl_3 .

Тетрагидродипирролилметен **VII** получали по реакции МакМурри. Для этого замещенный гексанон **VI** обрабатывали сначала метилатом натрия для образования нитронат-аниона (схема 4), а потом буферным раствором хлорида титана при pH ~6, что привело к внутримолекулярной циклизации. Дальнейшее восстановление связи N=O и дегидратация дали целевой дипирролилметен.

Выход соединения **VII** составил 37.5%.

Структура подтверждена данными ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре наблюдаются сигналы валентных колебаний группы NH при 3385 см^{-1} и связи C=N при 1690 см^{-1} . В ^1H -ЯМР-спектре (рис. 4) помимо сигналов, характерных для протонов пиррольного кольца, появляются два дублета при 1.90 и 1.76 м.д., соответствующие протонам пирролидинового кольца, и синглет при 5.72 м.д. от мезо-протона в составе метенового

мостика. Наряду с этим в спектре отсутствуют сигналы протонов от фрагментов CH_2CHNO_2 и $-\text{CH}_2\text{CO}$ исходного гексанона **VI**, а синглет

при 2.15 м.д., характерный для α -метильной группы, смещается в область сильного поля на 0.62 м.д.

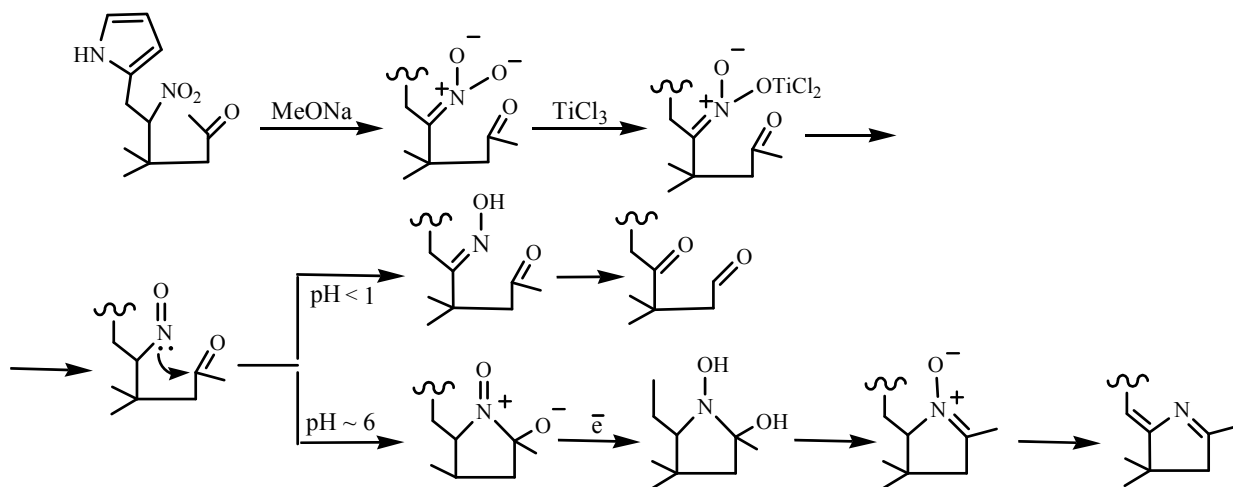


Схема 4. Механизм реакции получения тетрагидропирролилметена **VII**.

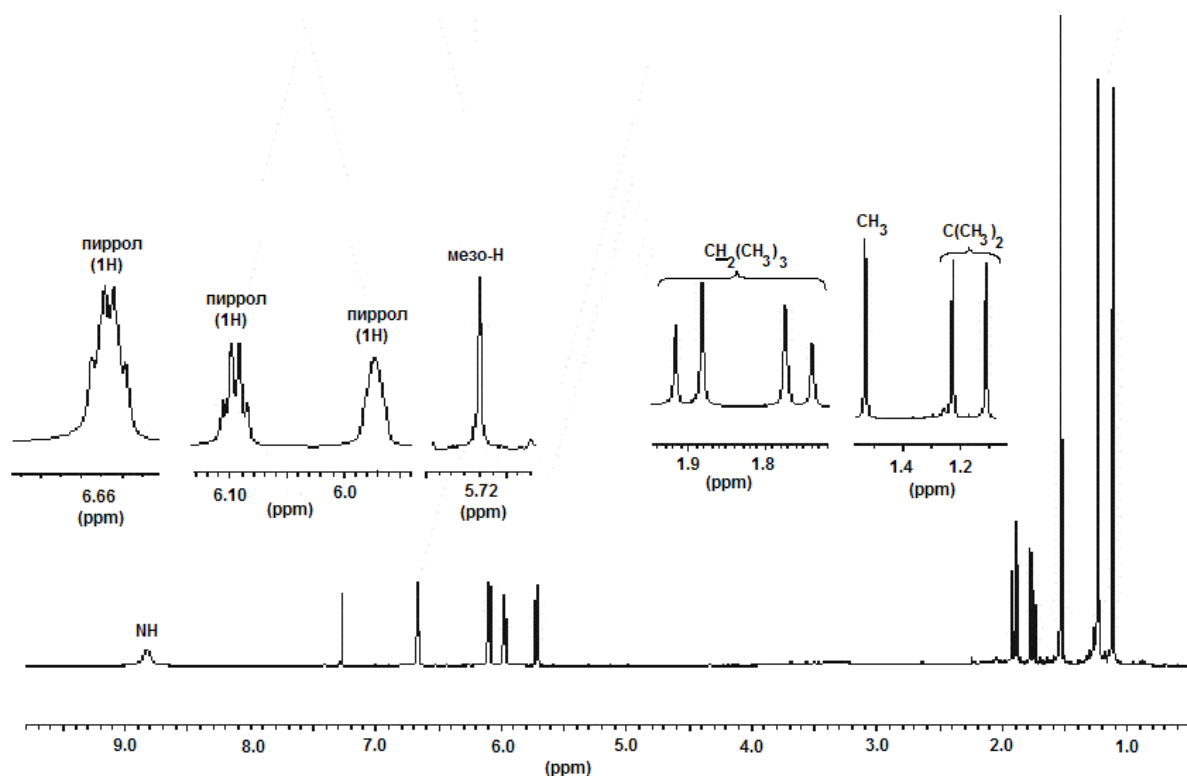
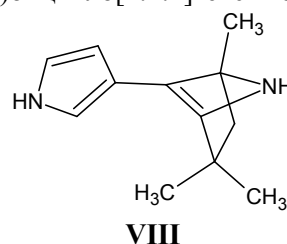


Рис. 4. ^1H -ЯМР-спектр соединения **VII** в CDCl_3 .

Соединение **VII** является неустойчивым и даже при хранении под аргоном при -4°C в течение нескольких дней превращается в другой продукт, в ^1H -ЯМР-спектре которого отсутствует сигнал *мезо*-протона метенового мостика, а в ИК-спектре исчезает полоса валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$.

Эти спектральные изменения, а также литературные данные [20] позволяют предположить, что происходит внутримолекулярная

перегруппировка с образованием трициклической системы – 5-аза-1,3,3-триметил-6-(пиррол-2-ил)бицикло[2.1.1]гекс-4-ена **VIII**.



Из-за возможности протекания быстрой перегруппировки соединение **VII** следует сразу после выделения вводить в конденсацию с другим дипиррольным фрагментом.

Таким образом, нами осуществлен синтез дипиррольных предшественников, которые могут быть использованы для направленного синтеза несимметрично функционализированных хлоринов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-4668.2007.3).

Экспериментальная часть

В работе использованы растворители фирмы «Химмед», 2-формилпиррол и хлорид титана (>10 вес.% TiCl_3 в 20-30 вес.% HCl) фирмы Aldrich Chemical Co., остальные реактивы фирмы Fluka. Реакции осуществляли в безводных растворителях. Хлористый метилен сушили и перегоняли над прокаленным хлористым кальцием, дополнительно перегоняли над гидридом кальция. Пиррол и бензоилхлорид перегоняли в вакууме в атмосфере инертного газа. Безводный ацетонитрил получали двукратной перегонкой над пятиокисью фосфора и последующей перегонкой над гидридом кальция, хранили над молекулярными ситами. Тетрагидрофуран хранили над щелочью и перегоняли над натрием с бензофеноном в атмосфере аргона. Метанол перегоняли над магниевой стружкой.

Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil (Россия) в системах растворителей: гексан – этилацетат, 3 : 1 (А), 2 : 1 (Б); на пластинках Kieselgel 60 (Merck) в системах: гексан – хлористый метилен, 1 : 2 (В), хлористый метилен (Г); на пластинках Alufol 60 F_{254} (Merck) в системе: гексан – хлористый метилен, 1 : 2 (Д).

Очистку полученных веществ проводили колоночной хроматографией на силикагеле Merck 60 (0.040-0.063 мм) (Германия) и окиси алюминия II степени активности (Россия).

Температуру плавления определяли на приборе Voetius (Германия).

Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Jasco UV-7800 (Япония), ИК-спектры соединений **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI**, **VII** – на приборе Equinox-55 фирмы Bruker

(Германия) в пленке, соединения **I** – на спектрофотометре Shimadzu IR-435 (Япония) в вазелиновом масле. ^1H -ЯМР-спектры соединений **I**, **III**, **VI**, **VII** были записаны на спектрометре Bruker MSL400 (Германия) с рабочей частотой 400 МГц, соединений **II**, **IV**, **V** – на спектрометре Bruker AM300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц. ^1H -ЯМР-спектры получены для растворов веществ в CDCl_3 с использованием в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилана.

5-(4-Нитрофенил)дипирролилметан (I). К *n*-нитробензальдегиду (1.64 г, 10.9 ммоль) прибавляют 25 мл (0.361 моль) свежеперегнанного пиррола. В атмосфере аргона раствор перемешивают в течение 10 мин, после чего добавляют 0.08 мл (1.09 ммоль) трифторуксусной кислоты и перемешивают еще 30 мин. Ход реакции контролируют ТСХ на сорбфиле в системе гексан–этилацетат–триэтиламин, 80 : 20 : 1. Непрореагировавший пиррол удаляют в вакууме при нагревании не выше 50°C до образования темно-коричневой маслянистой массы. Затем ее перерастворяют в смеси CH_2Cl_2 (55 мл) и гексана (25 мл) и отгоняют в вакууме без нагревания до начала образования кристаллов (для более полной кристаллизации смесь оставляют на сутки в холодильнике). Образовавшиеся желтые кристаллы отфильтровывают, перекристаллизуют из этанола и сушат в глубоком вакууме. Выход: 2.39 г (82.3%). R_f 0.54 (А). Т. пл. 158-160 °C (159-160 °C [12]). Электронный спектр (метанол, $\lambda_{\text{макс}}$ нм): 222, 265.5. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 3375 (NH пиррола), 1510 (NO_2), 1375 (NO_2). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д): 8.17 (2H, д, J = 8.7 Гц, 2 *мета*-H Ph), 7.99 (2H, ушир. с, NH), 7.38 (2H, д, J = 8.7 Гц, 2 *орто*-H Ph), 6.75 (2H, м), 6.19 (2H, м), 5.88 (2H, м) (CH пиррола), 5.59 (1H, с, CH-PhNO_2).

2-Бензоилтиопиридин (II). К раствору 2-меркаптопиридина (500 мг, 4.5 ммоль) в 25 мл CH_2Cl_2 прибавляют раствор бензоилхлорида (0.520 мл, 4.5 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 и перемешивают 1 ч при комнатной температуре. Затем реакционную массу нейтрализуют 2 н. NaOH, промывают водой до нейтральной среды, экстрагируют CH_2Cl_2 . Органическую фазу отделяют, сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме. Остаток в виде желтого масла перерастворяют в 1-2 мл этилацетата и 10 мл гексана и отгоняют в вакууме до начала образования кристаллов. Для более полной

кристаллизации смесь оставляют на сутки в холодильнике; выпавшие белые кристаллы отфильтровывают. Выход: 0.629 г (64%). R_f 0.37 (Б). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1675 ($\text{C}=\text{O}$ тиоэфира). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 8.69 (1H, ддд, $J = 4.9$ Гц, $J = 1.9$ Гц, $J = 0.9$ Гц, $\text{C}_{(6)}\text{H}$), 8.03 (2H, дд, $J = 8.5$ Гц, $J = 1.3$ Гц, 2 *орто*-H Ph), 7.79 (1H, ддд, $J = 7.8$ Гц, $J = 7.4$ Гц, $J = 1.9$ Гц, $\text{C}_{(4)}\text{H}$), 7.74 (1H, ддд, $J = 7.8$ Гц, $J = 1.3$ Гц, $J = 0.9$ Гц, $\text{C}_{(3)}\text{H}$), 7.63 (1H, тт, $J = 7.4$ Гц, $J = 1.3$ Гц, *пара*-H Ph), 7.51 (2H, дд, $J = 8.5$ Гц, $J = 7.4$ Гц, 2 *мета*-H Ph), 7.35 (1H, ддд, $J = 7.4$ Гц, $J = 4.9$ Гц, $J = 1.3$ Гц, $\text{C}_{(5)}\text{H}$).

1-Бензоил-5-(4-нитрофенил)-дипирролилметан (III).

Метод I: К перемешиваемому в атмосфере аргона раствору 5-(4-нитрофенил)дипирролилметана **I** (500 мг, 1.87 ммоль) в 2 мл ТГФ прибавляют по каплям 1.0 М раствор EtMgBr в ТГФ (4.7 мл, 4.7 ммоль) в течение 5 мин. Смесь перемешивают при комнатной температуре 10 мин, затем охлаждают до -78°C и в течение 5 мин прибавляют по каплям раствор 2-бензоилтиопиридина **II** (402 мг, 1.87 ммоль) в 2 мл ТГФ. Полученную реакционную массу перемешивают при -78°C еще 15 мин, после чего, не удаляя охлаждающую баню, позволяют ей постепенно нагреться до комнатной температуры. После того как ТСХ показала отсутствие в реакционной массе пиридилтиоэфира, реакцию останавливают добавлением насыщенного водного раствора NH_4Cl (25 мл). Далее реакционную массу разбавляют CH_2Cl_2 , промывают водой, экстракт отделяют и сушат безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме. Остаток подвергают хроматографической очистке на колонке (15×200 мм) с силикагелем, элюируя системой растворителей с увеличением полярности от гексан – CH_2Cl_2 , 1 : 2 до CH_2Cl_2 . Выход: 0.070 г (10%).

Метод II: К охлажденной до 0°C суспензии безводного хлорида алюминия (0.375 г, 2.81 ммоль) в 5 мл нитрометана прибавляют бензоилхлорид (0.32 мл, 1.87 ммоль) и перемешивают при охлаждении (0°C) в течение 30 мин. После этого к реакционной смеси прибавляют по каплям раствор 5-(4-нитрофенил)дипирролилметана **I** (500 мг, 1.87 ммоль) в 10 мл нитрометана и перемешивают при комнатной температуре 40 мин. Далее реакционную смесь выливают в воду и экстрагируют CH_2Cl_2 . Органическую

фазу отделяют, сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме. Остаток подвергают хроматографической очистке на колонке (15×200 мм) с силикагелем, элюируя системой растворителей с увеличением полярности от гексан – CH_2Cl_2 , 1 : 4 до CH_2Cl_2 . Продукт перекристаллизовывают из метанола. Выход: 0.233 г (33.5%). R_f 0.38 (В). Т. пл.: $76-78^\circ\text{C}$. ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3273 (NH), 1603 ($\text{C}=\text{O}$ в кетонах), 1518 ($-\text{NO}_2$), 1347 ($-\text{NO}_2$). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 10.55 (1H, с, $\text{N}_{(10)}\text{H}$), 8.68 (1H, с, $\text{N}_{(11)}\text{H}$), 8.04 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, 2 *мета*-H PhNO_2), 7.74 (2H, д, $J = 7.4$ Гц, 2 *орто*-H $\text{PhCO}-$), 7.58 (1H, т, $J = 7.4$ Гц, *пара*-H $\text{PhCO}-$), 7.46 (2H, т, $J = 7.4$ Гц, 2 *мета*-H $\text{PhCO}-$), 7.30 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, 2 *орто*-H PhNO_2), 6.83 (1H, м), 6.72 (1H, м), 6.18 (1H, м), 6.12 (1H, м), 5.99 (1H, м) (CH пиррола), 5.70 (1H, с, $\text{CH}-\text{PhNO}_2$).

2-(2-транс-Нитровинил)пиррол (IV). К раствору 2-формилпиррола (1 г, 10.5 ммоль) в 25 мл безводного метанола прибавляют в атмосфере аргона нитрометан (1.25 мл, 23.3 ммоль), гидрохлорид метиламина (0.715 г, 10.6 ммоль) и ацетат натрия (1.05 г, 12.8 ммоль), при этом раствор приобретает ярко желтую окраску. Реакционную смесь перемешивают 16 ч в атмосфере аргона, после чего выливают в воду (50 мл) и экстрагируют CH_2Cl_2 (3×50 мл). Органическую фазу отделяют, сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме без нагревания. Остаток пропускают через слой силикагеля (30×50 мм), элюируя CH_2Cl_2 . Выход: 0.59 г (40.6%). R_f 0.51 (Г). Т. пл.: $112-114^\circ\text{C}$ ($112-114^\circ\text{C}$ [10]). Электронный спектр (бензол, $\lambda_{\text{макс}}$, нм): 383. ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3272 (NH), 1604 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.), 1517 ($-\text{NO}_2$), 1347 ($-\text{NO}_2$). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 9.03 (1H, ушир. с, NH), 7.98 (1H, д, $J = 13.2$ Гц, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$), 7.46 (1H, д, $J = 13.2$ Гц, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$), 7.13 (1H, м), 6.81 (1H, м), 6.40 (1H, м) (CH пиррола).

2-(2-Нитроэтил)пиррол (V). 2-(2-транс-Нитровинил)пиррол **IV** (0.5 г, 3.6 ммоль) растворяют в 33 мл смеси безводных растворителей ТГФ – метанол, 10 : 1 при охлаждении до 0°C в атмосфере аргона. К раствору прибавляют порциями при охлаждении боргидрид натрия (0.51 г, 13.4 ммоль) так, чтобы не происходило разогрева реакционной смеси. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 2 ч, нейтрализуют 1 н. уксусной кислотой, промывают водой (100 мл) до нейтральной среды, экстрагируют хлористым метиленом

(3×100 мл). Органическую фазу отделяют, сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме. Остаток подвергают хроматографической очистке на колонке (20×150 мм) с силикагелем, элюируя системой растворителей гексан – CH_2Cl_2 , 1.5 : 1 – 1 : 1. Продукт собирают в виде оранжевого масла. Выход: 0.313 г (62.6%). R_f 0.41 (Г). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3422 (NH), 1545.5 ($-\text{NO}_2$), 1430 ($-\text{CH}_2-$), 1381 ($-\text{NO}_2$). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 8.17 (1H, ушир. с, NH), 6.72 (1H, м), 6.15 (1H, м), 6.02 (1H, м) (CH пиррола), 4.61 (2H, т, $J = 6.6$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$), 3.33 (2H, т, $J = 6.6$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$).

1-(2-Пирролил)-2-нитро-3,3-диметил-5-гексанон (VI). К раствору 2-(2-нитро-этил)пиррола V (0.939 г, 6.7 ммоль) в 44 мл абсолютного бензонитрила прибавляют окись мезитила (3.83 мл, 33.5 ммоль) и фторид цезия (5.80 г, 38.2 ммоль, 5.7 экв), предварительно прокаленный в вакууме в течение 1 ч при 100 °С. Реакционную смесь перемешивают в течение 16 ч при 70 °С (ход реакции контролируют ТСХ), после чего растворитель удаляют в вакууме, остаток пропускают через слой (25×35 мм) окиси алюминия II степени активности, элюируя CH_2Cl_2 . После удаления в вакууме растворителя, остаток подвергают хроматографической очистке на колонке (20×150 мм) с окисью алюминия II степени активности, элюируя системой гексан – CH_2Cl_2 с увеличением полярности от 4 : 1 до 2 : 1. Собирают фракцию с R_f 0.38 (Г), 0.4 (Д) и перекристаллизовывают из смеси гексан – CH_2Cl_2 . Выход: 0.878 г (55%). Т. пл. 54–56 °С (54–55 °С [10]). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3397 (NH), 1712 (CO), 1547 ($-\text{NO}_2$), 1368 ($-\text{NO}_2$). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 8.12 (1H, ушир. с, NH),

6.66 (1H, м), 6.10 (1H, м), 5.99 (1H, м) (CH пиррола), 5.13 (1H, дд, $J = 11.8$ Гц, $J = 2.5$ Гц, CHNO_2), 3.35 (1H, дд, $J = 15.6$ Гц, $J = 11.8$ Гц), 3.04 (1H, дд, $J = 15.6$ Гц, $J = 2.5$ Гц) (CH_2CHNO_2), 2.61 (1H, д, $J = 17.4$ Гц), 2.42 (1H, д, $J = 17.4$ Гц) (CH_2COCH_3), 2.15 (3H, с, COCH_3), 1.26 (3H, с), 1.13 (3H, с) ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

1,3,3-Триметил-2,3-дигидродипирролил-метен (VII). К раствору соединения VI (0.1 г, 0.42 ммоль) в 4 мл абсолютного ТГФ прибавляют раствор метилата натрия (0.11 г, 2.1 ммоль) в метаноле и перемешивают при комнатной температуре в атмосфере аргона 1 ч до образования нитронат-аниона. К раствору хлорида титана (>10 вес.% TiCl_3 в 20–30 вес.% HCl , 3.16 мл, 2.1 ммоль, 5 мол. экв.) прибавляют 17 мл воды, ацетат аммония до pH 6 и 1 мл ТГФ. Затем раствор нитронат-аниона в ТГФ добавляют к буферному раствору TiCl_3 и перемешивают при комнатной температуре 3 ч. Реакционную смесь выливают в 15 мл CH_2Cl_2 , промывают раствором гидрокарбоната натрия, потом водой. Органическую фазу отделяют, сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме. Остаток подвергают хроматографической очистке на колонке (15×150 мм) с нейтральной окисью алюминия, элюируя системой растворителей CH_2Cl_2 –MeOH, 60 : 1. Продукт собирают в виде коричневого масла. Выход: 29.7 мг (37.5%). R_f 0.36 (В). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3385 (NH), 2947 (CH), 1690 ($\text{C}=\text{N}$), 1567, 1379 ($\text{C}=\text{C}$). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 8.83 (1H, ушир. с, NH), 6.67 (1H, м), 6.10 (1H, м), 5.97 (1H, м) (CH пиррола), 5.72 (1H, с, мезо-Н), 1.90 (1H, д, $J = 14$ Гц), 1.76 (1H, д, $J = 14$ Гц) ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (3H, с, CH_3), 1.23 (3H, с), 1.17 (3H, с) ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коновалова, Н. В. Синтетические молекулярные системы на основе порфиринов как модели для изучения переноса энергии при фотосинтезе / Н. В. Коновалова, Р. П. Евстигнеева, В. Н. Лузгина // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 11. – С. 1059–1093.
2. D'Souza, F. Photoinduced electron transfer in supramolecular systems of fullerenes functionalized with ligands capable of binding zinc porphyrins and zinc phthalocyanines / F. D'Souza, O. Ito // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 249. – P. 1410–1422.
3. Burrell, A. K. Porphyrin-based nanostructures: routes to molecular electronics / A. K. Burrell, M. R. Wasielewski // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2000. – Vol. 4, № 4. – P. 401–406.
4. Gust, D. Molecular mimicry of photosynthetic energy and electron transfer / D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore // Acc. Chem. Res. – 1993. – Vol. 26. – P. 198–205.
5. Osuka, A. A chemical approach towards the photosynthetic reaction center / A. Osuka, N. Mataga, T. Okada // Pure Appl. Chem. – 1997. – Vol. 69, № 4. – P. 797–802.
6. Fukuzumi, S. Bioinspired electron-transfer systems and applications / S. Fukuzumi // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2006. – Vol. 79, № 2. – P. 177–195.

7. Imahori, H. Porphyrin–fullerene linked systems as artificial photosynthetic mimics / H. Imahori // *Org. Biomol. Chem.* – 2004. – Vol. 2. – P. 1425–1433.
8. Schuster, D. I. Porphyrin–fullerene photosynthetic model systems with rotaxane and catenane architectures / D. I. Schuster, K. Li, D. M. Guldi // *C. R. Chimie.* – 2006. – Vol. 9. – P. 892–908.
9. Jiang, L. The progress on design and synthesis of photoactive porphyrin-based dyads, triad and polymers / L. Jiang, Y. Li // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2007. – Vol. 11, № 5-6. – P. 299–312.
10. Rational synthesis of *meso*-substituted chlorin building blocks / J.-P. Strachan, D. F. O’Shea, T. Balasubramanian, J. S. Lindsey // *J. Org. Chem.* – 2000. – Vol. 65, № 10. – P. 3160–3172.
11. Battersby, A. R. Synthetic studies relevant to biosynthetic research on vitamin B₁₂. Part 7. Synthesis of (±)-Bonellin dimethyl ester / A. R. Battersby, C. J. Dutton, C. J. R. Fookes // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1988. – P. 1569–1576.
12. Refined synthesis of 5-substituted dipyrromethanes / B. J. Littler [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1999. – Vol. 64. – P. 1391–1396.
13. Efficient synthesis of monoacyl dipyrromethanes and their use in the preparation of sterically unhindered *trans*-porphyrins / P. D. Rao [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2000. – Vol. 65. – P. 1084–1092.
14. Беллами, Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1957. – 444 с.
15. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 165 с.
16. Synthetic approaches to regioisomerically pure porphyrins bearing four different *meso*-substituents / C.-H. Lee [et al.] // *Tetrahedron.* – 1995. – Vol. 51, № 43. – P. 11645–11672.
17. Общая органическая химия. Т. 6. / Ред. Н. К. Кочетков, Ю. Н. Бубнов. – М.: Химия, 1984. – 329 с.
18. Shechter, H. Nitroalkane from conjugated nitroalkenes by reduction with complex hydrides / H. Shechter, D. E. Ley, E. B. Roberson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – Vol. 78. – P. 4984–4989.
19. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффолтер. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
20. Synthesis of *meso*-substituted chlorines via tetrahydrobilene-*a* intermediates / M. Taniguchi [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 66. – P. 7342–7354.

РАЗРАБОТКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ ПРОБИОТИКОВ

*Н.В. Меньшутина, декан, **М.Г. Гордиенко, старший преподаватель,

А.А. Аванесова, инженер *Ю.В. Маковская, старший лаборант

*факультет Высших ресурсосберегающих и информационных технологий,

**кафедра Кибернетики химико-технологических процессов,

***Российско-Швейцарский учебно-научный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

e-mail: chemcom@muctr.edu.ru

Предложен альтернативный метод получения сухой биомассы бифидобактерий – распылительная сушка. Проведен комплекс экспериментальных и аналитических исследований. На основании экспериментальных данных и результатов моделирования выданы рекомендации по организации промышленного процесса.

Ключевые слова: распылительная сушка пробиотиков, разработка технологии, математическое моделирование, масштабирование

Введение

Процесс сушки является одним из завершающих процессов фармацевтического производства, что возлагает особые требования на условия его проведения и качество получаемой продукции. Разработка новых технологий, обеспечивающих переход на непрерывный процесс, снижение эксплуатационных затрат, упрощение технологической схемы производства, возможности организации системы контроля качества производства в режиме «он-лайн» при условии сохранения и улучшения качественных характеристик получаемого продукта, является актуальной и творческой задачей, требующей индивидуального подхода к рассматриваемой проблеме.

При производстве пробиотиков в качестве альтернативы классическому сублимационному обезвоживанию в вакууме может быть предложена распылительная сушка. Для грамотного научного обоснования ее технологических режимов необходимы: четкое понимание и ясное представление физической сущности механизмов явлений, происходящих в сушилке, их взаимосвязи и степени взаимного влияния; учет специфики объекта биологической природы (биосуспензия, содержащая живую клеточную культуру) и налагаемых в связи с этим ограничений. Поскольку все параметры внутренне взаимосвязаны, то разработка новой технологии сушки пробиотиков представляет собой многопараметрическую задачу, решение которой возможно при использовании методов математического

моделирования с применением современной вычислительной техники и соответствующего программного обеспечения.

Стратегия построения обобщенной модели распылительной сушки биосуспензии

На сегодняшний момент не существует обобщенной модели распылительной сушки биосуспензии, которая позволила бы исследовать не только гидродинамику, тепло- и массообмен в аппарате, но и проследить, как меняется выживаемость клеток в процессе обезвоживания биосуспензии в результате теплового воздействия и роста осмотического давления.

Математическая модель в общем виде для описания гидродинамики, тепло- и массообмена была разработана на базе термогидромеханических уравнений для гетерогенной смеси, занимающих локальный объем аппарата, сотрудниками кафедры КХТП [1, 2]. Система уравнений включает уравнения сохранения массы, импульса и энергии, которые в данной работе были записаны для газовой и дисперсной фаз в цилиндрических координатах, начальные и граничные условия, а также дополнительные соотношения, замыкающие систему.

В связи с тем, что объект сушки – биосуспензия, содержащая живую клеточную культуру бифидобактерий, – недостаточно полно описан в современной литературе, для разработки обобщенной модели распылительной сушки биосуспензии необходимо дополнительно провести комплекс эксперименталь-

ных и аналитических исследований, направленный на изучение кинетики сушки биосуспensionии, кинетики гибели клеток в результате теплового воздействия и роста осмотического

давления, выявление влияния параметров ведения процесса на качество сухого продукта и определение ограничений, налагаемых на параметры ведения процесса (рис. 1).

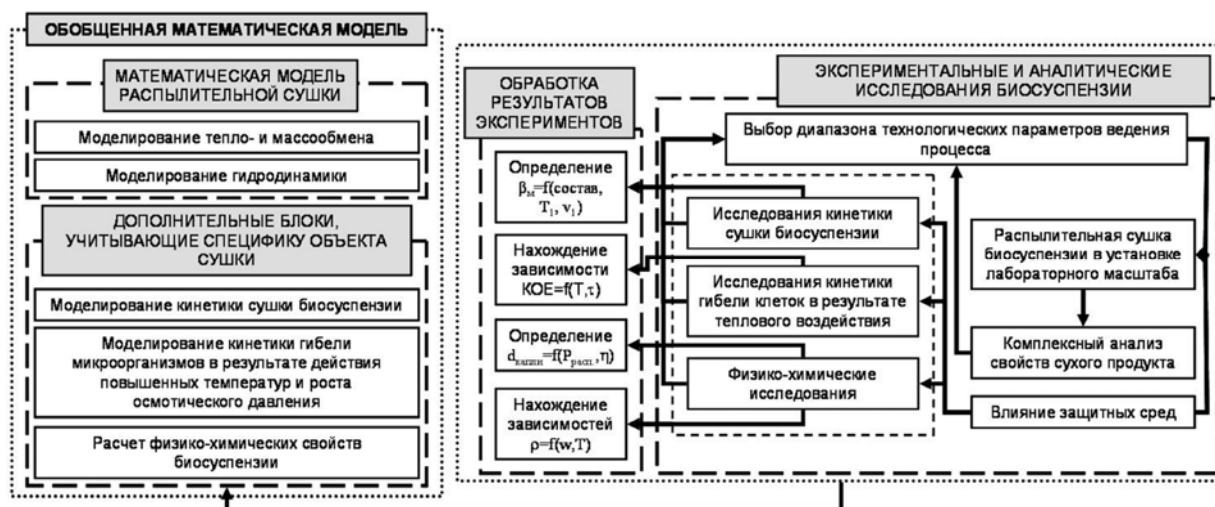


Рис. 1. Стратегия разработки обобщенной математической модели распылительной сушки биосуспensionии.

Экспериментальные исследования

В качестве объекта исследований использовалась биосуспensionия штамма бифидобактерий *Bifidobacterium bifidum* № 1, относящихся к роду

Bifidobacterium, семейству *Actinomycetaceae*. В ходе экспериментальных работ использовались образцы, содержащие различные защитные среды. Составы образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Составы образцов.

Образцы	Состав образцов
Образец 1	Концентрированная биосуспensionия
Образец 2	Концентрированная биосуспensionия с добавлением крахмала (1.0 мас.%)
Образец 3	Концентрированная биосуспensionия с добавлением молочных сливок (2.5 мас.%)
Образец 4	Концентрированная биосуспensionия с добавлением сахарозы (10.0 мас.%) и желатина (1.0 мас.%)

Физико-химические исследования данных образцов включали исследование динамической вязкости, с целью определения возможных режимов работы распыляющего устройства, и исследование зависимостей плотности от температуры и влагосодержания биосуспensionии, которые вошли в обобщенную математическую модель.

Исследование кинетики сушки биосуспensionии

Исследование кинетики сушки биосуспensionии с различными защитными средами проводилось на уникальном оборудовании в Политехническом университете г. Лодзь (Польша), позволяющем измерять изменение массы тонкого слоя материала, время сушки которого в данной установке близко ко времени сушки капель материала в сушильной

камере [3].

Установка представляет собой туннель с расположенным в нем опорным элементом, который связан с системой взвешивания. Точность взвешивания составляет ± 0.0001 г. После прогрева туннеля нагретым сушильным агентом, стеклянная пластина, на поверхность которой наносился тонкий слой исследуемого материала, опускалась при помощи лифта на опорный элемент. Одновременно начиналась передача и запись данных на персональный компьютер с температурных датчиков, установленных в туннеле до и после опорного элемента, и с системы взвешивания с частотой три измерения в секунду. Исследования проводились при 60, 100 и 140 °C; скорость воздуха составляла 0.73 и 0.86 м/с.

В результате обработки полученных

данных были построены кинетические кривые, анализ которых показал, что практически вся влага из образцов удаляется в первом периоде сушки, когда изменение влагосодержания продукта во времени имеет линейную зависимость [4]. Для каждого из образцов были найдены коэффициенты массоотдачи как функция температуры и скорости сушильного агента. Установлено, что при сушке концентрированной биосуспензии с добавлением крахмала коэффициент массоотдачи максимальный. Это объясняется образованием внутренней пористой структуры. Значение коэффициента массоотдачи для образца с добавлением сахарозы и желатина практически не зависит от скорости сушильного агента, что может быть объяснено склонностью полисахаридов образовывать при определенных температурах тонкую пленку на поверхности, которая лимитирует удаление влаги.

Большое влияние на выживаемость микроорганизмов в процессе сушки и при последующем хранении оказывает конечное влагосодержание сухого продукта [5–7]. При сушке биосуспензии при определенном критическом влагосодержании начинается удаление влаги не только из самой системы, но и из клетки. При нормальных условиях жизнедеятельности в клетку поступает поток влаги и питательных веществ, за счет которого она существует; он описывается следующим соотношением:

$$J = L_p \Delta p + L_{pD} \Delta \Pi \quad (1)$$

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{d} \cos \Theta \quad (2)$$

$$\Delta \Pi = \frac{RT}{\bar{V}_M} \ln \frac{p_{w2}}{p_{w1}} \quad (3)$$

где: L_p, L_{pD} – феноменологические коэффициенты; $\bar{V}_M$ – молярный объем, м³/моль; p_{w1}, p_{w2} – давление внешней и внутренней сред, соответственно, Па; R – универсальная газовая постоянная, 8.31 кДж/(моль·К); T – температура, К.

При неблагоприятных условиях поток вещества и воды в клетку прекращается, и клетка впадает в состояние анабиоза – временного, обратимого прекращения жизнедеятельности, из которого микроорганизм может снова перейти к активной жизнедеятельности при восстановлении благоприятных условий. Данное состояние описывается уравнением:

$$-L_p \Delta p = L_{pD} \Delta \Pi \quad (4)$$

При дальнейшем удалении влаги из системы происходит удаление влаги из самой клетки, возрастает осмотическое давление, в результате чего возможны нарушение структуры липидного бислоя, разрыв клеточной мембраны, нарушение обменных процессов, что приводит к гибели клетки. Введение защитных сред в состав биосуспензии позволяет уменьшить стресс микроорганизмов за счет уменьшения поверхностного натяжения и расширения пор, что приводит к снижению капиллярного давления, укреплению клеточных стенок за счет встраивания молекул наполнителя. Эти положения могут быть использованы в обобщенной математической модели при расчете кинетики гибели микроорганизмов в результате роста осмотического давления.

Исследование кинетики гибели клеток в результате теплового воздействия

Выбор оптимального температурного режима сушки обусловлен необходимостью сохранения жизнеспособности микроорганизмов, поэтому исследование кинетики гибели микроорганизмов в результате теплового воздействия (или термоустойчивости клеток) необходимо. Термоустойчивость клеток бифидобактерий определялась путем безградиентного прогрева исследуемых образцов при разных температурах и продолжительности нагрева.

Исследования показали, что введение защитной среды способствует значительному повышению выживаемости микроорганизмов. В результате экспериментов были получены зависимости выживаемости бифидобактерий от температуры и времени теплового воздействия, а также было оценено влияние введения защитных веществ в состав биосуспензии на повышение выживаемости бактерий при воздействии температуры. Для математического описания полученных зависимостей было использовано уравнение тепловой инактивации клеток [5, 7], приведенное ниже:

$$\lg B = \lg B_0 - \frac{A \cdot \tau}{2.3} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

$$B = \frac{N_K}{N_{K0}} \quad (6)$$

где: N_{K0}, N_K – число живых клеток до и после теплового воздействия; B_0, B – выживаемость микроорганизмов до и после теплового воздействия, %; τ – время теплового воздействия, с; A – численный показатель

природы вещества, характеризующий состояние объекта (наличие лабильных центров и связей, а также степень их подверженности тепловому воздействию); E_a – энергия инактивации, кДж/моль; R – газовая постоянная, 8.31 кДж/(моль·К); T – температура теплового воздействия, К.

В результате обработки экспериментальных данных для каждого из образцов были найдены неизвестные коэффициенты: A и E_a

Исследование процесса распылительной сушки биосуспензии

Экспериментальные исследования распылительной сушки биосуспензии с различными защитными средами проводились на универсальной распылительной сушилке УРС-1. В ходе экспериментальных работ варьировались: температура сушильного агента на входе в камеру, расход биосуспензии, давление распыляющего агента. Был проведен комплексный анализ свойств высушиваемых веществ, направленный на выявление характеристик конечного продукта, который включал определение остаточного влагосодержания,

гранулометрического состава и количества колониеобразующих единиц в массе продукта.

Установлено, что распылительная сушка концентрированной биосуспензии без введения защитных сред (Образец 1) невозможна, поскольку материал не досушивался (остаточное влагосодержание 6.0 мас.%), а количество колониеобразующих единиц в сухом продукте не превышало 10^6 КОЕ/г, что не соответствует требованиям, предъявляемым к биологически активным добавкам.

Лучшие результаты были получены при сушке концентрированной биосуспензии с сахарозно-желатиновой защитной средой (Образец 4) при температуре сушильного агента на входе в камеру 70°C , расходе материала 0.45 л/ч и давлении распыляющего агента 2.2 атм. Анализ сухого продукта показал, что остаточное влагосодержание составило 4.5 мас.%, количество колониеобразующих единиц в сухом продукте 10^{10} КОЕ/г. На рис. 2 приведены фотографии продукта, полученного при данных условиях, а также плотность распределения частиц по размерам.

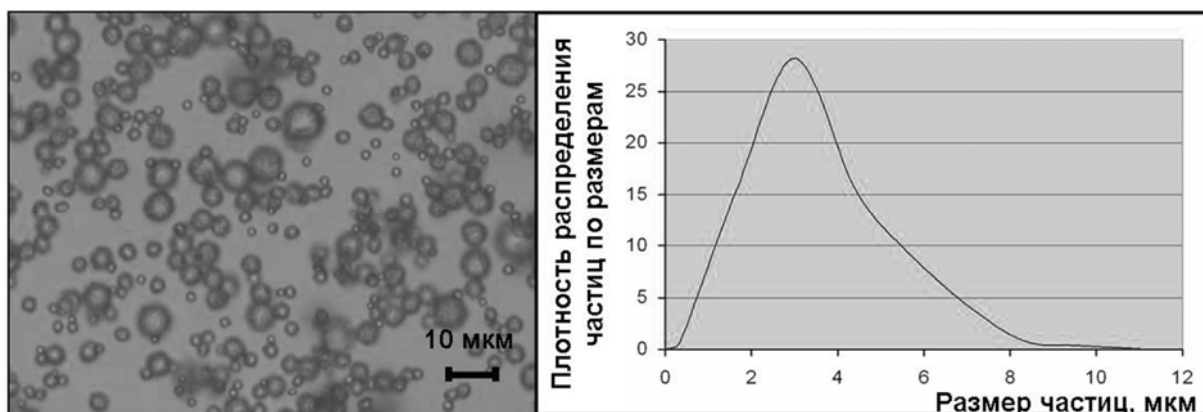


Рис. 2. Фотографии и плотность распределения частиц по размерам для сухого образца, полученного распылительной сушкой при $T_{\text{вход}} = 70^\circ\text{C}$, $G = 0.45$ л/ч, $P_{\text{расп}} = 2.2$ атм.

Распылительная сушка биосуспензии с добавлением молочных сливок (Образец 3) также дала хорошие результаты: содержание колониеобразующих единиц в сухом образце составило 10^{10} КОЕ/г.

Исследования порошков после негерметичного хранения при 5°C показало, что они склонны к агломерации. При этом сухая концентрированная биосуспензия с добавлением молочных сливок агломерировалась менее других образцов. Таким образом, введение в состав биосуспензии таких защитных веществ, как молочные сливки, не только способствует повышению выживаемости

микроорганизмов при распылительной сушке, но и повышает сыпучесть продукта, снижает степень агломерации частиц.

Проведенные экспериментальные и аналитические исследования позволили выявить взаимосвязь между свойствами биосуспензии, параметрами процесса и качеством продукта, а также определить ограничения, налагаемые на параметры ведения процесса: предельно допустимые температуры и скорость сушки.

Полученные в результате проведенных исследований данные и зависимости позволили создать обобщенную математическую модель процесса распылительной сушки

биосуспензии.

Масштабирование процесса

Обобщенная математическая модель была использована для масштабирования процесса распылительной сушки биосуспензии бифидобактерий. Для решения системы уравнений математической модели были построены алгоритм и численная схема. При расчете использовалась неоднородная сетка, уплотненная у стенки. Условием окончания расчета являлось достижение материалом остаточной влажности не более 4%. Численное решение системы уравнений математической модели позволило рассчитать аппарат заданной производительности по исходной биосуспензии и исследовать гидродинамику, тепло- и массообмен в аппарате, а также изменение выживаемости микроорганизмов в процессе сушки при различных параметрах ведения процесса. В качестве объекта сушки была выбрана концентрированная биосуспензия с добавлением сахарозно-желатиновой защитной среды (Образец 4), поскольку в лабораторных условиях распылительная сушка данного образца дала наилучшие результаты. Для разных начальных условий полученные расчетные зависимости имели аналогичный вид.

Найдено, что в зоне распыла, в результате интенсивного взаимодействия газовой и дис-

персной фазы происходит обмен импульсом, что приводит к выравниванию скоростей фаз по мере удаления от факела распыла.

В качестве примера на рис. 3а представлено распределение температуры сушильного агента по объему аппарата, температура которого на входе составляла 70 °С. Наглядно видно, что вследствие интенсивного тепло- и массообмена в зоне распыла происходит резкое падение температуры сушильного агента. Также небольшое снижение температуры сушильного агента происходит в результате потерь тепла в окружающую среду через стенку аппарата.

В результате расчета по уравнениям математической модели изменения влагосодержания материала по объему сушильной камеры было найдено, что вследствие более высоких скоростей и более низких температур сушильного агента вдоль оси аппарата материал в данной зоне сушится медленнее. Среднее остаточное влагосодержание материала на выходе из камеры в данном случае составило 3.6%.

Изменение выживаемости бифидобактерий в результате воздействия повышенных температур и роста осмотического давления показано на рис. 3б. Средняя расчетная выживаемость клеток на выходе из камеры составила 93.5%.



Рис. 3. Результаты расчета по уравнениям математической модели при $T_{\text{вх}} = 70^\circ\text{C}$:

- а) изменение температуры сушильного агента по объему сушильной камеры;
б) изменение выживаемости клеток бифидобактерий по объему сушильной камеры.

По результатам расчета были выданы данные на проектирование распылительной сушилки для производства непрерывным способом фармацевтических порошков, содержащих живые клеточные культуры бифидобактерий.

Таким образом, по работе можно сделать следующие выводы:

- В качестве альтернативы традиционному лиофильному обезвоживанию, широко

применяемому при производстве твердых фармацевтических материалов, содержащих живую клеточную культуру бактерий, рекомендована и апробирована технология распылительной сушки, которая позволяет в непрерывном режиме получать качественный порошкообразный продукт.

- Выполненные комплексные исследования объекта сушки и конечных продуктов

позволили выявить и математически описать влияние параметров ведения процесса на качественные характеристики получаемых фармацевтических порошков. Найденные зависимости были включены в обобщенное математическое описание, которое позволило исследовать гидродинамику, температурные режимы и рассчитать параметры газовой и дисперсной фаз по высоте и радиусу аппарата,

определить процент гибели клеток в результате теплового воздействия и роста осмотического давления.

■ С использованием разработанного математического описания было проведено масштабирование процесса распылительной сушки пробиотиков и для различных операционных условий рассчитана работа аппарата промышленного масштаба.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кафаров, В. В. Системный анализ процессов химической технологии. Энтропийный и вариационный методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии / В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов, Э. М. Кольцова. – М. : Наука, 1988. – 367 с.
2. Меньшутина, Н. В. Разработка и интенсификация технологий сушки синтетического каучука на основе математического моделирования : Дис. ... докт. техн. наук : 05.17.08 / Меньшутина Наталья Васильевна. – М., 1998. – 438 с.
3. Li, X. CFD modeling of spray drying processes : Ph. D. Thesis / Xuanyou Li. – Lodz, Poland, 2004. – 143 p.
4. Гордиенко, М. Г. Моделирование и разработка непрерывной технологии распылительной сушки пробиотиков (на примере сушки биосуспензии бифидобактерий) : Дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / Гордиенко Мария Геннадьевна. – М., 2006. – 159 с.
5. Thermal processing of bio-materials / Ed. T. Kudra, C. Strumillo. – New York : Gordon and Breach Science Publishers, 1991. – 588 p.
6. Беккер, М. Е. Торможение жизнедеятельности клеток / М. Е. Беккер, А. И. Рапопорт, Л. В. Калакуцкий; под общ. ред. М. Е. Беккера. – Рига : Зинатне, 1987. – 239 с.
7. Тутова, Э. Г. Сушка продуктов микробиологического производства / Э. Г. Тутова, П. С. Куц. – М. : Агропромиздат, 1978. – 303 с.

УДК 658.56 : 666.1

ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ ИНТЕГРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ МЕНЕДЖМЕНТА НА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

**В.Ф. Корнюшко, зав. кафедрой, **Е.Г. Хомутова, зав. кафедрой,*

***Е.В. Гуцин, аспирант*

**кафедра Информационных технологий*

***кафедра Стандартизации и сертификации*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: khomutova@mail.ru

Проанализирована задача выбора структуры интегрированной системы менеджмента (ИСМ) химического предприятия. Интегрированная система менеджмента (ИСМ) на химических предприятиях, как правило, включает несколько подсистем: менеджмента качества как базовую систему, систему охраны окружающей среды, систему профессиональной безопасности и охраны труда, систему GMP и т.п. Предложен метод решения задачи выбора структуры и распределения бизнес-процессов по подразделениям с учетом особенностей химического предприятия.

Ключевые слова: программа, статистическая обработка, эксперимент, выборка, MS Excel, VBA.

В современном мире качество является инструментом конкурентной борьбы. Предприятиям, не установившим вопросы качества как приоритетные, трудно находить свое место на рынке.

Современное понятие качества основывается не только на качестве выпускаемой продукции, но также учитывается влияние деятельности организации на окружающую среду и здоровье человека. Развитие химической промышленности обуславливает рост негативных воздействий на окружающую среду, что вынуждает принимать меры руководителей предприятий, которые заботятся о своем имидже, доверии партнеров по бизнесу и, конечно же, о людях, работающих на предприятиях, потребляющих их продукцию и живущих рядом.

Для управления качеством, экологией и профессиональной безопасностью на предприятии должна быть разработана система, способная управлять всеми процессами и видами деятельности организации. Данная проблема может быть успешно решена путем внедрения на предприятиях интегрированных систем менеджмента (ИСМ).

ИСМ увязывают в единое целое взаимодействующие и взаимосвязанные процессы, составляющие суть деятельности предприятий. В центре ИСМ находятся процессы жизненного цикла продукции предприятия и прежде всего, технологические производственные процессы.

ИСМ на химических предприятиях, как и на предприятиях других отраслей, включает

несколько подсистем: менеджмента качества как базовую систему, а также систему охраны окружающей среды, систему профессиональной безопасности и охраны труда, систему GMP и т.п.

Основой для создания ИСМ являются требования и рекомендации международных стандартов в области менеджмента качества (ISO серии 9000:2000), экологического менеджмента (ISO серии 14000), менеджмента в области охраны труда и безопасности (OHSAS серии 18000) [1–4].

При создании интегрированных систем менеджмента организационно-методическим фундаментом должны служить стандарты ИСО серии 9000. Это обусловлено тем, что базовые понятия и принципы, сформулированные в этих стандартах, в наибольшей мере соответствуют понятиям и принципам общего менеджмента. При этом особую значимость представляет процессный подход, который не опосредованно (как это имеет место при функциональном подходе), а непосредственно отражает реальные процессы, осуществляемые в современном бизнесе. Стандарты ISO 14001 и OHSAS 18001 были специально разработаны совместимыми со стандартом системы менеджмента качества ISO 9001 и, чтобы облегчить интеграцию систем менеджмента качества, безопасности и здоровья персонала и экологического менеджмента. Система НАССР включает в себя многие требования системы менеджмента качества ISO 9001:2000. Имеется большое совпадение структуры и состава

объектов стандартизации в стандартах ИСО 9001, ИСО 14001 и OHSAS 18001, а также частичное совпадение с HACCP. Общим для ИСО 9001, ИСО 14001 и OHSAS 18001 стало использование цикла управления PDCA, установленного в теории качества [1].

В силу специфики химического производства, система охраны окружающей среды и система профессиональной безопасности и охраны труда приобретают роль, ограничивающую требования базовой системы. Интерес химических предприятий к внедрению систем менеджмента, особенно экологической, подтверждает статистика сертификации этих систем: по количеству выданных сертификатов на систему ИСО14000 – химическая отрасль занимает 5 место из 39 после электроники, металлургии, строительства и автомобилестроения [5].

Создание ИСМ химического предприятия должно строиться на базовых принципах, установленных во всех международных стандартах менеджмента: системном и процессном подходах.

В других отраслях, например, в автомобильной (ИСО16949), пищевой (HACCP) действуют свои отраслевые стандарты менеджмента качества, которые учитывают специфику производства и управления на предприятиях отрасли. Химические предприятия имеют свои особенности и, следовательно, специфику применения интегрированных систем качества, основанных на общих международных стандартах (ISO серии 9000:2000, ISO серии 14000, OHSAS серии 18000 и др.).

В данной статье сделана попытка выявить специфику методологии интегрированных систем менеджмента на предприятиях химической промышленности.

Особенности химических предприятий с точки зрения реализации ИСМ:

1. Значимость подсистем 14000 и 18000 для химических предприятий. Это выражается в том, что требования соответствующих стандартов включены в технологический процесс. Химическая технология невозможна без реализации аспектов охраны труда и окружающей среды в силу токсичности, пожароопасности, взрывоопасности технологических процессов. Подсистемы 14000 и 18000 существуют внутри, а не над производственными процессами, т.е. взаимосвязи подсистем в ИСМ должны строиться особым образом, с учетом их проникновения и технологической необходимости для жизненного цикла химической

продукции. А, следовательно, взаимосвязи процессов также должны описывать эту особенность химического производства.

2. В отдельных случаях химические предприятия, например, химико-фармацевтические, биотехнологические производства, которые производят биологически активные добавки, лекарства и т.п. заинтересованы в более широком круге подсистем: системах HACCP и GMP. Соответствующие стандарты HACCP построены аналогично базовому стандарту ИСО 9000. Стандарт GMP имеет структуру, не учитывающую многих требований ИСО 9000, но идеологически близкую к ИСО 9000 и TQM – всеобщему управлению качеством. ИСМ химического предприятия при ее описании взаимосвязей и структуры ИСМ информационными средствами должна учитывать возможности интеграции и этих подсистем.

3. Встраивание подсистем в производственный процесс определяет ситуацию, когда в одном структурном подразделении предприятия реализуются требования всех подсистем ИСМ, т.е. (если мы принимаем допущение о том, что одно структурное подразделение – один процесс [8]), то процесс этого подразделения должен включать характеристики, которые относятся к разным подсистемам. Это обстоятельство вносит дополнительную сложность в описание структуры ИСМ информационными средствами.

4. Вовлечение в ИСМ, включающей подсистемы 14000 и 18000, требований и удовлетворенности других заинтересованных сторон в деятельности предприятия, кроме потребителей. Такое включение не предусмотрено базовой подсистемой 9000, другие заинтересованные стороны рекомендовано учитывать стандартом 9004. Это обусловлено тем, что подсистема 18000 ориентирована на интересы работников предприятия в безопасности на рабочем месте, и подсистема 14000 требует учета интересов государства и общества в управлении окружающей средой и выполнении требований надзорных органов в этой области. Таким образом, ИСМ химического предприятия должна включать следующие заинтересованные стороны: работников предприятия; общество и государство в лице надзорных органов, а не только потребителей продукции.

5. Подготовленность сотрудников химического предприятия к восприятию процессного подхода, составляющего основу современных систем менеджмента, что существенно облегчает его внедрение в ИСМ. Подготовленность сознания обусловлена тем,

что все сотрудники хорошо знакомы с тем, что такое химико-технологические процессы. Практика осуществления технологических процессов отработана, подтвердила свою эффективность и ни у кого не вызывает сомнения. Все знают, что суть дела сводится к тому, что на вход технологического процесса поступает сырье, которое затем последовательно проходит ряд технологических операций, придающих дополнительную ценность, и на выходе процесса мы получаем продукт с запланированными свойствами и характеристиками. Эти свойства и характеристики мы подвергаем контролю, который позволяет убедиться в том, что цель технологического процесса достигнута. Известные методы управления технологическим процессом позволяют добиваться желаемого результата. При возникновении несоответствий проводим коррекции, а по результатам систематического анализа результативности процесса осуществляем корректирующие действия. Оправдавшая себя практика может быть применена к другим видам деятельности, осуществляемым как процессы, например к управлению предприятием, ресурсами, персоналом и т.п.

Эффективное решение задач управления предприятием возможно путем создания и интеграции систем управления, которые должны быть открытыми для обеспечения взаимосвязи системы и среды, обладать свойством моделируемости. Под моделируемостью понимается структурируемость системы, качество и количество факторов, стохастичность количественных описаний, многомерность, неполнота описаний, необходимость построения множества различных моделей в силу принципиальной сложности процессов.

Среди специалистов по системному подходу используются два-три способа выделения систем [5, 7]. В работе использован способ, когда не все предприятие представляется как система, а только лишь отдельные его стороны – интегрированная системы менеджмента (ИСМ), которая является существенной для исследуемой проблемы. В этом случае ИСМ будет выражать лишь определенную грань сущности химического предприятия.

Такое применение понятия системы позволяет досконально и цельно изучить разные аспекты и грани единого объекта. Эти системы взаимосвязаны между собой, а при необходимости рассмотреть сложный объект,

каким является химическое предприятие, целиком, как общую систему, в которой уже выделены системы соответственно его разным граням, их можно представить как подсистемы общей системы [6]. Связи и отношения между подсистемами ИСМ выражают ее целостность.

Структурная организация системы определяется взаимовлиянием элементов друг на друга, их взаимообусловленностью, порождением одним элементом другого. Целеориентированная система, какой является ИСМ, может хорошо описываться следующей концептуальной моделью [6]:

$$S = \langle a, St, tP_s, CO, t_i \rangle, \quad (1)$$

где a – цель системы; St – структура системы; CO – условия достижения цели; t_i – время достижения цели, $tP_s \in TP$ – множество технологических процессов, которые решаются посредством методов и средств обработки информации, принятых в данной системе.

Иными словами система есть ее цели, структура (взаимосвязи элементов), множество технологических процессов в смысле наполнения взаимосвязанных элементов, составляющих систему (речь идет как о методах функционирования процессов, так и об их информационном представлении, а также информационном управлении), а также условия и время достижения цели, как ограничивающие условия.

Множество технологических процессов определяется в виде кортежа [5]:

$$tP_s = \langle met, re, Pr, I_s \rangle, \quad (2)$$

где met – методы достижения цели; re – средства достижения цели; Pr – обработка информация, принятая в данном классе систем; I_s – обработка информации, принятая в системе.

Главные и основные свойства подсистем ИСМ определяются требованиями стандартов ISO 9001, ISO 14001 и OHSAS 18001, приспособленностью всех трех стандартов к взаимной интеграции, основанной на их сходстве.

Разработка и внедрение ИСМ на основе стандартов ИСО представляет собой сложный и длительный процесс, несмотря на приспособленность всех трех стандартов к взаимной интеграции.

Методика создания и реализации интегрированной системы менеджмента, включающей системы менеджмента качества, охраны окружающей среды, профессиональной безопасности и охраны труда, в общем виде разработана в [8]. Задача формирования эффективной интегрированной системы

управления может быть представлена тремя основными этапами:

1) определение или выбор целей и стратегии функционирования и развития системы;

2) декомпозиция деятельности предприятия по достижению цели на множество относительно независимых бизнес-процессов;

3) распределение бизнес-процессов между подразделениями предприятия, составляющими в целом его организационную структуру.

В отношении химических предприятий интерес представляет второй этап, в котором отражается специфика ИСМ этих предприятий.

Практика создания ИСМ показывает, что пути интеграции систем менеджмента могут быть различными и выбираются каждой организацией индивидуально в зависимости от сложности ее структуры, готовности персонала, достаточности ресурсов. На химических предприятиях чаще всего встречается создание аддитивных моделей ИСМ, когда к подсистеме менеджмента качества (СМК), выполняющей функции

базовой системы, последовательно добавляются подсистемы управления охраной окружающей среды, профессиональной безопасности и охраны труда.

Для моделирования системы менеджмента качества на химических промышленных предприятиях нами выбрана IDEF0-методология [9]. IDEF0-диаграммы на практике выражают процессный подход при описании деятельности предприятия. Представить в таком виде интегрированную систему управления означает установить всю иерархию процессов с учётом их обобщения и единой организационной структуры.

В пользу применения методологии IDEF0 для описания и документирования процессов говорят не только её возможности решать задачи в сфере управления качеством, но и тот факт, что Ростехрегулирование принял рекомендации по стандартизации Р50.1.028-2001 «Информационные технологии поддержки жизненного цикла продукции. Методология функционального моделирования» [9], в которых установлено применение методологии IDEF0.

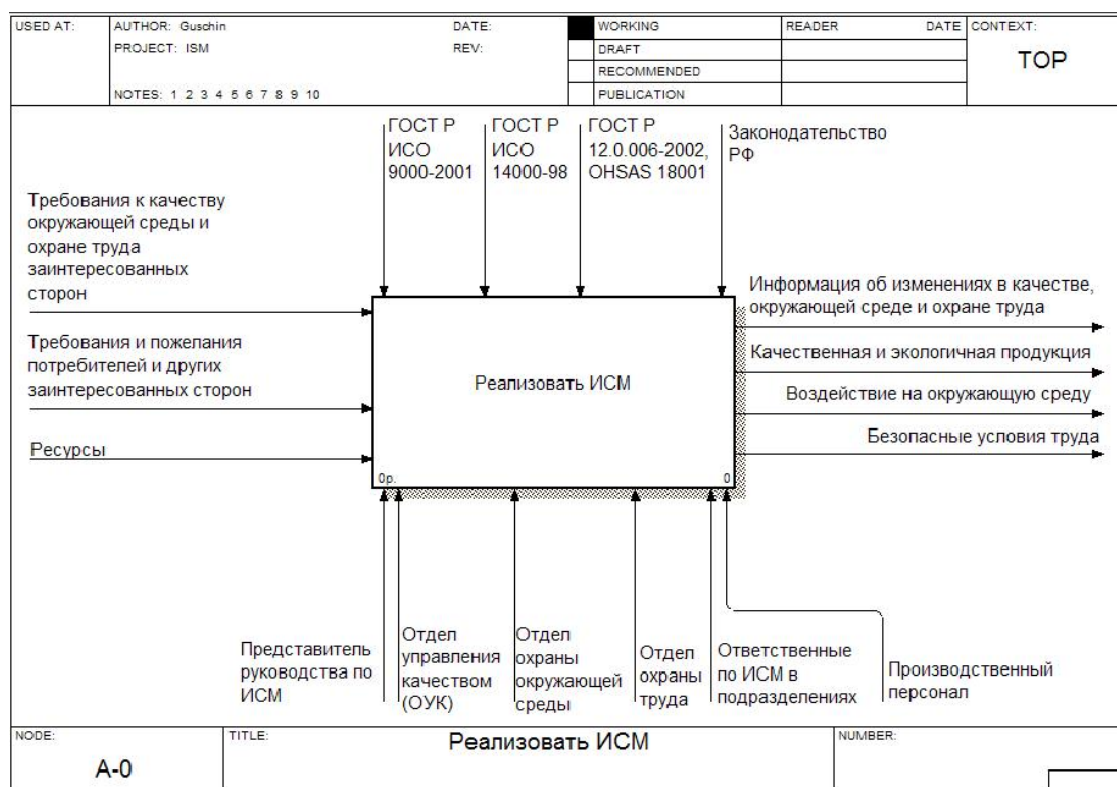


Рис. 1. Контекстная IDEF0-диаграмма ИСМ А-0.

Согласно IDEF0 модель ИСМ предприятия описывается с помощью диаграмм, текста и глоссария. Диаграммы определяют взаимосвязи процесса (блоки) с исполнителями и объектами, выступающими в качестве входов

(исходные материальные, информационные, финансовые и др. ресурсы), управлениями (стандарты национальные или/и организации, инструктивные материалы, нормативные документы, приказы, распоряжения, ограни-

чения на выполнение) и выходами (результаты выполнения процесса).

Модель ИСМ строилась с точки зрения руководителя ИСМ. Такой подход позволяет учесть все процессы, влияющие на качество. Разработка диаграмм, описывающих функциональную модель ИСМ, проводилась с использованием CASE-средств автоматизации проектирования и моделирования информационных систем, – программы BPwin [9].

На рис. 1-3 представлены концептуальные диаграммы ИСМ промышленного химического предприятия.

Диаграмма А-0, представленная на рис. 1, во-первых, служит родительской диаграммой для остальных диаграмм, объявляет общую функцию всей системы – реализовать ИСМ, т.е. указывает, что делает ИСМ. Во-вторых, дает множество основных типов данных, которые использует или производит система. Например, законодательство и стандарты позволяют осуществлять ИСМ. В-третьих, диаграмма указывает взаимоотношения между основными типами данных, проводя их разграничение. Например, требования потребителей и других заинтересованных сторон рассматриваются

как входные данные (особенность химического предприятия № 4), изменяемые (реализуемые) процессом, в то время как Представитель руководства по ИСМ проводит организационно-методическое и научно-техническое руководство ИСМ. На выходе – качественная, экологичная продукция, информация об изменениях в качестве продукции, окружающей среды и охране труда, безопасные условия труда и воздействия на окружающую среду.

На рис. 2 представлена диаграмма А0, которая является IDEF0-декомпозицией ИСМ. Структура системы построена на основе требований ГОСТ Р ИСО 9001-2001, ГОСТ Р ИСО 14000 и OHSAS 18001. На диаграмме показано, что ИСМ на основе требований и пожеланий потребителей и других заинтересованных сторон вырабатывает управляющие и корректирующие воздействия, направленные на реализацию ответственности руководства, управление ресурсами, химико-технологическим процессом производства и осуществление проверок, анализом их результатов и улучшением предприятия.

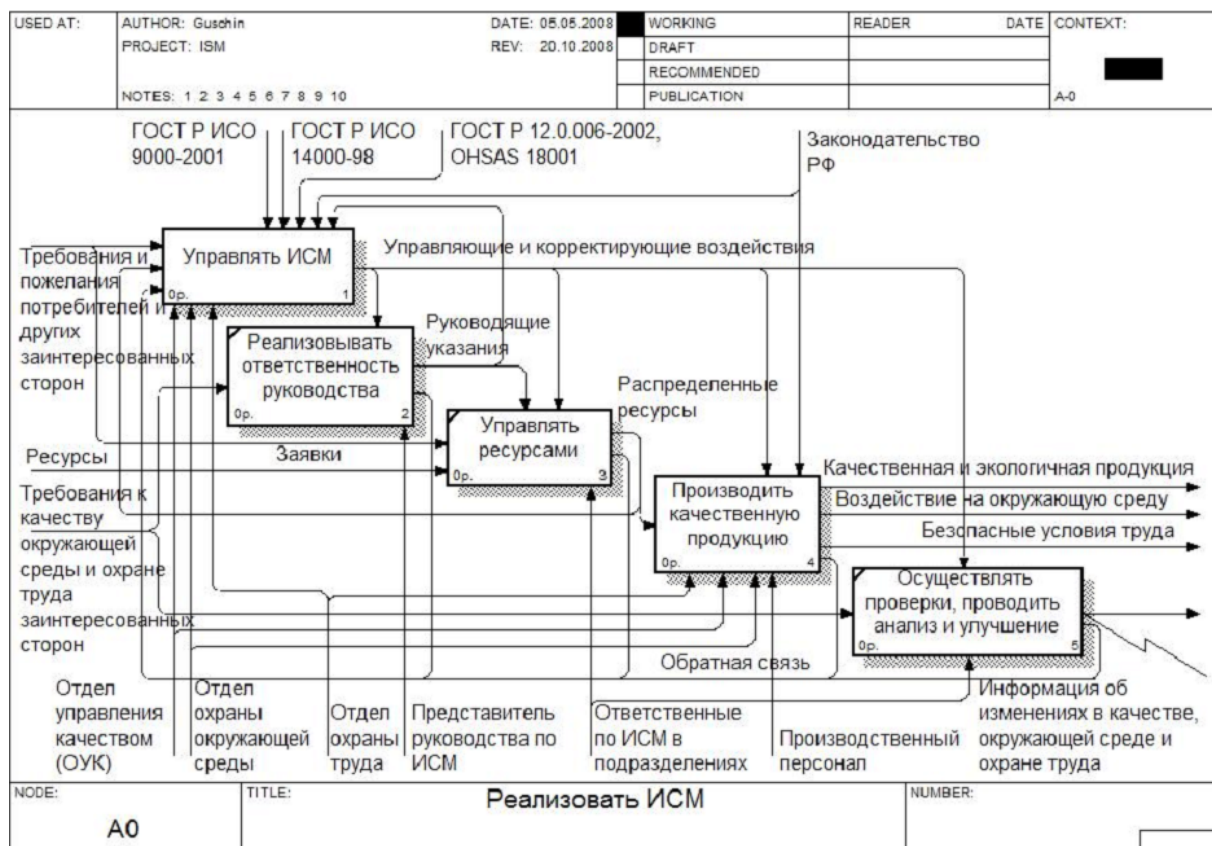


Рис. 2. IDEF0-декомпозиция ИСМ А0. Структура системы построена на основе требований ГОСТ Р ИСО 9001-2001, ГОСТ Р ИСО 14000 и OHSAS 18001.

Особенности № 1 и 3 отражены путем передачи требований и управляющих воздействий подсистем в производственный процесс и обратной связи производственного процесса и процесса проверок, анализа и улучшения с ИСМ.

В процессе управления ИСМ (A1) сосредоточено управление всеми подсистемами, которые интегрированы на предприятии. Руководствуется управление стандартами по имеющимся подсистемам управления на предприятии (могут быть интегрированы и другие необходимые предприятию подсистемы, особенность № 2), а также законодательство и руководящие указания вышестоящих организаций. Исполнители – отделы: управления качеством, охраны труда, охраны окружающей среды. Т.е. все отделы, подсистемы управления которыми существуют на предприятии. На входе – ресурсы, необходимые для управления, требования и пожелания потребителей и др. заинтересованных сторон, информация по обратной связи от всех других процессов. На выходе – управляющие и корректирующие воздействия.

Процесс реализации ответственности руководства (A2). Получив требования к охране окружающей среды и охране труда и основываясь на корректировках, руководство (в лице представителя руководства по ИСМ) вырабатывает руководящие указания по управлению ресурсами и ИСМ. Здесь на выходе также имеется обратная связь к управлению ИСМ.

Управление ресурсами (A3): на входе – собственно ресурсы и заявки от других процессов, а на выходе процесса получаем уже распределенные по другим процессам (подразделениям) ресурсы. А именно: на производство, на процесс управления ИСМ те ресурсы, которые необходимы для этого управления и т.п. Также на выходе будет информация по обратной связи для процесса управления ИСМ (для выработки корректировок).

Процесс производства (A4) руководствуется корректировками и законодательством. На входе – распределенные ресурсы, на выходе – качественная продукция, информация об экологическом состоянии продукции и окружающей среды и охране труда и неизменная обратная связь.

Требования к охране окружающей среды и охране труда поступают одновременно на процесс проверок, анализа (A5) и улучшения и к руководству. Ответственные по ИСМ в подразделениях выдают информацию об изменениях в окружающей среде, охране труда в виде обратной связи для управления ИСМ

На диаграмме A1 (рис. 3) показано, что процесс управления ИСМ на самом деле есть интеграция конкретных подсистем: управления менеджментом качества, охраной окружающей среды, профессиональной безопасностью и охраной труда (соответственно, A11, A12, A13).

Исполнители в подсистемах – сотрудники соответствующих производственных и вспомогательных подразделений предприятия.

Управляющие воздействия по подсистемам – соответствующие стандарты, законодательство, указания высшего руководства предприятия.

На входах всех процессов подсистем – требования и пожелания потребителей и компании, распределенные ресурсы, информация по обратной связи.

На выходе (интегрированном) – управляющие и корректирующие воздействия, направленные на химико-технологический процесс производства.

Модель охватывает все стадии жизненного цикла продукции, а также связанные с ними вспомогательные процессы и процессы менеджмента, входящие в состав деятельности предприятия.

Модели ИСМ малых и средних фирм имеют несложные структуры и их можно анализировать традиционными методами. Модели крупных фирм и корпораций имеют сложную структуру, для описания которой требуется до нескольких десятков диаграмм, каждая из которых содержит несколько процессов.

Анализ большого числа процессов и данных, содержащихся в сравниваемых моделях, является сложной задачей. Для формализации ее решения можно воспользоваться методом, основанным на использовании теории множеств [10].

Процессную модель можно представить ориентированным графом:

$$G = (X, U), \quad (3)$$

где X – множество вершин, отражающее процессы управления качеством продукции; U – множество дуг, отражающее связи между процессами (документы, ресурсы, информация, продукция, воздействия и др.), назовем их данными.

Таким образом, исследователь располагает двумя графами: $G1 = (X1, U1)$, отображающим процессную модель «как есть» и $G2 = (X2, U2)$ – «как должно быть». Множества $X1$ и $X2$, а также множества $U1$ и $U2$ находятся в общем положении. В сопоставляемых множествах существуют различные элементы, не принадлежащие обоим множествам, а также одинаковые, принадлежащие обоим множествам. Эти свойства множеств учитывались при

идентификации процессов в данных разрабатываемых моделях, а также при конкретизации элементов множеств X и U .

Для определения процессов и данных, переносимых из модели «как есть» в модель «как должно быть», необходимо найти подграф $G1_A = (A, U3)$ графа $G1 = (X1, U1)$, в который входят часть вершин (процессов) графа $G1$, образующих множество A вместе с дугами (данными). Так как подграф $G1_A$ можно представить также парой множеств, то множество вершин A и множество дуг $U3$ этого подграфа можно определить, выполнив операцию пересечения множеств:

$$X1 \cap X2 \text{ и } U1 \cap U2, \quad (4)$$

при этом выполняются равенства:

$$A = X1 \cap X2, \quad U3 = U1 \cap U2. \quad (5)$$

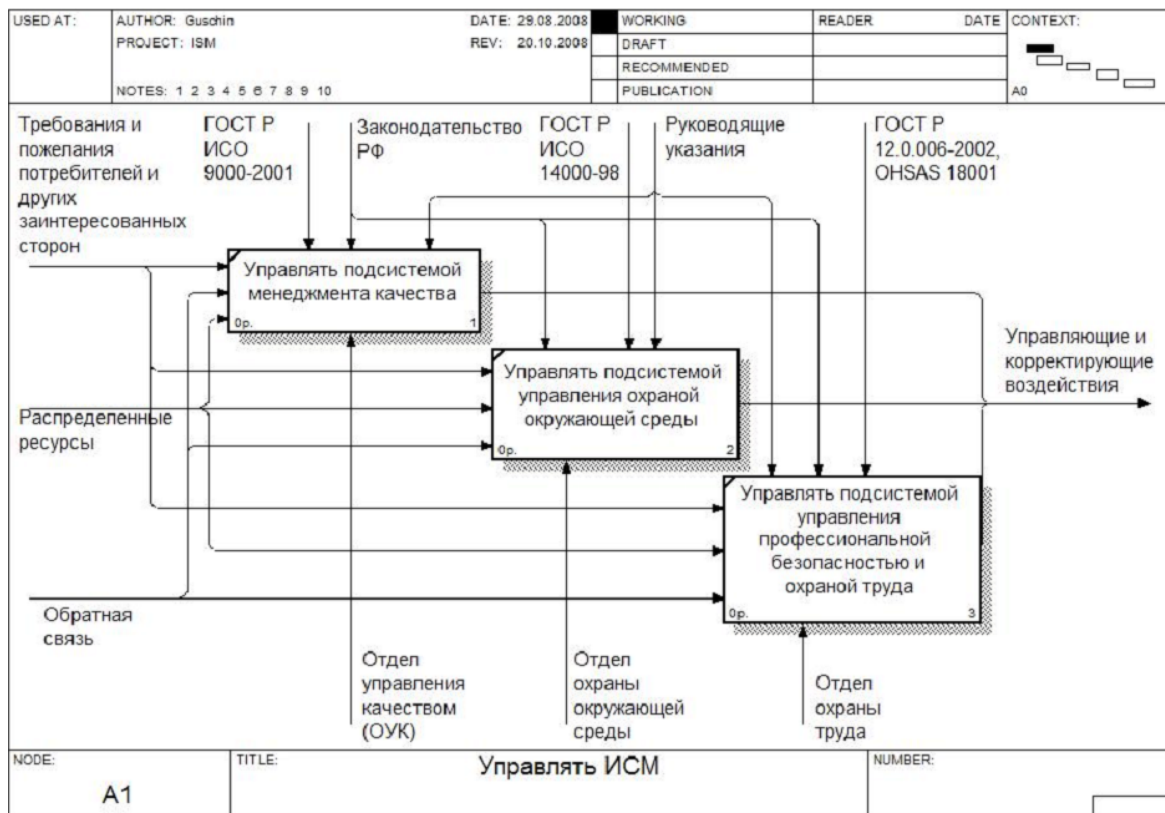


Рис. 3. IDEF0-декомпозиция ИСМ А1. Реализовывать ИСМ.

Для получения графа $G2 = (X2, U2)$ модели «как должно быть», необходимо определить процессы и данные, описываемые графом $G4 = (X4, U4)$, которые следует добавить к подграфу $G1_A = (A, U3)$ для получения желаемого графа. При этом должны выполняться следующие равенства множеств:

$$X2 = A \cup X4, \quad U2 = U3 \cup U4, \quad (6)$$

т.е. объединение множества процессов и данных, переносимых из модели «как есть», с

соответствующими множествами вновь вводимых процессов и данных должно составить множество процессов и данных модели СМК «как должно быть».

Перечень вновь вводимых в СМК процессов и данных определяется как разность пар множеств:

$$X2 \setminus A \text{ и } U2 \setminus U3, \quad (7)$$

при этом выполняются равенства:

$$X4 = X2 \setminus A, \quad U4 = U2 \setminus U3. \quad (8)$$

Описанный метод поддается

алгоритмизации и реализации на компьютере, что существенно упрощает разработку ИСМ по модели «как должно быть» [9].

Таким образом, описанный подход может использоваться при разработке, внедрении интегрированной системы менеджмента химического предприятия и сертификации

подсистем: менеджмента качества ГОСТ Р ИСО 9000, управления охраной окружающей среды на соответствие требованиям стандарта ГОСТ Р ИСО 14001 и системы профессиональной безопасности и охраны труда на соответствие требованиям стандарта ГОСТ Р 12.0.006-2002 и OHSAS 18001.

ЛИТЕРАТУРА:

1. ГОСТ Р ИСО 9001–2001 (ИСО 9001:2000) Системы менеджмента качества. Требования. – М. : Изд-во стандартов, 2001.
2. Системы управления окружающей средой. Требования и руководство по применению. – М. : Изд-во стандартов, 2004. – 56 с. – (МС ИСО 14001:2004).
3. Системы менеджмента охраны здоровья и обеспечения безопасности труда. Требования. – М. : Стандартиформ, 2007. – (OHSAS 18001:2007).
4. ГОСТ Р 12.0.006-2002 Система стандартов безопасности труда. Общие требования к системе управления охраной труда в организации (с изменениями от 26 июня 2003г.). – М. : Изд-во стандартов, 2003.
5. Белобрагин, В. Я. Мировая статистика сертификации систем менеджмента по стандартам исо: отраслевой разрез / В. Я. Белобрагин // Стандарты и качество. – 2007. – № 6. – С. 92–97.
6. Прангишвили, И. В. Системный подход и общесистемные закономерности / И. В. Прангишвили. – М. : СИНТЕГ, 2000. – 528 с.
7. Свиткин, М. З. Интегрированные системы менеджмента / М. З. Свиткин // Стандарты и качество. – 2004. – № 2. – С. 56–61.
8. Хорошева Е.Р. Теоретические основы построения интегрированных систем управления промышленных предприятий (на примере стекольных заводов) : автореф. дис...техн. наук : 05.13.01 / Хорошева Елена Руслановна. – Владимир, 2007. – 35с.
9. Маклаков, С. В. Моделирование бизнес-процессов с AllFusion Process Modeler (BPwin 4.1) / С. В. Маклаков. – М. : ДИАЛОГ-МИФИ, 2004. – 240 с.
10. Практика создания и совершенствования системы управления / Р. И. Макаров [и др.] // Математические методы в технике и технологиях ММТТ-17 : том 6: сборник трудов 17 Междунар. научн. конф., Кострома, Россия, 1–3 июня 2004. – Кострома, 2004. – Т. 6. – С. 161–163.

ПРОГРАММА ДЛЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

*Р.А. Осипов, студент, *А.Ю. Скрыбина, студент, *Н.С. Рукк, доцент*

кафедра Высшей и прикладной математики

**кафедра Неорганической химии им. А. Н. Реформатского*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: neorgan@mitht.ru

На языке VBA Excel разработана программа COPE для проведения статистической обработки результатов эксперимента, позволяющая значительно упростить и ускорить рутинную обработку экспериментальных данных.

Ключевые слова: программа, статистическая обработка, эксперимент, выборка, MS Excel, VBA.

С проблемой статистической обработки результатов эксперимента по измерению физико-химических величин приходится часто сталкиваться при организации как научного, так и учебного процесса. Для сокращения временных и трудовых затрат можно использовать различные специализированные компьютерные программы, полные версии которых либо лицензионные и, следовательно, не бесплатные, либо Нелицензионные (со всеми вытекающими отсюда последствиями). В связи с этим на базе VBA Excel [1, 2] была разработана очень простая в использовании программа, апробированная на кафедре неорганической химии при обработке результатов измерений температуры плавления иодидов гексаантипиринлантаноидов $[\text{Ln}(\text{АП})_6]\text{I}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}$; АП – антипирин). Для конкретности, далее речь пойдет об обработке именно таких данных, хотя это нисколько не мешает использовать программу и для интерпретации результатов других физико-химических исследований.

В результате проведения измерения по определению температуры плавления данного вещества получается один элемент выборки. Всего для каждого вещества проводилось $5 \leq n \leq 20$ измерений, таким образом, необходимо провести статистическую обработку результатов эксперимента для малой выборки (важно отметить, что разработанная программа способна обрабатывать значительно большее число измерений, порядка 10^4). Согласно следствию из центральной предельной теоремы считалось, что распределение случайной величины (результат произведенного измерения), Гауссово.

В соответствии с требованиями иссле-

дований подобного рода, статистическая обработка результатов содержит в себе следующие этапы [3–6]:

1) определение грубых ошибок (промахов) и их последующий отсев (в программе реализованы критерии Романовского $K_R(P, n)$ и 3σ);

2) определение основных статистик и некоторых дополнительных численных характеристик выборки (программа позволяет найти разброс R , выборочное среднее значение $\bar{X}$, выборочную дисперсию S_y^2 , выборочное стандартное отклонение S_y , оценку точности T , коэффициент вариации V , воспроизводимость (относительное стандартное отклонение) результатов S_r , доверительный интервал, относительную случайную ошибку Δ_r , относительную систематическую ошибку $\Delta_{0,r}$);

3) определение количества n_{ess} дополнительных измерений при заданном уровне точности и вариации, которое необходимо провести для того, чтобы с точностью p описать генеральную совокупность при данном значении коэффициента вариации V .

4) проверка различия средних значений с помощью критерия Стьюдента, если есть несколько выборок, которые представляется естественным объединить в одну (например, результаты измерений, проведенных в разные дни).

Математическая обработка результатов эксперимента, содержащая в себе эти четыре этапа, реализована в созданной программе COPE, которая представляет собой группу

макросов, написанных на языке Microsoft Visual Basic 6.3 на базе приложения MS Excel.

Продemonстрируем работу с ней на конкретном примере: пусть требуется обработать результаты опыта по определению температуры плавления комплекса $[Sm(AP)_6]I_3$. Числовые значения элементов выборки из восьми измерений данной случайной величины, полученные на установке ПТП(М) таковы: 263.4; 263.5;

263.5; 263.4; 263.3; 263.6 (в градусах Цельсия).

Шаг 1

Открыв файл COPE.xls приложения MS Excel на листе «Расчет» начиная с ячейки A1 в столбик вносим данные, так, чтобы не было пустых ячеек между любыми двумя числовыми значениями. После этого нажимаем кнопку с названием «COPE» (рис. 1).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	263.4											
2	263.5											
3	263.5											
4	263.4											
5	263.3											
6	263.6											
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												

Рис. 1. Шаг 1: ввод данных и запуск программы COPE.

Шаг 2

После нажатия кнопки «COPE» появится окно «COPE, вопрос о первичной обработке данных» (рис. 2.). Сейчас оно не нужно и поле остается пустым (о его применении речь пойдет ниже).

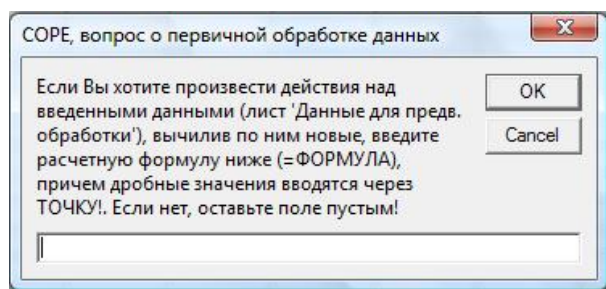


Рис. 2. Шаг 2: работа с окном: «COPE, вопрос о первичной обработке данных».

Шаг 3

После того, как работа на втором шаге завершена, появится окно «Обработка результатов эксперимента с малой выборкой» (рис. 3). В нем необходимо заполнить следующие поля:

1) название рабочего объекта — вручную вводится любая информация, не содержащая указанных в заголовке поля символов;

2) дата проведения эксперимента — вручную или с помощью ниспадающего меню вводится дата проведения (обсчета или др.)

эксперимента;

3) рабочая вероятность — из ниспадающего меню выбирается одно из 4-х значений для доверительной вероятности: 0,9; 0,95; 0,98; 0,99;

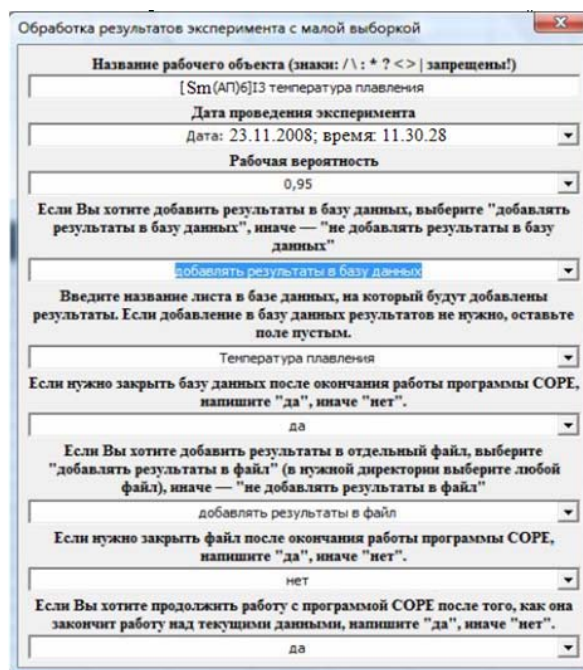


Рис. 3. Шаг 3: работа с окном: «Обработка результатов эксперимента с малой выборкой».

4) информация о добавлении результатов в базу данных — если есть база данных,

созданная на основе MS Excel и совместимая с COPE, то можно добавить в нее полученные результаты статистической обработки результатов эксперимента, выбрав «добавлять результаты в базу данных» (при этом появится стандартное окно, в котором можно выбрать файл базы данных), иначе выбирается «не добавлять результаты в базу данных»;

5) информация о выборе листа, на который будут записаны результаты в базе данных – если в поле из пункта 4) выбрано «да», то в выпадающем меню можно увидеть все листы выбранной базы данных, остается (только) выбрать нужный. Если в поле 4) выбрано «нет», то это поле можно не заполнять, его содержание ни на что не повлияет;

6) поле с вопросом о закрытии базы данных после добавления в нее результатов статистической обработки;

7) поле, содержащее информацию о добавлении результатов в отдельный файл – если нужно создать отдельный файл с результатами работы программы над текущими данными, то в выпадающем меню выбирается «добавлять результаты в файл» (при этом появляется стандартное окно Windows, в котором можно выбрать адрес, по которому создастся файл), иначе выбирается «не добавлять результаты в файл». При этом важно отметить, что файл будет иметь название, соответствующее записи в поле 1);

8) информация о закрытии созданного в соответствии с полем 7) файла после добавления в него результатов статистической обработки;

9) информация о закрытии программы COPE (текущего файла MS Excel). Важно отметить, что если в полях 4) и 7) одновременно выбраны отрицательные ответы, то результаты не будут сохраняться в текущем файле, так как программа COPE

после завершения своей работы полностью очищает рабочие листы книги COPE.xls для последующей работы. После того, как заполнение полей завершено, окно закрывается (нажатием на крестик в его верхнем правом углу).

Шаг 4

Если какое-то из полей окна «Обработка результатов эксперимента с малой выборкой», (шаг 3) заполнено неверно, то программа выдаст сообщение об ошибке (рис. 4) и предложит методы решения создавшейся проблемы.

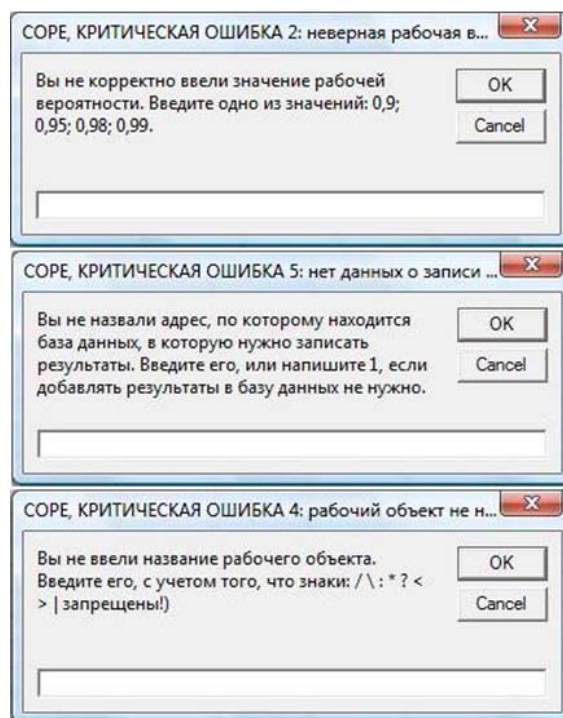


Рис. 4. Примеры окон с критическими ошибками программы COPE.

Шаг 5

После завершения шага 4 в файле и/или соответствующей базе данных будут представлены результаты статистической обработки, произведенные программой COPE (рис. 5).

	A	B	C	D	E
1	263.5	Название рабочего объекта	[Sm(A7)6]3 температура плавления	Количество измерений	4
2	263.5	Дата проведения эксперимента	Дата: 23.11.2008; время: 11:30:28	Количество дополнительных измерений	0
3	263.4	Рабочая вероятность, P	0.95	Промехи с вероятностью P=0.95	
4	263.4	Показатель точности, t	0.05	263.3	
5		Результаты статистической обработки результатов эксперимента		263.6	
6		Выборочное среднее значение X _{ср}	263.4500		
7		Выборочная дисперсия S _{2Y}	0.0033		
8		Выборочное стандартное отклонение	0.0577		
9		Максимум	263.5000		
10		Минимум	263.4000		
11		Разброс	0.1000		
12		Коэффициент вариации V, %	0.0219		
13		Точность	0.0500		
14		Воспроизводимость, Sr	0.0002		
15		95% доверительный интервал	263.45±9.18693977352016E-02		
16		Относительная ошибка, %	0.0349		
17					
18					
19					
20					

Рис. 5. Результаты обработки данных, произведенных программой COPE.

На этом статистическая обработка данных закончена. Остается только откорректировать результат (на рис. 5 это ячейки С6:С16).

Если статистическую обработку нужно произвести над данными, являющимися некоторыми производными исходных данных, то последние необходимо вводить на листе «Данные для предв. обработки». Поясним, что понимается под исходными данными на двух простейших примерах:

	A	B	C	D	E	F
1	Проверка различия средних значений					
2	Проверка различия средних значений с помощью критерия Стьюдента					
3						
4	Вещество					
5	[Sm(АП) ₆] ₁ первый день			[Sm(АП) ₆] ₂ второй день		
6						
7	Количество опытов					
8						
9	6			8		
10						
11	Среднее значение определяемой величины					
12						
13	263,45			263,52		
14						
15	Значение дисперсии					
16						
17	0,06			0,4		
18						
19	Средневзвешанное значение дисперсии					
20						
21	0,307950212					
22						
23	Вероятность			0,99		
24						
25	Экспериментальное значение критерия Стьюдента					
26						
27	2,9160					
28						
29	Табличное значение критерия Стьюдента					
30						
31	3,0545					
32						
33	Различаются ли два средних с учетом ошибки опыта при уровне значимости 5%?					
34						
35	НЕТ					
36						

Рис. 6. Проверка различия двух средних.

1) пусть измеряется площадь квадрата, в этом случае нужно произвести над результатом измерения длины стороны квадрата операцию возведения во вторую степень,

2) если измеряется площадь прямоугольника, то тогда нужно произвести над результатами измерения длин двух непараллельных сторон прямоугольника операцию произведения.

После того, как исходные данные введены (аналогично шагу 1, каждому типу данных отведен собственный столбец), переходим на лист «Расчет» и нажимаем кнопку с названием «СОРЕ». На шаге 2 в поле окна «СОРЕ, вопрос о первичной обработке данных» вводится формула для обсчета введенных исходных данных для первой строки (например, =A1+B1 или =A1^2). После завершения работы с этим окном, остальные шаги совпадают с описанными выше.

В том случае, если нужно узнать, можно ли объединить две (или более) выборки в одну, то можно воспользоваться блоком программы СОРЕ, расположенным на листе «Проверка различия двух средних» (рис. 6). В два столбца вводятся данные:

- 1) название (в принципе, не обязательно);
- 2) количество опытов (равно количеству элементов в выборке);
- 3) среднее значение определяемой величины (полученное выборочное среднее $\bar{X}_{cp}$);
- 4) значение дисперсии (полученная выборочная средняя дисперсия S_y^2);
- 5) вероятность (с которой будет подтверждена положительная гипотеза об объединении двух выборок).

Внизу, в последней ячейке, выводится ответ о возможности объединения (с заданной вероятностью) двух выборок.

Важно отметить, что ошибка метода (с помощью которого были получены экспериментальные результаты) должна быть учтена при определении числа дополнительных измерений, среднего значения определяемой величины, а также значения дисперсии.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кузьменко, В. Г. Программирование на VBA 2002 / В. Г. Кузьменко. – М. : Бином, 2003. – 876 с.
2. Хальворсон, М. Microsoft Visual Basic 6.0 для профессионалов. Шаг за шагом : практ. пособ. / М. Хальворсон. – М. : ЭКОМ, 1999. – 720 с.
3. Справочник по вероятностным расчетам / Г. Г. Абезгауз [и др.]. – М. : Военное издательство Министерства обороны СССР, 1970. – 536 с.
4. Феллер, В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения : в 2 т. / В. Феллер. – М. : Мир, 1967. – Т. 1. – 498 с.
5. Корн, Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. – М. : Наука, 1977. – 832 с.
6. Протасов, К. В. Статистический анализ экспериментальных данных / К. В. Протасов. – М. : Мир, 2005. – 142 с.

УДК 541.6

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЯЗИ «СТРУКТУРА-СВОЙСТВО» ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ БАЗИСНЫХ ПОДГРАФОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРАФОВ

*М.И. Скворцова, доцент
кафедра Высшей и прикладной математики
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: skvorivan@mail.ru*

Предложен новый метод построения количественных соотношений, связывающих структуру и свойства органических соединений, представленных мечеными графами. Метод основан на некоторых результатах спектральной теории графов. Приведены примеры применения метода.

Ключевые слова: модели связи «структура-свойство», молекулярные графы, базисные подграфы

Введение

Одно из важнейших направлений современной теоретической химии связано с построением количественных соотношений, связывающих структуру и свойства химических соединений. Полученные соотношения могут быть использованы для оценки свойств соединений, для которых отсутствуют экспериментальные данные, для разработки математических моделей каких-либо физико-химических процессов или механизмов действия биологически активных веществ.

Важное место в этих исследованиях занимают способы количественного описания структуры молекул. Один из наиболее распространенных подходов к этой проблеме основан на представлении органических соединений в виде меченых (взвешенных) графов, вершины и ребра которых соответствуют атомам и связям молекулы, а метки вершин и ребер кодируют атомы и связи различной химической природы. Для количественного описания структуры таких графов, называемых молекулярными, используются их инварианты — числа, определяемые по матрице весов графа, не зависящие от способа нумерации его вершин.

Для получения модели связи «структура-свойство» обычно используется так называемый статистический подход, суть которого заключается в следующем. Имеется выборка соединений с известными численными значениями некоторого свойства (физико-химического или биологической активности). Структура каждого из этих соединений описывается при помощи набора инвариантов $x_1, \dots, x_n$ соответствующих

молекулярных графов. Как правило, математическая модель связи «структура-свойство» в рамках этого подхода имеет вид уравнения, связывающего исследуемое свойство y и параметры $x_1, \dots, x_n$ при помощи некоторой функции f от n переменных:

$$y = f(x_1, \dots, x_n) \quad (1)$$

Тип функции f предполагается известным (например, линейная или квадратичная функция); однако f зависит от ряда подгоночных параметров. Эти параметры подбираются по известным численным значениям рассматриваемого свойства соединений заданной выборки так, чтобы соотношение (1) выполнялось бы как можно более точно на этой выборке.

В процессе построения моделей описанным выше способом возникают проблемы выбора инвариантов графов и вида функции f из бесконечно большого числа возможных вариантов. Это связано с тем, что заранее неизвестно, от каких факторов зависит изучаемое свойство, и каким образом.

В настоящей работе предложен новый общий метод построения моделей типа (1), основанный на некоторых результатах спектральной теории графов, а также приведены примеры его применения.

Метод построения моделей

Изложим кратко результаты теории графов, которые лежат в основе разработанного метода.

Известно, что взвешенный граф восстанавливается однозначно по набору его собственных чисел и соответствующих линейно независимых собственных векторов: имеется формула, связывающая матрицу графа и эти данные. Однако в общем случае

граф не определяется однозначно по набору собственных чисел: имеется много примеров неизоморфных графов с одинаковыми собственными числами. Известно также, что коэффициенты характеристического полинома взвешенного графа с n вершинами (т. е., по сути, его собственные числа) однозначно определяются по набору его подграфов на $k=1,2,\dots,n$ вершинах, состоящих из объединения изолированных вершин, ребер и циклов [1]. В связи с этим представляется целесообразным поиск подграфов, определяющих однозначно и собственные вектора графа. Нами было предложено решение вышеуказанной задачи: найдены подграфы, определяющие собственные вектора графа, и выведены соответствующие формулы для вычисления компонент этих векторов [2, 3]. Так как собственные вектора графа связаны с нумерацией его вершин, то и найденные подграфы, очевидно, зависят некоторым образом от нумерации вершин графа. Однако эти подграфы имеют вполне определенную структуру, а зависимость от нумерации вершин выражается в виде некоторых ограничений на номера вершин, принадлежащих тому или иному подграфу.

Используя эти результаты и игнорируя ограничения на номера вершин, можно выделить набор подграфов (не зависящих от нумерации вершин), которые участвуют в восстановлении как собственных значений, так и собственных векторов графа, т.е. графа в целом. Эти подграфы имеют $k=1,2,\dots,n$ вершин и состоят из объединения следующих несвязных компонент: изолированных вершин, ребер, циклов, цепей длины более двух (при этом подграф может содержать не более одной такой цепи). Описанный выше набор подграфов несет в себе полную информацию о структуре графа, и любой инвариант графа есть некоторая функция, зависящая от чисел вхождения в граф этих подграфов, а также от их некоторых структурных характеристик. Назовем выделенные подграфы *базисными*.

На основе полученных теоретико-графовых результатов можно предложить следующий общий метод построения моделей связи «структура-свойство»: для описания структуры молекулярных графов использовать инварианты, равные числам вхождения в граф базисных подграфов (называемых далее также базисными), а в качестве аппроксимирующей функции использовать многочлен нескольких переменных от этих

параметров. Этот многочлен можно построить, например, следующими способами.

Способ 1. Из набора базисных инвариантов выберем k параметров ($k < N$ – фиксированное число, N – число соединений в базе данных), дающих наилучшую линейную модель. Обозначим множество выбранных параметров через M_1 . Затем рассмотрим квадраты и попарные произведения этих инвариантов. Обозначим это множество инвариантов через M_2 . Построим наилучшую линейную модель, содержащую k параметров, выбирая их из объединения M_1 и M_2 . Затем процедуру повторяем; при этом в качестве основных инвариантов используются те, что были отобраны на втором шаге, и т. д. Процедура заканчивается, когда ее очередной шаг не приводит к улучшению модели или когда достигнута требуемая точность модели. Остается открытым вопрос об оптимальном выборе числа k . Однако в общем случае нельзя указать теоретически обоснованное правило выбора k . Наши исследования показали, что при $k \approx N/3$ можно получить достаточно хорошие результаты.

Способ 2. Этот подход построения многочлена использует некоторую модификацию стандартного метода пошаговой линейной регрессии. Напомним, что этот метод заключается в следующем: для получения линейной модели с k параметрами, выбранными из некоторого набора параметров, сначала отбирают один параметр, дающий наилучшую модель; затем к нему добавляют второй, дающий наилучшую двупараметровую модель, и т. д. В случае модификации этого метода для наилучшего параметра x , отобранного на i -ом шаге, тестируются последовательно его степени x^m ($m=2,3,\dots$) с целью найти x^m ($m > 1$) лучший, чем x . Если оказалось, что x^{m+1} хуже, чем x^m при некотором $m \geq 1$, то эта процедура прекращается и в модель добавляется параметр x^m . Процесс построения модели заканчивается, если она содержит требуемое число параметров или имеет заданную точность.

Отметим, что параметры для построения модели можно выбирать не из всего полного набора базисных инвариантов, а лишь из какой-то его части, вводя ограничения на число вершин рассматриваемых подграфов.

Тестирование метода. Проведено тестирование предлагаемого метода

построения моделей связи «структура-свойство» для некоторых баз данных (БД) по структурам и свойствам органических соединений, а также его сравнение с другими методами для этих же БД. Рассмотрены следующие БД (N – число соединений в базе):

I. Галоидпроизводные метана и этана с известными значениями их наркотической активности $\ln AD_{50}$ (AD_{50} – концентрация вещества, вызывающая анестезию у половины подопытных животных; $N=15$; данные взяты из [4]). Построены молекулярные графы этих соединений, полностью соответствующие классическим структурным формулам. Для построения модели связи «структура-активность» рассмотрены базисные подграфы следующего вида: 1) изолированные вершины с метками C, H, Cl, F ; 2) цепи длины 1, 2, 3 со всеми возможными расположениями меток H, C, Cl, F ; 3) подграфы на четырех вершинах, состоящие из двух несмежных ребер со всевозможными расположениями вышеуказанных меток на их вершинах.

Получена модель, линейная относительно параметров $g_1, g_2^2, g_3, g_1g_2, g_4$ (коэффициент корреляции $R=0.990$, среднеквадратичное отклонение $s=0.25$). Здесь параметры g_1, g_2, g_3, g_4 соответствуют фрагментам вида $Cl, HCF, FCCL, ClCCl$. В работе [4] сообщается о линейной корреляции между $\ln AD_{50}$ и параметром $V(\text{ат. ед})$ – электростатическим потенциалом в точке, расположенной на расстоянии $2 \text{ \AA}$ от атома H в направлении связи $C-H$ ($R=0.606$). Отметим, что при использовании предложенных нами параметров наилучшая корреляция с одним параметром (g_1) имеет $R=0.857$. Таким образом, однопараметрическая модель, получаемая в рамках предложенного подхода, является более точной, чем модель, основанная на использовании квантовохимического параметра.

II. Нитробензолы и нитротолуолы с известными значениями мутагенной активности $\ln \mu$ (на *Salmonella typhimurium*, μ – количество ревертантов на наномоль; $N=14$; данные взяты из [4]). Соединения представлены графами, представляющими собой шестичленные циклы (с однократными ребрами), на вершинах которых расставлены метки C, B, A , соответствующие атомам углерода в бензольном кольце с заместителями H, NO_2, CH_3 , соответственно. Рассмотрены следующие базисные подграфы

этих графов: 1) изолированные вершины с метками A, B, C ; 2) ребра с метками BB, BC, CC ; 3) цепи длины 2: $CCC, BCC, BCB, BBC, CBC, BBB$; 4) цепи длины 3: $BBCC, BBBC, CBBC, BBBC, CCCB, BCCB, CBCC$; 5) подграфы, состоящие из двух изолированных ребер типа: $CC/CC, CB/CB, CB/CC, CB/BB, BB/CC$.

Получена модель, линейная относительно параметров $g_1, (g_2g_3)^2, (g_1g_3)^2, g_4, g_1g_5$ ($R=0.984, s=0.466$). Здесь параметры g_1, g_2, g_3, g_4, g_5 соответствуют фрагментам вида: $B, BB/CC, BBC, A, C$. В [4] сообщается о корреляции $\ln \mu$ с энергией нижней свободной молекулярной орбитали ($R=0.940$). При использовании предлагаемого подхода для однопараметровой корреляции $R=0.914$, а для двухпараметровой – $R=0.940$.

III. Хлорзамещенные анилины с известными значениями токсичности $\log EC_{50}$, где EC_{50} – концентрация вещества (миллимоль/литр), вызывающая уменьшение интенсивности люминесценции в два раза у морских бактерий *Photobacterium phosphoreum* (так называемый MicrotoxTM test); $N=17$; данные взяты из [5]. Структуры этих соединений представлены в виде вершинно-меченых графов с метками A, B, C следующим образом: бензольному кольцу соответствует шестичленный цикл с однократными ребрами, метки A, B, C вершин этого цикла соответствуют атомам углерода в бензольном кольце с заместителями NH_2, Cl, H , соответственно. Рассмотрены следующие базисные подграфы этих графов: 1) вершины с меткой B ; 2) цепи длины 1 и 2 со всеми возможными расстановками меток A, B, C ; 3) цепи длины 3 со всеми возможными комбинациями меток B и C ; 4) подграфы, состоящие из двух изолированных ребер со всеми возможными комбинациями меток B и C . Полученное уравнение является линейным относительно следующих параметров: $g_1, g_2, g_3^6, g_4^3, g_5^3, g_6$ ($R=0.981, s=0.14$). Параметры $g_1, g_2, g_3, g_4, g_5, g_6$ соответствуют фрагментам следующего вида: $CCC, CBC, BB/BB, CB/BB, BBBC, BBBB$.

Сравним полученный результат с аналогичным результатом, приведенным в [5]. В этой работе для моделирования связи «структура-свойство» был использован широко известный метод TLSE (Theoretical Linear Solvation Energy Relationship), согласно которому рассматриваемое свойство зависит линейно только от шести параметров, один из

которых – молекулярный ван-дер-ваальсов объема V , а пять других – некоторые квантовохимические параметры. В [5] установлено, что из этих шести параметров только один параметр квантовохимического типа является существенным, и для соответствующей корреляции $R=0.658$, $s=0.45$. Отметим также, что наилучшая модель при нашем подходе для одного параметра имеет $R=0.772$.

Заключение

Таким образом, в работе описан и обоснован новый общий теоретико-графовой метод построения математических моделей связи «структура-свойство». Метод имеет

алгоритмический характер и не требует «угадывания» молекулярных параметров для модели. Он формально применим к любым БД химических соединений, представленных произвольно мечеными графами, и любым свойствам, измеряемым количественно. Из приведенных выше примеров следует эффективность предложенного метода, а также его преимущество по сравнению с другими подходами, основанными на использовании некоторых физико-химических теорий. Так как метод оперирует с подграфами меченых графов, то, очевидно, результат его применения зависит от способа построения этих графов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Цветкович, Д. Спектры графов. Теория и применение / Д.Цветкович, М. Дуб, Х. Захс – Киев: Наукова Думка, 1984. – 384 с.
2. Сковрцова, М. И. О связи между собственными векторами взвешенных графов и их подграфами / М. И. Сковрцова, И.В. Станкевич // Дискретная математика. – 2004. – Т.16, вып. 4. – С. 32-40.
3. Skvortsova, M. I. Eigenvectors of weighted graphs: Supplement to Sachs' Theorem / M.I. Skvortsova, I.V. Stankevich // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 2005. – V. 719. – P. 213-223.
4. Дьячков, П.Н. Квантовохимические расчеты в изучении механизма действия и токсичности чужеродных веществ / П.Н. Дьячков // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Токсикология. – 1990. – Т. 16. – 280 с.
5. Sixt, S. Quantitative structure-toxicity relationships for 80 chlorinated compounds using quantum chemical descriptors / S. Sixt, J. Altschuh, R. Bruggemann // Chemosphere. – 1995. – V. 30, №12. – P. 2397-2414.

УРОВЕНЬ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЭКОСИСТЕМЫ КАК ФУНКЦИЯ СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНЫХ СООБЩЕСТВ

**А.В. Линдиман, аспирант, *С.А. Буймова, инженер, *Л.В. Шведова,
доцент, *А.П. Куприяновская, доцент, *А.В. Невский, профессор*

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

e-mail: nevsky@isuct.ru

Преложен подход к оценке уровня антропогенного воздействия на экосистемы в качестве функции свойств растительных сообществ. В ходе исследования установлено, что об увеличении степени антропогенного воздействия на экосистему можно судить по: увеличению доли рудеральных видов растений в общем составе растительного сообщества; увеличению количества рудеральных растений, произрастающих на одном квадратном метре поверхности (густота стояния); увеличению содержания свинца и кадмия в наземной части растений. Установлена достаточно высокая способность извлечения свинца из почвы такими растениями-аккумуляторами, как крапива двудомная и овсяница луговая.

Ключевые слова: родники *springs*, биоразнообразие *biodiversity*, биологическое поглощение *biological absorption*, тяжелые металлы *heavy metals*, фиторемедиация *phytoremediation*

В Экологической доктрине Российской Федерации [1] отмечено, что устойчивое развитие, высокое качество жизни и здоровья нашего населения, а также национальная безопасность могут быть обеспечены только при условии сохранения природных экосистем и поддержания соответствующего качества окружающей среды. В этой связи решение эколого-экономических вопросов охраны природы, вопросов экономии природных ресурсов, мониторинга состояния природных экосистем и сохранения экологического равновесия имеет в настоящее время первостепенное значение.

Одной из актуальных экологических проблем является проблема антропогенного загрязнения водного бассейна. Загрязнение природных вод наносит огромный экономический и экологический ущерб. В результате функционирования предприятий различных отраслей промышленности (энергетики, металлургии, химической, машиностроительной, пищевой и др.) происходят серьезные, нередко, необратимые изменения в развитии биоценозов водных и наземных экосистем. Загрязненные водоёмы становятся непригодными не только для хозяйственно-питьевого водопотребления и рыбохозяйственного водопользования, но и для рекреационных целей и орошения сельскохозяйственных угодий. Вода нередко становится источниками инфекционных заболеваний человека и животных.

Родниковую воду издавна считали

эталоном качества с присущими ей не только хорошими вкусовыми свойствами, но и, зачастую, целебным действием. Однако под влиянием антропогенного воздействия во многих случаях качество воды родников не только ухудшилось, но уже свидетельствует об опасности воды из-за поступления в нее различного рода веществ-ксенобиотиков. К таким веществам относятся тяжелые металлы (ТМ), которые обладают кумулятивными свойствами и, накапливаясь по пищевым цепям, могут представлять угрозу для здоровья живых организмов, включая человека. ТМ загрязняют не только воду родников, но и почву вокруг них. Из почвы ТМ за счет корневого питания попадают в растительность, произрастающую вокруг родников, влияя на такие свойства растительных сообществ, как видовое разнообразие, накопление биомассы растениями, густоту стояния и т.д. Дальнейшее развитие методов мониторинга окружающей среды, особенно их биотестовых вариантов [2], представляет собой актуальную научную и практическую задачу.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между изменением свойств растительных сообществ, произрастающих вокруг природных родников, и уровнем антропогенного воздействия на экосистемы.

Для решения поставленной цели были выбраны похожие по своим свойствам природные родники. Все они находятся в Ивановской области в поймах рек – Уводи, Талки и Тезы, и относятся к родникам

нисходящего типа. Уровень антропогенного воздействия на родниковые экосистемы оценивали экспертным путем, принимая во внимание близость их расположения к автомобильным дорогам, селитебным зонам, неорганизованным свалкам, степень посещаемости их людьми и т.п.

Родник № 1 находится в городе Иванове в пойме р. Увось. В непосредственной близости от него расположены дома частного сектора. Большое количество людей использует эту родниковую воду для хозяйственно-питьевых целей. Родник № 2 расположен в городе Кохме, также в пойме р. Увось, недалеко от оживленной автомобильной дороги и несанкционированных свалок и тоже пользуется популярностью среди жителей. В рекреационной зоне на окраине города Иванова, в пойме р. Талка, находится родник № 3. Посещаемость его людьми средняя. Родники № 4 и № 5 расположены на экологически «чистых» территориях, в пойме р. Тезы, вдали от дорог и жилого сектора около мало населенных деревень в Шуйском районе Ивановской области. Посещаемость их людьми незначительная.

В течение пяти лет (2003-2007 г.) в осенне-летний период проводилась бонитировка растительности на территории в радиусе 15 м – вокруг выбранных родников. Она включала в себя идентификацию видов растений, распределение их по группам, определение среднего количества экземпляров отдельных видов растений на единицу площади (густоту стояния), степень угнетенности растений и т. п. [3] Отдельные экземпляры растений, которые встречались вокруг всех исследуемых родников, были выкопаны с корнями вместе с почвой. После высушивания и отделения корневой части растений от почвы, почва и растения взвешивались, что позволило в дальнейшем определить коэффициент биологического поглощения металлов растениями. Навески воздушно-сухой почвы и растений подвергались «мокрому» озолению по методике [4], и в полученных растворах определялась концентрация тяжелых металлов атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн.

В таблице указаны виды растений, которые были идентифицированы по определителю [5]. У родников № 4 и № 5 видовое разнообразие растений практически идентично, поэтому сведения о видах растений около этих родников представлены в таблице

в одном столбце.

Анализ результатов показывает, что четкой зависимости между количеством видов идентифицированных нами растений и уровнем антропогенной нагрузки нет. Так у экологически «чистых» родников № 4 и № 5 общее количество видов растений оказалось меньше, чем у родников, расположенных на урбанизированных территориях. По-видимому, видовое разнообразие растений в около родниковых растительных сообществах, не может служить репрезентативным показателем степени антропогенной нагрузки.

В просмотренной литературе [6] не были найдены сведения о характерном видовом составе растительности, произрастающей вокруг природных родников средней полосы России (аборигенах). Такие сведения имеются лишь для пойм рек средней полосы России, для которых характерны растения, произрастающие в условиях достаточно увлажненной почвы и воздуха: герань болотная, белоус торчащий, щучка душистая, гравилат речной, поручейник широколистный, звездчатка дубравная и др.

В данной работе в качестве растений (аборигенов) для исследуемых родников, условно принимались растения, характерные для притеррасных и центральных пойм рек, с учетом их произрастания вокруг экологически «чистых» родников № 4 и № 5.

Растения вокруг исследуемых родников были распределены по таксонам: местные - аборигены (растения в основном произрастающие около родников № 4 и № 5), сорно-луговая растительность и рудеральные виды (см. табл. 1). Из полученных данных видно, что наблюдается тенденция к снижению местных видов растений у родников № 1 и № 2, расположенных на урбанизированных территориях, и увеличению пришлых (сорно-луговых и рудеральных). На рис. 1 приведены процентные соотношения местных, сорно-луговых и рудеральных видов растений к общему количеству идентифицированных растений, произрастающих вокруг исследуемых родников.

Анализ результатов показывает, что количество местных растений уменьшается с увеличением степени антропогенной нагрузки, а пришлых, особенно рудеральных, увеличивается в общем растительном сообществе. Эта закономерность может быть использована для оценки степени антропогенной нагрузки на экосистемы природных родников.

Таблица 1. Видовое разнообразие растительности вокруг природных родников.

NN n/n	Вид растений (латинское название)	Номера источников			
		N 1	N 2	N 3	N 4,5
1. Рудеральные растения					
1.1	Крапива двудомная (<i>Urtica dioica</i> L.)	+	+	+	+
1.2	Лопух большой (<i>Arctium lappa</i> L.)	+	+	—	—
1.3	Мать – и – мачеха (<i>Tussilago farfara</i> L.)	+	+	+	—
1.4	Одуванчик лекарственный (<i>Taraxacum officinale</i>)	+	+	+	+
1.5	Осот полевой (<i>Sonchus arvensis</i> L.)	+	+	+	—
1.6	Пижма обыкновенная (<i>Tanacetum vulgare</i> L.)	+	+	+	—
1.7	Подорожник большой (<i>Plantago major</i> L.)	+	+	+	+
1.8	Полынь обыкновенная (<i>Artemisia vulgaris</i> L.)	+	+	+	—
1.9	Сныть (<i>Aegopodium podagraria</i> L.)	+	+	+	+
1.10	Чертополох курчавый (<i>Carduus crispus</i> L.)	+	+	+	—
1.11	Чистотел большой (<i>Chelidonium majus</i> L.)	+	+	—	—
	Всего рудеральных	11	11	9	4
2. Сорно-луговые растения					
2.1	Белоус торчащий (<i>Nardus stricta</i> L.)	—	+	+	—
2.2	Вероника дубравная (<i>Veronica chamaedrys</i> L.)	—	—	+	+
2.3	Герань луговая (<i>Geranium pratense</i> L.)	+	+	+	—
2.4	Дымянка лекарственная (<i>Fumaria officinalis</i> L.)	+	—	+	—
2.5	Ежа скрученная (<i>Dactylis glomerata</i> L.)	+	+	—	—
2.6	Икотник седоватый (<i>Berteroa incana</i> DC.)	—	+	—	—
2.7	Кульбаба осенняя (<i>Leontodon autumnalis</i> L.)	+	+	+	—
2.8	Манник наплавающий (<i>Glyceria fluitans</i> R. Br.)	+	—	+	—
2.9	Метлица обыкновенная (<i>Apera spica venti</i> P. B.)	—	+	—	—
2.10	Мятлик луговой (<i>Poa pratensis</i> L.)	+	+	+	+
2.11	Овсяница луговая (<i>Festuca pratensis</i> Huds.)	+	+	+	+
2.12	Паслён чёрный (<i>Solanum nigrum</i> L.)	—	+	—	—
2.13	Полевица обыкновенная (<i>Agrostis vulgaris</i> With.)	+	—	+	+
2.14	Пырей ползучий (<i>Triticum repens</i> L.)	+	+	—	—
2.15	Ромашка ободранная (<i>Matricaria chamomilla</i> L.)	+	—	+	—
2.16	Сурепица обыкновенная (<i>Barbarea vulgaris</i> R. Br.)	—	+	+	—
2.17	Тысячелистник (<i>Achillea millefolium</i> L.)	+	+	+	—
2.18	Хвощ полевой (<i>Equisetum arvense</i> L.)	+	+	+	—
2.19	Черноголовка обыкновенная (<i>Prunella vulgaris</i> L.)	—	+	+	+
2.20	Щавель кислый (<i>Rumex acetosa</i> L.)	—	+	+	+
2.21	Ярутка полевая (<i>Thlaspi arvense</i> L.)	+	+	—	—
	Всего сорно-луговых	13	16	15	6
3. Аборигенные растения					
3.1	Василёк фригийский (<i>Centaurea phrygia</i> L.)	—	—	+	+
3.2	Вербейник обыкновенный (<i>Lysimachia vulgaris</i> L.)	—	—	+	+
3.3	Водяная сосенка (<i>Hippuris vulgaris</i> L.)	—	—	+	+
3.4	Горец змеиный (<i>Polygonum bistorta</i> L.)	—	—	—	+
3.5	Гравилат речной (<i>Geum rivale</i> L.)	+	—	+	+
3.6	Звездчатка болотная (<i>Stellaria palustris</i> Ehrh.)	+	—	+	—
3.7	Клевер ползучий (<i>Trifolium repens</i> L.)	+	+	+	+
3.8	Лапчатка средняя (<i>Potentilla intermedia</i> L.)	+	—	—	+
3.9	Лапчатка белая (<i>Potentilla alba</i> L.)	—	+	+	—
3.10	Манжетка обыкновенная (<i>Alchimilla vulgaris</i> L.)	—	—	+	+
3.11	Манник водяной (<i>Glyceria aquatica</i> Wahib.)	—	—	+	+
3.12	Осока круглая (<i>Carex globularis</i> L.)	—	—	+	+
3.13	Поручейник широколистный (<i>Sium latifolium</i> L.)	+	+	+	+
3.14	Подмаренник болотный (<i>Galium palustre</i> L.)	—	—	—	+
3.15	Скерда болотная (<i>Crepis paludosa</i> Moench.)	—	—	+	—
3.16	Таволга вязолистная (<i>Filipendula</i> L.)	—	—	+	+
3.17	Тростник (<i>Phragmites communis</i> Trin.)	—	—	—	+
3.18	Черёда трехраздельная (<i>Bidens tripartite</i> L.)	—	—	—	+
	Всего аборигенов	5	3	13	15
Всего растений всех видов		29	30	37	25

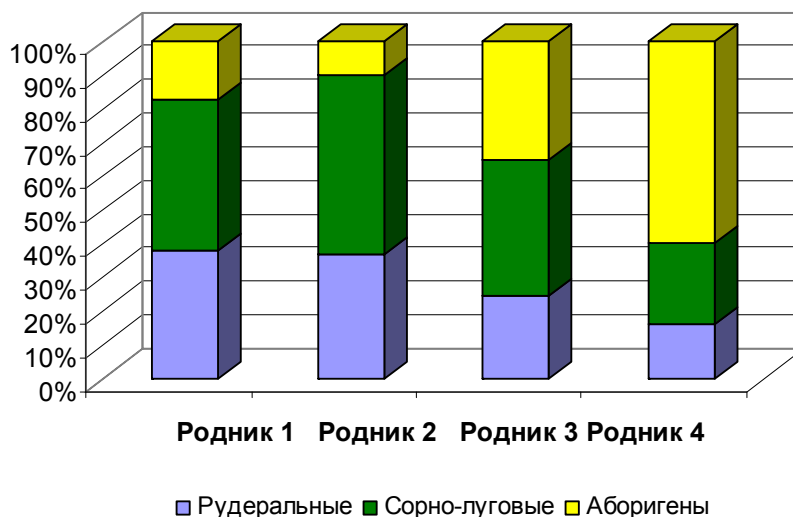


Рис. 1. Видовой состав растений, произрастающих в районе исследуемых родников.

На следующем этапе работы определяли густоту стояния – среднее количество растений, произрастающих на одном квадратном метре родниковой территории. Для этого выбирали растения, обнаруженные у всех исследуемых родников, и относящиеся к разным структурным группам: из рудеральных – крапива двудомная (*Urtica dioica*), одуванчик лекарственный (*Taraxacum officinale*) и подорожник большой (*Plantago major*), из сорно-луговых – овсяница луговая (*Festuca pratensis* Huds.) и мятлик луговой (*Poa pratensis* L.), из местных – клевер ползучий (*Trifolium repens*) и лапчатки средняя (*Potentilla intermedia*) и белая (*Potentilla alba*).

На рис. 2 представлены данные по густоте

стояния отдельных представителей растений разных структурных групп, произрастающих около исследуемых родников.

Анализ полученных результатов показывает, что, хотя около экологически «чистых» родников встречаются растения рудерального типа, это лишь отдельные экземпляры, тогда как около родников, расположенных на урбанизированных территориях, они занимают значительное место в общем около-родниковом растительном сообществе. Следовательно, густоту стояния представителей отдельных групп растений (особенно рудеральной группы) можно использовать для оценки уровня антропогенного воздействия на родниковые экосистемы.

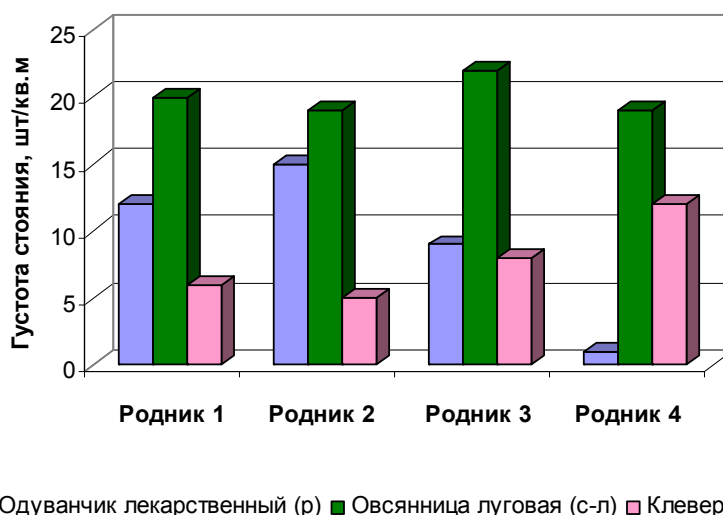


Рис. 2. Густота стояния растений в районе исследуемых родников.

Часто оценка степени антропогенной нагрузки проводится по содержанию в компонентах экосистем тяжелых металлов, причем многие из них являются маркерами

[7]. В данной работе в сухой массе растений и в почве определялись концентрации цинка, меди свинца и кадмия. При этом были выбраны представители разных структурных

групп растений (рудеральных, сорно-луговых и местных), которые произрастали вокруг всех исследуемых нами родников.

На рис. 3, 4 представлены результаты определения концентрации цинка и меди в

растениях представителей разных групп, собранных у всех исследуемых родников. У экологически «чистых родников» № 4, 5 перечисленные металлы определялись только в крапиве, мятлике и поручейнике.

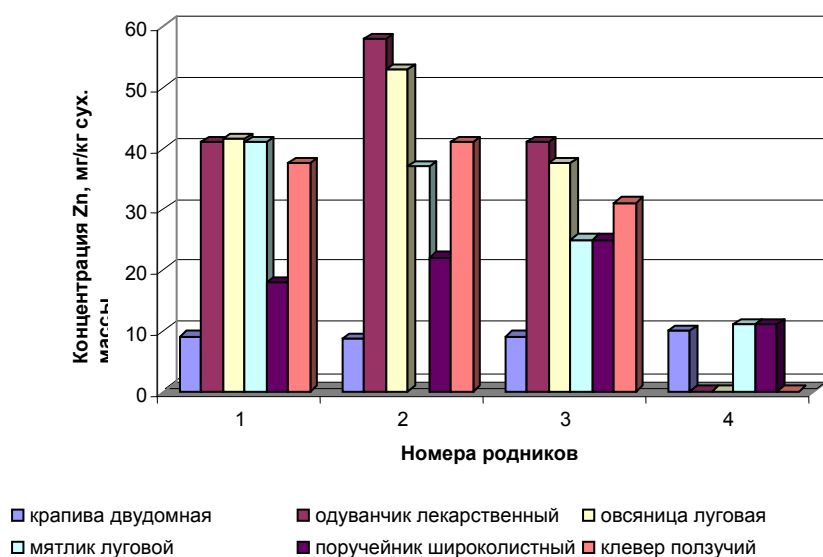


Рис. 3. Концентрация цинка в сухой массе растений.

Известно [8], что цинк и медь относятся к микроэлементам. Медь входит в состав ферментов, которые стабилизируют процесс фотосинтеза. Недостаток цинка нарушает липоидный и углеводородный обмен, что, в конечном

итоге, замедляет процесс образования хлорофилла. Как видно из рис. 3, 4 явной зависимости между степенью антропогенного воздействия и содержанием цинка и меди в растениях разных групп не наблюдается.

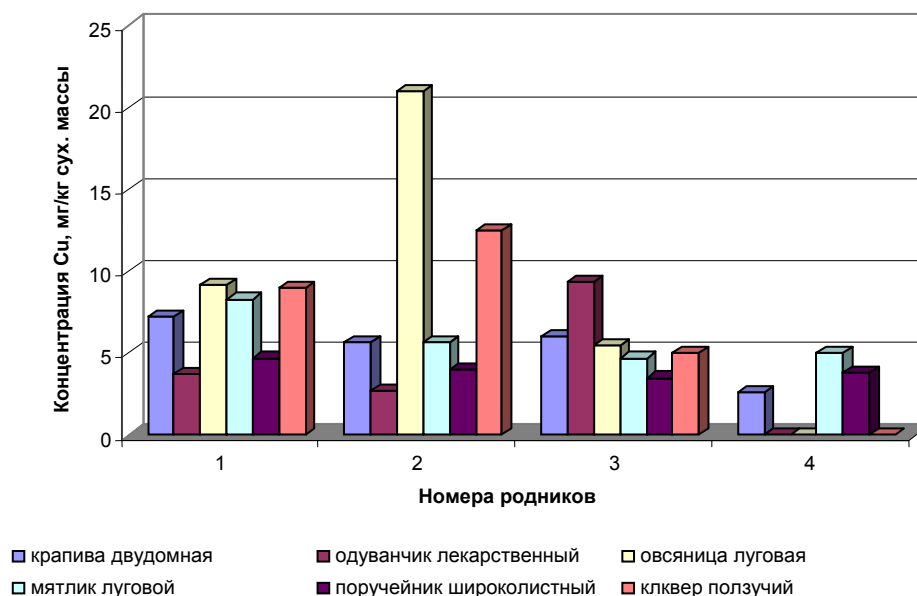


Рис. 4. Концентрация меди в сухой массе растений.

Свинец и кадмий, практически при любом содержании, как в почве, так и в растениях, оказывают токсическое действие, как на почвенную фауну, так и на рост и развитие растений. Они в основном поступают в

компоненты экосистем в результате хозяйственной деятельности человека. Полученные результаты содержания свинца и кадмия в растениях разных групп, представленные на рис. 5 и 6, показывают, что

с увеличением степени антропогенной нагрузки на экосистемы родников, увеличивается содержание свинца и кадмия в наземной части растений. Содержание свинца и кадмия определялось во всех растениях, представленных на рис. 5 и 6. Отсутствие этих металлов в отдельных растениях, собранных у разных родников, связано с их не обнаружением в аналитических пробах атомно-абсорбционным методом.

Значительные концентрации свинца в растениях, собранных около родника № 2, по-видимому, связаны с близостью автомобильной магистрали с интенсивным движением машин и выхлопными газами, содержащими соединения свинца.

Свинец в большей степени проникает в растения, относящиеся к группе рудеральных

(крапива двудомная) и сорно-луговых растений (овсяница луговая), собранных на урбанизированных территориях. Накопление свинца в крапиве двудомной и овсянице луговой при значительном уровне загрязнения почвы (3 ПДК_п около родника № 2 и 1,5 ПДК_п около родника № 1), по-видимому, обусловлена приспособительными возможностями этих растений. Толерантность указанных растений к накоплению иона свинца, возможна, связана с образованием мало-подвижных хелатных комплексов свинца со специфическими для этих растений органическими соединениями и белками, их депонированием в вакуолях клетки, что уменьшает степень негативного воздействия свинца на физико-биологические свойства растения.

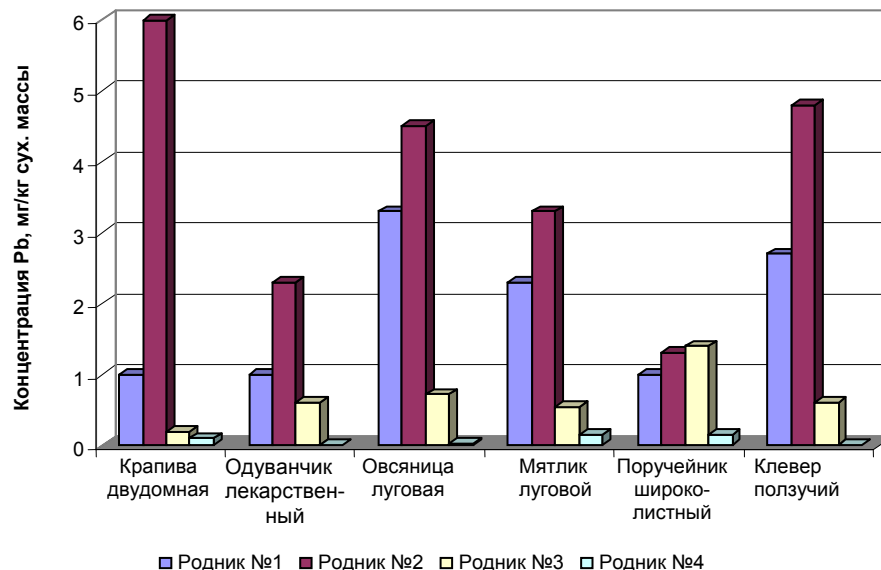


Рис. 5. Концентрация свинца в сухой массе растений.

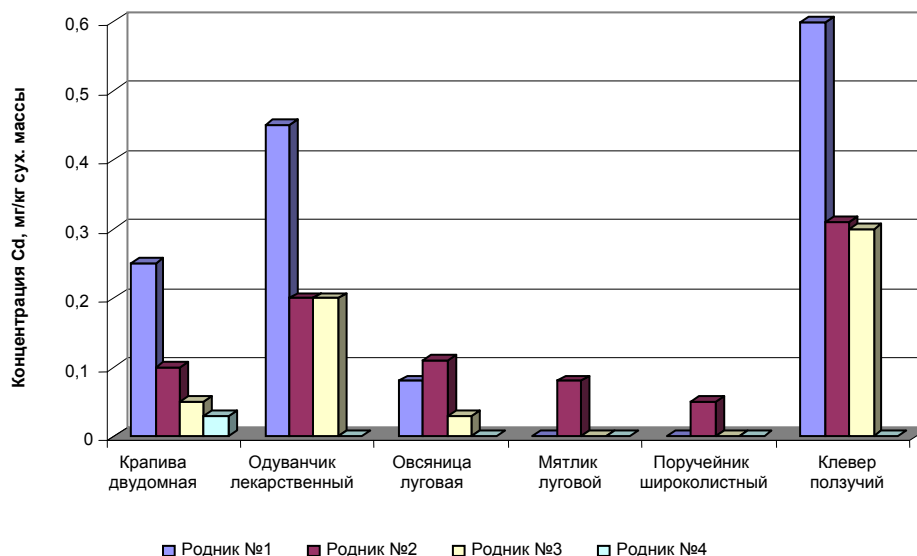


Рис. 6. Концентрация кадмия в сухой массе растений.

Что касается кадмия, то повышенные его концентрации в крапиве, одуванчике и в клевере у родника № 1, по-видимому, связано с близостью родника к частному жилому сектору с антропогенными источниками загрязнения, такими, как печное отопление и использование минеральных удобрений на огородных участках. В литературе приводятся данные, что накапливают значительные количества кадмия такие растения, как табак, рожь, рис. Высокая способность листьев табака накапливать кадмий определяет его содержание в табачном дыме и содействует повышению содержания этого металла в среде обитания человека.

Таким образом, наряду со структурными характеристиками растительных сообществ вокруг природных родников, содержание этих металлов, особенно свинца, в растениях может служить репрезентативным показателем состояния родниковых экосистем.

В настоящее время проводятся многочисленные исследования по поиску растений аккумуляторов тяжелых металлов для фиторемедиации – методу очистки почвы от загрязнений с помощью растений. Крапива двудомная и овсяница луговая могут быть рекомендованы в качестве растений –

аккумуляторов свинца. Определение содержания тяжелых металлов не только в растениях, но и в почве, где они произрастали, позволило нам рассчитать коэффициент биологического поглощения (A_x) по уравнению [9]:

$$A_x = \frac{C_p \times G_p}{C_{\Pi} \times G_{\Pi}},$$

где: C_p , C_{Π} – концентрация свинца в растении и почве соответственно, мг/кг; G_p , G_{Π} – массы воздушно-сухого растения и части почвы, в которой это растение произрастало, соответственно, кг.

Полученные результаты значений коэффициента биологического поглощения меди (рис. 7) и свинца (рис. 8) для растений из разных структурных групп растительных сообществ приведены для родника № 2, подверженного значительной антропогенной нагрузке, и родника № 3, расположенного в рекреационной зоне города Иванова. Наибольшей степенью извлечения как свинца, так и меди обладают представители рудеральных (крапива двудомная) и сорно-луговых (овсяница луговая) групп растительных сообществ.

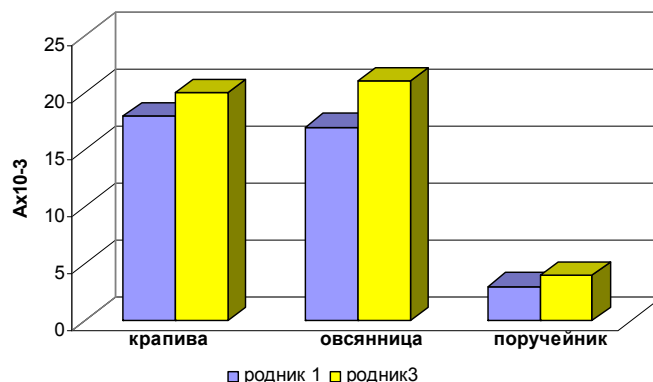


Рис. 7. Коэффициент биологического поглощения меди растениями (район родников № 1 и № 3).



Рис. 8. Коэффициент биологического поглощения свинца растениями (район родников № 1 и № 3).

Таким образом, результаты работы позволяют установить, что исследуемые природные родники по усилению степени антропогенного воздействия на их экосистемы можно расположить в ряд: **родники №4, №5 < родник №3 < родник №1 < родник №2.**

К методологически важным, на наш взгляд, выводам можно отнести следующее. В ходе исследования установлено, что об увеличении степени антропогенного воздействия на экосистему можно судить по увеличению:

1) доли рудеральных видов растений в общем составе растительного сообщества;

2) количества рудеральных растений, произрастающих на одном квадратном метре поверхности (густота стояния);

3) содержания свинца и кадмия в наземной части растений.

Кроме того, в работе установлена достаточно высокая способность по извлечению свинца из почвы такими растениями – аккумуляторами, как крапива двудомная и овсяница луговая.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Экологическая доктрина Российской Федерации. – Одобрена распоряжением Правительства Российской Федерации от 31 августа 2002г. № 1225-р (2002,5).
2. Невский, А. В. Анализ и синтез водных ресурсосберегающих химико-технологических систем / А. В. Невский, В. П. Мешалкин, В. А. Шарнин. – М. : Наука, 2004. – 212 с.
3. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. – М. : Гидрометеоиздат, 1981. – 108 с.
4. Методические рекомендации по спектрометрическому определению тяжелых металлов в объектах окружающей среды, полимерах и биологических материалах. – Одесса : Изд. Одесского филиала НИИ гигиены водного транспорта, 1986. – 132 с.
5. Определитель высших растений Ярославской области. – Ярославль : Верх.- Волж. изд., 1986 – 182 с.
6. Жизнь растений. В 6 т. Т. 5. Цветковые растения. В 2 ч. / Под ред. А. Л. Тахтаджяна. – М. : Просвещение. Ч. 1. – 1980. – 432 с., Ч. 2. – 1982. – 512 с.
7. Загрязнение воздуха и жизнь растений / Под ред. Майкла Тришоу. – Л. : Гидрометеоиздат, 1988. – 535 с.
8. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов 1-4-й групп. / Под ред. В.А. Филова. – Л. : Химия, 1988. – 512 с.
9. Барсукова, В. С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам / В. С. Барсукова. – Новосибирск : Изд. Ин-та почвоведения и агрохимии, 1987. – 63 с.

ЭКОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ ПРИМЕНЕНИЯ ЖИДКОГО АММИАКА В РАЙОНАХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА

*Л.П. Маслов, доцент, *С.М. Пестов, доцент, **Е.И. Хабарова, зав. кафедрой,*

****К.М. Сухоруков, гл. инженер проекта, ***М.А. Минкин, директор*

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов

**кафедра Неорганической химии*

***кафедра Прикладной экологии и безопасности труда*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

****ФГУП проектно-изыскательский институт ФУНДАМЕНТПРОЕКТ, г. Москва*

e-mail: pestovsm@yandex.ru

Рассмотрены риски возникновения чрезвычайных экологических и технических ситуаций при авариях, связанных с использованием жидкого аммиака в качестве хладагента при строительстве в зонах вечной мерзлоты. Проведено моделирование зоны поражения при выбросах аммиака в атмосферу. Предложена модель взаимодействия аммиака с пластично мерзлыми грунтами. Сделан вывод о необходимости мониторинга аммиака в атмосферном воздухе и целесообразности замены жидкого аммиака на альтернативный хладагент – хладон-22.

Ключевые слова: хладагенты, жидкий аммиак, хладон-22, эколого-технологические риски

Высказывание Ломоносова о Сибири как об истоке процветания будущей России с полным правом может быть распространено и на районы Крайнего Севера. Промышленное освоение этих районов сопровождается переходом от точечных вариантов к площадному принципу использования территорий. Успех такого перехода в значительной мере определяется степенью соответствия применяемых технических средств особенностям климата, растительного и животного мира Севера. Особенно важным фактором, определяющим характер технических решений при строительстве в экстремальных условиях Севера, является повсеместное распространение вечно мерзлых грунтов, составляющих 65 % территории России.

Вечномерзлые грунты, представленные скальными и обломочно-скальными породами с малой долей льдистости не требует специальных технических решений при строительстве. Напротив – строительство на вечномерзлых грунтах, сложенных пластично-мерзлыми осадочными породами, возможно только при использовании свайных конструкций и специальных охлаждаемых фундаментов. В противном случае – сезонное или техногенное оттаивание мерзлоты приводит к осадке грунта, которые при достаточной мощности и льдистости изначально мерзлого грунта приводят к значительным дефор-

мациям сооружений. Поэтому опорные сваи и конструкции необходимо специально охлаждать во избежание их проседания при оттаивании грунта [1, 2]. Для этой цели в проектно-изыскательском институте ФУНДАМЕНТПРОЕКТ разработаны и успешно функционируют установки для стабилизации пластичномерзлых грунтов (СПМГ), использующие принцип действия холодильных машин разного типа [3].

В качестве рабочего тела этих машин – хладагентов – с учетом требуемого диапазона температур могут использоваться различные легко кипящие жидкости: растворы солей, жидкий аммиак, фторхлоруглеводороды (фреоны, хладоны), спирты, эфиры [4]. Сейчас активно прорабатываются варианты использования сверхкритических хладагентов, например, на основе углекислоты. Выбор наиболее подходящего хладагента определяется, исходя из их технологических и теплотехнических свойств, экономических и токсикологических показателей. В табл. 1 представлены основные характеристики аммиака и разрешенного для применения (по категории озоноразрушающих средств) дифторхлорметана – «хладон-22».

Из табл. 1 следует, что, исходя только из теплотехнических свойств, наиболее подходящим теплоносителем является жидкий аммиак, поскольку из перечисленных веществ он характеризуется наибольшим значением

теплоты испарения. Однако нельзя не учитывать, что аммиак является токсичным веществом, и при его массовом применении возможны локальные утечки и выбросы, которые представляют немалую опасность для обслуживающего персонала, местного

населения и окружающей среды. Кроме того, его разливы на поверхность почвы, вызывают многообразные эффекты, приводящие к изменению несущих свойств подстилающего вечномёрзлого грунта и загрязнению поверхностных и грунтовых вод.

Таблица 1. Некоторые теплотехнические и токсикологические характеристики хладагентов [5, 6].

Наименование параметра	Обозначение	Аммиак	Хладон-22
Формула и молярная масса	М	NH_3 ; 17.03	CHF_2Cl ; 86.47
Температура кипения, °С (при Р = 101 кПа)	$t_{\text{кип}}$	-33.4	-40.85
Энтальпия испарения при $t_{\text{кип}}$, кДж/кг	$\Delta H_{\text{кип}}$	1371	233.5
Давление насыщенных паров при 21 °С, кПа	$P_{\text{н}}$	888.0	909.7
Плотность жидкости при $t_{\text{кип}}$, кг/м ³	$D_{\text{ж}}$	682.8	1406
Плотность газа при 0°С, кг/м ³	$D_{\text{г}}$	0.771	3.91
Пределы взрываемости, об. %		15-26	-
	ПДКр.з.	20	3000
Предельно допустимые концентрации, мг/м ³	ПДКмакс.раз.	0.2	100
	ПДКсреднесут.	0.04	10
Летальная токсодоза, мг·мин/л	LCt_{50}	150	-
Пороговая токсодоза, мг·мин/л	PCt_{50}	15	-

Целью данной работы является анализ эколого-технологических последствий утечек, выбросов и разливов аммиака в условиях Крайнего Севера в сравнении с альтернативным хладагентом – хладон-22.

1. Сравнение токсикологических свойств хладагентов.

Хладон-22 не является токсичным веществом, хотя и не поддерживает дыхания. При вдыхании его паров возможно появление признаков удушья за счет вытеснения парами хладона-22 кислорода воздуха, тем более что плотность его паров значительно превосходит плотность воздуха. Поэтому при проектировании охлаждающих систем с использованием хладона-22 следует избегать замкнутых пространств, а в случае аварийной ситуации – предусмотреть возможность приточной вентиляции. Хладон-22 относится к классу фторхлоруглеводородов, которые отличаются чрезвычайной инертностью, не взаимодействуют с основными компонентами атмосферы, не реагируют с водой, почвами, минералами и не представляют никакой опасности для почвенных и водообитающих организмов. В тоже время аммиак, чрезвычайно выгодный в качестве хладагента, отличается большой реакционной способностью, является токсическим веществом, активно воздействует на органы дыхания человека, активен по отношению к компонентам атмосферы, легко растворяется в природных водах, взаимодействует с органическими и минеральными компонентами почвы. Поэтому

при использовании аммиака требуется предусматривать дорогостоящие системы контроля и аварийного оповещения (см. [7]). Кроме того, применение аммиака требует особых технологических приемов для обеспечения безопасности при его разливах и выбросах. Комплекс этих обстоятельств в значительной степени обесценивает преимущества использования аммиака и делает актуальным поиск альтернативных хладагентов. Поэтому рассмотрение хладона-22 как возможной замены аммиаку оправдано, а в перспективе переход к использованию сверхкритических жидкостей или применение эффекта Пельтье.

2. Моделирование зоны поражения при выбросе аммиака в атмосферу.

При разрушении оборудования, содержащего сжиженные опасные химические вещества (с температурой кипения ниже температуры окружающей среды) происходит их выброс в окружающую среду. Перегрев пролива жидкой фазы (ЖФ) приводит к ее вскипанию с образованием первичного газокapельного облака. Оставшаяся часть ЖФ проливается на подстилающую поверхность с последующим вскипанием и образованием вторичного облака [8–10]. Совместно они образуют зону химического поражения. В связи с огромными объемами производства аммиака, его хранение и переработка представляет наибольшую опасность (фактор риска даже выше, чем для хлора). Примеры

аварий, вызвавших большой общественный резонанс, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Примеры аварий, связанных с утечкой жидкого аммиака.

Год и место аварии	Обстоятельства аварии	Пострадавшие и их число
1973, Южная Африка	Разрушение автоцистерны, образовалось облако длиной 450 м и шириной 300 м	Погибли 18 чел
1976, Хьюстон (Техас, США)	Авария автоцистерны, вылилось 19 т жидкого аммиака	Погибли 5 чел, пострадали 178 чел.
1977, Карталена (Колумбия)	Утечка аммиака	Погибли 30 чел, госпитализировано 22 чел.
1989, г. Ионава (Литва)	Разрушено хранилище, содержащее 10 тыс. т жидкого аммиака, образовалось озеро жидкого аммиака. В смеси с метаном возник пожар, продолжавшийся 3 суток. Зона химического заражения составила 400 км ² .	Погибли 7 чел., пострадали 57, эвакуировано 32 тыс. чел.

Зона химического заражения определялась по методике «Токси-2» [8]. Был проведен анализ последствий аварии для наиболее опасных условий: полное разрушение компрессора, инверсия, скорость ветра 1 м/с, температура $t = 18^{\circ}\text{C}$. Результаты моделирования последствий аварии на оборудовании для замораживания грунта (Масса жидкого аммиака – 924 кг) на открытом пространстве

представлены на рис. 1.

Ось координат X выбрана по направлению ветра. Показаны зоны со смертельной токсодозой (поражение 50 % персонала, сплошная линия) и с поражающей токсодозой для 50 % персонала (пунктирная линия). При расчете интенсивности испарения пролива аммиака также учитывались экспериментальные данные из [9, 10].

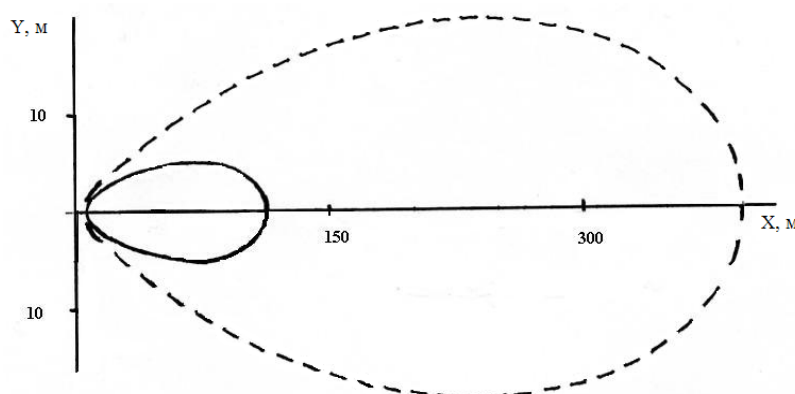


Рис. 1. Моделирование разрушения компрессора с жидким аммиаком (инверсия).

Таким образом, можно видеть, что последствиями аварии, связанной с разрушением оборудования, содержащего жидкий аммиак, могут стать отравление производственного персонала и угроза для их жизни. Опасный сценарий реализуется при плохом перемешивании слоев воздуха в условиях метеорологической инверсии. (Наиболее опасные последствия могут возникать в этих случаях при авариях на предприятиях по добыче углеводородного сырья). Поэтому необходим мониторинг состояния атмосферы, для реализации которого в РФ имеется соответствующий парк портативных газоанализаторов [11]. Для этой цели в МИТХТ им. М.В. Ломоносова разработаны высокочувствительные материа-

лы для газовых датчиков сенсорного типа [12, 13], пригодные для мониторинга низких концентраций аммиака в атмосферном воздухе.

3. Экологический анализ последствий воздействия аммиака

В результате воздействия выбросов аммиака возможно возникновение локальных изменений природно-техногенных экосистем, масштабы и интенсивность проявления которых зависит от конкретного соотношения инженерно-геологических и горно-технических параметров. Техногенные гидрогеологические и геофизиологические изменения сочетаются с воздействием аммиака на абиотические и биотические составляющие экосистем. В их числе могут быть:

- локальные изменения атмосферы
изменения плотности и состава воздуха,
появление аэрозолей, формирование тумана
гидрата аммиака);

- воздействие на поверхностные водоёмы
(изменение кислотно-щелочного баланса вод,
увеличение содержания аммонийного азота,
влияние на минеральный состав вод);

- при проливах аммиака на почву
возникает ее резкое охлаждение (до -55 °С и
ниже) с формированием теплоизолирующей
прослойки, проникновением вглубь почвы,
взаимодействием со льдом и влагой и
последующими химическими процессами с
другими компонентами почвы). Биотические
эффекты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Воздействие аммиака на биотические составляющие экосистем [14, 15].

Виды воздействия	Характер воздействия	Мишень
Воздействие на почвенную микрофлору	Аммиак, связываясь с органическим веществом почвы, благоприятствует микробиологическому разложению органических компонентов почвы (особенно лигнина), увеличивает плодородие почвы.	Грибы, бактерии, актиномицеты
Воздействие на почвооби- тающих насекомых	Аммиак подавляет жизнедеятельность насекомых, вызывает гибель организмов с мягкими незащищенными кожными покровами. В зоне попадания оказывает губительное влияние, как на вредных, так и на полезных почвообитающих насекомых.	Насекомые с хитиновыми покровами и безхитиновые (черви, личинки, жуки, осы и др.)
Воздействие на растения	Изменяется кислотно-основной баланс почвы, увеличивается содержание усвояемого азота, изменяется видовой состав	Типичные растения тундровой зоны
Воздействие на мелких животных	Аммиак обладает дератизационным эффектом: Dl _{min} = 36 мг/л (крысы), Dl _{min} = 6 мг/л (мыши)	Мыши, лемминги, кроты и др.
Воздействие на обитателей водоёмов	В зимний период вызывает заморы рыб, в летний – изменение видового состава микрофауны, бурное разрастание водных растений.	Рыбы, земноводные, водные растения, одноклеточные.

4. Оценка влияния пролива аммиака на поверхность грунтов, проникновение в грунт и распространение в грунтовых водах

При проливе жидкого аммиака на твердую поверхность грунта сценарии физико-химических проявлений будут существенно различаться. В первую очередь, развитие событий будет определяться характером и состоянием поверхности грунта. Твердая, плотная, сухая, непористая площадка, как, например асфальтированная или бетонированная поверхность, при попадании жидкого аммиака послужит всего лишь поддоном, с которого он испарится в атмосферу, образуя токсическое облако (рис. 1). Иное дело – другие виды поверхности, представляющие собой либо естественный почвенный покров, подстилающие его породы, либо искусственный насыпной грунт. В этом случае развитие событий зависит от множества факторов. В их числе следует учитывать как термодинамические и химические свойства аммиака, так и физические и физико-химические свойства грунта: влажность, льдистость, минералогический состав,

структуру поверхности грунта и его профиль по глубине [1, 16]. При впитывании аммиака в грунт создаются предпосылки для проявления многообразных химических и физико-химических свойств аммиака. С учетом этих свойств может быть предложена следующая модель взаимодействия. При её реализации можно наблюдать три ступени развития процесса.

Первая (кратковременно протекающая) ступень – испарение жидкого аммиака с поверхности, связана с низкой температурой кипения (-33.4 °С) и высокими значениями теплоёмкости (38.1 кДж/(кмоль·К) и энтальпии испарения (табл. 1). С поверхности проливов аммиак испаряется особенно бурно в период первоначального испарения. На испарение расходуется тепло верхнего слоя почвы/грунта. Это приводит к резкому и значительному охлаждению поверхностного слоя почвы (или грунта).

Скорость испарения в этот период очень сильно зависит от теплопроводности и пористости подстилающей поверхности. Например, для бута эта скорость примерно в 25 раз больше, чем для песка, и в 11 раз больше,

чем для средней почвы [17]. В результате охлаждения почвы ее теплопроводность снижается, и верхний слой приобретает свойство теплоизолирующей прослойки, препятствующей подводу тепла от глубинных слоев грунта. Определяющим фактором становится тепло атмосферного воздуха. Температура жидкого аммиака в результате испарения уменьшается (вплоть до -55°C и ниже), испарение замедляется и постепенно переходит в стационарный режим.

Вторая стадия развития процесса связана с явлением впитывания переохлажденного аммиака в почву и образованием водных растворов аммиака. Раствор аммиака может образовываться и при отрицательных температурах. При этом выделяется теплота реакций образования гидрата аммиака и нейтрализации им почвенных кислот, расходуемая на таяние льдистой фракции почвы – «растепление грунта». Характер первоначального впитывания определяется соотношением между капиллярно-гравитационным потоком жидкости и её испарением с фронта смачивания, которое, в свою очередь, зависит от проницаемости и влажности среды. Дальнейшее продвижение фронта концентрации растворов аммиака определяется величинами скорости фильтрации и коэффициента диффузии и является достаточно медленным процессом. Он сопровождается проявлением токсического действия на почвенные организмы и на обитателей природных вод (табл. 3). Распространение ореола загрязнения в грунтовых водах является длительным процессом (до 4-6 лет) [17], в течение которого необходим мониторинг санитарного состояния грунтовых вод.

Третья стадия процесса связана с химическими и физико-химическими взаимодействиями раствора аммиака с минеральными и органическими компонентами грунта. Действие жидкого аммиака, а также образовавшихся его водных растворов на эти составляющие грунта существенно нарушает его механо-физические характеристики.

Для прогнозирования развития этого процесса необходимо знание зонального распределения поверхностных геологического структур, а в выбранных районах освоения – структуры и минералогического профиля грунта по глубине. Структура грунта определяющим образом зависит от его минералогического состава. В зонах вечной мерзлоты преобладающими являются, в основном, осадочные породы: пески, супеси, суглинки и глины, покрытые биогенными

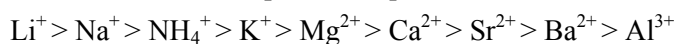
(заторфованными) грунтами. Пески представлены кварцем, различными формами кремнезема, мелкодисперсными фракциями гидрофобных минералов. Глины представляют собой породы сложного химико-минералогического состава, содержащие высокодисперсные частицы пластичных собственно глинистых минералов и различные непластичные примеси (кварц, полевые шпаты, слюды, гидроксиды железа, карбонаты и др.). Глинистые минералы представляют собой гидроалюмосиликаты разнообразного состава. К ним относятся, например, каолинит, составляющий основу каолинов, монтмориллонит – минерал примерно такого же состава, но содержащий в виде твердого раствора до 5% Fe_2O_3 , галлузит, а также гидрослюда, бейделлит, нонтронит, пиррофиллит и др. Для глинистых минералов характерна слоистая структура, состоящая из чередующихся кремнекислородных и алюмокислородных слоев.

При смешении глины с водой и её растворами последовательно протекает ряд коллоидно-химических явлений, изменяющих физико-химические свойства системы и обеспечивающих образование коагуляционных структур [14]. Гидрофильные глинистые коллоиды, адсорбируют воду, образуя сольватную оболочку, состоящую из прочно связанного слоя адсорбционной воды, и диффузного слоя слабо связанной воды. Толщина сольватного слоя для различных минералов неодинакова (до 0.075 мкм) и зависит как от индивидуальных свойств минерала, так и от наличия различных электролитов в почвенном растворе. Сольватная вода имеет повышенную плотность, пониженные температуру замерзания и диэлектрическую постоянную. Такая вода теряет способность растворять находящиеся в глиняной суспензии вещества.

В результате, при насыщении глин водой она расходуется на: а) образование сольватных оболочек (прочно связанная вода); б) образование диффузных оболочек (рыхло связанная вода); в) заполнение объема между частицами породы (свободная или разжижающая вода). В монтмориллонитовых глинах вода особенно интенсивно проникает в межслоевое пространство, раздвигая пакеты молекулярной структуры глинистого минерала. Это обуславливает сильное набухание и образование высокопластичного глиняного массива. Минералы каолиновой группы связывают меньшее количество воды, удерживаемой на поверхности частиц, и дают менее пластичный материал. Минералы типа

гидрослюды отличаются частичным проникновением воды в межплоскостное пространство и занимают промежуточное положение.

Тонкие слои воды на поверхности глинистых частиц, проникая по микротрещинам и микропорам, вызывают расклинивающее давление, диспергируя твердые частицы. Часть воды проникает внутрь структуры глинистых минералов, располагаясь между слоями их структуры, увеличивая расстояние между плоскостями ячеек. В итоге всех этих процессов происходит увеличение объема системы, т.е. наблюдается набухание глин, в основе которого лежит действие адсорбционных, осмотических и капиллярных сил. Вследствие набухания глина превращается в тестообразную массу, теряя свою механическую прочность. При попадании водных растворов в глинистые слои они приобретают пластичность, придающую глинистым массам свойство тиксотропности, т.е. способность приобретать подвижность при механических воздействиях, а затем вновь загустевать в состоянии покоя. Тиксотроп-



Чем активнее ионы в сорбированном комплексе, тем более объемны диффузные водные оболочки, окружающие глинистые частицы, и большее количество воды они поглощают из грунтовых растворов. Поэтому ионы аммония, образуемые в результате взаимодействия аммиака с растаявшей водой, вытесняют из сорбированного слоя ионы, стоящие правее NH_4^+ в ряду замещения и вызывают разжижение глинистой массы.

Процесс разжижения протекает последовательно. Сначала – стабилизация глинистой массы происходит при введении электролита в количестве меньшем, чем может поглотить сорбированный комплекс глинистого материала. При этом идет обмен поглощенных материалом катионов на катионы электролита (ионы NH_4^+ в качестве разжижителя), и вследствие этого происходит разукрупнение присутствующих агрегатов – дефлокуляция. Дальнейшее увеличение концентрации разжижителя в грунтовых водах приводит к разжижению глинистой массы. Это вызывает уменьшение степени диссоциации поглощенного электролита ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$), вследствие чего уменьшается толщина слоя рыхло связанной воды, и часть её переходит в разжижающую свободную воду, в результате чего происходит разжижение глинистой массы. При последующем увеличении концентрации электролита (завершающая

ность может наблюдаться в течение неограниченного времени при сохранении основных свойств глинистой массы.

Разжижающее свойство воды может быть увеличено при попадании в грунтовые воды электролитов. Их действие основано на адсорбционной и ионообменной способности глинистых частиц. В нейтральных и слабощелочных средах у глинистых частиц преобладает отрицательный заряд, за счет чего глины приобретают способность адсорбировать положительные ионы из раствора. Природные и техногенные воды, контактирующие с глинами, содержат ионы различных растворимых солей, вследствие чего в состав адсорбционного комплекса входят различные катионы Ca, Na, Mg, Al и т.д. Адсорбционная способность этого комплекса определяется поверхностной активностью глинистого минерала и его поровой структурой. Способность глинистых частиц к обмену адсорбированных катионов в таком комплексе уменьшается с повышением заряда катиона в последовательности:

стадия процесса) – размер водных оболочек достигает критической величины, и они начинают слипаться в более крупные агрегаты (коагуляция). При этом часть свободной воды механически связывается, и вязкость глинистой массы увеличивается.

При проливе аммиака на реальную поверхность первым слоем, подвергающимся действию аммиака, является биогенный – почвенный слой. Для него характерно наличие гумусовых и фульвокислот, соли которых являются природным аккумулятором поливалентных ионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} и т.д.), включая и токсичные (например, Pb^{2+}). Действие аммиака на эти природные соли приводит к вытеснению этих катионов из природных депозитов и увеличению их концентраций в грунтовых водах. Результатом этого является с одной стороны – увеличение разжижающего влияния грунтовых вод на нижележащие глинистые слои, с другой стороны – повышение концентрации токсических веществ в грунтовых водах. Суммарная степень выраженности этих изменений определяются фазовым и минералогическим составом грунтов и их структурой.

Из изложенного следует, что при оттаивании грунтов в результате действия аммиака возникают два противоположных процесса: 1) уплотнение (уменьшение

пористости при отжати талой воды); 2) набухание, связанное с изменением структуры глинистых агрегатов. Следствием протекания и первого и второго процесса будет значительное увеличение коэффициента сжимаемости оттаявшего грунта (до нескольких раз) по сравнению с немерзлыми грунтами. То есть неблагоприятное действие аммиака на вечномерзлые грунты заключается в: 1) его растепляющем действии за счет теплоты реакции взаимодействия с льдистой фракцией; 2) разжижении глинистого грунта в результате адсорбционных и ионообменных равновесий на дисперсных частицах глинистых минералов; 3) загрязнении грунтовых вод ионами аммония и поливалентных элементов. Суммарно эти процессы приводят к ухудшению механических свойств грунта и загрязнению окружающей среды.

В итоге, при комплексном рассмотрении

различных аспектов использования аммиака в качестве хладагента для сохранения несущих свойств грунтов в зоне вечной мерзлоты может быть сделан вывод о существовании больших рисков возникновения неблагоприятных последствий выбросов и проливов аммиака на окружающую среду, разрушения строительных конструкций, обслуживающего персонала и местного населения. Минимизация этих рисков (создание систем контроля и оповещения, средств ликвидации и предупреждения чрезвычайных ситуаций) в значительной степени снижает привлекательность применения жидкого аммиака в качестве хладагента в пользу альтернативных хладагентов, среди которых в настоящее время наиболее привлекательным является хладон-22, а в перспективе – сверхкритические хладагенты типа жидкой углекислоты под давлением.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Цытович, Н. А. Механика мерзлых грунтов / Н. А. Цытович. – М. : ВШ, 1973. – 448 с.
2. СНиП 2.02.04-88. Основания и фундаменты на вечномерзлых грунтах. – М. : Гос. Строит. Комитет СССР, 1990. – 58 с.
3. Минкин, М. А. Фундаментпроекту – 55 лет / М. А. Минкин, Е. М. Кольцов // Промышленное и гражданское строительство. – 2006. – № 9. – С. 30–32.
4. Иоффе, Д. М. Малые холодильные машины и торговое холодильное оборудование / Д. М. Иоффе, В. Б. Якобсон. – М. : Гос. изд. торг. лит., 1961. – 304 с.
5. Промышленные фторорганические продукты / Б. Н. Максимов [и др.]. – Л. : Химия, 1990. – 464 с.
6. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М. : Изд. Стандартов, 1988. – 75 с.
7. ПБ 09-595-03. Правила безопасности аммиачных холодильных установок. – М. : ПИО ОБТ, 2003. – 47 с.
8. Методика оценки последствий химических аварий. (Методика «Токси». Редакция 2.2) : сб. документов № 2, серия 27. – М. : НТЦ Промбезопасность, 2001. – 57 с.
9. Цыкало, А. Л. Испарение и рассеивание аммиака при его разливах и утечках / А. Л. Цыкало, И. И. Стрижевский, А. Д. Багмет // Промышленность по производству минеральных удобрений. Серия : Азотная промышленность. – М. : НИИТЭХиМ, 1982. – 51 с.
10. Сравнительный анализ методик определения массы паров, образующихся при испарении пролива / С. М. Пестов [и др.] // Технология нефти и газа. – 2005. – № 1. – С. 22–25.
11. Исследование ассортимента газоанализаторов, представленных на российском рынке и предназначенных для мониторинга CO₂, SO₂, NO₂, NH₃ / Т. А. Хабарова, В. Д. Румянцев, Л. П. Маслов, А. В. Цой, Е. И. Хабарова // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 1. – С. 82–86.
12. Маслов, Л. П. Резистивные полупроводниковые газовые каталитические сенсоры рецепторного типа / Л. П. Маслов, П. В. Ермуратский // Датчики и системы. – 2006. – № 8. – С. 1–4.
13. Патент 2172487 РФ, МКИ⁷ G 01 N 27/12. Датчик определения гидридов азота и их производных в газовых средах / Л. П. Маслов [и др.]. – № 98119436/28; заявлено 26.10.98; опубл. 20.08.01, Бюл. № 23.
14. Иванов, Ю. А. Хранение и транспортировка жидкого аммиака / Ю. А. Иванов, И. И. Стрижевский. – М. : Химия, 1991. – 80 с.
15. Пожарский, В. К. Жидкий аммиак – удобрение и реагент / В. К. Пожарский, В. М. Серов, В. Н. Чмулев. – Ставрополь : Изд. Кн., 1981. – 112 с.
16. Грунтоведение / В. Т. Трофимов [и др.]. – М. : Изд. МГУ, 2005. – 1024 с.
17. Магистральные аммиакопроводы / С. В. Нерпин [и др.]. // Тр. ГИАП. – 1978. – Вып. 51. – С. 43–66.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

*И.Ю. Филатов, аспирант, *Ю.Н. Филатов, ст. преподаватель,*

***И.Д. Симонов-Емельянов, зав.кафедрой*

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова

**кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева*

***кафедра Химии и технологии переработки пластических масс и полимерных композитов
МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: fiu@electrospinning.ru

В работе рассмотрены вопросы, связанные с мониторингом радиоактивных аэрозолей, который проводится на новом фильтрующем нановолокнистом материале, изготовленным на основе смеси полимеров.

Ключевые слова: фильтрующий материал, нановолокна, радиоактивные аэрозоли, альфа-спектрометрия, ДПР радона, процесс электроформования.

Проблема анализа аэрозолей приборами непрерывного и периодического контроля на предприятиях атомной промышленности (АЭС, комбинаты обогащения и переработки ТВЭЛ) является очень актуальной. Постоянный мониторинг аэрозолей в потенциально опасной зоне позволяет своевременно отследить выброс радиоактивных аэрозолей в аварийном случае и принять соответствующие меры. В настоящее время в России и за рубежом в таких приборах применяются аналитические фильтрующие ленты и аналитические фильтры, через которые прокачивается воздух, который анализируется датчиком активности либо самого прибора, либо специальным датчиком.

Для аналитических лент основной проблемой является фоновое присутствие ДПР (дочерних продуктов распада) радона, время полураспада которых мало по сравнению с ураном, полонием и т.д., однако в случае мгновенной оценки α -активности уловленного осадка они фиксируются датчиком и отражаются на энергетическом спектре. В случае размытия спектра это может привести к неточной оценке наличия других изотопов. Размытие спектра возникает вследствие глубокого проникновения аэрозолей, содержащих ДПР радона в слой аналитической ленты из-за рыхлости структуры, что приводит к потере энергии α -частицами на пути достижения датчика. В аналитических фильтрах, которые предварительно вылеживаются для распада ДПР радона эта проблема менее критична, однако размытие спектров изото-

пов также ухудшает качество анализа [1].

Поэтому одной из важных задач связанных с улучшением качества аналитических средств является минимизация толщины рабочего (фильтрующего) слоя при сохранении его высокой эффективности, а также его уплотнение.

Для использования в аналитических средствах был разработан нановолокнистый материал ЛФАС-4, полученный методом электроформования [2]. Рабочий слой материала ЛФАС-4 состоит из волокон с диаметром в диапазоне 50 – 300 нм. Применение нановолокон позволяет добиться значительного уменьшения толщины рабочего слоя, при сохранении высокой эффективности улавливания аэрозоля.

В качестве исходного полимера была выбрана смесь хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) и бутадиен-нитрильного каучука (СКН-26) в соотношении 70/30. Выбор данной смеси объясняется тем, что волокнистый материал из смеси термопласта и эластомера обладает улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с волокнистым материалом из одного термопласта. Также увеличивается плотность упаковки волокон (рис. 1) и адгезия волокнистого слоя к подложке.

Таким образом материал ЛФАС-4 удовлетворяет современным требованиям к аналитическим средствам для анализа аэрозолей методом α -спектроскопии и обладает повышенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с аналогами.

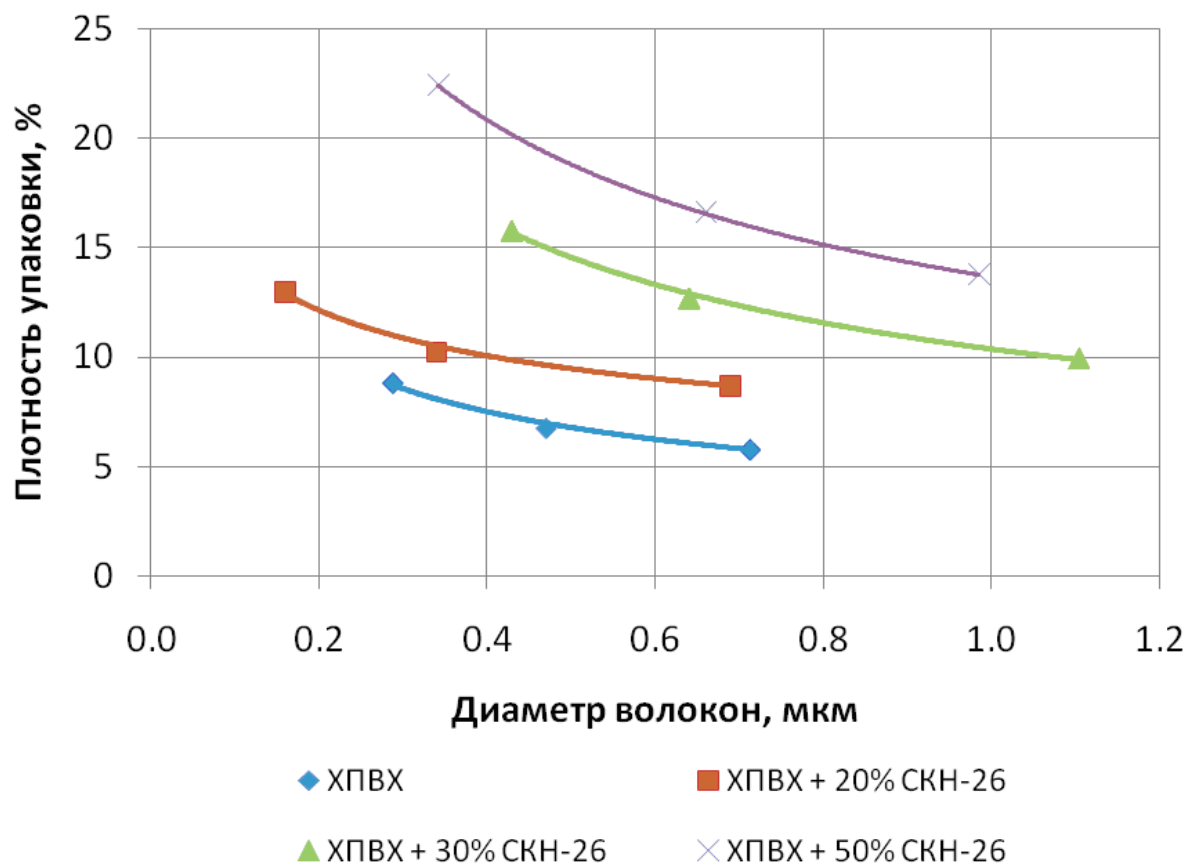


Рис. 1. Зависимость плотности упаковки волокон от их диаметра и содержания эластомера.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Рузер, Л.С. Радиоактивные аэрозоли / Л. С. Рузер. – М. : Энергоатомиздат, 2001. – 231 с.
2. Филатов, Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. В. Н. Кириченко. – М. : Нефть и газ, 1997. – 298 с.

XII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «НАУКОЕМКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ-2008»

В.Д. Юловская, начальник научно-исследовательского сектора,

В.С. Тимофеев, президент

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nauka@mail.ru

На конференции, в работе которой приняли участие крупнейшие химики-технологи России и других стран, рассмотрены вопросы стратегии разработки новых технологий; стратегии природоохранных мер и основные принципы создания малоотходных технологий на основе достижений фундаментальной науки; новых принципов создания современных химических технологий, эколого-экономических проблем, стоящих перед ними. В пленарных докладах ведущих российских и зарубежных ученых было сообщено о крупнейших достижениях по приоритетным направлениям развития науки и техники и поставлены задачи неотлагательное решение которых возможно только при объединении учёных и специалистов, работающих в области фундаментальных и прикладных исследований. Заслушаны научные сообщения по актуальным проблемам химических технологий: Технология глубокой переработки нефти и получения органических веществ; Химия и технология лекарственных препаратов и биологически-активных веществ; Технология получения неорганических материалов; Полимеры и композиты на их основе - технологические принципы и методы синтеза, модификации и переработки; Эколого - экономические проблемы.

Ключевые слова: глубокая переработка нефти, лекарственные препараты, биологически-активные вещества, неорганические материалы, нанотехнология и наноматериалы, водородная энергетика, энергосбережение, полимеры и композиты, модификация, экология

XII Международная конференция «Наукоемкие химические технологии-2008» состоялась 09–11 сентября 2008 г. в г. Волгограде на базе Волгоградского государственного технического университета. Организаторы конференции – Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова (МИТХТ) и Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ). Спонсором конференции выступили ОАО «ЛУКОЙЛ», НИИЦ «Синтез». Конференция поддержана Российским фондом фундаментальных исследований.

На конференцию поступило 373 доклада. В работе конференции приняли участие ученые, представляющие Россию, Белоруссию, Казахстан, Украину, Узбекистан, Норвегию, США, Йемен, Иорданию, Швейцарию, Чехию. Среди них 5 член-корреспондентов РАН, академик РАМН, более 100 докторов наук, руководители ведущих научных центров России, ректора крупнейших химико-технологических вузов. Около 30% участников – аспиранты и молодые сотрудники.

Основными технологическими ориентирами в химической и нефтехимической промышленности являются: материал- и

энергосберегающие технологии переработки углеводородного сырья, производства широкого спектра синтетических и композиционных материалов, технологии обеспечения безопасности продукции, производств и объектов, технологий реабилитации окружающей среды, модульных технологий производства массовой продукции, гибких технологических систем. Основной задачей науки является обеспечение химического комплекса технологиями и оборудованием, способным повысить конкурентоспособность химических производств на 10-12%.

В сделанных докладах были рассмотрены основные аспекты развития химических технологий в областях основного органического синтеза, неорганических веществ и материалов, биологически активных и лекарственных веществ, получения, переработки и модификации полимеров и композитов и др. Следует отметить, что большое внимание уделено технологиям, базирующимся на воспроизводимом сырье, что позволяет решать как экологические, так и энергетические проблемы наукоемких химических технологий.

Для решения целей и задач стратегии

развития отрасли необходимо существенно улучшить подготовку высококвалифицированных кадров и воссоздать отраслевую систему повышения квалификации специалистов для химических предприятий. Вместе с тем в высшей школе химического профиля сохранена в значительной степени наука, направленная на получение новых продуктов, обладающих заданными свойствами, разработку общих принципов создания технологий, отвечающих современным требованиям, технологий получения необходимых веществ и материалов, а также переработки материалов в изделия. Это обусловлено тем, что в данных вузах ведется подготовка специалистов по указанным направлениям. При этом необходимо отметить, что подготовка специалистов высокого качества может вестись только при сочетании учебного процесса с научными исследованиями. Это особенно важно при подготовке кадров высшей квалификации, начиная с магистров.

Вопросы, посвященные подготовке кадров для наукоемких химических технологий, влиянию интеграционных процессов на качество подготовки выпускников, были рассмотрены на заседании Круглого стола в работе которого приняло участие около 50-ти человек. Членами-корреспондентами РАН А.Н. Озериным (директор ИСПМ РАН) и П.А. Стороженко (директор ФГУП ГНИИХТЭОС) было обращено внимание на состояние подготовки специалистов химико-технологического профиля. Значительное внимание было уделено многоуровневой системе подготовки кадров в рамках Болонской конвенции, подписанной РФ, учитывая опыт МИТХТ, ВолГТУ. В работе Круглого стола приняли участие представители высшей школы России, Чехии, ОАО «Каустик», ОАО «Пласткард» и др. Участники конференции отметили, что в России накоплен положительный опыт подготовки кадров для наукоемких технологий по многоуровневой образовательной системе.

Учитывая поставленные в ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» задачи, по закреплению молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий, повышению мотивации к занятию научными исследованиями в рамках конференции был проведен конкурс работ молодых ученых. Победителями конкурса признаны молодые ученые МИТХТ, Самарского государственного технического университета. ВолГТУ, Тульского государственного университета, Новомосковского

филиала РХТУ, ООО НИИЦ «Синтез», ООО «Синтез-2».

Серьезные проблемы на высоком уровне были рассмотрены в пленарных докладах. В выступлении члена-корреспондента РАН И.А. Новакова с сотрудниками (ВолГТУ) рассмотрены основы технологии получения новых перспективных конструкционных полимерных композитов путем использования систем полимер-полимеризационноспособный мономер в комбинации с олигомерами. При переработке таких композиций улучшаются реологические свойства и значительно снижается температура, при которой осуществляют формование изделий. Результаты исследований позволили разработать способы создания высокопрочных, износо-, термо- и агрессивно стойких материалов, получение которых отличается существенными технологическими преимуществами.

В докладе д.т.н., профессора А.К. Фролковой (МИТХТ) представлено современное состояние проблемы разделения сложных смесей с использованием приемов, базирующихся на принципе перераспределения полей концентрации. С целью выявления термодинамических ограничений на процесс ректификации изучены локальные и нелокальные закономерности диаграмм парожидкостного равновесия гомогенных и расслаивающихся смесей. Разработан новый подход к исследованию диаграмм многофазных систем и различных изомногообразий, базирующийся на уравнении инварианта области расслаивания. Предложено дальнейшее развитие теоретических основ разделения азеотропных, в том числе наиболее сложных биазеотропных смесей с использованием комплексов, ориентированных на варьирование давления в колоннах, кривизну сепаратрических многообразий, сочетание ректификации с расслаиванием, использование селективных растворителей.

Член-корреспондент РАН П.А. Стороженко (ФГУП «ГНИИХТЭОС») показал возможность создания композиционных материалов, обладающих комплексом свойств, значительно превосходящих физико-механические показатели термостойких и коррозионностойких металлов и легированных сплавов, на основе керамообразующих кремнийсодержащих соединений.

Академик РАН А.Г. Чучалин в своем докладе подчеркнул, что развитие нанотехнологии ставит перед учеными задачу сохранения здоровья людей, получающих

наночастицы, которые не встречают препятствий в проникновении в клетку живого организма, особенно при вдыхании, что может приводить к нежелательным последствиям.

Членом-корреспондент РАН А.Н. Озерин (Институт синтетических полимерных материалов РАН) показал, что использование неорганических наночастиц в качестве наполнителей для модификации свойств полимерных систем является эффективным в случае, если характерные (линейные) размеры наночастиц и средние расстояния между ними не отличаются существенно от радиусов инерции соответствующих матричных полимеров. И при этом само взаимодействие наночастиц с полимерной матрицей является «оптимальным» как для обеспечения возможности их диспергирования, так и для последующей иммобилизации в матрице, исключающей возможность агрегирования при обработке или хранении материала.

В докладе члена-корреспондента РАН А.И. Холькина, представленном от института неорганической химии РАН и Сибирского федерального университета, показано, что применение экстракционно-пиролитического метода с использованием экстрагентов различной природы при варьировании состава экстрагируемых соединений и условий синтеза (состава газовой фазы) создает возможность получения не только сложно-оксидных и простых оксидных материалов (порошков, керамики, пленок, катализаторов, литографии, композитов, покрытий), но также металлов и их сплавов.

Д.х.н. В.И. Аникеев (Институт катализа СО РАН) в своем докладе привел результаты исследований авторов в области термодинамики формирования наночастиц, обработки и модификации наночастиц алмазов и капсулирования нано- и микрочастиц металлов в полимерные оболочки, расчетов и оптимизации процессов быстрого адиабатического расширения сверхкритического флюида, приводящего к образованию наночастиц. Был приведен обзор основных областей применения материалов и веществ, полученных на основе технологий с использованием СКФ.

О работах по развитию нанотехнологии молекулярного наслаивания, позволяющей получать ценные продукты в системе «ядро – поверхностные наноструктуры» было сообщено в докладе д.х.н., профессор А.А. Малыгина. (Санкт-Петербургский государственный тех-

нологический институт (ТУ). Во всех случаях реализуется конформное, равномерное по толщине и прочно (химически) связанное с поверхностью нанопокрывание. Полученные результаты в дальнейшем нашли применение при создании материалов различного функционального назначения (сорбентов, катализаторов, керамики, люминофоров, композиционных материалов, тонкопленочных структур для электроники и др.).

Ряд докладов на пленарной сессии был посвящен экологии. О разработанных в Российском государственном химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (РХТУ) электрофлотационной технологии и ряде аппаратно-технологических схем для очистки промышленных сточных вод доложил д.х.н., профессор Колесников В.А., об очистке воды от фенольных загрязнений – д.х.н., профессор Сульман Э.М. (Тверской государственный технический университет – ТГТУ).

О реализации принципов Болонского процесса в стенах МИТХТ и Технического университета г. Пардубице (Чехия) было сообщено в докладе профессора технического университета Тауфера И.

В докладе, сделанном д.х.н., профессором В.В. Фомичевым (МИТХТ) и д.х.н. С.Ю. Стефановичем (МГУ), даны характеристики наиболее перспективных на сегодня материалов, обладающих литиевой проводимостью, используемых в производстве литий-ионных аккумуляторов и их более перспективных модификаций с полимерной литий-ионпроводящей мембраной. Эти аккумуляторы применяются для электропитания технических средств, где необходима большая электрическая емкость в сочетании с удобством и высокой надежностью твердотельного устройства. Авторами рассмотрены, в частности, два параметра, характеризующие материалы электролитической ячейки: проводимость и энергия активации суперионных проводников. Представлены современные кристалло-химические подходы к поиску перспективных материалов, методы исследования суперионных проводников.

На секции «Теоретические основы химической технологии» активное обсуждение вызвал доклад М.П. Анисимова, сделанный от лица М.П. Анисимова и академика РАН В.Н. Пармона (Институт химической кинетики и горения СО РАН, *Институт катализа СО РАН, Новосибирск), посвященный интенсификации фракцио-

нирования при аэрозолеобразовании. Интерес слушателей вызвало сообщение Е.В. Алекиной из Самарского государственного технического университета об исследовании и прогнозировании физико-химических свойств смесей галогенсодержащих соединений. Эта работа заняла первое место на конкурсе молодых ученых. Работа, доложенная в пленарном докладе Г.А. Носова (МИТХТ), посвящена исследованию процессов разделения веществ с использованием комбинированных методов фракционной кристаллизации.

Следует отметить, что значительное внимание в докладах было уделено развитию теории, лежащих на стыке областей, реакционно-массообменных процессов, в частности, анализу процесса открытого испарения с химической реакцией, исследованию фазового пространства процессов реакционной дистилляции.

Практически во всех обсужденных работах были широко использованы методы математического моделирования и компьютерные технологии.

В заключение следует отметить, что большинство представленных работ носило фундаментальный характер, что показывает дальнейшее развитие теоретических основ химической технологии.

На секции «Технология глубокой переработки нефти и получения органических веществ» был рассмотрен широкий спектр вопросов, касающихся энерго- и ресурсосбережения в производствах органических продуктов и процессах нефтепереработки. В настоящее время в этом направлении в РФ проводится широкий спектр исследований в области гомогенного и гетерогенного катализа.

Наибольший интерес участников секции вызвали доклады В.В. Колбакова, Р.А. Козловского, В.Н. Пармона, В.Ф. Швеца «Молочная кислота как ключевое вещество для развития «Белой химической технологии» (РХТУ) и В.Ф. Третьякова «Промышленные катализаторы для решения экологических проблем» (МИТХТ). В рамках дискуссии поднимались вопросы применения современных химических процессов для решения экологических проблем и применения растительного сырья как альтернативы ископаемым углеводородам.

На секции также были отмечены и доклады молодого ученого В.А. Панчехина (ВолгГТУ) по вопросам химии и технологии N-метилпиперидина в условиях гетерогенного катализа.

На секции «Технология лекарственных препаратов и биологически активных веществ» при обсуждении докладов участники секции отметили высокий уровень выполненных исследований, среди которых имеются работы с возможным практическим использованием. Ряд работ был посвящен фотодинамической терапии рака. В работе д.биол.н. С.И. Воробьева (МИТХТ) сообщено о технологии создания наноэмульсий с кислородотранспортными и энергетическими характеристиками медицинского использования на основе фторорганических и органических соединений. В то же время, часть исследований желательно дополнить оценкой биологической активности синтезированных веществ с привлечением вычислительных методов для последующих биологических испытаний отобранных соединений.

Тематика докладов по исследованиям, проводимым в России по направлению «Технология получения неорганических материалов» оказалась очень широкой и включала следующие направления: получение новых материалов и технология неорганических веществ, в частности, получение смешанных оксидных катализаторов для водородной энергетики, висмутатоборатных стекол для аналитической химии, новых монометаллических и разнолигандных алкоксопроизводных рения, технология переработки урановых руд и экстракционные методы извлечения ванадия и скандия.

Наиболее актуальными, с точки зрения мировой науки, проблемами по данному научному направлению являются: разработка селективных систем для извлечения и концентрирования редких и благородных металлов; создание научных основ и экологически чистых технологий переработки вторичного и техногенного сырья, содержащих редкие и платиновые металлы.

Наиболее интересным и содержательным был доклад, представленный ФГУП «ВНИИХТ», авторов: В.В. Шаталов, В.И. Никонов, В.Ю. Кольцов, В.А. Синегрибов, А.В. Калашников «Пирохимические методы переработки упорных урановых руд».

На секции «Полимеры и композиты на их основе – технологические принципы синтеза, модификации и переработки» тематика докладов и география участников оказалась очень широкой и включала использование «активных» сред при синтезе полимеров, синтез олигомеров для многослойных покрытий, получение полиимидных мембран для выделения водорода, фотополи-

меризуемые покрытия на основе гетерогенных полимерных систем, биодеструктируемые полимеры и эластомеры, влияние фоновых электромагнитно-акустических полей на процессы полимеризации, проблемы выбора пластификаторов для ПВХ, использование кубовых фракций пиролиза шин в рецептуре резиновых смесей, получение огнестойких полимерных материалов и материалов, содержащих наночастицы разной природы и другие.

Д.эк.н. проф. С.В.Сухорукова свой пленарный доклад на секции «Эколого-экономические проблемы химических технологий и пути их решения» посвятила поиску новых экономических решений экологических проблем в условиях глобализации экономики.

Приведенный в докладе профессора В.Ф. Третьякова (Институт нефтехимического синтеза РАН, МИТХТ) «Биоэтанол – состояние и перспективы» анализ ситуации в топливно-энергетическом комплексе показывает, что биоэтанол может служить основой для производства ряда химических продуктов, вызвал серьезную дискуссию.

Все доклады отличались высоким уровнем и вызвали интерес аудитории, о чем свидетельствовали многочисленные вопросы к докладчикам. Большинство представленных материалов исследований защищено патентами РФ и публикациями в иностранной

научной периодике.

Следует отметить, что основная масса участников конференции представляет Высшую школу и Академию наук. К сожалению, представители промышленности, на которых возложена задача обновления технологий и расширения ассортимента выпускаемых веществ и материалов, представили на конференцию небольшое количество докладов (15% от общего количества).

Доложенные работы выполнялись при финансовой поддержке грантов и госконтрактов Президента, РФФИ, Европейского сообщества, МНТЦ, Минобрнауки, Минпромэнерго РФ.

Конференция еще раз подтвердила, что работы российских ученых по указанным направлениям в основном находятся на мировом уровне. В целом, научные направления, рассмотренные на конференции, соответствуют критическим технологиям развития науки, технологий и техники в РФ, проблематике проектов, поддерживаемых РФФИ.

Высокий научный потенциал участников конференции позволил определить пути взаимодействия между различными отраслями знаний, наладить контакты между специалистами, работающими в смежных областях химии, и показал целесообразность проведения конференции в дальнейшем.

ABSTRACT

- V.F. Tretyakov, R.M. Talyshinsky, A.M. Ilolov, I.A. Golubeva, N.I. Kovaleva, N.A. Frantsuzova, M.S. Jakimova. Formaldehyde analysis methods. 3
Nowadays there is a lot of literature about formaldehyde determination methods, but choosing of right method for formaldehyde analysis is still difficult. Methods of formaldehyde concentration determination, such as chromatographic, colorimetric, titrimetric, polarographic, and spectroscopic, are briefly reviewed. The complex analytical decision of material balance in conjugated with hydrogen peroxide dehydrogenation from methanol to formaldehyde is offered.
- M.M. Davoudi, L.G. Bruk. Development of pumice-copper catalyst for oxidation of methanol into formaldehyde 14
Oxidation of methanol is the main method for the production of formaldehyde in industry. In order to expand the source of raw materials for the preparation of new catalyst for this process copper compounds as initial substances for obtaining the former are suggested. A number of catalysts obtained from various copper salts were tested; some of them are quite promising for further investigation.
- Yu.O. Kirilina, W. Van Camp, I.V. Bakeeva, F.E. Du Prez, V.A. Tverskoy, V.P. Zubov. Gas permeability of amphiphilic block-copolymers polyisobornylacrylat-polyacrylic acid. 19
Amphiphilic block-copolymers of polyisobornylacrylate-polyacrylic acid synthesized by means of ATRP were used for producing of membrane. Gas permeability measurements were carried out on individual gases: carbon dioxide, oxygen, nitrogen.
- M.A. Kruglova, M.P. Yaroshenko, S.N. Antonyuk, E.Z. Golosman. Catalysts for obtaining hydrogen fuel. 22
The copper-zinc-zirconium cemen-tcontaining catalysts for steam reforming of methanol were prepared. Their activity in the process of methanol steam reforming has been investigated. It has been shown that introduction of zirconium-containing component in the copper-zinc cement-containing catalysts results in increasing of activity and efficiency in the methanol steam reforming process. The proposed systems may be used as catalysts for obtaining of hydrogen fuel.
- A.B. Golovanov, G.I. Miagkova, N.V. Groza. Lipoxygenation of fatty acids in plants. 26
Lipid peroxidation is common to all biological systems, both appearing in developmentally and environmentally regulated processes of plants. The hydroperoxy polyunsaturated fatty acids, synthesized by the action of various highly specialized forms of lipoxygenases, are substrates of at least seven different enzyme families. Signaling compounds such as jasmonates, antimicrobial and antifungal compounds such as leaf aldehydes or divinyl ethers, and a plant-specific blend of volatiles including leaf alcohols are among the numerous products.
- N.V. Konovalova, O.V. Motova. Synthesis of dipyrrolic species for direct preparation of meso-substituted chlorines. 34
A dipyrrolic structures were synthesised for direct preparation of asymmetrically functionalized chlorin macrocycles.
- N.V. Menshutina, M.G. Gordienko, A.A. Avanesova, Y.V. Makovskaya. Development and modelling of continuous spray drying technology of probiotics. 45
Spray drying has been offered as an alternative method for dry B.bifidum biomass obtaining for production of solid dosage forms. The complex of experimental and analytical researches has been carried out. On the basis of experimental data and modeling results, the recommendations have been given for the industrial process organization.
- V.F. Korniyushko, E.G. Khomutova, E.V. Guschin. The systems approach to development of integrated management system for chemical enterprises. 51
On the base of systems approach the selection task of integrated management system structure was analyzed. Integrated management system on the chemical enterprises includes as a rule several systems: quality management system as a base system, environmental protection system, professional safety and employment protection system, GMP system, etc. It was suggested the solve method of structure selection task and business-processes distribution among enterprise departments.
- R.A. Osipov, A.Yu. Skryabina, N.S. Rukk. Program for statistical processing of experimental data. 59
The program COPE was developed on the basis of VBA Excel language for carrying out the statistical processing of outcomes of experiments. The program significantly simplifies and accelerates routine processing of experimental data.
- M.I. Skvortsova. Modelling the structure-property relationships of organic compounds using the basic subgraphs of molecular graphs. 63
New method for the constructing the quantitative structure-property relationships of organic compounds represented as labeled graphs is suggested. It is based on some results of spectral graph theory. A number of examples of application of this method is given.

- A.V. Lindiman, S.A. Buimova, L.V. Shvedova, A.P. Kupriyanovskaya, A.V. Nevsky. The Level Of Anthropogenic Impact On Ecosystems As A Function Of Properties Of Plant Associations
The approach of estimation of a level of anthropogenic impact on ecosystems as a function of properties of plant associations has been proposed. In the course of investigation it was established that it is possible to estimate the growth degree of anthropogenic impact on ecosystem by: the increase part of a ruderal vegetation in common composition of plant associations; the increase amount of a ruderal vegetation growing on one square meter of soil surface (thickness of sowing); the increase of lead and cadmium content in above ground part of the plants. The sufficiently high ability of lead extraction from soil by such plants-accumulators as great nettle and meadow fescue has been established. 67
- L.P. Maslov, S.M. Pestov, E.I. Khabarova, K.M. Sukhorukov, M.A. Minkin. Ecological and technical risks of liquid ammonia and freon-22 using in far northern regions.
The risks of the emergent ecological and technical situation as a result of using liquid ammonia as a refrigerating medium in construction in Far Northern regions have been considered. Affective zone modeling/simulation during ammonia ejection into the atmosphere has been built. A model of reaction between ammonia and plastic frozen ground has been suggested. A conclusion of ammonia monitoring in the atmosphere and advisability/expediency of liquid ammonia substitution on alternative refrigerating medium, Freon-22, has been drawn. 75
- I.Yu. Filatov, Yu.N. Filatov, I.D. Simonov-Emelianov. Properties and application of nanofiber materials obtained from polymer mixture.
In this article the problems of air monitoring which is carried out with new filter nanofibrous material obtained from polymer mixture are considered. 82
- V.D. Yulovskaya, V.S. Timofeev. XII International scientific-technical conference «High chemical technologies-2008».
XII International scientific-technical conference is devoted to problems of: chemistry and technology of organic and inorganic materials, chemistry and technology medical products and biologically active substances, ecological and economic problems of chemical technologies, theoretical based of chemical technology. 84

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

- К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:
 1. Теоретическим основам химической технологии
 2. Химии и технологии органических веществ
 3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
 4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
 5. Химии и технологии неорганических материалов
 6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
 7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
 8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.
 - С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru
 - Электронная версия журнала выходит с февраля 2006 г.
 - Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
 - Плата за публикации, в том числе с аспирантов не взимается.
-

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.