

ПЕРМСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

Сборник статей X молодежной  
школы-конференции

Пермь, ПГНИУ, 5–7 июня 2023 г.



Пермь 2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

# СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

*Сборник статей X молодежной школы-конференции*

Пермь, ПГНИУ, 5–7 июня 2023 г.



Пермь 2023

УДК 54  
ББК 24  
С568

**Современные** аспекты химии [Электронный ресурс] : сбор-  
С568 ник статей X молодежной школы-конференции (Пермь, ПГНИУ,  
5–7 июня 2023 г.) / отв. за выпуск Н. А. Ожегов ; Пермский государ-  
ственный национальный исследовательский университет. – Элек-  
тронные данные. – Пермь, 2023. – 4,45 Мб ; 210 с. – Режим доступа:  
[www.psu.ru/files/docs/science/books/sborniki/sovr\\_aspekty\\_himii-2023.pdf](http://www.psu.ru/files/docs/science/books/sborniki/sovr_aspekty_himii-2023.pdf). – Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-4020-1

В сборнике представлены материалы молодежной школы-конференции, проводившейся с 5 по 7 июня 2023 года. Тематика сборника охватывает широкий спектр актуальных исследований в области аналитической, неорганической, органической химии, химической технологии и фармацевтической химии.

Издание предназначено для студентов, аспирантов, преподавателей и научных работников химических специальностей вузов.

УДК 54  
ББК 24

*Издается по решению оргкомитета  
X молодежной школы-конференции «Современные аспекты химии»*

*Рецензенты:*

**Иванцов** Евгений Николаевич

канд. фарм. наук, директор по качеству АО «Институт новых медицинских технологий»

**Юминова** Александра Александровна

канд. хим. наук, начальник лаборатории АО «Полиэкс»

ISBN 978-5-7944-4020-1

© ПГНИУ, 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ МОТОВИЛИХИНСКОГО РАЙОНА Г. ПЕРМИ Батуев М.И., Торопов Л.И. ....	6
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА (IV) В СИСТЕМЕ САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН – ВОДА Большакова А.В., Аликина Е.Н. ....	10
ИЗУЧЕНИЕ ФИТОТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СЕМЯН СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР Бражкина Д.С., Айтакова О.С., Баландина С.Ю. ....	13
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ МАКРОКОМПОНЕНТАМИ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ Владыкина А.Д., Лоханина С.Ю. ....	18
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАБОТУ ИНГИБИТОРОВ DINITROL HS 3125, DINITROL PENETRANT LT, DINITROL ML Волосников М.И., Ракитянская И.Л. ....	22
НОРМАТИВНОЕ ПРАВОВОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕРЧАНДАЙЗИНГА В АПТЕКЕ Галичанина А.А., Киселева Л.Г. ....	25
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЗАМЕЩЁННЫХ 6-АРИЛ-2-ЦИАНО-4-((3-ЦИАНО-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОБЕНЗО[Ь] ТИОФЕН-2- ИЛ)АМИНО)-1-МЕТОКСИ-1,6-ДИОКСО-2,4-ДИЕН-3-ОЛЯТОВ КАЛИЯ Дмитриенко А.Е., Липин Д.В., Махмудов Р.Р. ....	29
РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-ТРИХЛОАЦЕТИЛФУРАН-2,3-ДИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИЦИКЛОГЕКСИЛКАРБОДИИМИДА Еловикова Я.А., Лисовенко Н.Ю., Дмитриев М.В. ....	33
СОПОЛИМЕРЫ 2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ Загуменнова Д.Д., Овчарук А.В., Горбунова М.Н. ....	37
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ СВЕРДЛОВСКОГО РАЙОНА Г. ПЕРМИ Ивакова К.М., Торопов Л.И. ....	40
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ХВОЙНОЙ ЗЕЛЕНИ Иванов П.А., Курунова Е.А., Мокрушин И.Г., Красновских М.П. ....	44
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИТОРОВ СЕРИИ СОЛИНГ В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ Калинина А.С., Полковников И.С., Шеин А.Б. ....	48
РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ГЕЛЯ ИЗ КСАНТАНОВОЙ КАМЕДИ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЛИДОКАИНА, ЭКСТРАКТОВ РОМАШКИ И ПРОПОЛИСА Киба А.В., Фокина А.И. ....	52
РАЗРАБОТКА БИЗНЕС-МОДЕЛИ МУЛЬТИФОРМАТНОЙ АПТЕКИ Киселёва Л.Г. ....	57
ВЛИЯНИЕ ГЛИТИФЕНА НА ОБМЕН ВЕЩЕСТВ КРЫС Котегов В.П., Разумова М.Ю., Малкова Я.Г. ....	62

ПОИСК СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА СРЕДИ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ КУЛЬТУР СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА Литвинова К.А., Козлова Е.П., Баландина С.Ю.....	68
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ САХАРОВ В ЭКСТРАКТЕ ШИШЕК ЕЛИ ОБЫКНОВЕННОЙ (PICEA ABIES (L.H.KARST)) Луткова Т.А., Рытова Е.А., Тухватова К.В.....	72
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ФРАКЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ШИШЕК ЕЛИ ОБЫКНОВЕННОЙ (PICEA ABIES (L.H.KARST)) Луткова Т.А., Стариков И.А., Мащенко П.С., Зыкова С.С.....	76
НОВЫЙ ПРИМЕР РЕАКЦИИ МИНИШИ В РЯДУ ХИНОКСАЛИНА Мкртчян А.А., Коптяева О.С., Азев Ю.А., Цмокалюк А.Н., Балин И.А. ....	80
ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА ШИН Новоселов К.П., Лебедева Д.А., Мокрушин И.Г., Красновских М.П. ....	87
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ АПЕЛЬСИНОВОГО МАСЛА Оболикшто К.А., Касьянов З.В., Глушков В.А., Горбунов А.А., Мащенко П.С.....	91
ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ Петрунько А.А., Павлова Л.В., Мунхтогтох И. ....	100
РАЗРАБОТКА РЕПЕЛЛЕНТА С ЭФИРНЫМ МАСЛОМ PELARGONIUM GRAVEOLENS L'HER Пономарева Е.И.....	105
ВЛИЯНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СУЛЬФИТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ЗОЛОЧЕНИЯ Рачихина К.В., Петухов И.В., Кичигин В.И., Попова А.М.....	113
МОДИФИКАЦИЯ ЦИНКОМ ПОВЕРХНОСТИ УГОЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА Сидорова И.П., Шавкунов С.П. ....	118
К ВОПРОСУ РАЗВИТИЯ МОТИВАЦИИ И ВОВЛЕЧЕННОСТИ ПЕРСОНАЛА В ОРГАНИЗАЦИИ – РАЗРАБОТЧИКЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ Фотеева А.В., Смирнова К.П., Бауэр Д.В., Ростова Н.Б. ....	122
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТИАДИАЗОЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ Софронов А.С., Захаров Д.Э., Комарова М.Н., Плотникова М.Д. ....	129
СИНТЕЗ 3-[2-(4-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)ВИНИЛ]-2-НИТРО-4,5- ДИФЕНИЛТИОФЕНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ Старикова Н.Д., Бакиев А.Н., Чухланцева А.Н., Шаврина Т.В., Шкляев Ю.В., Шкляева Е.В.....	134
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ N-БЕНЗИЛОИЛ-N'- (ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu (II) В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ Ситникова М.А., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т. ....	140
ВЭЖХ АНАЛИЗ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА «САНГВИРИТРИН» Сулейманова Л.Р., Титова К.Е., Павлова Л.В. ....	143
МЕМБРАННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ БЕТАИНОВ Султанова Д.Р., Давлетшина Н.В. ....	147
МУЛЬТИФОРМАТНЫЕ АПТЕКИ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ Титова Т.А., Киселёва Л.Г. ....	151

СИНТЕЗ ГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (МУНТ-ОН) И ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТОК, АДсорбированных НА ЭТИХ НАНОТРУБКАХ	
Трушина У.А., Смоленцева О.М., Максимова Ю.Г., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. ....	155
АНАЛИЗ АССОРТИМЕНТА НАРКОТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ	
Хабибова М.Р., Мезенцева Е.С. ....	161
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКТАМЕТИЛЕНДИСЕЛЕНА- ДИТИАФУЛЬВАЛЕНА (ОМ-STF)	
Халафеева О.Ф., Дмитриев М.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. ....	166
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ЗОЛЯ $V_2O_5 \cdot nH_2O$	
Хеин Мьят Лвин, Яровая О.В. ....	172
СИНТЕЗ 1-{4-[2,5-ДИ(2-ТИЕНИЛ)-1Н-ПИРРОЛ-1-ИЛ]ФЕНИЛ}-3-ФЕНИЛПРОПАН-1,3- ДИОНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ	
Хмелева П.Д., Бакиев А.Н., Шаврина Т.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. ....	176
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ХОЛОДНОГО ПОКРЫТИЯ СТЕКЛОТАРЫ	
Четверухина Е.А., Пономарев Д.А., Красновских М.П., Мокрушин И.Г. ....	181
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЗАМЕЩЁННЫХ 1- (ИМИНО)-2-ЦИАНО-4-((3-ЦИАНО-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОБЕНЗО [b]ТИОФЕН-2- ИЛ)АМИНО)-1-ЭТОКСИ-6-ОКСОГЕКСА-2,4-ДИЕН-3-ОЛАТОВ КАЛИЯ	
Шалаев Н.Е., Липин Д.В., Махмудов Р.Р. ....	185
ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ АНТИПИРИН – АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ВЫСАЛИВАТЕЛЕЙ	
Шмелькова Л.Д., Аликина Е.Н. ....	189
ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЦИНКА (II) В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ АМИДОПИРИН – ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА – ВОДА	
Шутова А.С., Аликина Е.Н. ....	195
БИЗНЕС-ПЛАНИРОВАНИЕ ДЕТСКОЙ АПТЕКИ	
Югова С.В., Киселева Л.Г. ....	201
ФТОРФОСФАТЫ АММОНИЯ: СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
Ярковая Д.А., Пинегина О.А., Мокрушин И.Г., Козен А.Л. ....	205

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ МОТОВИЛИХИНСКОГО РАЙОНА Г. ПЕРМИ

*Батуев М.И., Торопов Л.И.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В настоящей работе исследовано содержание тяжелых металлов в снежном покрове Мотовилихинского района г. Перми. Содержание микроэлементов (Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn) в фильтрате талого снега и сухом остатке устанавливали методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

**Ключевые слова:** снежный покров, тяжелые металлы, токсичность, антропогенная нагрузка.

## INVESTIGATION OF POLYMETALLIC POLLUTION OF THE ENVIRONMENT OF THE MOTOVILIKHINSKIY DISTRICT

*Mikhail I. Batuev, Leonid I. Toropov*

Perm State University, Perm, Russia

In the present work, the content of heavy metals in the snow cover of the Motovilikhinskiy district of Perm was investigated. The content of trace elements (Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn) in the thawed snow and dry residue were determined by the method of atomic emission spectroscopy.

**Key words:** snow cover, heavy metals, toxicity, anthropogenous loading.

Основными загрязнителями атмосферного воздуха в городах являются промышленные предприятия, тепловые электростанции и транспорт. В результате сгорания топлива в атмосферу попадают тяжелые металлы (ТМ) и твердые частицы неизвестного состава. Концентрация тяжелых металлов в снегу может служить индикатором загрязнения воздуха в городских районах, а также указывать на происхождение загрязнения [1].

Целью настоящего исследования является получение информации о качественном составе и количественном содержании ТМ в анализируемых образцах снега, взятых в различных точках отбора проб по возможности приближенных к наиболее вероятным источникам загрязнения (рис. 1–6) [2].

Пробы снега отобраны 19 марта 2023 г. По данным гидрометеослужбы Пермского края снежный покров установился 14 ноября 2022 г. Отобранные пробы содержат в информации о накоплении тяжелых металлов в атмосфере за 121 день.

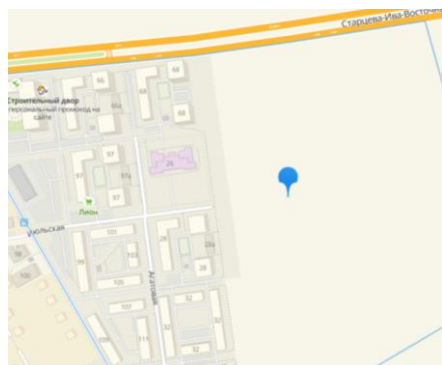


Рис. 1. Точка отбора проб  
в Мотовилихинском р-не г. Перми,  
ул. Июльская

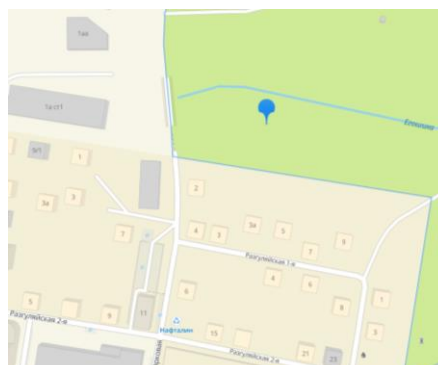


Рис. 2. Точка отбора проб  
Мотовилихинском р-не г. Перми  
ул. Парковая

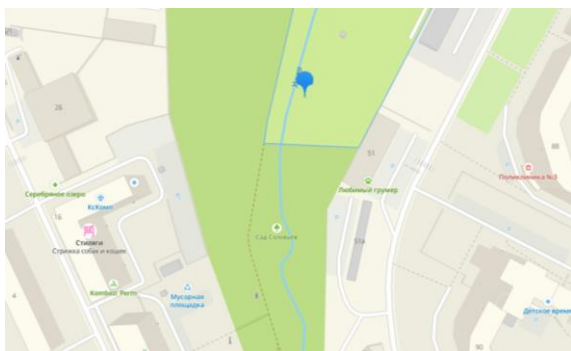


Рис. 3. Точка отбора проб в Мотовилихинском районе г. Перми, ул. Сад Соловьёв

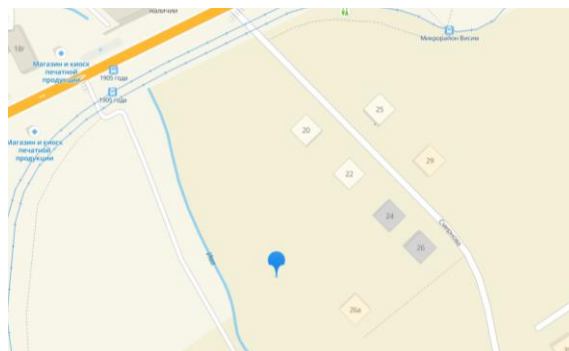


Рис. 4. Точка отбора проб в Мотовилихинском районе г. Перми, Смирнова, 24

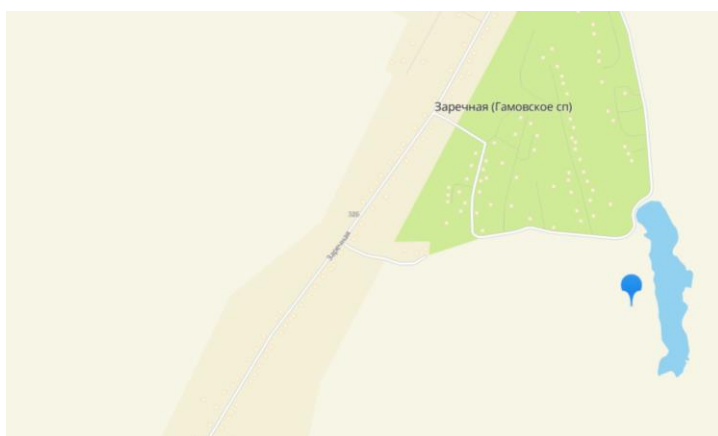


Рис. 5. д. Заречная (Гамовское Сельское поселение, 18 км юго-западнее Перми).

Для определения содержания тяжелых металлов в фильтрате и нерастворимой фракции атмосферной пыли были сняты атомно-эмиссионные спектры соответствующих проб с использованием метода добавок [3]. Математическая обработка данных проводилась по сервисной программе для обработки экспериментальных данных "Data Analyzer" (версия 4.0) с использованием интерполяционных кривых, полученных при построении исходных градуировочных графиков в координатах  $\Delta S - \lg C_{Me}$ .

Спектры фотографировали на спектрографе ДФС-458С с использованием фотоэлектрической приставки ФЭП-454. Условия съемки спектров: ток – 7 А; время экспозиции – 30 с; аналитический промежуток – 2,5 мм, промежуточная диафрагма – круглая; щель спектрографа – 0,018 мм. Электроды угольные ос.ч. – 7-2: нижний – с кратером 5×3,5 мм; верхний – заточен на конус с площадкой 2 мм<sup>2</sup>.

Полученные данные (табл. 1, 2) свидетельствуют

- во-первых, о наличии большого количества элементов, загрязняющих природную среду Мотовилихинского района г. Перми;

- во-вторых, о присутствии в снежном покрове, а значит и в атмосфере токсичных микроэлементов (олово, стронций, титан, алюминий, висмут) [4], не контролируемых на постах наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха (ПНЗ) г. Перми, где проводится контроль содержания только восьми ТМ: Cu, Ni, Cr, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn [5];

- в-третьих, о преобладающей концентрации большинства тяжелых металлов в нерастворимых формах;

- в четвертых, о значительном превышении ПДК растворимых форм для металлов 1-го класса опасности: Cd (ПДК в питьевой воде – 0,001 мг/л), Pb (ПДК – 0,03 мг/л) и Cr (ПДК – 0,05 мг/л), а также для токсичного микроэлемента Al (ПДК – 0,5 мг/л) [6].



Таблица 1

*Значение растворимых форм ТМ, полученные расчетным методом, мг/л*

№	Мотовилихинский район	Al	As	B	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga
1	ул. Июльская (мкрн. Ива Спортивная)	2,4	0,97	0,50	1,6	0,080	0,020	0,060	2,4	0,70	7,9	0,10
2	ул. Парковая (Трамвайный мост)	0,72	3,0	0,50	10,2	0,081	0,0079	0,058	0,076	0,36	0,82	0,0070
3	Сад Соловьёв	0,40	0,078	0,89	86,7	0,47	0,0087	0,027	0,12	0,20	4,6	0,0059
4	ул. Смирнова, 24	17,2	0,14	0,41	1,03	0,095	0,0090	0,068	0,14	1,4	1,8	0,11
5	Д. Заречная	10,4	0,22	0,28	1,08	0,068	0,12	0,035	0,057	0,14	1,9	0,12

№	Мотовилихинский район	Mn	Mo	Ni	Pb	Si	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
1	ул. Июльская (мкрн. Ива Спортивная)	0,42	0,14	0,37	0,15	1,8	0,077	0,087	0,28	1,9	0,13	0,21
2	ул. Парковая (Трамвайный мост)	2,1	0,063	0,073	0,61	3,7	0,12	0,60	0,44	0,069	0,52	0,064
3	Сад Соловьёв	0,20	0,30	0,10	0,10	0,37	0,11	0,36	4,03	0,069	1,4	0,80
4	ул. Смирнова, 24	0,15	0,13	0,10	0,39	0,98	0,20	0,034	0,84	0,036	0,049	0,078
5	Д. Заречная	0,11	0,035	0,052	0,38	0,75	0,049	0,39	0,40	0,028	0,055	0,029

Таблица 2

*Значение нерастворимых форм ТМ полученные расчетным методом, мг/г*

№	Мотовилихинский район	Al	As	B	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga
1	ул. Июльская (мкрн. Ива Спортивная)	20,7	0,064	4,6	1,4	0,049	0,021	0,38	0,30	0,93	2,2	0,043
2	ул. Парковая (Трамвайный мост)	36,0	0,20	0,91	5,06	0,020	0,021	0,15	1,07	1,6	8,6	0,034
3	Сад Соловьёв	4,5	0,080	0,67	2,4	0,076	0,014	0,12	0,96	1,15	23,5	0,029
4	ул. Смирнова, 24	20,4	0,012	23,6	2,9	0,030	0,011	0,085	1,2	1,5	21,6	0,022
5	Д. Заречная	37,6	0,031	0,67	2,0	0,075	0,022	0,065	4,8	1,6	19,7	0,030

№	Мотовилихинский район	Mn	Mo	Ni	Pb	Si	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
1	ул. Июльская (мкрн. Ива Спортивная)	0,35	0,071	0,29	0,11	7,1	0,10	0,15	0,42	1,1	0,066	0,27
2	ул. Парковая (Трамвайный мост)	0,98	2,0	0,73	0,15	5,8	0,98	0,13	0,55	81,7	0,17	0,58
3	Сад Соловьёв	6,2	0,060	0,72	0,14	2,5	0,17	0,18	0,40	8,6	0,062	1,6
4	ул. Смирнова, 24	5,0	0,42	0,60	2,01	0,40	0,060	0,28	0,40	3,9	0,077	1,04
5	Д. Заречная	0,94	0,62	0,44	0,78	0,98	0,094	0,21	0,47	3,8	0,093	0,88

Таким образом, в результате проведенных исследований определено содержание нерастворимых и растворимых форм тяжелых металлов в снежном покрове г. Перми 2022–2023 гг и проведена их токсикологическая оценка.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### **Библиографический список**

1. Шишкин М.А., Лаптева А.К. Эколого-геохимический анализ современных ландшафтов Прикамья. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 285 с.
2. Ревич Б.А., Саэт Ю.Е., Смирнова Р.С., Сорокина Е.П. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве (утв. главным государственным санитарным врачом СССР от 15.05.1990 № 5174-90). М.: ИМГРЭ, 1990. С. 15. – URL : <https://files.stroy-inf.ru/Data2/1/4293736/4293736062.pdf> (18.05.2023).
3. Торопов Л.И., Урявина О.Г. Химико-атомно-эмиссионный анализ порошков // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 2. С. 177–180.
4. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.: Мир, 2004. 216 с.
5. Торопов Л.И. Загрязнение атмосферы городов Пермского края // Вестник Пермского университета, сер. хим. 2012. № 1. С. 98–105.
6. СанПиН № 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.

### **Об авторах**

Батуев Михаил Игоревич  
магистр, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет,  
614097, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[batuev\\_m@vk.com](mailto:batuev_m@vk.com)

Торопов Леонид Иванович  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, [toropov@psu.ru](mailto:toropov@psu.ru)

### **About the authors**

Mikhail Igorevich Batuev  
Master, 614097, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
[batuev\\_m@vk.com](mailto:batuev_m@vk.com)

Leonid Ivanovich Toropov  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, 614097, Perm State University, 15,  
[toropov@psu.ru](mailto:toropov@psu.ru)

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА (IV) В СИСТЕМЕ САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН – ВОДА

*Большакова А.В., Аликина Е.Н.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Представлены результаты исследования взаимодействия титана (IV) с дифенилгуанидином и салициловой кислотой в водно-изопропанольном растворе спектрофотометрическим методом. В ходе исследований обнаружено, что в результате реакции образуется комплексное соединение желтого цвета. Определены оптимальные условия для комплексообразования, фотометрические характеристики образующегося комплексного соединения титана. Установлено соотношение компонентов в образующемся комплексе.

**Ключевые слова:** титан, дифенилгуанидин, салициловая кислота.

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TITANIUM (IV) IN THE SYSTEM SALICYLIC ACID – DIPHENYLGUANIDINE – WATER

*Anastasiya V. Bolshakova, Ekaterina N. Alikina*

Perm State University, Perm, Russia

The results of a study of the titanium (IV) interaction with diphenylguanidine and salicylic acid in an aqueous isopropanol solution by the spectrophotometric method are presented. In the course of research, it was found that a yellow colored complex compound as a result of the reaction is formed. The optimal conditions for complex formation and the photometric characteristics of the formed titanium complex compound were determined. The ratio of components in the resulting complex was established.

**Key words:** titanium, diphenylguanidine, salicylic acid.

Известно множество способов фотометрического и экстракционно-фотометрического определения титана. Например, титан можно определять с помощью пероксида водорода в кислой среде [1]. При этом образуется окрашенный комплекс оранжевого цвета, оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 460 нм. Также предложен метод фотометрического определения больших количеств титана (IV) с использованием ЭДТА [2]. Для анализа отбирают две аликвотные части раствора титана. К одной приливают ЭДТА и устанавливают pH 4,2 – 4,3 раствором аммиака, ко второй – добавляют ЭДТА и пероксид водорода, устанавливая то же значение pH. Спустя час измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 365 нм относительно воды. Известен способ, основанный на определении титана с диантипирилметаном и экстракции его хлороформом в присутствии ниобия и вольфрама [3]. При этом образуется комплексное соединение желтого цвета. Мешающее влияние железа (III) и ванадия (V) устраняют аскорбиновой кислотой. Измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 395 нм на фоне растворителя.

Нами исследовано комплексообразование титана в системе салициловая кислота (СК) – дифенилгуанидин (ДФГ) – вода, при этом образуется соединение, окрашенное в желтый цвет.

Установлено, что комплекс титана с ДФГ поглощает при 276 нм, в то время как комплекс титана с СК при 332 нм (рис. 1). Отметим, что максимальное светопоглощение хлорида титана наблюдается при  $\lambda_{\text{max}}$  199 нм, ДФГ – 244 нм, СК – 230 и 305 нм. Таким образом, для спектров двойных комплексов наблюдается bathochromic shift на 70 нм (комплекс с ДФГ) и 130 нм (комплекс с СК) по сравнению со спектром хлорида титана, что подтверждает комплексообразование в исследуемых системах. Для тройной системы Ti – СК – ДФГ преимущественным остается комплекс с максимальным светопоглощением при 334 нм (рис. 1).

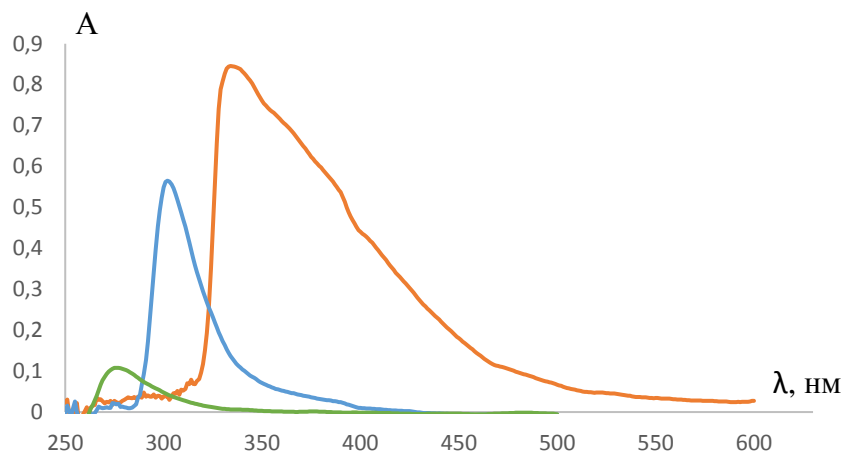


Рис. 1. Спектры поглощения двойных комплексов титана с дифенилгуанидином (оранжевый), салициловой кислотой (красный), тройного комплекса (синий);  $C_{\text{Ti}} = 0,0017$  моль/л;  $C_{\text{ДФГ}} = C_{\text{СК}} = 0,005$  моль/л; pH 3,0; СФ-2000;  $V_{\text{ФР}} = 25,0$  мл;  $l = 1$  см

Необходимое значение pH раствора устанавливали введением гидроксида натрия, а не буферного раствора с требуемым значение pH. Оказалось, что компоненты разных буферных растворов с одним и тем же значением pH по-разному влияют на комплексообразование и оптическую плотность раствора.

Также стоит отметить, что комплекс устойчив в течение 15 минут, затем наблюдается снижение оптической плотности раствора. В течение часа оптическая плотность уменьшается более, чем в три раза. В дальнейшем все измерения оптической плотности проводили через пять минут после сливания растворов.

Исследовано влияние концентраций салициловой кислоты (рис. 2) и дифенилгуанидина (рис. 3) на комплексообразование титана.

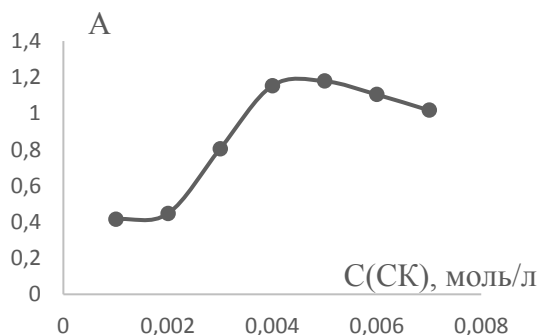


Рис. 2. Зависимость комплексообразования Ti от концентрации салициловой кислоты;  $C_{\text{Ti}} = 0,0017$  моль/л;  $C_{\text{ДФГ}} = 0,005$  моль/л;  $C_{\text{NaOH}} = 0,0035$  моль/л; ЮНИКО-1201;  $V_{\text{ФР}} = 25,0$  мл;  $l = 1$  см

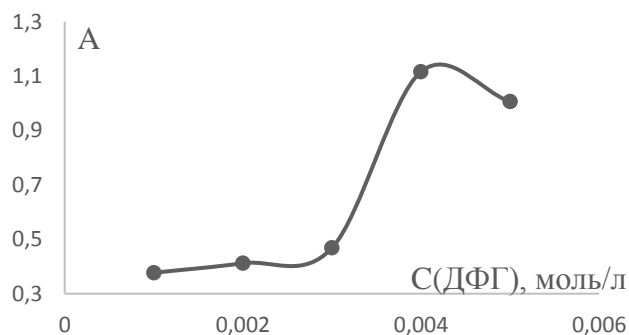


Рис. 3. Зависимость комплексообразования Ti от концентрации дифенилгуанидина;  $C_{\text{Ti}} = 0,0017$  моль/л;  $C_{\text{СК}} = 0,005$  моль/л;  $C_{\text{NaOH}} = 0,0035$  моль/л; ЮНИКО-1201;  $V_{\text{ФР}} = 25,0$  мл;  $l = 1$  см

С ростом концентрации СК оптическая плотность увеличивается до значения  $C_{СК}$ , равного 0,005 моль/л. Затем начинается небольшое снижение оптической плотности (примерно на 0,15 ед. оптической плотности). Вероятно, это связано с понижением pH при увеличении концентрации СК в системе. И требуется дополнительное введение гидроксида натрия для нейтрализации органической кислоты.

С ростом концентрации ДФГ оптическая плотность увеличивается до значения  $C_{ДФГ}$ , равного 0,004 моль/л. Затем начинается небольшое снижение оптической плотности (примерно на 0,1 ед. оптической плотности). Это также связано с отклонением от оптимального значения pH при повышении концентрации ДФГ.

Таким образом, оптимальными условиями образования комплекса титана являются:  $C_{ДФГ} = 0,004$  моль/л;  $C_{СК} = 0,005$  моль/л; pH 3,0.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### **Библиографический список**

1. Баблюян В.П. Справочник кожевника. (Отделка. Контроль производства) / В.П. Баблюян, Н.А. Балберова, И.А. Еремина и др.; под ред. Н.А. Балберовой. – Москва: Легпромбытиздат, 1987. – 256 с.
2. Способ фотометрического определения титана: пат. Рос. Федерации / Л.И. Ганаго, И.Ф. Иванова, Н.Н. Ищенко // № 2024850; заявл. 08.07.1992; опубл. 15.12.1994.
3. ГОСТ 12356-81. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения титана.

### **Об авторах**

Большакова Анастасия Валерьевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет,  
614990, г. Пермь, ул. Букирева 15,  
bolshakovannn@yandex.ru

Аликина Екатерина Николаевна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614990,  
г. Пермь, ул. Букирева 15,  
alikina-en@yandex.ru

### **About the authors**

Anastasiya Valerevna Bolshakova  
student, 614990, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
bolshakovannn@yandex.ru

Ekaterina Nikolaevna Alikina  
candidate of chemical sciences,  
associate professor, 614990,  
Perm State University, 15, Bukireva,  
Perm, Russia, alikina-en@yandex.ru

## ИЗУЧЕНИЕ ФИТОТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СЕМЯН СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

*Бражкина Д.С., Айтакова О.С., Баландина С.Ю.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В статье рассматривается понятие фитотоксического действия удобрений на зерновые культуры двудольных растений; представлены результаты исследования изготовленных лабораторией композиций для обработки семян, в сравнении с удобрением, который на данный момент используется в сельскохозяйственной промышленности; проанализированы все плюсы и минусы влияния изучаемых композиций на зерновые культуры. Автором рассматривается вопрос о возможности использования данных удобрений в сельском хозяйстве.

**Ключевые слова:** фитотоксичность, зерновые культуры, эффект торможения, удобрения.

## STUDY OF THE PHYTOTOXIC EFFECT OF NEW COMPOSITIONS FOR THE TREATMENT OF AGRICULTURAL SEEDS

*Daria S. Brazhkina, Olga S. Aytakova, Svetlana Y. Balandina*

Perm State University, Perm, Russia

The article discusses the concept of phytotoxic effect of fertilizers on dicotyledonous crops; presents the results of a study of compositions made by the laboratory for seed treatment, in comparison with fertilizer, which is currently used in the agricultural industry; analyzes all the pros and cons of the influence of the studied compositions on crops. The author considers the possibility of using these fertilizers in agriculture.

**Key words:** phytotoxicity, grain crops, inhibition effect, fertilizers.

Источником загрязнения природы вредными веществами являются не только промышленные предприятия и транспортные средства, но и сельскохозяйственное производство. Это связано с тем, что современная сельскохозяйственная промышленность использует множество химических удобрений.

На данный момент развитие сельского хозяйства является актуальным. В связи с этим появляется нужда в поиске улучшенных удобрений, которые не будут повышать кислотность и плотность почв. [1]

Сельскохозяйственные культуры могут давать благородные и крепкие урожаи в оптимальных почвенно-климатических условиях. К оптимальным условиям относится субацидность и плотность, содержание в почве азота, фосфора и калия. Климатические условия представлены суммой действующих температур и количеством выпавших осадков. Агропочвенные условия могут изменяться за счет вносимых в нее удобрений. Это изменение может повысить химико-биологические показатели почвы, а может и уменьшить их. Безрассудное применение большого количества поверхностно-активных веществ приводит к ухудшению почвенных показателей, это сказывается на плодородности почвы и на количестве урожая. Перенасыщение почвы различными удобрениями, вызывает такое явление как фитотоксичность. Это

явление способно существенно снижать плодovitость культур за счет сокращения энергии прорастания и всхожести семян.

Фитотоксичность – способность поверхностно-активных химических веществ (ПАВ), растворенных в воде, угнетать (ингибировать) прорастание высших семян растений. [2]

Именно поэтому, главной целью статьи является исследование композиций на угнетение семян двудольных растений. В качестве препарата сравнения (контроля) проверку будет проходить удобрение, которое на данный момент используется в сельскохозяйственной промышленности. Благодаря такому сравнению, можно увидеть, насколько эффективна каждая из предложенных композиций и возможно ли использование изучаемых удобрений в промышленных масштабах. Одной из важных задач лабораторных исследований является максимальное приближение контролируемых условий лабораторных экспериментов к характерным условиям для естественных мест прорастания определенного вида зерна. [3]

Модельные эксперименты проводились в лабораторных условиях. В качестве пробы были взяты семена овса «Кировский Z». Оценка фитотоксического действия образца удобрения для обработки семян проводилась методом проращивания семян в соответствии с нормативно-методическими документами. Метод основан на способности семян реагировать на химическое воздействие композиций в зависимости от их концентрации, путем изменения интенсивности прорастания корней. Тестированию подвергались композиции (химическое соединение + КОН, растворенные в воде) в следующих концентрациях: 0,3%; 0,06%; 0,03%, в качестве контроля был взят препарат «Грандсил Ультра» (системный фунгицид для обработки семян зерновых и технических культур) и контроль семян с дистиллированной водой. За тест-функцию принималась длина корней проростков семян овса, зафиксированная в контрольных и опытных пробах через 7 суток после закладки семян, критерием токсического действия являлась величина эффекта торможения роста корней, систематически достоверное снижение длины проростков корней по сравнению с контролем. Оценка степени фитотоксичности осуществлялась по ГОСТам, если эффект торможения больше 50%, то такая композиция не может использоваться в сельскохозяйственной деятельности.

В качестве испытуемых растворов было взято 3 композиции: Лис-24; Лис-87; Лис-109. Препарат контроль был разведен в соответствии с указаниями по применению 40мл/1000мл воды. Также это удобрение подвергалось пятикратному и десятикратному разведению.

В каждую обработанную спиртовой салфеткой чашку Петри, покрытую слоем фильтровальной бумаги, с помощью пинцета помещали по 20 отобранных, по критериям, семян овса. Затем в опытные чашки Петри с помощью пипетки добавляли по 5мл испытуемого раствора определенной концентрации, в контрольные чашки Петри дистиллированную воду. Помещали в термостат при температуре 23°C на 3 суток для определения всхожести семян.

Всхожесть семян в разных концентрациях растворов описана в табл. 1.

Таблица 1

*Всхожесть (%) семян в разных концентрациях.*

Композиция/концентрация	0,3%	0,06%	0,03%
Лис-24	5	70	85
Лис-87	10	75	90
Лис-109	0	65	80
«Грандсил Ультра»	0	65	70
Дистиллированная вода	90	90	90

Из результатов эксперимента видно, что более удачная концентрация в сравнении с контролем – это растворение композиции до 0,03%. Предположительно, это связано с тем,

что такая концентрация имеет приближенный химический состав к составу воды. Малая концентрация изучаемых композиций практически не ингибирует энергию прорастания семян. Зависимость из табл. 1 можно увидеть на графике (рис. 1)

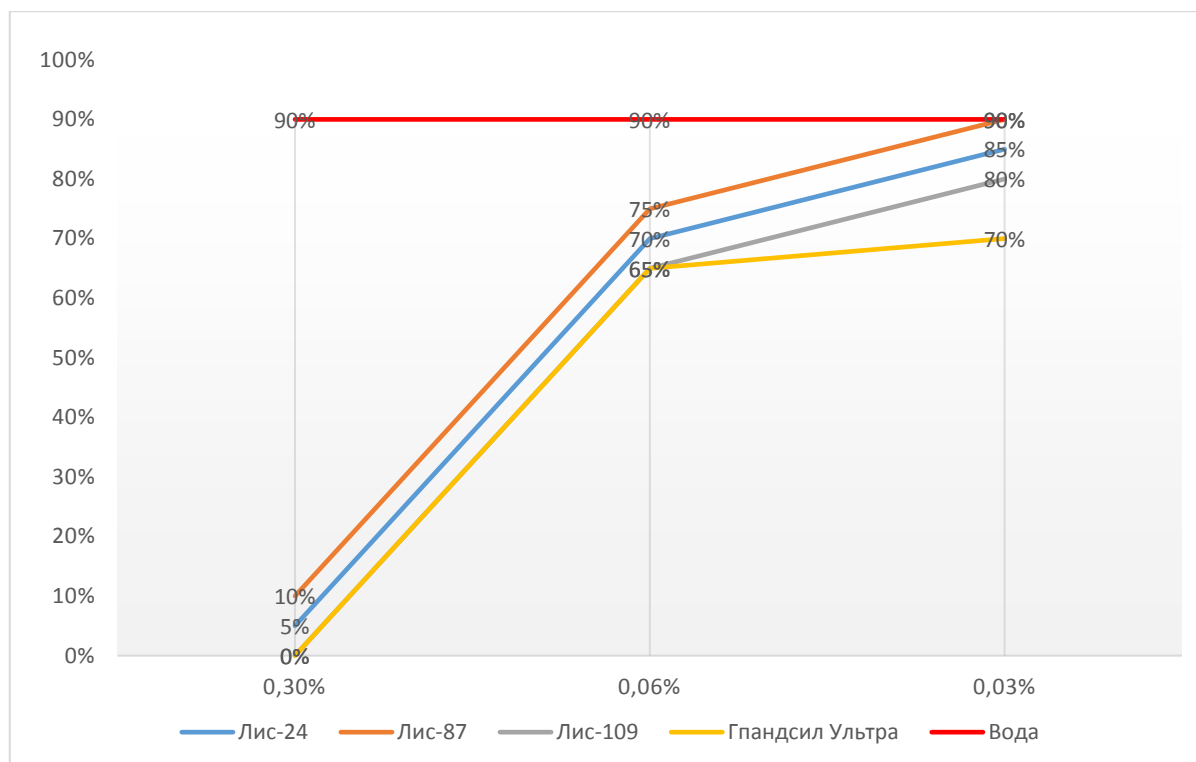


Рис. 1. Название: Всхожесть семян в разных концентрациях.

Через 7 суток измерению подверглись главные корни каждого из семян. В дальнейшем это помогло для вычисления эффекта торможения изучаемых композиций. Результаты измерения корней указаны в табл. 2.

Таблица 2

Соотношение длины корней, (см)

Препарат/концентрация	0,3%,	0,06%	0,03%
Лис-24	1,3	3	5,2
Лис -87	1,5	0,9	2,6
Лис-109	0	0,9	3,4
«Грандсил Ультра»	0	1,1	1,2
Дистиллированная вода	8,7	8,7	8,7

Из полученных данных, был сделан вывод, что самая благоприятная концентрация для корней это 0,03%. Эта концентрация позволила приблизиться к результатам контроля (корни семян на дистиллированной воде). Наилучший результат представила композиция Лис-24. А системный фунгицид «Грандсил Ультра» показал очень низкие показатели.

Следующим шагом был расчет эффекта торможения. Эффект торможения является главным показателем фитотоксичности. Если эффект торможения больше 50%, то такое удоб-



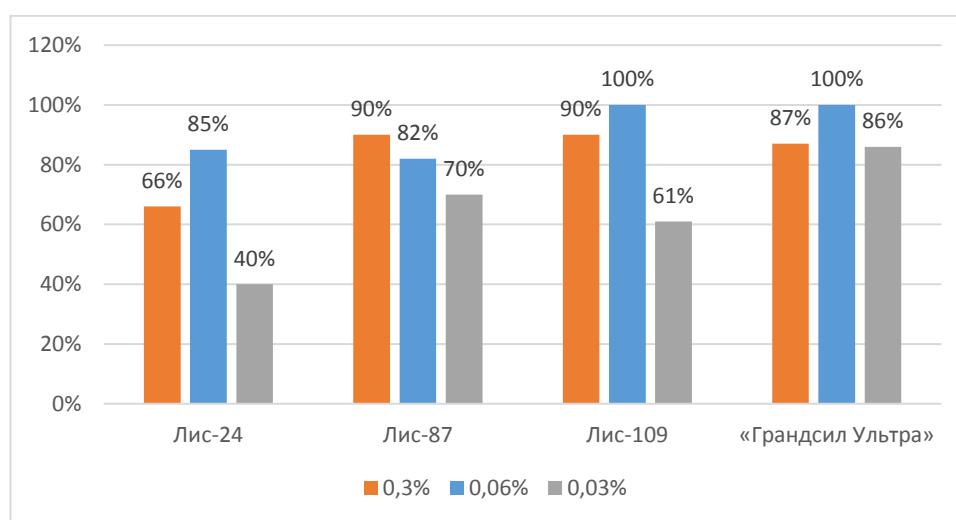
рение является опасным для сельскохозяйственных культур. Расчет эффекта торможения осуществляется по формуле:  $E_t = \frac{Lk - Lon}{Lk} \times 100\%$  (Lk-средняя длина контрольных корней, Lon-средняя длина опытных корней)

Результаты расчетов можно увидеть в табл. 3. Чтобы нагляднее увидеть разницу в эффекте торможения между разными концентрациями растворов нужно изучить полученный график 2. Это поможет более эффективному восприятию таблицы.

Таблица 3

*Эффект торможения (%).*

Композиция/концентрация	0,3%	0,06%	0,03%
Лис-24	85	66	40
Лис-87	82	90	70
Лис-109	100	90	61
«Грандсил Ультра»	100	87	86



*Рис. 2. Название: эффект торможения.*

На основе проведенных исследований, можно увидеть, что эффект торможения в опытных измерениях низкий в концентрации композиций 0,03%. Наилучшим образом себя показала композиция Лис-24. Это единственное из изученных удобрений у которого эффект торможения входит в допустимую норму (50%). Такой раствор можно использовать в сельском хозяйстве. Он не будет ингибировать рост корней и закислять почву. Контрольный препарат «Грандсил Ультра» значительно превысил допустимые нормы эффекта торможения. Это говорит о том, что уровень опасности этого фунгицида высок. Экспериментальным путем было выяснено, что он замедляет рост корней даже при десятикратном разведении, помимо этого, все его показатели намного ниже, чем у композиций которые были изучены. В дальнейшем планируется изучить больше композиций и найти ту, которая будет стимулировать рост корней и не проявит эффекта торможения к семенам растений.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Фудина Е.В. Актуальные проблемы и перспективы развития агропромышленного комплекса России //International agricultural journal. -2020. – С. 128-129.
2. ГОСТ 33777-2016//Вещества поверхностно-активные. Метод определения фитотоксичности на семенах высших растений//Текст: электронный (дата обращения: 01.05.2023).
3. Воеводина Т.С., Русанов А.М., Сулейманов Р.Р. Оценка фитотоксичности и уровня загрязнения придорожных территорий г. Оренбурга // Вестник БГАУ. – 2015. – №3.– С. 9-10

### Об авторах

Бразжкина Дарья Сергеевна  
Студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15,  
Brazhkina.D.S@yandex.ru

Айтакова Ольга Сергеевна  
Студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15,  
aytakova.1.2.3o@gmail.com

Баландина Светлана Юрьевна  
Заведующий лабораторией «Бактерицид»,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
bactericid@yandex.ru

### About the authors

Brazhkina Daria Sergeevna  
Student, 614097, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
Brazhkina.D.S@yandex.ru

Aytakova Olga Sergeevna  
Student, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
aytakova.1.2.3o@gmail.com

Balandina Svetlana Yurievna  
Head of the laboratory "Bactericide", 614097,  
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,  
Russia bactericid@yandex.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ МАКРОКОМПОНЕНТАМИ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ

*Владыкина А.Д., Лоханина С.Ю.*

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

В статье представлены результаты исследования процессов обогащения золы – отходов деревообрабатывающего предприятия – некоторыми макрокомпонентами. На основании полученных данных сделаны выводы о возможности насыщения субстрата кальцием, калием и магнием для последующего применения его в качестве удобрения.

**Ключевые слова:** зола, рентгенофлуоресцентный анализ, макрокомпоненты.

## INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF ENRICHING WASTE OF A WOODWORKING ENTERPRISE WITH MACRO COMPONENTS

*Anastasia D. Vladykina, Svetlana Yu. Lokhanina*

Udmurt State University, Izhevsk, Russia

The article presents the results of a study of the processes of enrichment of ash – waste of a woodworking enterprise – with some macro components. Based on the data obtained, conclusions are drawn about the possibility of saturation of the substrate with calcium, potassium and magnesium for its subsequent use as a fertilizer.

**Keywords:** ash, X-ray fluorescence analysis, macro components.

Почва с давних времен используется человеком как основное средство сельскохозяйственного производства. В связи с этим важно, чтобы она подходила для выращивания разных сортов растений. Важной экологической проблемой современности является деградация земли. Из-за агрессивной хозяйственной деятельности наблюдается уменьшение содержания полезных макро- и микроэлементов в почвах.

Своевременный мониторинг позволяет вести контроль качества объектов окружающей среды. Одним из способов повышения плодородности почв является внесение удобрений с целью улучшения её агрохимических свойств. Возможность обогатить золу дополнительными макрокомпонентами позволит создать комплексное удобрение и восполнить содержание пахотных земель макрокомпонентами.

В качестве макрокомпонентов в работе использовались кальций, магний и калий, выбор которых обусловлен их важной ролью в росте и нормальном развитии растений [1].

Начальное валовое содержание данных макрокомпонентов в золе определялось с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС-GV, в процессе анализа были получены следующие данные (табл. 1).

Таблица 1

*Содержание макрокомпонентов в золе до обогащения*

C(Ca), г/100 г	C(Mg), г/100 г	C(K), г/100 г
6,63 ± 0,41	0,73 ± 0,12	1,01 ± 0,07

Для обогащения субстрата готовили растворы солей кальция, магния и калия с концентрацией 1 н. рН раствора ионов кальция равен 5,574, ионов магния – 6,238, раствор ионов калия имеет рН, приблизительно равный 7. Стандартизацию растворов ионов кальция и магния проводили комплексонометрическим титрованием, раствора ионов калия – расчетным методом. Зола перетирала в ступке и просеивали через сито с диаметром пор 1 мм. Брали её навески массой 15 г и заливали субстрат 150 см<sup>3</sup> раствора соли. Исследовали насыщение субстрата катионами металлов через 15 минут, 1 час, 2 часа, 1 сутки, 2 суток с начала эксперимента. Через каждые вышеуказанные интервалы времени из проб, содержащих кальций и магний, отбирали пробу раствора над золой и анализировали согласно методикам [2, 3]. Результаты приведены в табл. 2. Все результаты определения переведены в единые единицы измерения (г/100 г) для возможности их сопоставления.

Таблица 2

*Содержание кальция и магния в растворе*

Время	C(Ca), г/100 г	C(Mg), г/100 г
0 минут	1,85 ± 0,20	1,32 ± 0,19
15 минут	1,93 ± 0,21	1,16 ± 0,16
1 час	1,90 ± 0,21	1,15 ± 0,16
2 часа	1,86 ± 0,20	1,16 ± 0,16
1 сутки	1,85 ± 0,20	1,16 ± 0,16
2 суток	1,99 ± 0,22	1,11 ± 0,16

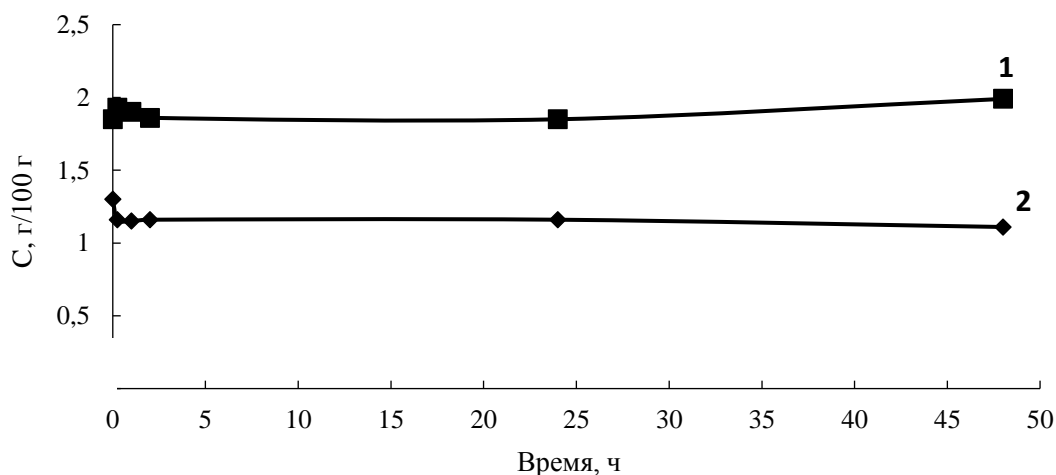


Рис. 1. График зависимости концентрации ионов кальция (1) и магния (2) в растворе от времени

После начального этапа определения кальция и магния все пробы золы высушивались и вновь подвергались анализу. Часть субстрата пошла на приготовление водных вытяжек, в которых по нормативному документу на методику измерений [4] определяли количество ионов кальция и магния, оставшихся в золе после насыщения (табл. 3). Другая часть, в том числе и пробы золы, исследуемые на возможность обогащения калием, анализировалась на рентгенофлуоресцентном спектрометре (табл. 4).

Таблица 3

## Содержание кальция и магния в водной вытяжке золы

Время	C(Ca), г/100 г	C(Mg), г/100 г
0 минут	$0,050 \pm 0,003$	$< 0,002$
15 минут	$1,48 \pm 0,10$	$0,62 \pm 0,04$
1 час	$1,58 \pm 0,11$	$0,99 \pm 0,07$
2 часа	$1,44 \pm 0,10$	$0,90 \pm 0,06$
1 сутки	$1,83 \pm 0,13$	$0,71 \pm 0,05$
2 суток	$2,23 \pm 0,16$	$1,48 \pm 0,10$

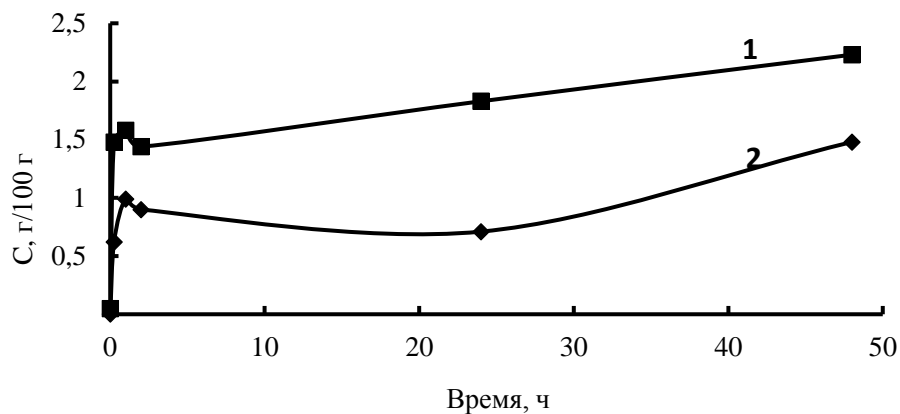


Рис. 2. График зависимости концентрации ионов кальция (1) и магния (2) в водных вытяжках от времени

Таблица 4

## Валовое содержание кальция, магния и калия в пробах после исследования процессов обогащения

Время	C(Ca), г/100 г	C(Mg), г/100 г	C(K), г/100 г
15 минут	$25,2 \pm 1,5$	$6,76 \pm 0,67$	$3,68 \pm 0,25$
1 час	$25,5 \pm 1,5$	$6,95 \pm 0,69$	$3,92 \pm 0,27$
2 часа	$25,5 \pm 1,5$	$7,90 \pm 0,78$	$3,99 \pm 0,27$
1 сутки	$25,6 \pm 1,5$	$8,38 \pm 0,82$	$3,67 \pm 0,25$
2 суток	$25,2 \pm 1,5$	$8,14 \pm 0,80$	$3,16 \pm 0,22$

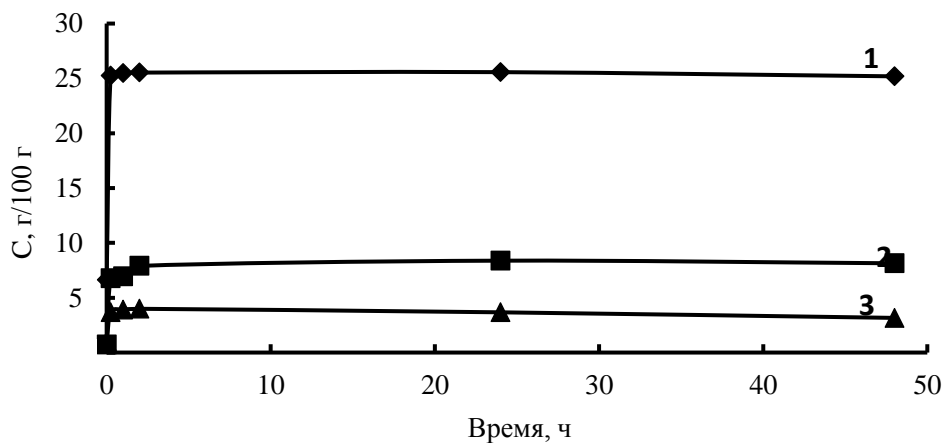


Рис. 3. График зависимости валового содержания кальция (1), магния (2) и калия (3) от времени

Таким образом, валовое содержание кальция в золе остается практически постоянным, наблюдаемые изменения входят в предел погрешности применяемой методики измерений. Что подтверждается постоянной концентрацией ионов кальция в растворах, анализируемых в ходе времени эксперимента (табл. 2). Выявлено увеличение концентрации подвижного кальция с 0,05 до 2,2 г/100 г золы, что позволяет сделать вывод о переходе части валовой формы в подвижную. Насыщение золы ионами магния установлено в течение всего времени эксперимента, однако, наиболее активное – во время первых первого часа (12% от первоначальной концентрации раствора). При этом валовое содержание ионов магния в золе за первый час возросло до 7 г/100 г, подвижное – примерно до 1 г/100 г. Валовое содержание калия в золе изменяется незначительно, в первые два часа возрастает, далее – начинает убывать. Значит, при долгом контакте субстрата с раствором происходит переход ионов калия из золы в раствор.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### **Библиографический список**

1. Журова В.Г., Светличная М.С. Изучение влияния ионов калия, кальция и магния на рост и развитие растений // Достижения науки и образования. – 2018. – № 14 (36). – С. 13–15.
2. ПНД Ф 14.1:2:3.95-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации кальция в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. – М.: Акватест, 2016 – 26 с.
3. ПНД Ф 14.1:2:3.98-97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений общей жесткости в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом. – М.: Акватест, 2016 – 25 с.
4. ГОСТ 26428 – 85. Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 8 с.

### **Об авторах**

Владыкина Анастасия Дмитриевна  
студент, Удмуртский государственный  
университет, 426034, г. Ижевск,  
ул. Университетская, 1,  
nastyavladykina1@gmail.com

Лоханина Светлана Юрьевна  
кандидат технических наук, доцент,  
Удмуртский государственный университет,  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1,  
swetlei@mail.ru

### **About the authors**

Anastasia Dmitrievna Vladykina  
student, 426034, Udmurt State University,  
1, Universitetskaya, Izhevsk, Russia,  
nastyavladykina1@gmail.com

Svetlana Yurievna Lokhanina  
candidate of technical sciences, 426034,  
Udmurt State University, 1, Universitetskaya,  
Izhevsk, Russia,  
swetlei@mail.ru

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАБОТУ ИНГИБИТОРОВ DINITROL HS 3125, DINITROL PENETRANT LT, DINITROL ML**

*Волосников М.И., Ракитянская И.Л.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Описывается защитный эффект ингибиторов DINITROL 3125 HS, DINITROL ML и DINITROL PENETRANT LT производителя ООО «Эфтек-Елабуга» при различных температурах в 5% растворе технического галита. Результаты экспериментов показывают оптимальные значения температур трёх ингибиторов, при которых достигается максимальный защитный эффект.

**Ключевые слова:** коррозия, ингибитор, температура

## **STUDY OF THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE WORK OF DINITROL HS 3125, DINITROL PENETRANT LT, DINITROL ML INHIBITORS**

*Maxim I. Volosnikov, Irina L. Rakityanskaya*

Perm State National Research University, Perm, Russia

The protective effect of DINITROL 3125 HS, DINITROL ML and DINITROL PENETRANT LT inhibitors manufactured by Eftek-Elabuga LLC at various temperatures in a 5% solution of technical halite is described. The experimental results show the optimal temperature values of the three inhibitors, at which the maximum protective effect is achieved.

**Key words:** corrosion, inhibitor, temperature

Продление срока эксплуатации автомобиля является весьма актуальной задачей. Основной причиной досрочного выхода машины из строя является процесс коррозии ее кузова, трубопроводов, элементов тормозных систем, рам и других важных узлов. Коррозия – процесс самопроизвольного разрушения металла под действием внешней среды. Она возникает при повседневном использовании автомобиля, при чем в городской среде эти процессы протекают значительно активнее в виду использования антигололедных реагентов различной природы. Несвоевременная забота о защите от факторов городской среды несет за собой дополнительные финансовые потери.

Некоторые ингибиторы с увеличением температуры агрессивной среды увеличивают свой защитный эффект. Несмотря на это, по достижении порога начинается его снижение. Это сильно зависит от природы адсорбции ингибиторов. Физическая адсорбция ингибитора металлом происходит при невысоких температурах, после чего она переходит в химическую (образование прочных межмолекулярных связей) с повышением температуры среды. Физическая адсорбция не всегда переходит в химическую с увеличением температуры, так как происходит десорбция антикоррозионного слоя и снижение его защитного эффекта [1].

В работе [2] показано влияние повышения температуры на защитный эффект нитрат-, фосфат-, аминокислотных ингибиторов в различных модельных растворах. С повышением

температуры наблюдалось увеличение защитного эффекта, предположительно из-за осаждения защитной пленки поверхностных нитрат-фосфатсодержащих комплексов.

Для исследования были взяты органические ингибиторы коррозии DINITROL 3125 HS, DINITROL ML и DINITROL PENETRANT LT.

DINITROL PENETRANT LT – это тиксотропная антикоррозионная воскообразная жидкость бежевого цвета, главным образом основанная на синтетическом воске, ингибиторах коррозии и растворителе типа уайт-спирит.

DINITROL 3125 HS имеет также тиксотропный состав с большим содержанием сухого вещества. При нанесении образует черную стойкую к механическому воздействию пленку.

DINITROL ML – антикоррозионная восковая жидкость, хорошо наносимая на поверхности. После высыхания данный материал образует коричневую мягкую защитную пленку.

Использовались образцы стали-3 спокойного раскисления размерами 50×50×2 мм. Все эксперименты производились в нейтральной среде (5% раствора галита – NaCl). Основным методом исследования являлся гравиметрический анализ. Образцы стали подвергались механической очистке наждачной бумагой с уменьшением зерна и обезжириванию ацетоном. После равномерного нанесения ингибитора стальные пластины погружались в 5% раствор галита на 24 часа. Затем с изъятых из среды образцов удалялись продукты коррозии и остатки ингибиторов. По разнице масс до и после взаимодействия образца со средой определялась эффективность защитного эффекта ингибитора (1) и массовый показатель скорости коррозии (2).

Для его вычисления (Z) в исследовании использовалась формула:

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – скорость растворения металла в среде без ингибитора и с ним,  $[\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}]$ . Для вычисления скорости коррозии (K) использовалась формула:

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, [\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}] \quad (2)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы образца стали, г;  $S$  – площадь стальной пластины,  $\text{м}^2$ ;  $\tau$  – время выдержки, ч;

Таблица

*Результаты определения степени защиты различных ингибиторов при различных температурах*

Температура, °C	Ингибиторы	K, г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Z%
22	Отсутствует	0,0508	-
	3125 HS	0,0117	77,0492
	PENETRANT LT	0,0304	40,1639
	ML	0,0217	57,3770
6	Отсутствует	0,0383	-
	3125 HS	0,0142	63,0113
	PENETRANT LT	0,0242	36,9017
	ML	0,0133	65,1871
56	Отсутствует	0,0717	-
	3125 HS	0,0300	58,1590
	PENETRANT LT	0,0350	51,1855
	ML	0,0583	18,6425



В ходе эксперимента были выявлены значения защитных эффектов исследуемых ингибиторов при разных температурах. В результате расчетов выяснилось, что скорость коррозии, как и предполагалось, возрастает с увеличением температуры среды.

По сравнению с другими ингибиторами защитный эффект, демонстрируемый DINITROL 3125 HS, в меньшей степени зависит от изменения температуры среды. При стандартных и повышенных температурах данный ингибитор достиг максимального по сравнению с конкурентами защитного эффекта в 77% и 58% соответственно. Можно предположить, что высокая вязкость DINITROL 3125 HS является причиной столь высоких показателей, так как образующаяся при нанесении стойкая пленка служит хорошим барьером между металлом и коррозионной средой.

Наилучший защитный эффект ингибитора DINITROL PENETRANT LT достигается при повышенных температурах, в то время как при низких он неконкурентоспособен. Ингибиторный эффект DINITROL PENETRANT LT сильно зависит от температуры среды.

Для ингибитора DINITROL ML оптимальными условиями эксплуатации являются пониженные температуры, при которых достигается защитный эффект в 65%. При повышенных температурах DINITROL ML показывает значительное снижение защитного эффекта, до 18%. Это может быть связано с низкой вязкостью ингибитора. Поскольку защитный слой неустойчив, он десорбируется с металла при повышении температуры. В то время как при пониженной температуре улучшается адгезия ингибитора, что положительно влияет на защиту стали.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### **Библиографический список**

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 142 с.;
2. Осербаева А.К., Нуруллаев Ш.П. Вестник науки и образования. №8-1(62), 2019. 16 с.

### **Об авторах**

Волосников Максим Игоревич  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь, ул.  
Букирева, 15, volmax05@mail.ru

Ракитянская Ирина Леонидовна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет,  
614097, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
irisa@yandex.ru

### **About the authors**

Volosnikov Maxim Igorevich  
student, 614097, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm Russia,  
volmax05@mail.ru

Rakityanskaya Irina Leonidovna  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm Russia, 614097, Perm,  
Bukireva str., 15, irisa@yandex.ru

## НОРМАТИВНОЕ ПРАВОВОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕРЧАНДАЙЗИНГА В АПТЕКЕ

*Галичанина А.А., Киселева Л.Г.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В статье приведены определение, цели мерчандайзинга. Авторы выделяют три необходимых условия для эффективной организации торгового пространства. Определены также особенности аптечного мерчандайзинга, которые напрямую связаны в первую очередь со спецификой лекарственного средства, как товара, а также нормативные правовые акты, регулирующие эту сферу. Также авторами проанализировано существующее положение дел в регулировании мерчандайзинга в зарубежных аптеках.

**Ключевые слова:** мерчандайзинг, торговое пространство, регулирование, зарубежные аптеки.

## REGULATORY REGULATION OF MERCHANDISING IN A PHARMACY

*Alyona A. Galichanina, Larisa G. Kiseleva.*

Perm State National Research University, Perm, Russia

The article provides a definition, goals of merchandising. The authors identify three necessary conditions for the effective organization of the trading space. The features of pharmacy merchandising are also identified, which are directly related primarily to the specifics of the drug as a product, as well as regulatory legal acts regulating this area. The authors also analyzed the current state of affairs in the regulation of merchandising in foreign pharmacies

**Keywords:** merchandising, retail space, regulation, foreign pharmacies.

Мерчандайзинг – это комплекс мероприятий по наиболее эффективному размещению лекарственных средств и других товаров аптечного ассортимента в торговом зале аптеки [3].

Цели мерчандайзинга:

1. создание атмосферы в торговом зале;
2. зонирование площади аптеки;
3. организация потоков посетителей;
4. размещение ассортиментных групп и подгрупп;
5. оформление витрин;
6. организация качества обслуживания.

Поскольку понятие мерчандайзинга включает в себя большой круг вопросов, начиная от архитектуры помещения, до выбора и размещения торгового оборудования, нами рассмотрен такой частный аспект, как выкладка товаров в торговом зале аптек и консультирование посетителей аптек по поводу приобретаемых товаров аптечного ассортимента.

Главными условиями аптечного мерчандайзинга выступают следующие:

- Наличный ассортимент должен соответствовать запросам покупателя;
- Покупателю все должно быть понятно с минимальными пояснениями работника аптеки;

- Обстановка, обслуживание, реклама и атмосфера в целом должны внушать покупателю доверие и чувство комфорта.

Мерчандайзинг в аптеке имеет свои особенности, которые отличают его от других торговых организаций. К таким особенностям относятся: ограниченная выкладка товаров с точки зрения регламентации отпуска, в частности, выкладывать в открытом доступе разрешается только безрецептурные лекарственные средства. Кроме того, в витринах нужно размещать товары определенным образом, например, по способу применения: для внутреннего и наружного применения; по фармакотерапевтическим группам; обязательное раздельное размещение лекарств от БАДов и медицинских изделий. Существует ограничение на выкладку препаратов с особыми условиями хранения и так далее [2].

Что касается консультирования потребителей аптечных товаров, то оно осуществляется непосредственно при отпуске. В обязанности аптек входит разработка стандартных операционных процедур (СОП), в частности, консультирования посетителей аптеки по вопросам ответственного самолечения, а также правильному приему и хранению лекарств, назначаемых врачом [2].

Нормативным правовым актом, так или иначе регламентирующим организацию торгового пространства в аптеках и вопросы консультирования, выступает приказ Минздрава от 31 августа 2006 г. РФ № 647н «Об утверждении правил надлежащей аптечной практики», который обозначает необходимость удобного расположения торгового оборудования, создания хорошего обзора для посетителей аптеки, недопустимость перегрузки зала оборудованием, а также его недостаточной укомплектованности [2]. Правила размещения товаров с точки зрения условий хранения определяют, как вышеупомянутый приказ, так и приказ Минздрава РФ от 13 ноября 1996 г. № 377 «Об утверждении инструкции по организации хранения в аптечных учреждениях различных групп лекарственных средств и изделий медицинского назначения», в части, которая не утратила силу в связи с принятием приказа Минздравсоцразвития РФ от 23 августа 2010 г. № 706н «Об утверждении правил хранения лекарственных средств», а также приказ Минздрава РФ от 31 августа 2016 г. № 646н «Об утверждении правил надлежащей практики хранения и перевозки лекарственных средств для медицинского применения».

Кроме размещения собственно товаров аптечного ассортимента, регламентируются и требования к информационным и рекламным материалам, так называемым POS-материалам. POS-материалы информируют покупателя о товаре, акциях, ориентируют в пространстве торгового зала, помогают определиться с выбором товара, украшают торговое помещение. Информационное и рекламное содержание данных материалов определяется Федеральными законами: от 12 апреля 2010 г. № 61-ФЗ «Об обращении лекарственных средств», от 13 марта 2006 г. № 38-ФЗ «О рекламе» и в законе РФ от 7 февраля 1997 г. № 2300-1 «О защите прав потребителя», а также рядом подзаконных актов.

В большинстве стран мира, в том числе и странах Европы и ЕврАзЭС, стандарты надлежащих практик – это требования, предъявляемые регуляторными органами на всех этапах обращения лекарственных средств, в том числе и на этапе реализации. Стандарт «Надлежащая аптечная практика» (GPP) – международный стандарт, которого придерживаются аптеки во всех развитых странах мира. Правила GPP действуют в Германии, Великобритании, Австрии, Франции, Испании, Дании, Хорватии, всего 18 государств следуют этому документу. В странах ЕврАзЭС элементы Надлежащей аптечной практики внедрены в России, Беларуси и Казахстане. Если сравнивать принципы работы отечественных аптек с надлежащей практикой европейских стран, то существуют определенные различия, в том числе и в плане организации торгового пространства, а также фармацевтического консультирования посетителей аптеки. Так, различия касаются, в первую очередь, нормативов минимальных размеров площадей ап-

тек. Если в России площади аптек не регламентированы, то, например, в Австрии минимальная площадь производственной аптеки – 120 м<sup>2</sup>, Германии – 110 м<sup>2</sup>, Грузии – 200 м<sup>2</sup> и так далее [5]. Практически во всех аптеках Европы и США запрещено выкладывать в открытом доступе рецептурные препараты. В США фармацевту запрещено консультировать пациента, это должен делать врач. С развитием новых клинических услуг, таких как иммунизация взрослых, обзор использования лекарственных средств и так далее, в зарубежных странах, таких как Исландия, Румыния, Великобритания, предусмотрены отдельные зоны для предоставления консультационных услуг. Ирландские правила даже включают описание этой комнаты: «отдельная и обозначенная зона, удобно расположенная в помещении аптеки, чтобы фармацевт мог рассмотреть и наедине обсудить вопросы, связанные с медикаментозной терапией». Могут быть оговорены требования к предоставлению конкретных (оплачиваемых) услуг. Например, в Великобритании требование относительно наличия консультационной зоны упоминают применительно к обзору использования лекарств [4].

В большинстве зарубежных стран аптеки имеют расширенный ассортимент, включающий в себя помимо лекарственных препаратов товары повышенного спроса: товары для дома, средства по уходу и гигиене, подарки, декоративная косметика, товары для новорожденных, беременных, кормящих женщин, кондитерские изделия, бытовая техника и так далее. Такое расширение ассортимента нацелено на то, чтобы вынуждать покупателей чаще посещать аптеку и связывать ее со здоровьем, а не болезнью [6].

Таким образом, аптечный мерчандайзинг является неотъемлемой частью в продаже товаров аптечного ассортимента, создает благоприятную среду для покупателей, ориентирует в огромном количестве различной продукции, помогает с выбором, тем самым увеличивает объемы продаж и доходы данного торгового предприятия. Несмотря на общие требования к организации торгового пространства, в России и зарубежных странах имеются некоторые отличия, некоторые из которых могут быть с успехом применены в отечественной аптечной практике.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### **Библиографический список**

1. Российская Федерация. Законы. Об обращении лекарственных средств : Федеральный закон № 61-ФЗ : [Принят Государственной думой 24 марта 2010 года : одобрен Советом Федерации 31 марта 2010 года]. – Москва : Кремль, 2010. – 188 с. – Текст: непосредственный.
2. Об утверждении правил надлежащей аптечной практики: Приказ Минздрава от 31 августа 2016 г. РФ № 647н // СПС Консультант Плюс
3. Ключкова М.С. Мерчандайзинг : учебно-практическое пособие / М.С. Ключкова, Е.Ю. Логинова, А.С. Якорева. – Москва : Науч. Кн., 2009. – 266, [1] с. : ил., табл. – ISBN 978-5-91131-838-3. – Текст: непосредственный.
4. Аптеки в Европе: требования к помещениям и ответственному фармацевту. – Текст: электронный // Щотижневик Аптека : газета. – URL: <https://www.apteka.ua/article/520787>. – Дата публикации: 7 ноября 2019.
5. Pharmznanie : [сайт]. – 2016. – URL: <https://pharmznanie.ru/article/pravila-merchendayzinga-v-apteke-kak-vikladivat-lekarstva-na-vitrinu-ne-narushaya-zakon?ysclid=ldvvu61bxw880286596>. (дата обращения: 18.04.2023). – Текст: электронный.
6. Канаян К. Ассортимент аптеки «Здоровье и удобство по-американски»/ К. Канаян, Р. Канаян. – Текст: электронный // shopacademy.ru : [сайт]. – 2002. – URL: <http://www.shopacademy.ru/articles/merchandising/assortment-pharmacy-034.htm> (дата обращения: 18.04.2023).

### **Об авторах**

Галичанина Алена Алексеевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, г. Пермь,  
ул. Букирева, 10а,  
galichanina2017@yandex.ru

Киселева Лариса Георгиевна  
кандидат фармацевтических наук, доцент  
кафедры Фармакологии и фармации  
614068, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, ул. Букирева, 10а,  
г. Пермь, Российская Федерация,  
semerada@mail.ru

### **About the authors**

Alyona Alekseevna Galichanina  
student, Perm State National Research  
University, 614068, Perm,  
10a Bukireva St.,  
galichanina2017@yandex.ru

Larisa Grigorievna Kiseleva  
Candidate of Pharmaceutical Sciences,  
Assistant Professor of the Department  
of Pharmacology and Pharmacy  
614068, Perm State National Research  
University, Ul. Bukireva St. 10a, Perm,  
Russian Federation, semerada@mail.ru

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЗАМЕЩЁННЫХ  
6-АРИЛ-2-ЦИАНО-4-((3-ЦИАНО-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОБЕНЗО[*b*]ТИОФЕН-2-ИЛ)  
АМИНО)-1-МЕТОКСИ-1,6-ДИОКСО-2,4-ДИЕН-3-ОЛЯТОВ КАЛИЯ**

*Дмитриенко А.Е.<sup>1</sup>, Липин Д.В.<sup>2</sup>, Махмудов Р.Р.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО ПГНИУ, Лицей с углубленным изучением отдельных учебных предметов,  
Пермь, Россия;

<sup>2</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

При помощи дециклизации были получены новые соединения – замещённые 6-арил-2-циано-4-((3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-ил)амино)-1-метокси-1,6-диоксо-2,4-диен-3-оляты калия. Проведено исследование анальгетической активности и острой токсичности полученных соединений. Все вещества показали анальгетический эффект по тесту «горячая пластинка», превосходящий эффект метамизола натрия.

**Ключевые слова:** фураноны, тиофены Гевальда, 2,4-диоксобутановые кислоты, 3-(тиофен-2-ил)имино-3Н-фуран-2-оны, анальгетическая активность.

**SYNTHESIS AND STUDY OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF SUPPLIED 6-ARIL-2-  
CIANO-4-((3-CIANO-4,5,6,7-TETRAHYDROBENZO[*b*]THIOPHEN-2-IL)AMINO)-1-  
METOXI-1,6-DIOXO-2,4-DIEN-3-POYALYATES**

*Arina E. Dmitrenko<sup>1</sup>, Dmitriy V. Lipin<sup>2</sup>, Ramiz R. Makhmudov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Perm State National Research University, Lyceum with Advanced Study of Individual Academic  
Subjects, Perm, Russian Federation;

<sup>2</sup> Perm State National Research University, Perm, Russian Federation.

New compounds – substituted 6-aryl-2-cyano-4-((3-cyano-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[*b*]thiophen-2-yl)amino)-1-methoxy-1,6-dioxo-2,4-diene-3-olate potassium were obtained by decyclization. The analgesic activity and acute toxicity of the compounds obtained were studied. All substances showed analgesic effect by the test "hot plate", surpassing the effect of sodium methamizole.

**Keywords:** furanones, Gewald thiophenes, 2,4-dioxobutanoic acids, 3-(thiophen-2-yl)imino-3H-furan-2-ones, analgesic activity

Одной из ключевых задач современной фармацевтики и медицинской химии является разработка новых методов синтеза биологически активных соединений с низкой токсичностью. Важным компонентом таких соединений являются аминотиофеновые фрагменты Гевальда [1], а также 2,4-диоксобутановая кислота, которые присутствуют во многих биологически активных веществах [2].

Целью нашей работы является синтез и исследование антиноцицептивной активности и острой токсичности замещённых 6-арил-2-циано-4-((3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-ил)амино)-1-метокси-1,6-диоксо-2,4-диен-3-олятов калия

## Материалы и методы

При помощи дециклизации были получены новые соединения – замещённые 6-арил-2-циано-4-((3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-ил)амино)-1-метокси-1,6-диоксо-2,4-диен-3-оляты калия (схема 1).

Замещённые 2-((2-оксо-5-фуран-3(2Н)-илиден)амино)-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбонитрилы (0,1 ммоль) растворяют в диоксане, затем к раствору добавляют *t*-BuOK (0,1 ммоль) и метил цианоацетат (0,1 ммоль), реакция протекает без нагревания в течение ночи.

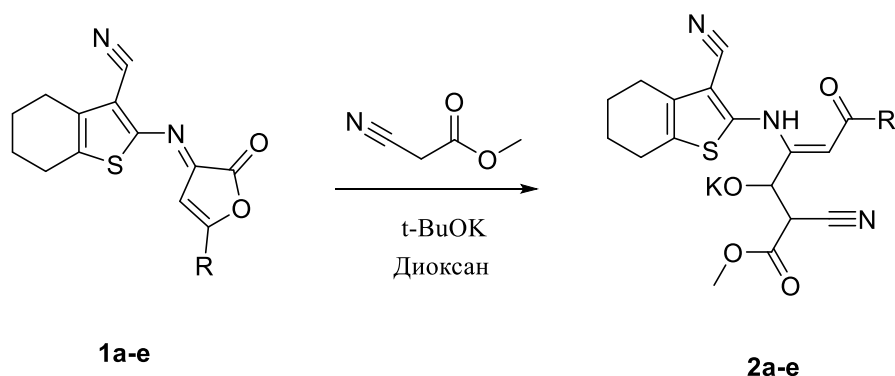


Схема 1. **1, 2** : R = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(**a**), -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br(**b**), -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me(**c**), -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl(**d**), -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F (**e**).

**Исследование острой токсичности.** Определение острой токсичности соединений **2a-e** проводили согласно «Руководству по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ» [3] с определением LD<sub>50</sub>. Острую токсичность изучали на белых мышах массой 20—21 г. При сортировке животных учитывали отсутствие статистически достоверного отклонения по массе. Каждая группа содержала по 12 животных.

Исследуемые вещества вводили внутрибрюшинно в 2% ной крахмальной слизи в диапазоне от 100 до 1500 мг/кг.

**Исследование антиноцицептивной активности соединений 2a-e** проводили на белых нелинейных мышах (самках) массой 18–22 г методом термического раздражения «горячая пластина» [4]. Для оценки болевой чувствительности использовали прибор (анальгезиметр) EH-01 Orchid Scientific (Индия).

Исследуемые вещества вводили внутрибрюшинно в концентрации 50 мг/кг в виде взвеси в 2%-ном крахмальном растворе за 30 мин до помещения животных на нагретую до 53.5°C металлическую пластину. В опытах использовали животных с исходным латентным действием оборонительного рефлекса не более 40 с. Показателем ноцицепции служила длительность пребывания животного на горячей пластине до появления поведенческого ответа на ноцицептивную стимуляцию (облизывания задних лап, прыжков, отдергивания задних лап), измеряемая в секундах. Каждое соединение испытывали на 6 животных. Результаты оценивали по увеличению времени наступления оборонительного рефлекса по сравнению с исходными данными. Эффект оценивали через 0,5, 1 и 2 ч после введения соединений. Контрольной группе животных вводили 2%-ный крахмальный раствор, в качестве препарата сравнения использовали коммерчески доступную субстанцию метамизола натрия (ООО «Фармхимкомплект») в дозе 93 мг/кг, соответствующей ЕД<sub>50</sub> по тесту «горячая пластина». Статистическую обработку экспериментального материала проводили с использованием критериев достоверности Фишера–Стьюдента. Эффект считали достоверным при  $p < 0.05$  [5].

## Результаты и их обсуждение

Установлено, что замещённые 6-арил-2-циано-4-((3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-ил)амино)-1-метокси-1,6-диоксо-2,4-диен-3-олят калия **2a-e** обладают выраженной антиноцицептивной активностью, превосходящей активность метамизола натрия. Исследование острой токсичности соединений **2a-e** показало, что её значения (ЛД<sub>50</sub>) составляют >1500 мг/кг, т. е. соединения **2a-e** более чем в 20 раз менее токсичны, чем используемый в медицинской практике диклофенак натрия. Полученные данные по антиноцицептивной активности и острой токсичности соединений **2a-e** представлены в таблице.

Таблица

*Антиноцицептивная активность и острая токсичность соединений **2a-e**<sup>a</sup>*

Соединение	ЛД <sub>50</sub> мг/кг	Доза, мг/кг	Латентный период оборонительного рефлекса (120 мин), с
2a	> 1500	50	22.40±0.36
2b	> 1500	50	22.00±1.14
2c	> 1500	50	22.40±1.75
2d	> 1500	50	19.20±0.37
2e	> 1500	50	20.10±0.71
Метамизол натрия	250	93(ЕД <sub>50</sub> )	16.60±3.40 p < 0.1
Диклофенак натрия	74	10	26.20±0.96
Контроль	–	–	10.08±0.30

<sup>a</sup> Достоверность различий по сравнению с контролем  $p < 0.05$ .

## Выводы

Новые соединения – замещённые калиевые олеаты 6-арил-2-циано-4-((3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-иль)амино)-1-метокси-1,6-диоксо-2,4-диен-3-ола были получены с использованием дециклизации.

Из анализа результатов экспериментов по оценке антиноцицептивной активности следует, что новые производные замещённых 6-арил-2-циано-4-((3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-ил)амино)-1-метокси-1,6-диоксо-2,4-диен-3-олят калия увеличивают время болевого оборонительного рефлекса у мышей. Соединения **2a-e** обладают большим обезболивающим эффектом, чем метамизол натрия, который использовался как сравнительный препарат.

Было обнаружено, что все соединения, полученные в процессе реализации проекта, относятся к категории V класса, то есть практически не токсичных препаратов, что демонстрирует их перспективность для будущего применения.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

## Библиографический список

1. Xuan D.D. Recent Achievement in the Synthesis of Thiophenes // Mini-Rev. Org. Chem. – 2021. – Vol. 18. – iss. 1. – P. 110-134. [doi: 10.2174/1570193x17999200507095224]
2. Lipin D.V., Denisova E.I., Shipilovskikh D.A., Makhmudov R.R., Igidov N.M., Shipilovskikh S.A. // Russ. J. Org. Chem. – 2023. – Vol. 59. [doi: 10.1134/s1070428022120041]
3. Миронов А.Н. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных веществ. М.: Гриф и К, 2012. Ч. 1.
4. Eddy N. B., Leimbach D., Pharmacol J. // Exp. Ther. – 1953. – Vol. 107. – iss. 3. – P. 385–393



5. Беленький М.Л. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.: Медгиз, 1963. С. 146

### **Об авторах**

Дмитриенко Арина Евгеньевна  
Ученик, Лицей с углубленным изучением  
отдельных учебных предметов, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
dmitrienkoA@mail.ru

Липин Дмитрий Владимирович  
Студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, dima.lipin.00@mail.ru

Махмудов Рамиз Рагибович  
Кандидат фармацевтических наук,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, bav@psu.ru

### **About the authors**

Dmitrienko Arina Evgenyevna  
Pupil, Lyceum with profound study  
of individual academic subjects, 15 Bukireva  
St., Perm, 614097,  
dmitrienkoA@mail.ru

Lipin Dmitry Vladimirovich  
Student, Perm State National Research Univer-  
sity, 15 Bukireva St., Perm, 614097,  
dima.lipin.00@mail.ru

Makhmudov Ramiz Ragibovich  
D. in Pharmacy, Perm State National Research  
University, 15, Bukireva St., Perm, 614097,  
bav@psu.ru

## РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-ТРИХЛОАЦЕТИЛФУРАН-2,3-ДИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИЦИКЛОГЕКСИЛКАРБОДИИМИДА

*Еловикова Я.А., Лисовенко Н.Ю., Дмитриев М.В.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В данной работе рассмотрена реакция рециклизации 5-замещенных-4-трихлорацетилфуран-2,3-дионов под действием дициклогексилкарбодиимида.

**Ключевые слова:** 5-замещенные-фуран-2,3-дионы, рециклизация, дициклогексилкарбодиимид, РСА.

## RECYCLING OF 5-SUBSTITUTED 4-TRICHLOROACETYLFURAN-2,3-DIONES UNDER THE ACTION OF DICYCLOHEXYLCARBODIIMIDE

*Yana A. Elovikova, Natalya Yu. Lisovenko, Maxim V. Dmitriev*

Perm State University, Perm, Russia

In this paper, the reaction of recycling of 5-substituted-4-trichloroacetylfuran-2,3-diones under the action of dicyclohexylcarbodiimide is considered.

**Key words:** 5-substituted-furan-2,3-diones, recycling, dicyclohexylcarbodiimide, X-ray analysis.

4,5-дизамещенные фуран-2,3-дионы являются полифункциональными реагентами. Для них характерны реакции дециклизации под действием моноклеофилов, протекающие в мягких условиях (20°C). При температуре выше 80°C 4,5-дизамещенные фурандионы могут элиминировать СО, превращаясь в реакционноспособные ацилкетены.

Характер превращения фурандионов в значительной степени определяется природой реагента. В присутствии сильных нуклеофилов генерирование ацилкетенов становится невозможным, а использование слабых нуклеофилов или реагентов, лишенных нуклеофильных свойств, позволяет вводить их в реакцию ацилкетенами, генерируемыми при термолизе 4,5-дизамещенных фурандионов [1].

Описанные в литературе 5-замещенные-4-трихлорацетилфуран-2,3-дионы [2] являются важными промежуточными продуктами в синтезе различных биологически активных соединений и могут иметь важное значение для разработки новых лекарственных препаратов [3-11].

Нами при кипячении в абсолютном толуоле в течении 30-40 минут 5-замещенных 4-трихлорацетилфуран-2,3-дионов **1а-е** в присутствии дициклогексикарбодиимида неожиданно вместо предполагаемых 6-замещенных 3-циклогексил-2-циклогексимино-5-(2,2,2-трихлорацетил)-2,3-дигидро-4Н-1,3-оксазин-4-онов **2а-е** были получены с хорошими выходами 1-замещенные 4,4,4-трихлор-2-(3-циклогексил-2-(циклогексимино)-4-оксооксазолидин-5-илиден)бутан-1,3-дионы **3а-е** (схема 1). Структура полученных соединений была подтверждена ИК- и ЯМР спектроскопией. Структура соединения **3е** подтверждена методом РСА.

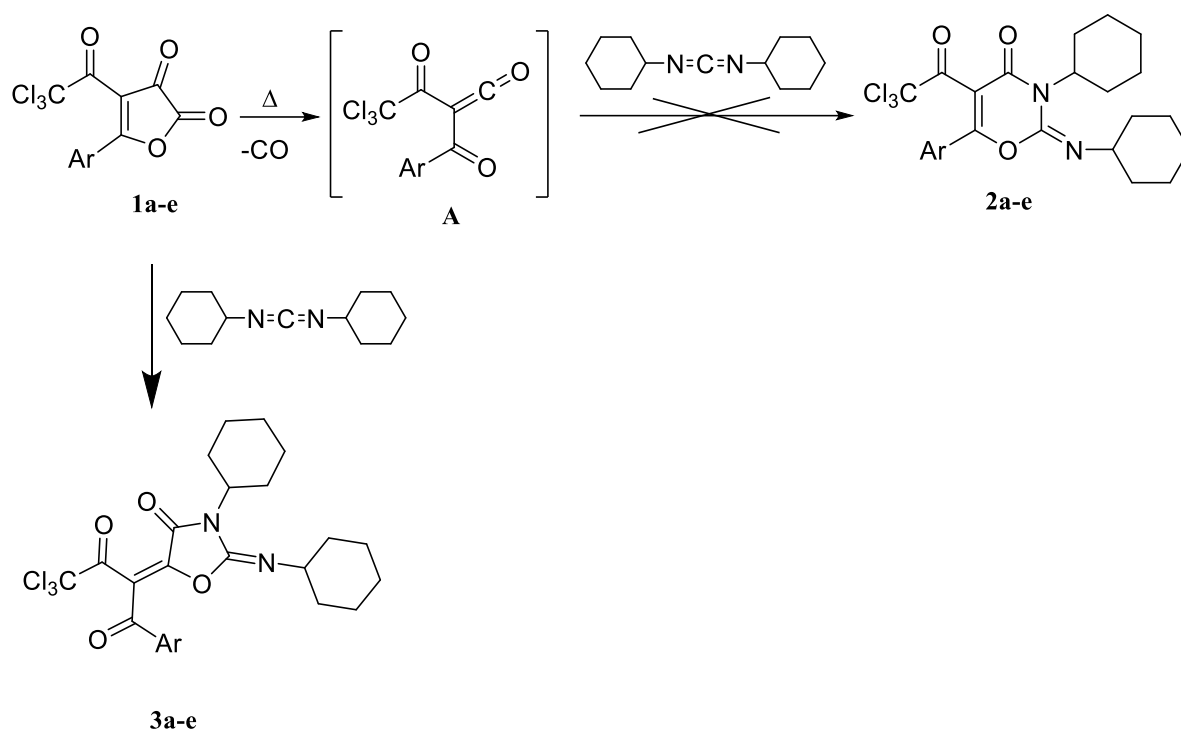


Схема 1. 1,2,3: Ar=Ph (**a**) *n*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(**b**), *n*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(**c**), *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(**d**), *n*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(**e**).

По-видимому, соединения **1** подвергаются нуклеофильной атаке дициклогесилкарбодиимидом по атому углерода 2 фуранового цикла, с раскрытием последнего по связи O<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>, с последующей циклизацией промежуточных продуктов в замещенные оксазолидины **3a-e**.

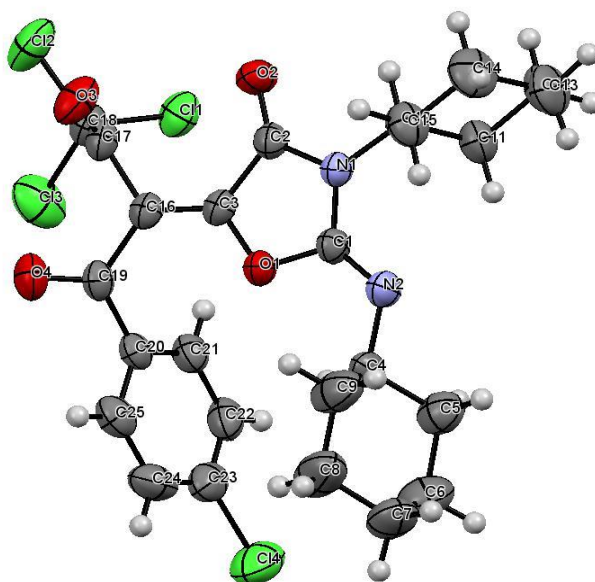


Рис. 1. Структура соединения **3e** по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Библиографический список

1. Некрасов Д.Д., Масливец А.Н., Лисовенко Н.Ю., Залесов В.В., Пулина Н.А., Рубцов А.Е. Пятичленные гетероциклы с вицинальными диоксогруппами. – Пермь: Издательство Пермского государственного университета, 2004. – 183 с.
2. Natalya Yu. Lisovenko, Ekaterina R. Nasibullina, Svetlana S. Kharitonova, Olga A. Myshkina; Simple Synthesis of Substituted 3-Hydroxyfuran-2(5H)-ones // Synthesis. – 2021. – №53. – С. 1955-1961.
3. Андрейчиков Ю.С., Гейн В.Л., Залесов В.В., Козлов, А.П., Колленц Г., Масливец А.Н., Пименова Е.В., Шуров С.Н. Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов. – Пермь: Издательство Пермского государственного университета, 1994. – 211 с.
4. Андрейчиков Ю.С., Некрасов Д.Д., Бергтейл Б.А., Залесов В.С. 2-фенилметиламино-6-фенил-1,3-оксазин-4-он, проявляющий транквилизирующую активность // описание изобретения к авторскому свидетельству СССР. – 1996.
5. Андрейчиков Ю.С., Некрасов Д.Д., Семякина Н.В., Залесов В.С. 2-диаллиламино-6-фенил-1,3-оксазин-4-он, проявляющий анальгетическую активность // описание изобретения к авторскому свидетельству СССР. – 1996.
6. Препьялов А.В., Яковлев И.П., Заикина Н.А., Разукрантова Н.В., Захс В.Э., Хорти А.Г., Филов В.А., Стуков А.Н., Елинов Н.П., Ивин Б.А. 2-замещенные-6-метокси-1,3-оксазин-4-оны, обладающие противогрибковой активностью // описание изобретения к авторскому свидетельству СССР. – 1995.
7. Некрасов Д.Д. синтез производных 2-амино-1,3-оксазин-4-она с практически полезными свойствами для медицины // II Конференция фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности. – 2004. – С. 75-77.
8. Andrea Behrenswerth, Nicole Volz, Jakob Toräng, Sonja Hinz, Stefan Bräse, Christa E. Müller. Synthesis and pharmacological evaluation of coumarin derivatives as cannabinoid receptor antagonists and inverse agonists // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2009. – №17. – С. 2842-2851.
9. Ronald G. Harvey, Cecilia Cortez, T. P. Ananthanarayan, Sanford Schmolka A New Coumarin Synthesis and Its Utilization for the Synthesis of Polycyclic Coumarin Compounds with Anticarcinogenic Properties // The Journal of Organic Chemistry. – 1988. – №53. – С. 3943-3947.
10. Viktor Rempel, Nicole Volz, Franziska Glaser, Martin Nieger, Stefan Bräse, Christa E. Müller Antagonists for the Orphan G-Protein-Coupled Receptor GPR55 Based on a Coumarin Scaffold // Journal of Medicinal Chemistry. – 2013. – №56. – С. 4798-4810.
11. Chetan P. Phadke, Shrinivas L. Kelkar, Murzban S. Madia A One Step General Synthesis of 3-Substituted Coumarins // Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry. – 2006. – №14(5). – С. 407-412.

### Об авторах

Еловикова Яна Анатольевна  
студентка, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, YElovik01@gmail.com

### About the authors

Elovikova Yana Anatolievna  
student, 614097, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
YElovik01@gmail.com

Лисовенко Наталья Юрьевна  
И.о. заведующего кафедры биохимии  
и медицинской биотехнологии, кандидат  
химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, lisovn@mail.ru

Lisovenko Natalya Yurievna  
Acting Head of the Department  
of Biochemistry and Medical Biotechnology,  
Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor, 614097,  
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,  
Russia, lisovn@mail.ru

Дмитриев Максим Викторович  
кандидат химических наук, доцент  
кафедры органической химии, Пермский  
государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
maxperm@yandex.ru

Dmitriev Maxim Viktorovich  
Candidate of Chemical Sciences, Associate  
Professor of the Department of Organic  
Chemistry, 614097, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
maxperm@yandex.ru

## СОПОЛИМЕРЫ 2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

*Загуменнова Д.Д.<sup>1</sup>, Овчарук А.В.<sup>1</sup>, Горбунова М.Н.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup> «ИТХ УрО РАН», Пермь, Россия

Методом радикальной сополимеризации получены полиамфолиты на основе 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида и непредельных кислот.

**Ключевые слова:** 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид, непредельные кислоты, радикальная сополимеризация, кинетика.

## COPOLYMERS OF 2,2-DIALLYL-1,1,3,3-TETRAETHYLGUANIDINIUM CHLORIDE WITH UNSATURATED ACIDS

*Darya D. Zagumennova<sup>1</sup>, Andrey V. Ovcharuk<sup>1</sup>, Marina N. Gorbunova<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, Russia

<sup>2</sup> «ITCh UrB RAS», Perm, Russia

Polyampholytes based on 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride and unsaturated acids were obtained by free radical copolymerization.

**Keywords:** 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride, unsaturated acids, radical copolymerization, kinetics.

Полиамфолиты представляют интерес для различных областей промышленности и медицины [1, 2]. Поэтому актуальным представляется синтез полиамфолитов на основе 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (АГХ) и акриловой (АК), метакриловой (МАК), винилуксусной (ВУК), кротоновой (КК) кислот (рис. 1).

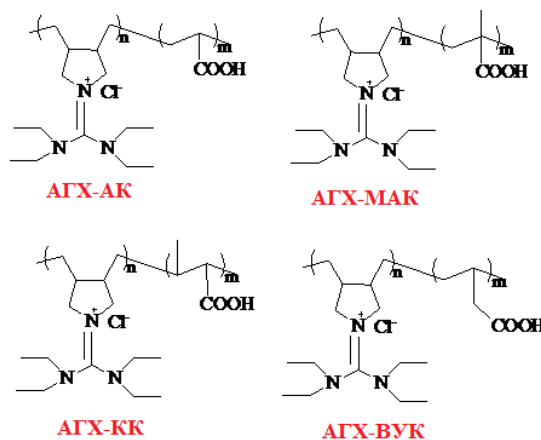


Рис. 1. Сополимеры 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акриловой, метакриловой, кротоновой и винилуксусной кислотой.

Исследование сополимеризации АГХ с непредельными кислотами в области малых конверсий в присутствии инициатора ДАК показало, что в результате сополимеризации происходит образование статистических сополимеров. При сополимеризации АГХ с АК и МАК акриловые кислоты более активны, и независимо от состава исходной мономерной смеси сополимеры обогащены звеньями акрилового мономера [3, 4]. Обратная картина наблюдается при сополимеризации АГХ с винилуксусной и кротоновой кислотами – независимо от состава исходной мономерной смеси сополимеры обогащены звеньями гуанидиниевой соли.

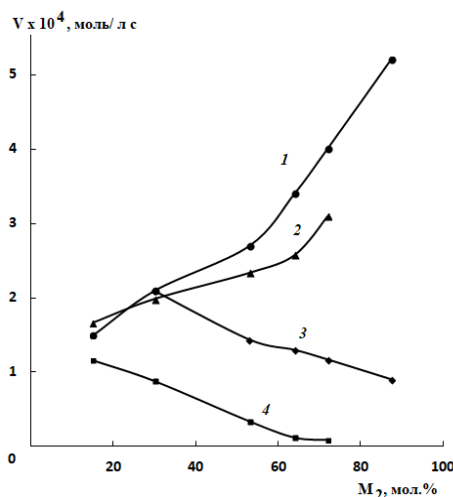
Значения эффективных констант сополимеризации АГХ ( $M_1$ ) с непредельными кислотами ( $M_2$ ) приведены в табл. Можно заметить, что при сополимеризации в массе непредельные кислоты по их активности в реакции радикальной сополимеризации с АГХ можно расположить в следующий ряд: МАК > АК > КК > ВУК.

Таблица

*Значения эффективных констант сополимеризации АГХ с непредельными кислотами ( $M_2$ ) (в массе, [ДАК] = 3 масс.%, 80°)*

$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$r_1 / r_2$
МАК	0.19±0.01	1.33±0.33	0.253	0.14
АК	0.60±0.12	1.06±0.21	0.636	0.57
КК	2.93±0.52	0.33±0.08	0.967	8.88
ВУК	4.00±0.05	0.07±0.01	0.280	57.14

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации АГХ с ВУК и КК в области малых конверсий показало, что с увеличением концентрации кислоты в исходной мономерной смеси скорость реакции снижается (рис. 2). При сополимеризации АГХ с АК и МАК наблюдается обратная тенденция: происходит увеличение скорости реакции с ростом содержания кислоты в исходной мономерной смеси.



*Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации АГХ с непредельными карбоновыми кислотами ( $M_2$ ) от состава исходной смеси мономеров. В массе, [ДАК] = 3 масс.%,  $T = 80^\circ\text{C}$ . 1 – МАК, 2 – АК, 3 – ВУК, 4 – КК.*

Кинетические исследования показали, что порядок реакции по инициатору во всех системах равен 0.5-0.55, что указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей и на отсутствие деградиционной передачи цепи на мономер, присущей аллиловым мономерам. Порядок

реакции по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении) в системах АГХ с АК, МАК, ВУК, КК равен 1.9, 1.7, 1.4, 1.6 соответственно. Такая специфическая зависимость скорости реакции от концентрации мономеров связана, прежде всего, с высокими значениями  $k_p$  за счет влияния электростатических взаимодействий ионогенных мономеров, а также высокой вязкостью системы даже на низких степенях превращения.

Исследование структуры полученных полимеров показало, что в результате внутримолекулярной циклизации сополимеризация АГХ с неперекрещиваемыми карбоновыми кислотами протекает с образованием симметричных стереоизомерных пирролидиниевых циклов в полимерной цепи.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-23-00073). Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Kudaibergenov S. Application of polyampholytes in emerging technologies // Materials today: proceedings. – 2022. – V. 71. – P. 31-37. [doi:10.1016/j.matpr.2022.07.187]
2. Haag S.L., Bernardis M.T. Polyampholyte hydrogels in biomedical applications // Gels. – 2017. – V. 3. – P. 41. [doi:10.3390/gels3040041]
3. Горбунова М.Н., Мальцев А.А. Радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акриловой кислотой // Вестник Пермского университета. Химия. – 2022. – Т. 12, № 2. – С. 99-106. [doi:10.17072/2223-1838-2022-2-99-106]
4. Горбунова М.Н., Загуменнова Д.Д. Радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с метакриловой кислотой // Вестник Пермского университета. Химия. – 2023. – Т. 13, № 1. – С. 13-20. [doi:10.17072/2223-1838-2023-1-13-20]

### Об авторах

Загуменнова Дарья Дмитриевна  
Студент, ПГНИУ, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15,  
kashinadarina@yandex.ru

Овчарук Андрей Васильевич  
Студент, ПГНИУ, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15,  
andov4444@mail.ru

Горбунова Марина Николаевна  
Доктор химических наук, доцент, ПГНИУ,  
614097, Пермь, ул. Букирева, 15,  
Старший научный сотрудник,  
«ИТХ УрО РАН», 614013, Пермь,  
ул. Королева, 3, mngorb@yandex.ru

### About the authors

Darya Dmitrievna Zagumennova  
Student, 614097, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
kashinadarina@yandex.ru

Andrey Vasilyevich Ovcharuk  
Student, 614097, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
andov4444@mail.ru

Marina Nikolaevna Gorbunova  
Doctor of chemical sciences, associate  
professor, 614097, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia, Senior researcher,  
614013, «ITCh UrB RAS», 3, Koroleva, Perm,  
Russia, mngorb@yandex.ru



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ СВЕРДЛОВСКОГО РАЙОНА Г. ПЕРМИ

*Ивакова К.М., Торопов Л.И.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследование проб снега проводилось атомно-эмиссионным анализом по методу добавок. По результатам измерений содержания тяжелых металлов в снежном покрове были рассчитаны коэффициенты концентрации исследуемых элементов (Кс) и суммарный показатель загрязнения (Zс). В результате проведенных исследований определено содержание тяжелых металлов в водной и нерастворимых фракциях.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, атмосферное загрязнение, снежный покров, атомно-эмиссионный анализ.

## DETERMINATION OF HEAVY METALS IN THE SNOW COVER OF THE SVERDLOVSK REGION OF PERM

*Kristina M. Ivakova, Leonid I. Toropov*

Perm State National Research University, Perm, Russia

The study of snow samples was carried out by atomic emission analysis using the additive method. According to the results of measurements of the content of heavy metals in the snow cover, the concentration coefficients of the studied elements (Kc) and the total pollution index (Zc) were calculated. As a result of the conducted studies, the content of heavy metals in aqueous and insoluble fractions was determined.

**Key words:** heavy metals, atomic emission analysis using additives, contamination, concentration coefficient, pollution index.

Атмосферный воздух является жизненно важным компонентом окружающей среды и неотъемлемой частью обитания людей, животных и растений. Однако, увеличение количества промышленных предприятий и автотранспорта с увеличением индустриализации и городской застройки приводят к загрязнению воздуха выбросами химических веществ, водяного пара и нагретых масс воздуха. Вредоносные вещества, такие как тяжелые металлы, накапливаются в почве, воде и живых организмах, вызывая вредное воздействие на них.

Мониторинг загрязнений в биосфере и переноса загрязнений осуществляется с помощью прямого анализа атмосферного воздуха или косвенных методов, таких как анализ осадков или растений. Тяжелые металлы и твердые частицы неизвестного состава, которые попадают в атмосферу в результате сгорания топлива на промышленных предприятиях, тепловых электростанциях и транспорте, являются основными загрязнителями воздуха в городах. Количество тяжелых металлов в снегу может использоваться как индикатор загрязнения воздуха в городских районах и указывать на происхождение загрязнения [1,2].

В настоящей работе исследовано содержание тяжелых металлов в снежном покрове Свердловского района г. Перми. Содержание микроэлементов (Fe, In, Al, Sn, Ti, Mn, Zn, Cr,

Cu, Ni, Pb, Co, V, Ga, As, Cd, Ba, B, Mo, Sb, Sr, Bi, Si) в фильтрате талого снега и сухом остатке устанавливали методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Исследование проб снега проводилось атомно-эмиссионным анализом по методу добавок. По результатам измерений содержания тяжелых металлов в снежном покрове были рассчитаны коэффициенты концентрации исследуемых элементов (Кс) и суммарный показатель загрязнения (Zс) [3]. Для определения содержания тяжелых металлов в фильтрате и нерастворимой фракции атмосферной пыли были сняты атомно-эмиссионные спектры соответствующих проб с использованием метода добавок [4]. Математическая обработка данных проводилась по сервисной программе для обработки экспериментальных данных "Data Analyzer" (версия 4.0) с использованием интерполяционных кривых, полученных при построении исходных градуировочных графиков в координатах  $\Delta S - \lg C_{Me}$ .

Спектры фотографировали на спектрографе ДФС-458С с использованием фотоэлектрической приставки ФЭП-454. Условия съемки спектров следующие: ток – 7 А; время экспозиции – 30 с; аналитический промежуток – 2,5 мм, промежуточная диафрагма – круглая; щель спектрографа – 0,018 мм. Электроды угольные ос.ч. – 7-2: нижний – с кратером 5×3,5 мм; верхний – заточен на конус с площадкой 2 мм<sup>2</sup>.

Таблица 1

*Значение растворимых форм ТМ, полученные расчетным методом, мкг/л*

Элемент	ул. Лодыгина, 46/1	ул. Лодыгина, 9	ул. Солдатова, 16	ул. Солдатова, 26	ул. Яблочкова, 29
Fe	81	4,4	13	94	3,1
In	0,068	0,047	0,091	0,094	0,023
Al	72	15	26	78	15
Cd	0,059	0,01	0,54	0,71	0,056
Co	0,46	0,14	0,64	0,66	0,21
Cr	2,8	0,48	3,8	2,3	0,19
Cu	3,8	1,7	2,1	3,8	2,5
Mn	7,7	0,91	2,5	6,2	1,3
Mo	1,9	1,6	3,5	0,45	0,32
Ni	3,2	0,37	1,6	0,18	0,49
B	11,6	6,5	13	17	2,8
Pb	0,82	0,4	3,3	1,9	0,39
Sb	1,8	0,34	1,2	2,5	0,5
Sn	0,76	0,81	0,98	0,7	0,13
Sr	4,8	1,9	10,4	8,1	1,9
Zn	2,1	1,2	3,1	6	0,92
Ba	32	150	150	160	21
Ti	3,9	0,57	0,47	0,61	0,09
V	0,12	0,81	0,84	4	0,11
Bi	0,11	0,078	1,1	1,3	0,31
Ga	0,12	0,11	0,41	0,38	0,46
P	27	14	62	21	19

Таблица 2

Значение нерастворимых форм ТМ, полученные расчетным методом, мг/г

Элемент	ул. Лодыгина, 46/1	ул. Лодыгина, 9	ул. Солдатова, 16	ул. Солдатова, 26	ул. Яблочкова, 29
Fe	14,9	5,9	2,7	0,72	4,8
In	0,0028	0,003	0,0031	0,001	0,0028
Al	4,55	19	8,9	4,9	5,3
Cd	0,0077	0,026	0,011	0,014	0,0044
Co	0,035	0,041	0,03	0,047	0,046
Cr	2,03	0,35	0,23	0,096	0,083
Cu	0,83	0,34	0,72	0,23	0,45
Mn	0,014	0,41	1,4	0,15	3,05
Mo	0,49	0,095	2,5	0,059	0,14
Ni	0,55	0,15	0,18	0,15	0,15
B	0,35	0,4	0,22	0,28	0,23
Pb	0,21	0,17	0,18	0,17	0,14
Sb	0,17	0,06	0,065	0,035	0,066
Sn	0,089	0,09	0,089	0,072	0,077
Sr	0,032	0,043	0,055	0,034	0,047
Zn	0,63	0,21	0,34	1,43	0,22
Ba	1,2	0,72	0,51	0,41	0,95
Ti	7,2	1,3	2,03	21	2,7
V	0,078	0,051	0,12	0,083	0,13
Bi	0,013	0,05	0,022	0,028	0,038
Ga	0,015	0,025	0,025	0,017	0,028
P	2,9	7,1	1,4	1,7	3,4

В результате проведенных исследований определено содержание тяжелых металлов в водной и нерастворимых фракциях.

На основании полученных данных можно сделать вывод о повышенной загрязнённости атмосферного воздуха Свердловского района г. Перми тяжёлыми металлами, а также необходимости контроля состояния здоровья жителей данного района и города в целом.

### Библиографический список

1. Снежко С.И., Шевченко О.Г. Источники поступления тяжёлых металлов в атмосферу. Учёные записки Российского государственного гидрометеорологического университета. 2011. – №18. – с. 35-37. URL : <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16380546> (дата обращения: 18.05.2022). – Режим доступа: Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU.
2. Терек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ, часть 2 М., «Мир» 1982. 464 с.
3. Ревич Б.А., Сает Ю.Е., Смирнова Р.С., Сорокина Е.П. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве (утв. главным государственным санитарным врачом СССР от 15.05.1990 № 5174-90). М.: ИМГРЭ, 1990. С.15. – URL : <https://files.stroy-inf.ru/Data2/1/4293736/4293736062.pdf> (18.05.2022).

4. Торопов Л.И., Урявина О.Г. Химико-атомно -эмиссионный анализ порошков // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 2. С. 177-180.

#### **Об авторах**

Ивакова Кристина Мкртичевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, kristinaivakova@gmail.com

Торопов Леонид Иванович  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
leontor2@gmail.com

#### **About the authors**

Ivakova Kristina Mkrlichevna  
student, Perm State National Research  
University, 614097, Perm, Bukireva str., 15,  
kristinaivakova@gmail.com

Leonid Ivanovich Toropov  
Candidate of Chemical Sciences, Associate  
Professor, Perm State National  
Research University, 15 Bukireva str., Perm,  
614097, leontor2@gmail.com

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ХВОЙНОЙ ЗЕЛЕНИ

*Иванов П.А., Курунова Е.А., Мокрушин И.Г., Красновских М.П.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Разработка способов извлечения ресурсного потенциала из отходов является актуальной задачей. Исследована техническая хвойная зелень, получение на её основе пористого углеродного материала, пригодного для использования в качестве сорбента или носителя для катализатора, определена зольность, установлен элементный и фазовый состав.

**Ключевые слова:** растительные отходы; древесные отходы; пиролиз; углеродные материалы; хвойная мука; синхронный термический анализ.

## RESEARCH OF TECHNICAL CONIFER GREEN

*Petr A. Ivanov, Ekaterina A. Kurunova, Ivan G. Mokrushin, Marina P. Krasnovskikh*

Perm State National Research University, Perm, Russia

The development of ways to extract resource potential from waste is an urgent task. Technical coniferous greens were selected as the object of research, a method for creating a porous carbon material based on it suitable for use as a sorbent or carrier for a catalyst was described, ash content was determined, elemental and phase composition was established.

**Keywords:** plant waste; wood waste; pyrolysis; carbon materials; coniferous flour; synchronous thermal analysis.

В настоящее время углеродные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности. Они используются для создания конструкционных композитных материалов, а также в качестве фильтрующих и сорбирующих элементов, в металлургии и электротехнике. Такое активное применение связано с уникальными свойствами углеродных материалов, такими как высокая удельная поверхность, стабильность при высоких температурах и химическая инертность. Благодаря своим характеристикам, углеродные материалы являются оптимальными для промышленного использования [1-4]. Это становится возможным за счет их высокой удельной поверхности, стабильности при высоких температурах и химической инертности. Углеродные материалы применяются при создании композитных материалов, в фильтрующих и сорбирующих элементах, а также в таких сферах, как металлургия и электротехника.

Количество древесных отходов, образующихся в процессе переработки древесного сырья и при производстве сельскохозяйственной продукции, в России составляет порядка 120 миллионов тонн и лишь 15-20% из них перерабатывается и утилизируется. Основная часть отходов остается неиспользованной, в частности, хвойная мука [5].

Большая часть описанных путей переработки представляет технологию получения дробленых или порошкообразных сорбционных материалов. Например, авторами проведены исследования адсорбции углекислого газа активированными углями на основе биоугля из сосновой хвои за счет индукции функционального перехода [6]. В работе [7] исследована этерификация левоулиновой кислоты в производстве присадок к топливу, катализируемая пористым

сульфоуглеродом, полученным из сосновой хвои. В работе [8] изучено влияние биоуглей, полученных из соевой соломы и хвои, на подвижность Pb и As, микробное сообщество и стабильность углерода в загрязненной сельскохозяйственной почве.

Технологии получения сорбентов из угля могут быть применены и для получения углеродных носителей для каталитических металлоксидных систем, применимых в высокотемпературных газофазных процессах [9]. Таким образом, представляет интерес рассмотрение технической возможности получения каталитически углеродного носителя на основе биоугля из отходов хвойной муки (технической хвойной зелени, ТХЗ).

Термическое поведение образцов, физико-химические превращения анализировались на приборе синхронного термического анализа Netsch STA449 F1 Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 443 Aeolos. Элементный анализ rCB проводили с использованием CHNS-элементного анализатора (Elementar Analysensystem Vario EL Cube, Германия). Качественный и количественный минералогический состав кристаллической фазы определялся на рентгеновской дифрактометрической системе Bruker AXS D8 Advance. Показатели пористой структуры образцов определялись методами низкотемпературной физической адсорбции газообразного азота в порах исследуемых материалов на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020MP (Micrometrics, США) при температуре жидкого азота (минус 196°C).

В качестве исходного материала для углеродного носителя на базе биоугля использовали хвойную зелень, высушенную при 80°C в течение 6 часов и измельченную до размера не более 0,5 мм. Создание носителя проводилось путем карбонизации по описанной методике [10], условия подбирались на основании синхронного термического анализа. Влажность составила 1,2%, зольность 9%.

Для получения биоугля исходная техническая зелень хвои, помещенная в керамическую лодочку, помещалась в кварцевую трубку лабораторной трубчатой печи. Далее нагревалась до 650°C, выдерживалась в течение 10 мин., охлаждалась до 500°C в непрерывном токе аргона. Затем керамические лодочки извлекались из печи и охлаждались на воздухе до комнатной температуры.

В табл. 1 представлен результат элементного анализа исходных отходов хвойной муки и углеродного носителя на их основе.

Таблица 1

*Результаты элементного анализа (% масс)*

	C, %	H, %	N, %	S, %
Техническая хвойная зелень	48,97	6,565	1,42	0,059
Углеродный носитель из ТХЗ	67,01	1,222	1,60	0,014

В табл. 2 представлен результат анализа пористости полученного материала. Установлено, что в образце преобладают мезопоры.

Таблица 2

*Результаты анализа на пористость и удельную поверхность*

Название образца	Удельная площадь поверхности <sup>1</sup> , м <sup>2</sup> /г	Размер пор <sup>1</sup> , нм	Объем пор <sup>1</sup> (при p/p <sub>0</sub> = 0,99), см <sup>3</sup> /г
Хвоя	1,6	26,2	0,01

Применение данной методики карбонизации и закалки растительных материалов приводит к снижению содержания серы, функционализации носителя полярными кислородсодержащими группами.

В ходе рентгенофазового анализа было на фоне аморфной фазы углерода выявлено наличие кристаллической фазы, состоящей из 82% CaCO<sub>3</sub> и 18% Ca(OH)<sub>2</sub>.

Для изучения исходного отхода и продукта карбонизации, проводился синхронный термический анализ, результаты которого представлены на рис. 1. Исходная техническая зелень имела остаточную влажность в 1,2%. Разложение образца включает две стадии – потерю летучих веществ и непосредственно карбонизацию хвойного отхода.

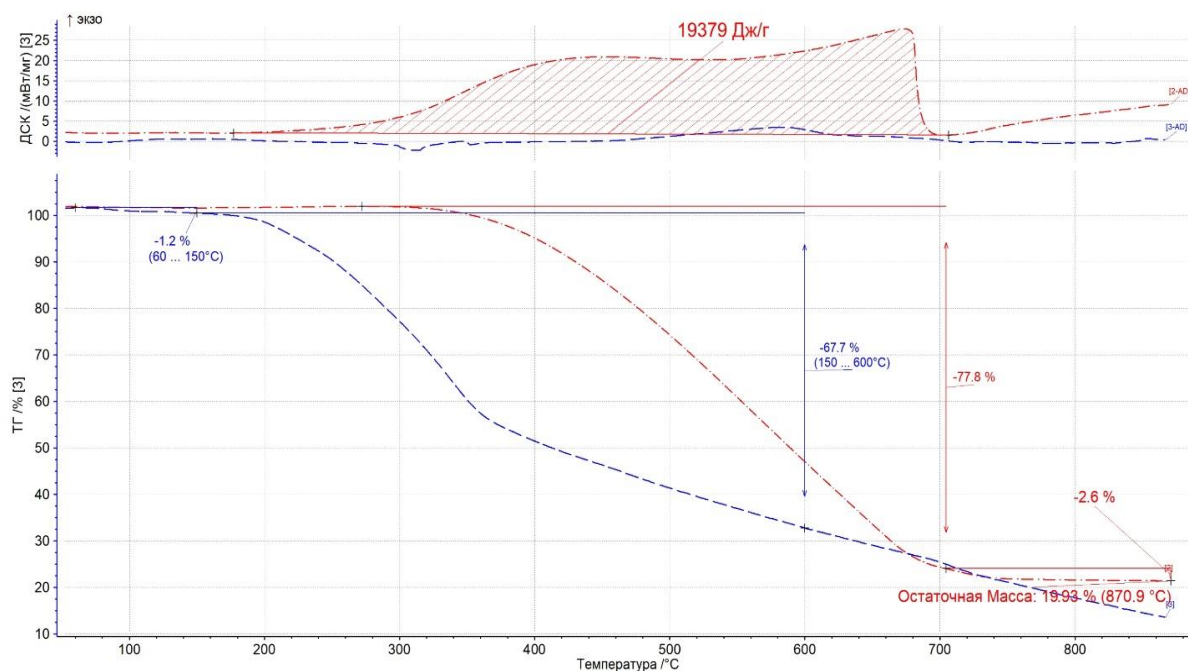


Рис. 1. Кривые синхронного термического анализа технической хвойной зелени (TX3) в инертной (пунктирная линия) и карбонизата-биоугля в воздушной атмосфере (штрихпунктирная линия)

Образец карбонизата термически стабилен до 340 °С, содержание летучих компонентов составило 6%, зольность около 20%. Влажность образцов незначительная и не определяется в условиях эксперимента синхронного термического анализа. Теплотворная способность биоугля составила порядка 20 МДж/кг.

По итогам проделанной работы установлено, что углеродные материалы, полученные из хвойной зелени, обладают необходимыми свойствами для применения в качестве углеродных основ, фильтрующих элементов, а также в качестве сорбентов и носителей для катализаторов.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Valcárcel M., Cárdenas S., Simonet B.M., Moliner-Martínez Y., Lucena R., Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* – 2008 – Vol. 27 – №1 10.1016/j.trac.2007.10.012.
2. Liao J, & Tan, M J 2011 Mixing of carbon nanotubes (CNTs) and aluminum powder for powder metallurgy use *Powder Technology* – 2011 – Vol. 208 – №1 – 10.1016/j.powtec.2010.12.001
3. Lu Z., Sun W., Li C., Cao W., Jing Z., Li S., Ao X., Chen C. & Liu S. Effect of granular activated carbon pore-size distribution on biological activated carbon filter performance. *Water Research* – 2020 – Vol. 177 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115768>
4. Thomas P., Lai C W & bin Johan M R 2019 Recent developments in biomass-derived carbon as a potential sustainable material for super-capacitor-based energy storage and environmental applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* – 2019 – Vol. 140 <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.021>

5. Алексеенко А.А. и Шушпанова Д.В. Переработка древесины лесоперерабатывающего комплекса России и ее отходов во вторичные продукты Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Биология, химия – 2021 – Vol. 7 – №73.2 – P. 3-13
6. Chaehun Lim, Seo Gyeong Jeong, Seongmin Ha, Naeun Ha, Seongjae Myeong, Young-Seak Lee, Unique CO<sub>2</sub> adsorption of pine needle biochar-based activated carbons by induction of functionality transition, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, ISSN 1226-086X, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.04.008>.
7. Li N., Wang Q., Ullah S., Zheng X.C., Peng Z.K., & Zheng G.P. Esterification of levulinic acid in the production of fuel additives catalyzed by porous sulfonated carbon derived from pine needle. Catalysis Communications – 2019 – Vol.129 – P. 105755. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2019.105755>
8. Ahmad M., Ok Y. S., Kim B.Y., Ahn J.H., Lee Y.H., Zhang, M., Moon, D. H., Al-Wabel, M. I., & Lee, S. S. Impact of soybean stover- and pine needle-derived biochars on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil. Journal of Environmental Management – 2016 – Vol. 166, – P. 131–139. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2015.10.006>
9. Gerber I C & Serp P. A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. In Chemical Reviews – 2020. – Vol.120 –№ 2. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00209>
10. Иванов П А, Мокрушин И Г, Красновских М П Способ получения металл-оксид-углеродного композиционного материала Патент России № 2 776 277.2022. Бюл. № 20.

#### Об авторах

#### About the authors

Иванов Петр Алексеевич  
Студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, г. Пермь,  
ул. Букирева, 10А,

Petr Alekseevich Ivanov  
Student, Perm State National Research  
University, 10A Bukireva str., Perm, 614068,

Курунова Екатерина Александровна  
Студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, г. Пермь,  
ул. Букирева, 10А,  
[kurunovaekaterina7@gmail.com](mailto:kurunovaekaterina7@gmail.com)

Ekaterina Alexandrovna Kurunova  
Student, Perm State National Research  
University, 614068, Perm, Bukireva str., 10A,  
[dashaleb2703@gmail.com](mailto:dashaleb2703@gmail.com)

Мокрушин Иван Геннадьевич  
Кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614068,  
г. Пермь, ул. Букирева, 10А,  
[mig@psu.ru](mailto:mig@psu.ru)

Ivan Gennadievich Mokrushin  
Candidate of Chemical Sciences, Associate  
Professor, Perm State National Research  
University, 10A Bukireva str., Perm, 614068,  
[mig@psu.ru](mailto:mig@psu.ru)

Красновских Марина Павловна  
Кандидат технических наук, доцент, Перм-  
ский государственный национальный иссле-  
довательский университет, 614068, г.  
Пермь, ул. Букирева, 10А,  
[krasnovskikh@yandex.ru](mailto:krasnovskikh@yandex.ru)

Marina Pavlovna Krasnovskikh  
Candidate of Technical Sciences, Associate  
Professor, Perm State National Research Uni-  
versity, 10A Bukireva str., Perm, 614068,  
[krasnovskikh@yandex.ru](mailto:krasnovskikh@yandex.ru)



## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИТОРОВ СЕРИИ СОЛИНГ В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

*Калинина А.С., Полковников И.С., Шеин А.Б.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Методом поляризационных кривых было изучено влияние температуры на эффективность композиции серии Солинг марок 21, ЛУ, Т, Д в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали Ст3 в водных растворах 5% и 15% HCl. Представлены основные коррозионные характеристики в исследованных растворах и произведен расчет эффективной энергии активации процесса коррозии.

**Ключевые слова:** ингибиторы кислотной коррозии, соляная кислота, поляризационные кривые, ток коррозии.

## THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE EFFECTIVENESS OF SOLING SERIES INHIBITORS IN HYDROCHLORIC ACID MEDIA

*Anna S. Kalinina, Igor S. Polkovnikov, Anatoly B. Shein*

Perm State University, Perm, Russia

The effect of temperature on the effectiveness of the composition of the Soling series of grades 21, LU, T, D as corrosion inhibitors for mild steel St3 in aqueous solutions of 5% and 15% HCl has been studied using the method of polarization curves. The main corrosion characteristics in the investigated solutions are presented and the effective activation energy of the corrosion process is calculated.

**Key words:** acid corrosion inhibitors, hydrochloric acid, polarization curves, protective effect, corrosion current.

Растворы, содержащие кислоты в достаточном количестве встречаются в промышленности, их можно встретить при кислотной очистке, кислотном удалении накипи и подкислении нефтяных скважин и др. [1–2]. Для увеличения срока службы металлических конструкций их защищают ингибиторами кислотной коррозии [2]. Для оценки эффективности ингибиторов проводят исследования в различных технологических условиях. Одним из главных параметров, влияющих на коррозию, является температура. Важным является изучение поведения потенциальных ингибиторов при повышенных температурах и определение температурных диапазонов их применения.

В данной работе приведены результаты исследования ряда ингибирующих композиций серии Солинг четырех марок (21, ЛУ, Д, Т) на основе азотсодержащих соединений со спиртовыми добавками в солянокислой среде в диапазоне температур от 20 до 60 °С. Исследования проводили в растворах HCl с концентрациями 5 и 15 масс.%. Electrodes for corrosion tests were made of St3 steel, the surface area was 1 cm<sup>2</sup>. High

защитные свойства ингибиторов серии Солинг были ранее представлены в работе [3]. Была определена оптимальная концентрация ингибиторов в растворе: 0,1 г/л.

Потенциодинамические поляризационные кривые Ст3 в растворах 5 и 15% кислоты с добавлением ингибитора марки Т представлены на рис. 1. С увеличением температуры регистрируется увеличение плотности тока анодной и катодной ветви; в 15% растворе наблюдается более существенное увеличение плотности тока. Потенциал коррозии в растворе 5% HCl смещается в область положительных значений потенциала с ростом температуры, в растворе 15% кислоты, смещение потенциала слабо зависит от температуры. Наблюдаемое явление можно связать с постепенной активацией поверхности с повышением температуры при меньшей концентрации хлороводородной кислоты; при росте концентрации достигается предельное значение, поэтому потенциал коррозии слабо зависит от температуры.

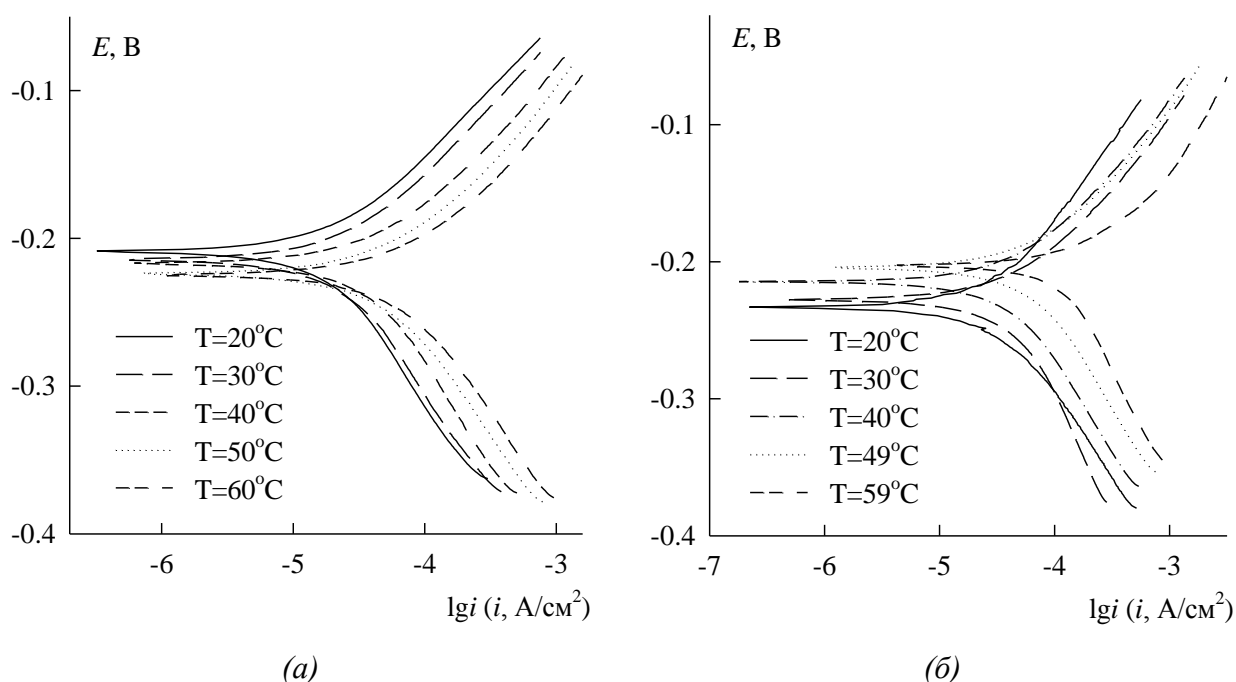


Рис. 1. Поляризационные кривые Ст3-электрода в растворе 5% (а) и 15% (б) HCl с добавлением 0,1 г/л ингибитора Солинг марки Т

Основные параметры, полученные на основании поляризационных кривых представлены в табл. 1. Введение защитных композиций в растворы кислот приводит к снижению токов коррозии; наклон катодных и анодных участков изменяется слабо. Сравнивая значения токов коррозии, можно сделать заключение, что увеличение температуры слабо влияет на защитный эффект ингибиторов коррозии, что указывает на устойчивость блокирующих слоев, которые они образуют. Наибольший ингибирующий эффект демонстрирует ингибитор марки Т (рис. 1).

Для оценки влияния температуры на коррозионный процесс был произведен расчет энергии активации с использованием величин коррозионных токов. Расчёты производились согласно температурно-кинетическому методу Горбачева С.В. [4] по формуле:

$$lgi = -\frac{E_{\text{эф}}}{2,303R} \cdot \frac{1}{T}$$

Таблица 1

*Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в солянокислых растворах с добавлением 0,1 г/л ингибиторов в интервале температур 20 – 60°C*

Ингибитор	t, °C	5% HCl		15% HCl	
		$-E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^{-5}, А/м^2$	$-E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^{-4}, А/м^2$
-	20	0,231	4,88	0,234	2,00
	30	0,240	9,72	0,242	3,02
	40	0,246	11,30	0,244	9,82
	50	0,237	12,57	0,244	26,11
	60	0,241	22,11	0,240	32,44
Марка ЛУ	20	0,247	2,67	0,198	1,09
	30	0,243	4,15	0,221	1,32
	40	0,248	5,82	0,204	3,37
	50	0,246	9,20	0,204	4,25
	60	0,240	14,90	0,191	5,2
Марка 21	20	0,214	2,24	0,210	1,02
	30	0,225	3,53	0,210	1,15
	40	0,224	4,42	0,231	1,49
	50	0,235	7,70	0,207	5,13
	60	0,235	12,80	0,196	8,24
Марка Д	20	0,236	2,54	0,220	0,71
	30	0,239	3,15	0,218	1,17
	40	0,248	5,14	0,204	2,35
	50	0,241	12,20	0,206	5,53
	60	0,244	19,60	0,195	8,72
Марка Т	20	0,209	2,52	0,223	0,39
	30	0,215	3,01	0,209	0,55
	40	0,218	4,39	0,205	0,60
	50	0,224	5,67	0,204	0,84
	60	0,225	7,81	0,203	3,94

Для образцов стали Ст3 в чистых растворах соляной кислоты были получены значения энергии активации ~42,2 кДж/моль, что указывает на активационный характер процесса. При добавлении в систему ингибиторов серии Солинг эффективная энергия активации составляла 26,4...38,7 кДж/моль для раствора 5% HCl и 39,2...59,8 кДж/моль для раствора 15% HCl. В работе [5] указано, значения 8...25 кДж/моль указывают на концентрационную или диффузионную поляризацию, а 40...120 кДж/моль – на ограничения, связанные с замедленным протеканием стадии разряда. Более низкие значения в сравнении с чистыми растворами свидетельствуют о наличии на поверхности пленки, которая блокирует поверхность и препятствует разряду деполяризатора.

В результате эффективность ингибиторов серии Солинг различных марок (21, ЛУ, Т, Д) остается высокой при повышении температуры. Полученные значения  $E_{эфф}$  в чистых кислотах и в присутствии защитных композиций (~42,2 кДж/моль) говорят об активационном характере процесса. Снижение эффективной энергии активации связано с блокировкой поверхности компонентами, входящими в состав ингибиторов.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. -142 с. – Текст: непосредственный.
2. Саакян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. М.: Недра, 1988. -231 с. – Текст: непосредственный.
3. Калинина А.С., Полковников И.С., Шеин А.Б. Исследование ряда композиций марки «Солинг» в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в кислых средах// Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, В. 4. С. 254–262. – Текст: непосредственный.
4. Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз, как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов. Четвертое совещание по электрохимии. Сб. научных трудов. – М.: АН СССР, 1959. С. 61 – 71. – Текст: непосредственный.
5. Экилик В.В., Балакшина Е.Н. К вопросу о критериях механизмов электрохимической коррозии // коррозия: материалы, защита. 2008. № 2. С. 14-16. – Текст: непосредственный.

### Об авторах

Калинина Анна Сергеевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614990, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, anykakalinina@yandex.ru

Полковников Игорь Сергеевич  
аспирант, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614990, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, igorsergeevichp@gmail.com

Шеин Анатолий Борисович  
доктор химических наук, профессор,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614990  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, ashein@psu.ru

### About the authors

Kalinina Anna Sergeevna  
student, 614990, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
anykakalinina@yandex.ru

Polkovnikov Igor Sergeevich  
postgraduate student, 614990,  
Perm State University, 15, Bukireva,  
Perm, Russia, igorsergeevichp@gmail.com

Shein Anatoly Borisovich  
doctor of chemical sciences, professor  
associate professor, 614990,  
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,  
Russia, ashein@psu.ru

# РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ГЕЛЯ ИЗ КСАНТАНОВОЙ КАМЕДИ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЛИДОКАИНА, ЭКСТРАКТОВ РОМАШКИ И ПРОПОЛИСА

*Киба А.В., Фокина А.И.*

Вятский государственный университет, г. Киров, Россия

В статье представлен опыт разработки состава и технологии получения антисептического геля из ксантановой камеди с добавлением лидокаина и спиртовых экстрактов ромашки аптечной, прополиса. Определены наиболее перспективные составы, сочетающие максимальный выход из геля лидокаина, полифенолов и оптимальные ощущения при нанесении гелевой композиции на кожу рук. Выявлена зависимость выхода лидокаина и полифенолов из гелей от состава гелевых композиций.

**Ключевые слова:** лидокаин, полифенолы, прополис, ромашка аптечная, биодоступность, спектрофотометрия, диализ, метод Кривчинского.

## DEVELOPMENT OF A XANTHAN GUM GEL FORMULATION WITH LIDOCAINE, CHAMOMILE AND PROPOLIS EXTRACTS

*Anna V. Kiba, Anna I. Fokina*

Vyatka State University, Kirov, Russia

The article presents the experience in the development of the composition and technology of obtaining antiseptic gel from xanthan gum with the addition of lidocaine and alcohol extracts of chamomile and propolis. The most promising compositions combining the maximum yield of lidocaine, polyphenols from the gel and optimal sensations when applying the gel composition to the skin of hands were determined. The dependence of lidocaine and polyphenols yield from gels on the composition of gel compositions was revealed.

**Key words:** lidocaine, polyphenols, propolis, chamomile, bioavailability, spectrophotometry, dialysis, Kruvchinsky method.

В настоящее время антисептические гели для рук занимают видное место в арсенале гигиенических средств [1]. Общие недостатки известных и используемых в современной санитарии антисептических средств: разрушают верхний жировой слой эпидермиса, способны вызывать аллергию и приводят к развитию резистентности микроорганизмов [4, 5]. Эффективное действие лекарственных растений обусловлено наличием в составе фармакологически активных веществ, оказывающих антисептическое, питающее, антиоксидантное действие на кожу [4, 6]. К числу основных действующих веществ относятся флавоноиды, полифенолы, эфирные масла и другие [6, 7]. Преимущество применения экстрактов растений обусловлено тем, что биологически активные вещества растений обладают большей биодоступностью и минимальной токсичностью [1, 3, 8, 9]. Актуальным является разработка геля с использованием экстрактов растительного сырья отечественного произрастания, которые являлись бы доступными и с достаточной сырьевой базой. Однако в литературе мало данных о влиянии состава геля из ксантановой камеди с добавлением лидокаина и натуральных компонентов на его физико-химические свойства.

**Цель работы** – разработка составов антисептических гелей на основе ксантановой камеди с лидокаином и спиртовыми экстрактами ромашки аптечной и прополиса, изучение их свойств.

Гель – мягкая лекарственная форма вязкой консистенции, состоящая из лекарственных веществ и основы, предназначенная для местного применения, представляющая собой дисперсную систему с жидкой дисперсной средой [2, 10, 11]. Отличительное свойство гелей – не закупоривают поры кожи, быстро и равномерно распределяются [11]. Имеют высокий выход продукта, не требуют сложного технологического оборудования при изготовлении, что способствует относительно низкой себестоимости продукта [2].

При проведении патентного поиска были обнаружены сведения об аналогах. На основании патентов РФ 2523560 и РФ 2342923, в которых были использованы эфирные масла или экстракты лекарственных растений, были приготовлены гелевые композиции составов, приведенных в таблице.

Таблица

*Состав гелевых композиций на основе прополиса и ромашки аптечной, на 100 г образца*

Компонент \ Номер образца	1	2	3
	Содержание, %		
Спирт этиловый 96%	68,0–68,1		
Глицерин в геле с прополисом / глицерин в геле с ромашкой	0,0 / 1,0–1,1		
Спиртовой экстракт прополиса / ромашки аптечной	0,01–0,03 / 0,01–0,03		
Лидокаин	1,9–2,0		
Ксантановая камедь	1,0	2,5	5,0
Вода дистиллированная	До 100		

В качестве гелеобразователя использована ксантановая камедь – природное химическое соединение, пищевая добавка Е415. По химической природе ксантановая камедь представляет собой полисахарид. Она является сильным загустителем и ее действие не зависит от механического воздействия, нагрева, действия кислот и солей [12].

**Реологические свойства.** Гелевые композиции по внешним показателям похожи: цвет, запах. Отличительными особенностями являются консистенция, намазываемость и ощущения при нанесении на кожу: гели на основе ромашки и глицерина более жидкие, но плотные по текстуре при нанесении на кожу, с эффектом увлажнения.

**Биодоступность.** У приготовленных гелевых композиций была изучена биодоступность полифенольных соединений и лидокаина по методу Кривчинского [13], диализной средой служил 0,9% раствор хлорида натрия, объем которого 50 мл. Концентрацию полифенолов в диализной среде определяли на спектрофотометре при длине волны 765 нм с помощью градуировочного графика с реактивом Фолина-Чокальтеу [13], концентрацию лидокаина при 262 нм. Изучали концентрации в диализной камере через 45 и 120 минут. Данные выхода биологически активных веществ (полифенолов и лидокаина) из приготовленных гелевых композиций были сравнены с выходом биологически активных веществ из препарата «Камистад» (Германия), в составе которого содержание лидокаина 2% и спиртовой экстракт ромашки. В качестве загустителя в «Камистад» используется карбомер (загуститель синтетического происхождения, который по отзывам может вызывать аллергические реакции и не разрушается в окружающей среде). В данной работе в качестве загустителя использована ксантановая камедь. По

химической природе ксантановая камедь полисахарид. В настоящее время в литературе мало информации о взаимодействии фенольных соединений с полисахаридами. Большая часть данных основывается на том, что механизм взаимодействия включает гидрофобное взаимодействие и образование водородных связей. Размеры молекул и подвижность фенольных соединений являются важными факторами, влияющими на силу их взаимодействия с полисахаридами. Связывание фенольных соединений с полисахаридами может оказывать значительное влияние на биодоступность природных фенолов [14].

**Результаты.** Установлено, что с увеличением продолжительности опыта *выход полифенолов* из образцов, содержащих прополис и из препарата «Камистад» увеличивается, а с образцами, содержащими ромашку аптечную, имеет различный характер: 1% ксантановой камеди – не изменяется, 2,5 и 5,0% – уменьшается (рис. 1). При этом значения выхода полифенолов из гелевых композиций с 2,5 и 5,0% содержанием ксантановой камеди не превышают значения выхода полифенолов из «Камистада». Наибольший выход полифенолов из гелей, с содержанием ксантановой камеди равным 1% в обеих сериях эксперимента, что может быть связано с достаточно жидкой консистенцией гелей по сравнению с остальными и, как следствие, большим выходом полифенолов в диализную среду.

Таким образом, картинка результатов исследования выхода полифенолов из гелей с экстрактом прополиса достаточно равномерная и динамика согласуется с «Камистад», результаты исследования аналогичного показателя для гелей с ромашкой аптечной разнолики и не поддаются общей закономерности.

Данное явление объяснимо разницей состава – образцы на основе ромашки имели в составе глицерин. Известно, что при достаточно высоком молекулярном весе полимера или высокой степени его кристалличности, прямое растворение полимера с получением высоковязкого раствора зачастую проблематично. Выходом из данной ситуации может стать использование соразтворителя, способного либо к комплексообразованию с полимером, либо являющегося бифункциональным и способным к образованию «мостичной» связи между макромолекулами. В результате такого «сшивания», макромолекулы лишаются кинетической самостоятельности. В нашей работе в качестве соразтворителя был использован глицерин. В целом, по выходу полифенолов все исследуемые гели достаточно схожи, колебания концентрации аналита в диализной среде составили от  $(3,5 \text{ до } 4,7) \cdot 10^{-3}$  мг/мл.

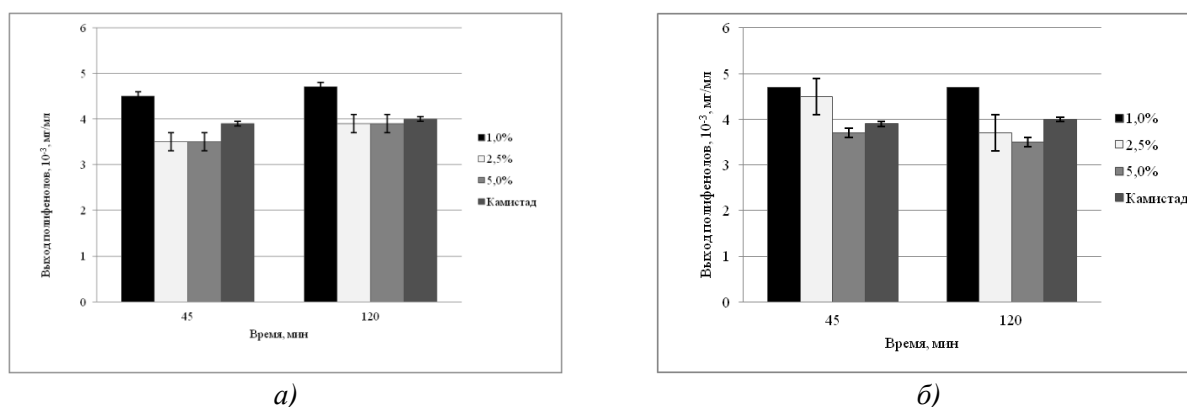


Рис. 1. Динамика выхода полифенолов: а) образцы на основе прополиса; б) образцы на основе ромашки

С увеличением времени *выход лидокаина* из образцов увеличивается, в то время, как выход лидокаина у препарата «Камистад» уменьшается (рис. 2). Среди образцов наибольший выход лидокаина обнаружен в образцах из 5%-ного геля ксантановой камеди.

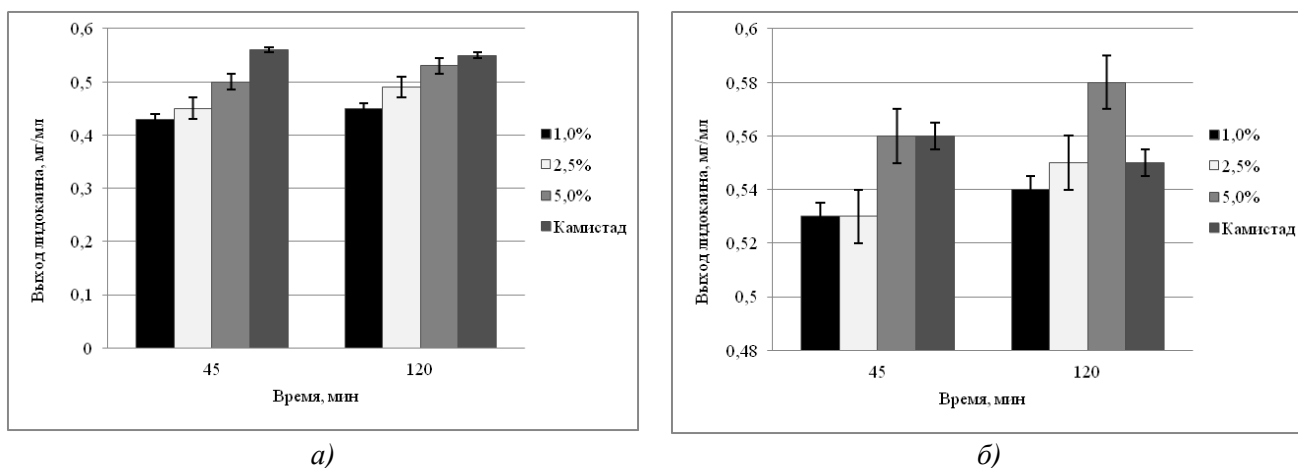


Рис. 2. Динамика выхода лидокаина: а) образцы на основе прополиса; б) образцы на основе ромашки

В образцах на основе экстракта прополиса выход лидокаина не превышает значения выхода лидокаина «Камистада», а у образцов на основе экстракта ромашки наблюдается обратное – превышает на 5,4–5,5%. Вероятно, наличие в составе глицерина способствует увеличению выхода лидокаина. Глицерин проявляет кислотные свойства по отношению к лидокаину, как к хлористоводородной соли амидного типа, то есть подкисляет его, что способствует увеличению выхода лидокаина из гелевых композиций. Кроме того, аналогично тому, какая равномерная была закономерность выхода из гелей с прополисом по сравнению с гелями с ромашкой, такая же скачкообразная картинка результатов выхода лидокаина. Скорее всего, как и с полифенолами, это объясняется созданием более плотной структуры геля за счет добавления глицерина.

Таким образом, установлено, что использование гелей из ксантановой камеди обеспечивает доступность полифенолов из 1% композиции более, чем из препарата «Камистад», в сериях с прополисом и ромашкой. Однако, сопоставимый и больший выход лидокаина достигается из 5% композиций. Добавление в композиции глицерина приводит к более неравномерному выходу, но повышает выход активных компонентов.

### Библиографический список

1. Васфилова Е.С. Дикорастущие лекарственные растения Урала. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 204 с.
2. Марченко Л.Г., Русак А.В., Смахова И.Е. Технология мягких лекарственных форм. СПб.: Спец. лит., 2004. 22–33 с.
3. Пучкова Т.В. Энциклопедия ингредиентов для косметики и парфюмерии. М.: Школа косметических химиков, 2015. 408 с.
4. Рычагов Г.П. Общая хирургия : в 2 т. Минск : Вышэйшая школа, 2008. 1 т.
5. Билич Г.И., Назарова Л. А. Медицинская популярная энциклопедия. Человек и здоровье. М.: Вече, 1998. 753 с.
6. Селен в лекарственных растениях Хабаровского края / Н.Ф. Ключникова, А.Н. Голубкина, О.А. Сенькевич, П. Ф. Ключникова // Бюллетень Ботанического сада-института ДВО РАН. 2009. № 4. С. 37–40.
7. Терехин А.А., Вандышев В.В. Технология возделывания лекарственных растений. М.: РУДН, 2008. 201 с.
8. Пашина Г.В. Растения и красота. Минск: Ураджай, 1995. 351 с.
9. Лекарственные растения / Н.И. Гринкевич и др. М.: Высшая школа, 1991. 396 с.



10. Бойченко Н.Б., Колесников В.А. Мягкие лекарственные формы. Технология приготовления и особенности прописи рецептов. Красноярск: КГАУ, 2016. 34 с.
11. Швайко Е.С. Лекарственная форма гель в современной фармацевтической терминологии // Теория и практика профессионально ориентированного обучения иностранным языкам : материалы XI междунар. науч.-практ. конф. Минск, 2018. С. 235–237.
12. Никифорова Т.А., Меледина Т.В. Органические продукты и пищевые добавки для их производства. СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2012. 78 с.
13. ГОСТ 55488-2013 Прополис. Метод определения полифенолов. М.: Изд-во стандартов, 2014. 3 с
14. Природные фенольные антиоксиданты в биоаналитической химии: состояние проблемы и перспективы развития / Г.К. Зиятдинова, Г.К. Будников // Успехи химии. 2014. N 84. С. 203–204.

#### **Об авторах**

Киба Анна Васильевна  
студент (бакалавр), Вятский  
государственный университет, 610000,  
г. Киров, ул. Московская, 36,  
kiba.ana@yandex.ru

Фокина Анна Ивановна  
кандидат биологических наук, доцент,  
Вятский государственный университет,  
610000, г. Киров, ул. Московская, 36,  
annushka-fokina@mail.ru

#### **About the authors**

Kiba Anna Vasilyevna  
Student (Bachelor), Vyatka State University,  
610000, Kirov, Moskovskaya str. 36,  
kiba.ana@yandex.ru

Fokina Anna Ivanovna  
D. in Biology, Associate Professor, Vyatka  
State University, 36 Moskovskaya St., Kirov,  
610000, annushka-fokina@mail.ru

## РАЗРАБОТКА БИЗНЕС-МОДЕЛИ МУЛЬТИФОРМАТНОЙ АПТЕКИ

*Киселёва Л.Г.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В статье рассматриваются подходы различных авторов к определению понятия «мультиформатная аптека», предлагается авторская дефиниция указанного термина. Кроме того, в статье представлена авторская модель разработки бизнес-модели аптеки мультиформатного типа, а также методика практической реализации эффективной бизнес-модели аптеки мультиформатного типа.

**Ключевые слова:** бизнес-модель, мультиформат, аптечная организация, методика

## DEVELOPMENT OF A BUSINESS MODEL FOR A MULTI-FORMAT PHARMACY

*Larisa G. Kiseleva*

Perm State National Research University, Perm, Russia

The article considers the approaches of different authors to the definition of the concept of "multi-format pharmacy", proposes the author's definition of this term. Besides the author's model of development of business model of multi-format pharmacy is presented in the article as well as methods of practical realization of effective business model of multi-format pharmacy.

**Keywords:** business model, multi-format, pharmacy organization, methodology.

Фармацевтический рынок постоянно находится в движении, развивается и видоизменяется. Это касается и аптек, что выражается в появлении аптек новых форматов, в частности, мультиформатной организации. Понятие «мультиформатная аптека» законодательно не закреплено, как не регламентированы и виды деятельности, и ассортимент таких аптек. Ряд авторов полагает, что «мультиформатность аптеки – это способность предложить самые разные товары и бренды разных ценовых категорий», с другой стороны, существует мнение, что «мультиформатность – это соединение разных торговых форматов, например, разных по сути товаров и услуг в рамках одной торговой организации», другие авторы утверждают, что мультиформатность может рассматриваться не на уровне отдельной аптеки, а только на уровне аптечной сети [2,3].

Изучение источников литературы позволило нам предложить свой вариант дефиниции «мультиформатная аптека». На наш взгляд, аптека мультиформата – это аптека, соединяющая в себе наряду с фармацевтической, другие виды деятельности, в целях наиболее полного удовлетворения потребностей населения в продукции и услугах для поддержания и сохранения здоровья, а также ведения здорового образа жизни. Данное определение позволяет не отступать от основного вида деятельности аптечной организации. Но, вместе с тем, значительно расширяет ее возможности для наиболее полного охвата рынка потребителей товаров аптечного ассортимента и товаров для поддержания здорового образа жизни. Это, в свою очередь,

расширяет возможности получения дополнительного дохода аптекой и способствует ее выживанию в сложных условиях настоящего времени.

Открытие аптеки мультиформата может быть сопряжено со значительными трудностями, связанными с отсутствием нормативного правового регулирования этого аспекта деятельности, а также собственно с выбором видов деятельности, которые все же возможно совмещать с фармацевтической деятельностью.

В этой связи на основе метода контент-анализа была составлена блок-схема бизнес-моделирования аптеки мультиформатного типа (рис. 1). Как видно из рисунка, модель включает два блока

Подготовительный, в рамках которого проводится ситуационный анализ внешней и внутренней среды, возможностей и барьеров открытия аптеки мультиформата.

Практический этап, на котором происходит обоснование выбора вида деятельности в дополнение к фармацевтической деятельности аптеки, обоснование необходимости материальных и трудовых ресурсов, а также ассортимента товаров для мультиформатной аптеки. Кроме того, на данном этапе определяются экономическая и социальная эффективность проекта аптеки мультиформата.



Рис. 1. Блок-схема разработки бизнес-модели аптеки мультиформата

В бизнес-модели аптеки мультиформата изучают факторы, влияющие на возможность самого существования такой аптеки. Прежде всего, это законодательная и нормативная правовая база. В настоящее время нет документов прямого действия, определяющих требования к аптекам мультиформатного типа. В этой связи необходим тщательный анализ регулирующих документов, чтобы избежать грубых нарушений лицензионных требований. Однако следует помнить о принципе: «Все, что не запрещено, то разрешено», который дает возможность

маневрирования между запретительными документами в фармацевтической сфере и необходимостью изменения формата организации в современных условиях. Указанный принцип относится к одним из важнейших принципов правового государства и нашел свою отражение в некоторых статьях Конституции РФ, ГК РФ, ТК РФ и в других нормативных актах. Поскольку аптечная организация относится к торговым организациям, а продажу товаров и услуг осуществляет на основании договора розничной купли-продажи, то организова аптеку мультиформата, можно руководствоваться положениями о договорных отношениях между аптечной организацией и потребителями. Так, в данной ситуации можно сослаться на ст. 421 ГК РФ, в которой установлен принцип «Все, что не запрещено, то разрешено», применительно к договорным отношениям. Статья 34 Конституции РФ закрепляет, что «каждый имеет право на свободное использование своих способностей и имущества для предпринимательской и иной не запрещенной законом экономической деятельности». Принцип «Все, что не запрещено, то разрешено» также можно встретить в ст. 57 ТК РФ. Статьей 421 ГК РФ установлен принцип свободы договора, согласно которому, если законом предусмотрено иное, применяются условия договора, то есть можно заключать любой договор с условиями, не запрещенными законом, в том числе, продажа товаров и оказание услуг в мультиформате.

Организация, которая утверждает внутренние правила оказания услуг (обслуживания), не противоречащие закону, действует в рамках свободы договора, так как эти правила являются частью договора. Потребитель также самостоятельно определяет, соглашаться или отказаться от предлагаемых условий договора.

Далее исследуются факторы макро- и микросреды. Макросреда традиционно рассматривается, как совокупность факторов, имеющих влияние на организацию. В частности, речь идет о таких факторах, как: политическая и экономическая ситуация в стране и мире, технологические (научно-технические) факторы, социальные факторы и экономические факторы. На эти факторы организация не может воздействовать. Она должна к ним приспособиться. Все перечисленные факторы могут оказывать влияние, как на формат аптеки, так и на поведенческие аспекты потребителей аптечных товаров. Например, в сложившейся сложной для страны политической и экономической ситуации, в условиях международной изоляции и применяемых к стране санкций, организация может оказаться в зависимой ситуации, когда она будет лишена необходимых товаров, оборудования, технологий, что, безусловно, отрицательно скажется на работе организации в целом. В этой связи необходим выбор такого формата аптеки, который позволит приспособиться с наименьшими потерями к угрозам внешней среды.

В качестве микрофакторов обычно рассматриваются факторы, определяющие потенциал организации. Это те факторы, которыми организация может управлять. Например, это может быть опыт работы организации, наличие высококвалифицированных кадров, финансовая устойчивость организации и так далее. Эти факторы также могут воздействовать, как на успешность той или иной формы организации, так и на удовлетворенность потребителей товарами и услугами аптеки. В случае вновь открываемой аптеки следует тщательным образом проанализировать возможные риски со стороны внутренней среды новой организации и предусмотреть меры их профилактики и снижения потерь, если рискованная ситуация все-таки произойдет.

Для анализа макро- и микрофакторов можно рекомендовать методику SPACE – анализа, которая является комплексным методом не только определения позиции организации на том или ином рынке, но и выбора оптимального поведения в долгосрочной перспективе.

Далее следует практический блок. Здесь вначале устанавливаются наиболее приемлемые виды деятельности вкупе с фармацевтической деятельностью, ресурсы будущей мультиформатной аптеки, а затем прогнозируется, насколько ее деятельность может быть успешной.

Проведенный анализ источников литературы показал, что существуют методики бизнес-планирования аптечных организации разных типов. Это методики таких авторов, как Кузнецов П.И., Перминов С.В., Грачев С.А. и целого ряда других. Однако методик практического

построения эффективной бизнес-модели аптеки мультиформатного типа выявить не удалось. В этой связи, нами разработана методика реализации практического блока бизнес-модели аптеки мультиформатного типа.

Методика реализации практического блока бизнес-модели аптеки мультиформатного типа состоит из двух взаимосвязанных этапов. Рассмотрим каждый из них подробнее.

Этап 1. Практическая реализация бизнес-модели аптеки мультиформата на основе существующих шаблонов бизнес-моделирования.

Целью данного этапа является выявление адекватной эталонной бизнес-модели для последовательной реализации бизнес-модели мультиформатной аптеки.

Основные задачи этапа:

- изучить существующие шаблоны бизнес-моделирования;
- определить возможность их применения к аптечному бизнесу.

В качестве метода для проведения анализа шаблонов бизнес-моделей и их «подстройки» к мультиформату аптеки, нами использован формально-логический метод анализа источников литературы по бизнес-моделированию. В результате к рассмотрению предлагается универсальная бизнес-модель (шаблон бизнес-модели, канва) Александра Остервальдера и Ива Пинье (рис. 2) [1].

<b>8. Ключевые партнеры</b> Кто наши ключевые партнеры Кто наши ключевые поставщики Какие ресурсы предоставляют?	<b>7. Ключевые действия</b> Какие ключевые действия необходимы нам для работы? Для каналов сбыта? Для выстраивания отношений с клиентами? Для получения доходов?	<b>2. Ключевые ценности</b> Какие проблемы клиента мы решаем? Что ценного в нашем предложении? Какие услуги мы можем предложить каждому из сегментов потребителей?	<b>4. Взаимоотношения с клиентами</b> Какие отношения у нас с клиентами? Как они интегрированы? Насколько дороги для нас?	<b>1. Сегменты потребителей</b> Для кого мы работаем? Какой сегмент является самым важным для нас?
	<b>6. Ключевые ресурсы</b> Какие ключевые ресурсы нужны для создания ключевых ценностей?		<b>3. Каналы</b> Через какие каналы наши клиенты хотят получать ключевые ценности? Через какие каналы они их получают сейчас? Какие наиболее эффективны?	
<b>9. Структура расходов</b> Какие затраты являются наиболее важными? Какие основные ресурсы самые дорогие? Какие основные действия являются самыми дорогими?			<b>5. Потоки доходов</b> За что наши клиенты готовы платить? За что они платят сейчас и как платят? Какие потоки наиболее важны в общей сумме доходов?	

Рис. 2. Канва Остервальдера-Пинье

Достоинства этой матрицы заключаются, в том числе, и в том, что в ней определена последовательность практической реализации бизнес-модели (под номерами). Кроме того, для аптеки мультиформата эта модель, на наш взгляд, подходит наилучшим образом.

Этап 2. Завершение процесса бизнес-моделирования мультимедийной аптеки.

Целью данного этапа является оценка эффективности проекта аптеки мультимедийного формата.

В рамках данного этапа определяется:

1. Экономическая эффективность проекта мультимедийной аптеки;
2. Социальная эффективность проекта мультимедийной аптеки.

При оценке эффективности проекта традиционно используют следующие показатели: чистая текущая стоимость (Net Present Value, NPV); внутренняя норма доходности (Internal Rate of Return, IRR); дисконтированный/ недисконтированный срок окупаемости (Pay-Back Period, PP).

Социальная эффективность может выразиться в большей удовлетворенности населения в предлагаемом мультимедийной аптекой ассортименте и видами услуг; повышении заинтересованности в здоровом образе жизни.

По экономическим и социальным результатам, полученным в процессе бизнес-моделирования мультимедийной аптеки, можно сделать вывод об успешности реализации данного формата работы.

На данном этапе могут быть использованы методы: наблюдения, математико-статистические методы анализа финансово-экономических показателей повышения результативности работы организации (рост выручки, прибыли, рентабельности). Могут быть применены социологические исследования в виде анкетирования посетителей аптеки.

Таким образом, тенденция всего фармацевтического ритейла последних лет – это освоение фармацевтическими организациями новых форматов, так наряду с традиционными форматами, появились форматы «Эконом», «Фарммаркет» и другие. Они позволяют привлекать больше потребителей аптечных товаров и увеличивают доходность аптек. Однако в современных условиях назрела необходимость развития мультимедийных аптек, которые бы соединяли в себе наряду с фармацевтической, другие виды деятельности, в целях наиболее полного удовлетворения потребностей населения в продукции и услугах для поддержания и сохранения здоровья, а также ведения здорового образа жизни. Для открытия аптек такого формата и предложена бизнес-модель и методика практической ее реализации.

### **Библиографический список**

1. Остервальдер Александр и Пинье Ив. Построение бизнес-моделей. Настольная книга стратега и новатора. Альпина Паблишер, 2018 -250с. – ISBN 977-5- 4375-0147-6. – Текст: непосредственный.
2. Разнообразие мультимедийного формата. :[сайт]. – URL: 2020. <https://mosapteki.ru/material/raznoobrazie-multiformata-2990> (Дата обращения: 19.04.2023). – Текст: электронный
3. Pharmvestnik: [сайт]. – URL: 2020. <https://pharmvestnik.ru/content/news/ASNA-vyvela-narynok-novyi-format-aptek.html> (Дата обращения: 19.04.2023). – Текст: электронный.

### **Об авторе**

Киселева Лариса Георгиевна  
кандидат фармацевтических наук, доцент  
кафедры Фармакологии и фармации  
614068, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, ул. Букирева, 10а, г. Пермь,  
Российская Федерация, [semerada@mail.ru](mailto:semerada@mail.ru)

### **About the author**

Larisa Georgievna Kiseleva  
Candidate of Pharmaceutical Sciences,  
Associate Professor of Pharmacology  
and Pharmacy Department, 614068,  
Perm State National Research University  
Ul. Bukireva St. 10a, Perm, Russian  
Federation, [semerada@mail.ru](mailto:semerada@mail.ru)

## ВЛИЯНИЕ ГЛИТИФЕНА НА ОБМЕН ВЕЩЕСТВ КРЫС

*Котегов В.П., Разумова М.Ю., Малкова Я.Г.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В опытах на крысах линии Wistar изучена хроническая токсичность противодиабетического препарата «Глитифен». В дозе 30 мг/кг он не влияет на метаболизм животных. В дозе 100 мг/кг повышает уровень триглицеридов, общего билирубина, активность аспарагиновой (АСТ) и аланиновой аминотрансферазы. В дозе 300 мг/кг, кроме того, он увеличивает содержание прямого билирубина, креатинина и мочевины, активность лактатдегидрогеназы (ЛДГ). После прекращения введения препарата, у крыс, получавших его по 30 и 100 мг/кг, отмечена нормализация метаболизма. У самцов животных, получавших его по 300 мг/кг, оставалась повышенной активность АСТ и ЛДГ, был повышен уровень креатинина и мочевины, снижено содержание глюкозы и общего белка.

**Ключевые слова:** препарат, крысы, хроническая токсичность.

## THE EFFECT OF GLYTIFEN ON THE METABOLISM OF RATS

*Viktor P. Kotegov, Marina Y. Razumova, Malkova G. Yana*

Perm State University, Perm, Russia

In experiments on Wistar rats, the chronic toxicity of the antidiabetic drug "Glitifen" was studied. At a dose of 30 mg / kg, it does not affect the metabolism of animals. At a dose of 100 mg / kg increases the level of triglycerides, total bilirubin, the activity of aspartic acid (AST) and alanine aminotransferase. At a dose of 300 mg / kg, in addition, it increases the content of direct bilirubin, creatinine and urea, the activity of lactate dehydrogenase (LDH). After discontinuation of the drug administration, normalization of metabolism was noted in rats receiving it at 30 and 100 mg / kg. In male animals receiving it at 300 mg/kg, the activity of AST and LDH remained elevated, creatinine and urea levels were increased, glucose and total protein levels were reduced.

**Keywords:** drug, rats, chronic toxicity.

Целью исследований является изучение хронической токсичности готовой лекарственной формы (ГЛФ) перорального противодиабетического средства «Глитифен» в опытах на крысах.

Объект исследования – готовая лекарственная форма «Глитифен таблетки, покрытые плёночной оболочкой, 100 мг». Препарат разработан в ПГНИУ на основе синтезированного на химическом факультете ПГНИУ (Z)-этил-2-(4-(4-хлорфенил)-2,4-диоксо-3-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-илиден) бутанамидо)-4-метил-5-фенилтиофен-3-карбоксилата [1].

Таблетки круглые красного цвета двояковыпуклой формы.

### Материалы и методы

Все животные до эксперимента подвергались 14-дневному карантину. Перед началом исследования животные, отвечавшие критериям включения в эксперимент, с помощью метода рандомизации распределялись на группы по 10 голов.

В опытах использованы самцы и самки крыс Wistar в возрасте 14-18 недель с массой тела 170-220 г, полученные из питомника «Пушино», Московская область [2].

Во время эксперимента животные находились в помещении 16 кв.м. с естественной освещенностью (18 часов – свет, 6 часов – темнота), температурой 20°C и принудительной вентиляцией (10 объемов помещения в час). Для их содержания были использованы клетки фирмы производителя BioScape из полисульфона (380x590x200 мм), собранные в стеллажи IR. Кормление осуществлялось дважды в день: 9-10 и 17-18 часов. Корм производства ООО «Мэст» (г. Москва), подстилочный материал «Золотой кот» производства ООО «Золотой початок» (Воронежская обл.). Для обеспечения водой использовались автоматические поилки. Чистоту в клетках обеспечивали ежедневно.

Утилизация отходов после эксперимента осуществлялась как биоотходов класса Б.

Этический стандарт, используемый для содержания животных: Лабораторные животные. -М., 2003г. Содержание животных соответствовало правилам лабораторной практики (GLP) и Приказу МЗ СР РФ №708н от 23 августа 2010г. «Правила лабораторной практики».

Препарат вводили ежедневно с 9-00 до 11-00 час. через рот при помощи металлического атравматического зонда на протяжении 6 месяцев в виде взвеси в крахмальной слизи в дозах: 30, 100 и 300 мг/кг. Животные контрольной группы получали одну крахмальную слизь 1%. Через 3 и 6 месяцев введения производили оценку состояния обмена веществ животных. Забор крови для биохимических исследований осуществляли из хвостовой вены натошак утром с 9.00 до 11.00 (время голодания 14 – 15 часов).

На биохимическом анализаторе Stat Fax 4500 в крови крыс с помощью наборов реактивов «Olvex» и «Vital» определяли содержание глюкозы, общего холестерина (о. холестерин), триглицеридов, общего белка, креатинина, мочевины, общего билирубина (о. билирубин), прямого билирубина (п. билирубин), калия, натрия, изучали активность аланиновой (АЛТ) и аспарагиновой (АСТ) аминотрансферазы, щелочной фосфатазы и лактатдегидрогеназы (ЛДГ).

Условные обозначения в сериях: М – самцы животных, F – самки животных.

По завершении 6-месячного опыта часть животных оставляли на 30-дневный восстановительный период, во время которого они не получали изучаемый препарат и находились на обычном режиме кормления и ухода. В конце этого периода у крыс ещё раз проводили биохимический анализ крови по указанной выше схеме.

Для всех данных приведены описательные статистики, подсчитаны средние значения и стандартные ошибки средних. При выраженных отклонениях от нормальности распределения были применены непараметрические характеристики центральной тенденции и масштаба распределения – медианы и квартильные характеристики. Статистический анализ проводился с применением программ Statistica 8.0 и языка статистического программирования R. Различия признавались значимыми при вероятности ошибочного отклонения нулевой гипотезы  $p \leq 0.05$  [3].

Исследования выполнены в рамках Государственного контракта № 14.N08.11.0093 Федеральной целевой программы «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности РФ на период до 2020 года и дальнейшую перспективу».

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

## **Результаты и обсуждение**

Введение глитифена в дозе 30 мг/кг у животных обоего пола вызывает преходящую гипертриглицеридемию, не наблюдающуюся во время дальнейших исследований (табл. 1).

Применение препарата из расчёта 100 мг/кг через 3 месяца вызывает у крыс обоего пола повышение в крови уровня триглицеридов. Спустя 6 месяцев метаболические изменения более выражены и у животных обоего пола включают увеличение содержания триглицеридов, общего билирубина и активности АСТ и АЛТ, а у самцов ещё и повышение активности лактатдегидрогеназы, щелочной фосфатазы, увеличение уровня прямого билирубина и креатинина (табл. 1).



В дозе 300 мг/кг глитифен повышает у животных обоего пола содержание в крови триглицеридов, общего и прямого билирубина, активность АСТ, АЛТ и ЛДГ. У самцов крыс, кроме того, препарат увеличивает уровень креатинина, а у самок – содержание мочевины (табл. 1).

Таблица 1

*Влияние глитифена на биохимические показатели крови самцов и самок крыс*

Показатель	Глитифен ГЛФ, мг/кг						Контроль	
	30		100		300			
	F	M	F	M	F	M	F	M
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Исходное состояние								
АСТ, Ед/л	206,0 ±5,52	218,4 ±10,44	216,26 ±9,02	210,71 ±13,26	192,87 ±5,57	220,29 ±4,84	202,29 ±14,47	205,93 ±13,56
АЛТ, Ед/л	80,0 ±2,24	79,78 ±2,02	81,35 ±2,44	75,46 ±2,06	74,20 ±3,33	81,46 ±3,85	81,68 ±3,97	79,41 ±3,09
ЛДГ, Ед/л	340,6 ±10,38	333,9 ±10,57	329,4 ±6,42	324,6 ±10,72	343,0 ±12,01	328,8 ±7,98	332,72 ±7,04	321,81 ±5,49
Щелочная фосфатаза, Е/л	12,5 ±1,03	11,81 ±0,86	13,41 ±0,88	12,21 ±1,05	10,79 ±1,13	13,58 ±1,12	11,99 ±1,81	13,55 ±1,75
О. билирубин, ммоль/л	5,43 ±0,45	5,2 ±0,35	4,90 ±0,25	5,06 ±0,42	4,67 ±0,58	4,50 ±0,51	5,24 ±0,47	4,30 ±0,43
П. билирубин, мкмоль/л	5,28 ±0,46	5,69 ±0,44	5,14 ±0,48	4,98 ±0,42	5,15 ±0,48	4,92 ±0,38	5,23 ±0,41	5,87 ±0,64
Общий белок, г/л	7,52 ±0,20	7,27 ±0,20	7,25 ±0,14	7,40 ±0,13	7,25 ±0,27	7,2 ±0,24	7,37 ±0,16	6,87 ±0,27
Триглице- риды, мг/дл	50,80 ±7,55	40,60 ±4,94	41,18 ±7,14	37,78 ±4,76	39,73 ±4,90	40,07 ±4,77	54,42 ±6,50	53,82 ±9,70
Глюкоза, ммоль/л	4,75 ±0,34	4,58 ±0,15	4,55 ±0,31	5,24 ±0,53	4,63 ±0,22	5,18 ±0,30	4,78 ±0,22	4,64 ±0,19
О. холестерин, ммоль/л	2,48 ±0,29	2,49 ±0,37	2,98 ±0,50	2,57 ±0,22	2,34 ±0,11	2,2 ±0,26	2,37 ±0,25	2,54 ±0,21
Мочевина, ммоль/л	8,24 ±0,45	7,02 ±0,44	7,40 ±0,77	6,54 ±0,85	6,96 ±0,39	6,79 ±0,46	7,68 ±0,56	7,93 ±0,72
Креатинин, мкмоль/л	54,67 ±1,71	57,69 ±9,92	58,21 ±2,61	56,42 ±2,13	56,71 ±1,11	55,53 ±1,83	59,32 ±3,27	62,40 ±3,06
Натрий, ммоль/л	147,0 ±2,47	148,67 ±1,04	149,45 ±1,67	152,01 ±1,38	150,88 ±1,74	149,79 ±1,39	151,98 ±1,58	149,96 ±1,65
Калий, ммоль/л	5,20 ±0,01	5,22 ±0,01	5,19 ±0,02	5,21 ±0,02	5,17 ±0,02	5,22 ±0,01	5,21 ±0,02	5,20 ±0,02
Состояние через 3 месяца								
АСТ, Ед/л	212,39 ±3,83	222,49 ±7,25	219,28 ±3,89	215,67 ±4,31	217,77 ±4,21	216,14 ±4,95	209,37 ±8,40	221,02 ±12,62
АЛТ, Ед/л	83,13 ±2,94	74,63 ±1,57	76,57 ±3,86	78,44 ±2,11	79,24 ±2,89	72,52 ±2,24	89,75 ±5,73	74,21 ±5,31
ЛДГ, Ед/л	340,37 ±10,31	315,2 ±7,19	318,95 ±6,74	315,51 ±9,69	327,83 ±10,15	330,58 ±4,93	337,72 ±9,47	313,03 ±17,85
Щелочная фосфатаза, Е/л	11,86 ±1,13	12,52 ±0,77	13,06 ±1,64	12,27 ±1,21	11,59 ±1,18	12,18 ±1,16	13,05 ±1,56	13,05 ±1,47
Общий били- рубин, ммоль/л	5,08 ±0,40	4,53 ±0,44	5,3 ±0,34	4,85 ±0,38	5,47 ±0,44	4,67 ±0,37	5,78 ±0,27	5,51 ±0,49

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
П. билирубин, мкмоль/л	5,45 ±0,28	5,42 ±0,44	5,15 ±0,67	5,47 ±0,42	6,76 ±0,58	6,40 ±0,69	5,72 ±0,28	5,79 ±0,49
Общий белок, г/л	7,15 ±0,28	7,10 ±0,25	7,35 ±0,24	7,23 ±0,20	7,08 ±0,25	7,34 ±0,21	7,18 ±0,19	7,11 ±0,28
Триглице- риды, мг/дл	97,60* ±10,15	80,48* ±5,79	66,84* ±7,62	89,10* ±13,69	81,80* ±7,42	70,28* ±10,43	37,93 ±4,01	36,99 ±2,53
Глюкоза, ммоль/л	4,74 ±0,37	5,12 ±0,18	5,09 ±0,24	5,13 ±0,16	5,05 ±0,18	4,69 ±0,25	5,32 ±0,26	5,36 ±0,31
О. холестерин, ммоль/л	2,29 ±0,15	2,36 ±0,16	2,33 ±0,21	2,65 ±0,21	2,2 ±0,1	3,1 ±0,50	2,54 ±0,37	2,64 ±0,50
Мочевина, ммоль/л	7,55 ±0,32	7,99 ±0,26	8,07 ±0,25	7,68 ±0,27	7,37 ±0,21	7,35 ±0,17	7,98 ±0,77	7,72 ±0,42
Креатинин, мкмоль/л	56,18 ±3,26	54,97 ±3,82	58,98 ±1,66	56,35 ±2,19	56,77 ±2,25	57,80 ±2,14	62,78 ±3,34	59,89 ±1,91
Натрий, ммоль/л	148,87 ±1,46	149,73 ±1,77	151,25 ±1,27	151,11 ±1,47	152,28 ±1,22	151,12 ±1,40	150,08 ±1,70	149,46 ±1,43
Калий, ммоль/л	5,21 ±0,02	5,19 ±0,02	5,17 ±0,03	5,20 ±0,02	5,20 ±0,02	5,21 ±0,02	5,21 ±0,02	5,19 ±0,01
Состояние через 6 месяцев								
АСТ, Ед/л	198,57 ±14,24	192,53 ±15,33	238,2* ±20,91	245,4* ±17,55	306,2* ±38,86	245,4* ±17,55	179,94 ±13,71	182,71 ±17,45
АЛТ, Ед/л	76,83 ±6,80	80,43 ±6,06	117,7* ±12,27	109,6* ±15,48	139,5* ±29,63	109,6* ±15,48	73,66 ±5,30	74,43 ±6,28
ЛДГ, Ед/л	366,6 ±23,47	394,5 ±30,12	413,67 ±33,45	488,7* ±52,16	631,2* ±159,18	488,7* ±52,16	335,8 ±18,45	364,6 ±14,18
Щелочная фосфатаза, Е/л	12,32 ±1,69	13,20 ±2,02	14,54 ±2,55	32,78* ±3,79	36,59* ±4,55	32,78* ±3,79	13,31 ±1,65	14,11 ±1,96
О. билирубин, ммоль/л	6,68 ±1,33	11,07 ±1,62	14,54* ±1,38	17,50* ±3,12	23,04* ±3,85	17,50* ±3,12	9,26 ±1,68	7,37 ±0,91
Прямой били- рубин, мкмоль/л	7,66 ±1,23	9,06 ±1,62	9,52 ±1,75	12,59* ±1,75	17,55* ±2,8	12,59* ±1,75	7,61 ±0,72	6,39 ±1,05
Общий белок, г/л	5,83 ±0,71	6,49 ±0,89	7,27 ±1,58	7,41 ±1,46	6,43 ±1,16	7,41 ±1,46	7,26 ±1,27	6,52 ±1,32
Триглице- риды, мг/дл	62,31 ±6,37	65,62 ±6,25	82,26* ±7,16	96,96* ±6,36	101,83* ±7,16	96,96* ±6,36	49,35 ±4,05	53,40 ±6,64
Глюкоза, ммоль/л	5,43 ±0,50	4,90 ±0,20	4,76 ±0,39	4,52 ±0,23	5,00 ±0,39	4,52 ±0,24	4,93 ±0,30	4,57 ±0,37
О. холестерин, ммоль/л	2,44 ±0,41	2,6 ±0,24	2,51 ±0,20	2,76 ±0,28	2,6 ±0,37	2,76 ±0,28	2,82 ±0,32	2,3 ±0,35
Мочевина, ммоль/л	6,89 ±0,55	7,68 ±0,72	8,48 ±1,41	9,05 ±1,48	12,25* ±1,99	9,05 ±1,48	6,79 ±0,65	7,33 ±0,53
Креатинин, мкмоль/л	55,96 ±5,06	56,90 ±5,22	62,11 ±4,64	68,91* ±5,48	67,91 ±7,69	68,91* ±5,48	52,30 ±3,01	51,40 ±2,81
Натрий, ммоль/л	150,27 ±1,91	149,30 ±4,25	147,18 ±5,06	149,10 ±2,67	151,26 ±3,01	149,10 ±2,67	145,78 ±3,67	149,36 ±2,09
Калий, ммоль/л	5,21 ±0,04	5,23 ±0,03	5,24 ±0,05	5,26 ±0,04	5,25 ±0,06	5,26 ±0,04	5,18 ±0,03	5,21 ±0,05

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Состояние через 1 месяц после отмены введения								
АСТ, Ед/л	205,86 ±13,30	123,1 ±11,58	208,05 ±28,73	155,56 ±17,15	270,7 ±55,00	252,67* ±30,95	154,98 ±18,14	127,72 ±17,85
АЛТ, Ед/л	62,58 ±6,44	65,77 ±6,47	75,19 ±9,33	60,75 ±7,53	163,12 ±10,49	108,08 ±12,89	63,97 ±4,47	67,32 ±7,33
ЛДГ, Ед/л	356,4 ±50,48	337,0 ±26,52	466,0 ±118,35	356,2 ±23,29	864,0 ±38,00	703,0* ±92,31	333,4 ±73,35	383,2 ±34,80
Щелочная фосфатаза, Е/л	11,17 ±1,98	12,57 ±1,99	10,85 ±2,67	10,04 ±1,73	22,62 ±2,74	18,04 ±4,99	7,70 ±1,48	7,80 ±0,76
Общий били- рубин, ммоль/л	7,39 ±2,26	7,87 ±1,57	9,58 ±3,56	7,76 ±0,59	26,4 ±2,23	17,75 ±4,95	7,62 ±1,49	8,61 ±0,77
Прямой били- рубин, мкмоль/л	6,41 ±1,26	5,52 ±0,88	9,07 ±2,16	6,95 ±0,85	17,12 ±1,79	13,3 ±4,54	6,58 ±1,68	7,50 ±1,00
Общий белок, г/л	6,50 ±0,75	6,74 ±1,11	8,71 ±2,24	6,13 ±1,06	3,59 ±0,53	3,32* ±0,77	8,55 ±0,76	6,52 ±0,65
Триглице- риды, мг/дл	47,32 ±9,68	64,73 ±7,29	58,85 ±5,81	71,14 ±9,38	136,93 ±11,27	109,41 ±22,07	52,55 ±8,43	58,78 ±6,43
Глюкоза, ммоль/л	4,96 ±0,33	4,38 ±0,70	4,80 ±0,78	4,5 ±0,44	4,05 ±0,25	3,13* ±0,18	4,92 ±0,64	4,7 ±0,20
О. холестерин, ммоль/л	2,2 ±0,42	2,52 ±0,14	2,18 ±0,35	2,7 ±0,20	3,2 ±0,7	2,63 ±0,48	2,18 ±0,17	2,6 ±0,25
Мочевина, ммоль/л	8,10 ±1,20	8,97 ±1,57	7,33 ±0,50	11,18 ±2,45	19,75 ±3,87	34,60* ±9,57	7,30 ±1,43	10,68 ±2,08
Креатинин, мкмоль/л	47,91 ±4,26	55,91 ±5,84	61,40 ±10,29	51,59 ±7,57	87,84 ±6,72	97,45* ±12,50	49,75 ±5,61	60,21 ±4,96
Натрий, ммоль/л	151,10 ±1,88	150,47 ±1,73	150,44 ±1,13	151,0 ±0,96	151,29 ±2,37	144,66 ±3,00	147,90 ±1,78	151,01 ±3,05
Калий, ммоль/л	5,24 ±0,05	4,9 ±0,23	5,26 ±0,04	5,04 ±0,11	5,31 ±0,33	5,23 ±0,07	5,18 ±0,08	4,98 ±0,21

\* – достоверность отличий от контроля при  $p \leq 0,05$

В результате месячного восстановительного периода, проведённого по завершении введения глитифена, отмечена нормализация метаболизма у крыс, получавших препарат из расчёта 30 и 100 мг/кг. У животных, получавших его в дозе, превышающей условную терапевтическую в 10 раз, показатели состояния обмена веществ нормализовались не полностью. Так, у самцов отмечено сохранение повышенной активности АСТ и ЛДГ, увеличенного уровня креатинина и мочевины, снижение содержания глюкозы и общего белка.

Таким образом, в результате проведённых исследований показано, что ГЛФ форма «Глитифен таблетки, покрытые плёночной оболочкой, 100 мг», разработанная на основе (Z)-этил-2-(4-(4-хлорфенил)-2,4-диоксо-3-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-илиден) бутанамидо)-4-метил-5-фенилтиофен-3-карбоксилата, при ежедневном 6-месячном введении в условной терапевтической дозе, равной 30 мг/кг, практически не влияет на показатели обмена веществ животных. Увеличение дозы препарата до 100 мг/кг и 300 мг/кг приводит к развитию гепатотоксичности и нефротоксичности, проявляющихся в виде повышения АСТ и ЛДГ, щелочной фосфатазы, увеличения уровня креатинина и мочевины, триглицеридов, общего и пря-

мого билирубина. Если после 6-месячного введения препарата из расчёта 100 мг/кг эти изменения за время восстановительного периода самопроизвольно нивелируются, то в результате применения глitifена в дозе 300 мг/кг они имеют стойкий характер и сохраняются. Самцы животных в целом оказались более чувствительными к токсическому действию изучаемого препарата, чем самки.

### Библиографический список

1. Котеков В.П., Пчелинцева Д.И., Павлов П.Т., Машевская И.В., Махмудов Р.Р. (Z)-этил-2-(4-(4-хлорфенил)-2,4-диоксо-3-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-илиден) бутанамидо) -4-метил-5-фенилтиофен-3-карбоксилат, обладающий противодиабетической активностью, и способ его получения. Патент на изобретение RU 2606230 С, 10.01.2017.
2. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств.- Часть 1. Под ред. Миронова А.Н.-Гриф и К.-М.-2012.-С. 843-853.
3. Лемешко Б.Ю., Лемешко С.Б., Горбунова А.А. О применении и мощности критериев проверки однородности дисперсий. Ч.П. Непараметрические критерии // Измерительная техника.-2010.-№5.-С.11-18.

### Об авторах

Котеков Виктор Петрович  
доктор медицинских наук, профессор,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет,  
614097, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
chemistry@psu.ru

Разумова Марина Юрьевна  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет,  
инженер-исследователь, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, fasterline@yandex.ru

Малкова Яна Геннадьевна  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет,  
инженер-исследователь, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, besionok12@yandex.ru

### About the authors

Kotegov Viktor Petrovich  
doctor of medical sciences, professor, Perm  
State University, 614097, Perm, Bukireva str.,  
15, chemistry@psu.ru

Razumova Marina Yurievna  
Perm State University, research engineer,  
614097, Perm, Bukireva str., 15, f  
asterline@yandex.ru

Malkova Yana Gennadiyevna  
Perm State University, research engineer,  
614097, Perm, Bukireva str., 15,  
besionok12@yandex.ru

## ПОИСК СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА СРЕДИ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ КУЛЬТУР СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

*Литвинова К.А., Козлова Е.П., Баландина С.Ю.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В статье рассматривается влияние стимуляторов роста на зерновые культуры сельскохозяйственных растений; показаны результаты исследования протравливания семян изучаемыми композициями, в сравнении с удобрением которое на данный момент используется в сельском хозяйстве; проанализированы полученные результаты в соответствии с нормами энергии прорастания семян. Изучены показатели массы проростков, которые позволили определить эффективность действия композиций на стимуляцию роста семян.

**Ключевые слова:** протравливание, энергия прорастания, рост семян, удобрения.

## SEARCH FOR GROWTH STIMULANTS FOR AGRICULTURAL CROPS AMONG NEW CHEMICAL COMPOSITIONS

*Kristina A. Litvinova, Ekaterina P. Kozlova, Svetlana Y. Balandina.*

Perm State University, Perm, Russia

The article examines the effect of growth stimulants on crops of agricultural plants; shows the results of a study of seed etching with the studied compositions, in comparison with the fertilizer currently used in agriculture; analyzes the results obtained in accordance with the norms of seed germination energy. The indicators of the mass of seedlings were studied, which allowed to determine the effectiveness of the compositions on stimulating seed growth.

**Key words:** etching, germination energy, seed growth, fertilizers.

Стимуляторы роста в последнее время приобретают все большую популярность в растениеводстве. Система применения стимуляторов очень разнообразна. Их польза заключается в увеличении урожайности сельскохозяйственных культур, устойчивости к болезням, ускорению прорастания семян в любых погодных условиях. Помимо этого фитогормоны уменьшают опадение завязей и предуборочное опадение плодов, задерживают цветение до окончания поздних заморозков и выполняют многие другие функции. Используя тот или иной стимулятор, можно получить абсолютно разные результаты [3].

Ростостимулирующие вещества – это органические соединения, которые в низких концентрациях вызывают стимулирование или подавление роста семян. Таким образом стимуляторы роста являются фитогормонами для растений. На данный момент эта тема является актуальной, так как многие проблемы сельского хозяйства связаны с заболеваниями семян болезнями грибного и бактериального типа. Это сказывается на показателях урожайности. Так как организм растения – это достаточно сложная система, в которой постоянно происходят различные процессы, именно поэтому, достаточно сложно найти достойный стимулятор роста, который в малых концентрациях будет давать хорошие результаты, без вреда как для са-

мой культуры растений, так и для почвы. Важнейшей задачей являлось найти хорошую композицию для более выгодной энергии прорастания. Модельные эксперименты максимально приближались к характерным условиям прорастания изучаемых культур.

Эксперименты проводились в лабораторных условиях, в соответствии с методическими указаниями прописанными в ГОСТах. В качестве пробы были взяты семена овса «Кировский Z». Оценка стимуляции роста изучаемых композиций проводилась методом орошения семян, с дальнейшим проращиванием в чашках Петри. Тестированию подвергались композиции (раствор + КОН) в концентрации 0,03%. В качестве одного из контролей было взято удобрение, которым на данный момент обрабатывают семена сельскохозяйственных культур «Грандсил Ультра» (системный фунгицид для обработки семян зерновых и технических культур) и контроль с дистиллированной водой. За тест функцию принимались длина и масса выросших проростков, зафиксированная в контрольных и опытных пробах после 7 суток. Помимо этого просчитывалась энергия прорастания семян после 3х суток выращивания в лабораторных условиях. Энергию прорастания измеряют в процессе оценки всхожести семян, но за более короткий срок проращивания. Для поиска стимуляторов роста семян зерновых культур среди новых композиций проводили опыт с семенами овса [1].

В качестве исследования было взято 3 композиции: Лис-24; Лис-87; Лис-109. Препарат контроль был разведен в соответствии с указаниями по применению 40мл/л. Также этот фунгицид подвергался десятикратному разведению. Что и использовалось в опытных измерениях. Контрольные семена взвешивались и подвергались орошению изучаемыми композициями в концентрации 0,03%. Затем обработанные семена овса подсушивались в течение 60 минут. Далее в продезинфицированные чашки Петри с фильтровальной бумагой помещали по 20 отобранных по критериям обработанных семян. Пипеткой добавляли стерильную водопроводную воду в количестве 5,0мл и оставляли для проращивания на 7 суток при комнатной температуре. Энергия прорастания определялась через 72ч, всхожесть семян через 7 суток. [2] Опытным путем проростки были отделены от семян и взвешены в сыром виде. Но для обработки результатов, требовалось высушить полученные пробы (избавить от сочности) и использовать полученные данные в таблице. Помимо этого использовались результаты всхожести через 7 суток. Все полученные результаты сравнивались с контрольными данными. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

*Влияние композиций на рост побегов*

Композиция	Энергия прорастания, 72ч., %	Всхожесть семян, 168ч., %	Размер ростков, 168ч., см	Общая масса по сухому веществу, г
Лис-24	87,5	87,5	5,43±0,34	0,159
Лис-87	72,5	85,0	5,47 ± 0,28	0,175
Лис-109	75,0	90,0	6,89 ± 0,18	0,224
«Грандсил Ультра»	25,0	30,0	3,93 ± 0,63	0,044
Контроль – стерильная водопроводная вода	82,5	85	6,6 ± 0,23	0,193

Для более детального понятия таблицы можно посмотреть на полученные графики.

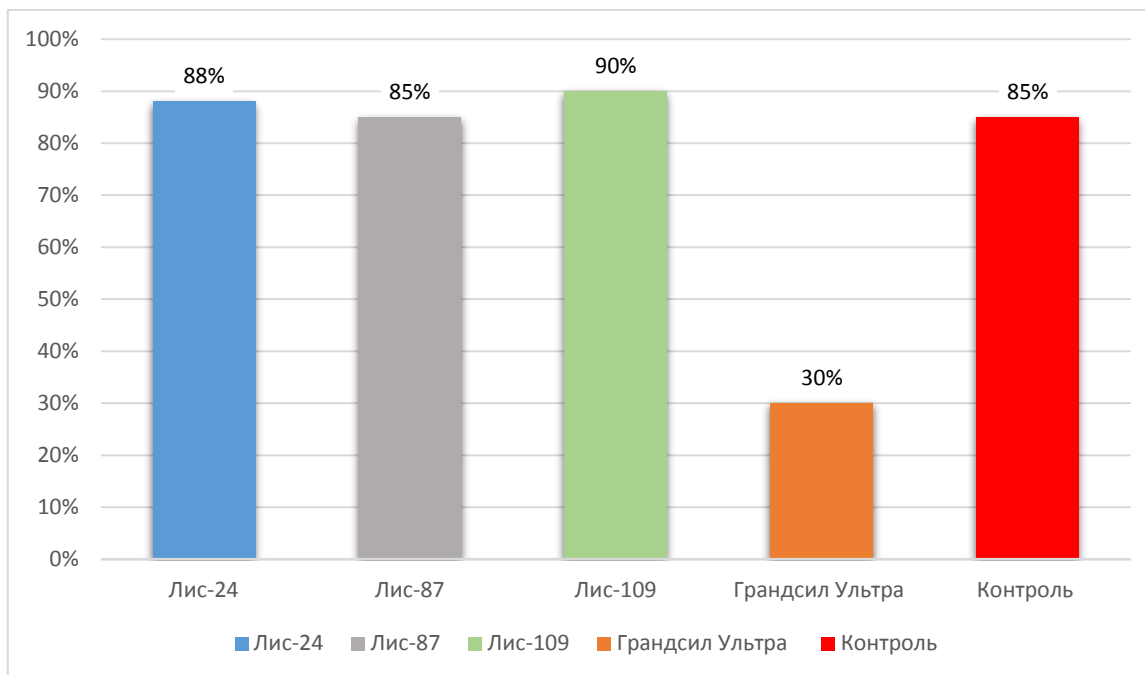


Рис. 1. Название: Всхожесть семян после 7 суток.

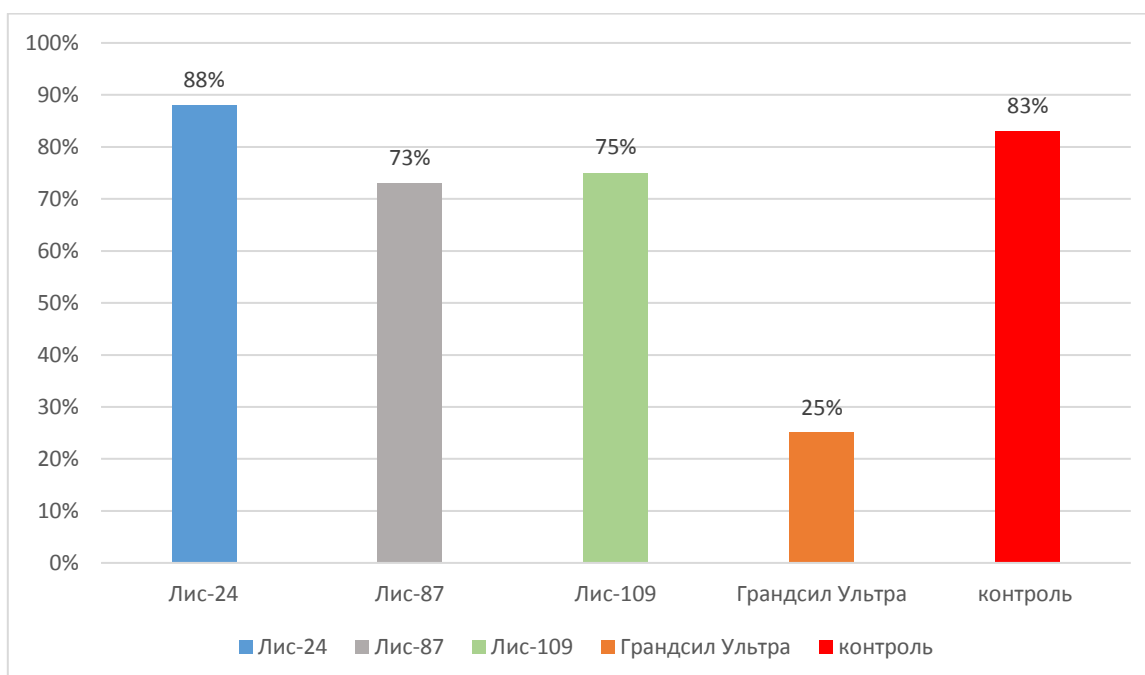


Рис. 2. Название: Энергия прорастания семян (72 часа)

Из проведенных экспериментов следует, что протравливание семян овса композициями Лис привело к повышению их всхожести.

Наилучшим образом себя показала композиция Лис-109. По данным видно, что протравливание 0,03% раствором композиции Лис-109 привело к стимуляции роста побегов, увеличению длины проростков и массы, по сравнению с проростками контрольной группы.

Всхожести семян данной композиции на 5% выше чем у контроля, хотя энергия прорастания не самая высокая. Контрольный препарат «Грандсил Ультра» показал низкие результаты, энергия прорастания, всхожесть семян составили менее чем 35% по отношению контрольной группе, даже при десятикратном разведении.

В дальнейшем планируется исследовать больше композиций и найти ту, которая будет без вреда для растений обладать высокой энергией прорастания, что поспособствует лучшей стимуляции роста проростков.

### **Библиографический список**

1. ГОСТ33777-2016//Вещества поверхностно-активные. Метод определения фитотоксичности на семенах высших растений// Текст: электронный (дата обращения: 01.05.2023).
2. ГОСТ 26972-86// Зерно, крупа, мука, толокно для продуктов детского питания// Текст: электронный (дата обращения: 02.05.2023)
3. Старостина А.М., Лапенко Н.Г. Динамика всхожести и энергия прорастания семян дикорастущих видов растений степных сообществ Ставрополя // Достижения науки и техники АПК. -2017.-№6 – С. 51-53.

### **Об авторах**

Козлова Екатерина Павловна,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет,  
614097, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Баландина Светлана Юрьевна  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет,  
614097, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
bactericid@yandex.ru

Литвинова Кристина Алесандровна  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет,  
614097, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
k.kristina2004@mail.ru

### **About the authors**

Ekaterina Pavlovna Kozlova  
614097, Perm State University, 15, Bukireva,  
Perm, Russia

Svetlana Yurievna Balandina  
614097, Perm State University, 15, Bukireva,  
Perm, Russia, bactericid@yandex.ru

Kristina Alesandrovna Litvinova  
614097, Perm State University, 15, Bukireva,  
Perm, Russia, k.kristina2004@mail.ru



## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ САХАРОВ В ЭКСТРАКТЕ ШИШЕК ЕЛИ ОБЫКНОВЕННОЙ (*PICEA ABIES* (L.H. KARST))

*Луткова Т.А., Рытова Е.А., Тухватова К.В.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Рассматривается возможность использования методов определения восстанавливающих сахаров в составе полисахаридной фракции водного экстракта шишек ели обыкновенной, обладающей противовоспалительной активностью. Изучены условия определения восстанавливающих сахаров после щелочного гидролиза и в условиях кислотного гидролиза, определены оптимальные параметры проведения реакции и количественного определения.

**Ключевые слова:** экстракт шишек ели обыкновенной, полисахаридная фракция, арабиноза, галактоза.

## QUANTIFICATION OF THE AMOUNT OF REDUCING SUGARS IN THE EXTRACT OF SPRUCE CONES (*PICEA ABIES* (L.H. KARST))

*Tatyana A. Lutkova, Ekaterina A. Rytova, Kristina V. Tukhovatova*

Perm State National University, Perm, Russia

The possibility of using methods for determining reducing sugars in the composition of the polysaccharide fraction of the aqueous extract of spruce cones, which has anti-inflammatory activity, is considered. The conditions for the determination of reducing sugars after alkaline hydrolysis and under conditions of acid hydrolysis have been studied, the optimal parameters for the reaction and quantitative determination have been determined.

**Key words:** spruce cone extract, polysaccharide fraction, arabinose, galactose.

Группой исследователей ПГНИУ получен и запатентован экстракт шишек ели обыкновенной, который проявляет противовоспалительную активность на уровне лекарственных средств, используемых в современной медицинской практике [1]. Поликомпонентный химический состав объекта позволяет предположить многообразие аспектов фармакологического применения его в перспективе для разработки лекарственных препаратов. При этом актуальным становится вопрос стандартизации экстракта и разработки методик его количественного анализа. Выраженная противовоспалительная активность экстракта шишек ели обыкновенной авторами связывается, в первую очередь, с уникальным полисахаридным составом [1,2]. В связи с этим, разработка методики количественной оценки содержания восстанавливающих сахаров, как составной части полисахаридной матрицы, представляет научный интерес.

Изучена возможность количественного анализа восстанавливающих сахаров (арабиноза, галактоза), которые образуются после гидролиза в щелочной среде полисахаридов экстракта шишек ели. Известно, что моносахара, представители альдоз, в указанных условиях

образуют окрашенные продукты при взаимодействии с пикриновой кислотой, изменение светопоглощения связано с образованием продуктов ее восстановления [3]. Цель работы определена как установление оптимальных условий проведения реакции на примере изучаемого объекта, а также разработка методики количественного определения содержания восстанавливающих сахаров (в пересчете на арабинозу) в экстракте шишек ели обыкновенной.

Для регистрации спектра поглощения продуктов фотометрических реакций использован сканирующий спектрофотометр LEKI SS2109UV. В качестве стандартных образцов использованы субстанции: галактоза (Реахим), арабиноза (Реахим).

Для определения оптимальных условий реакции экспериментально установлено время ее проведения. В ходе исследования выявлено, что оптимальным временем проведения реакции можно считать 15 минут, сокращение времени приводит к значительному варьированию светопоглощения в испытуемых растворах, что свидетельствует о неполном протекании реакции. Увеличение времени проведения реакции не оказывает влияния на характер спектральной кривой и значения оптической плотности. При исследовании влияния температурного фактора на полноту протекания фотометрической реакции, а также на характер спектральной кривой выяснено, что оптимальным является экспозиция на водяной бане при температуре 95-100 °С. Оптимальная концентрация раствора пикриновой кислоты составляет 0,02% с учетом литературных данных о чувствительности реакции [3].

При анализе спектральной кривой испытуемых растворов после проведения фотометрической реакции дифференциальным методом установлено, что продукт обнаруживает один максимум в видимой области при 460 нм (рис. 1).

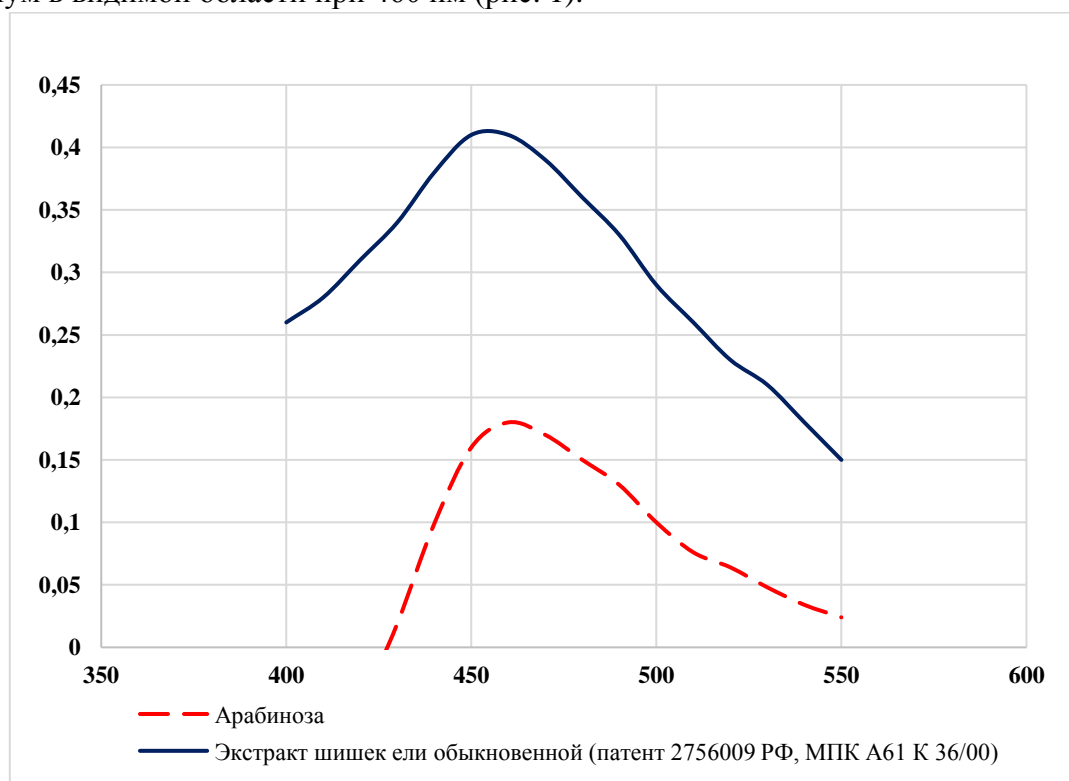


Рис. 1. Вид спектральной кривой продуктов реакции с раствором пикриновой кислоты

Полученный максимум согласуется с литературными данными [3]. Дальнейший количественный анализ содержания восстанавливающих сахаров проведен на соответствующем максимуме. В эксперименте выяснено, что соблюдение основного закона светопоглощения наблюдается в интервале концентраций раствора арабинозы от 0,005 до 0,0015%. В указанном интервале соблюдается линейность: калибровочная прямая описывается уравнением  $A = 179,03 \times c - 0,0645$ , где  $c$  – концентрация в мкг/мл ( $r^2 = 0,9822$ ).

Для количественного определения восстанавливающих сахаров в экстракте шишек ели использован метод спектрофотометрии в видимой области, расчет содержания сахаров выполнен по стандартному образцу. Содержание восстанавливающих сахаров в пересчете на арабинозу в экстракте шишек ели обыкновенной составляет от 28 до 31%.

Проведена метрологическая оценка методики при количественном определении в трех навесках экстракта на трех уровнях концентрации [4, 5]. Метрологические характеристики приведены в таблице.

Таблица

$X_{cp}$ в %	f	$S^2$	S	Табличное значение коэффициента Стьюдента, T (95, f)	Доверительный интервал, $\Delta X$	Относительная погрешность среднего результата, $\varepsilon_{cp}$
<b>28,84</b>	<b>8</b>	<b>5,878</b>	<b>2,424</b>	<b>2,31</b>	<b>28,84<math>\pm</math>1,87</b>	<b>6,4%</b>

В результате проведенных исследований предложена методика количественного определения суммы восстанавливающих моносахаридов в пересчете на арабинозу методом спектрофотометрии в видимой области, после гидролиза в щелочной среде по фотометрической реакции с 0,02% раствором пикриновой кислоты. Максимум поглощения продукта реакции находится при 460 нм. В области рабочих концентраций величина относительной ошибки методики не превышает 6%.

Также исследована возможность применения реакции с резорцином в среде хлористоводородной кислоты и этанола в присутствии раствора тиомочевина [6]. При анализе спектральной кривой выяснено, что продукт реакции обнаруживает два максимума при 400 и 481 нм соответственно (рис. 2).

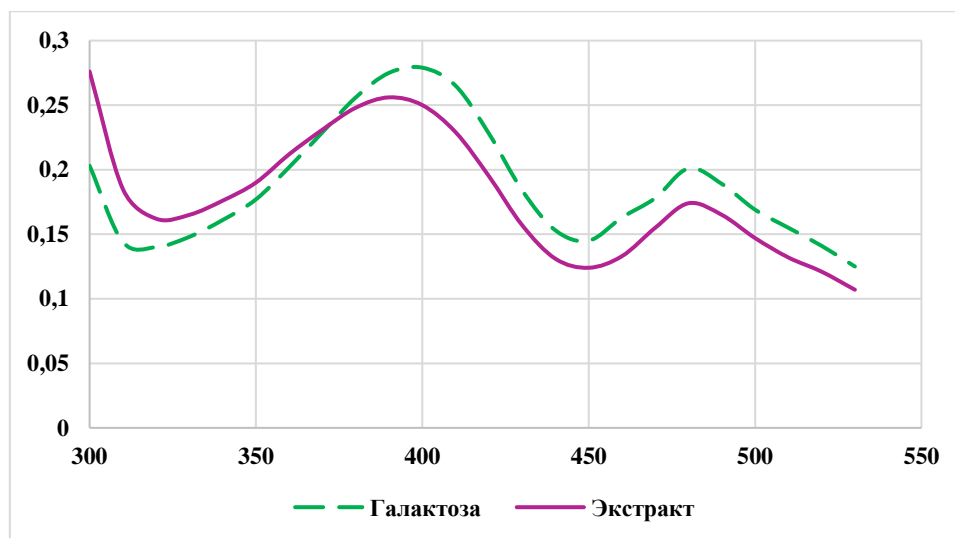


Рис. 2: Вид спектральной кривой продуктов реакции с раствором резорцина в кислой среде

Спектральные кривые исследованы относительно раствора сравнения, содержащего хлористоводородную кислоту, этанол и раствор тиомочевина без добавления определяемого вещества.

При изучении условий определения, выяснено что оптимальное время проведения реакции – 8 минут, температура реакционной смеси – 95 °С, концентрация раствора резорцина

– 0,04%, концентрация раствора тиомочевина – 0,01%. Раствор тиомочевина введен в реакционную смесь до начала проведения реакции с целью стабилизации и повышения устойчивости окраски [6]. Полученные окрашенные растворы устойчивы в течение 1,5 – 2 часов, что согласуется с требованиями к фотометрическим реакциям для количественного анализа фармацевтических объектов. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего изучения и разработки методик количественного анализа групп биологически активных веществ в составе экстракта шишек ели обыкновенной.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### **Библиографический список**

1. Патент 2756009 Российская Федерация, МПК А61 К 36/00. Способ получения средства, обладающего противовоспалительной активностью/Д.Ю. Апушкин, А.И. Андреев, Д.К. Гуляев, В.Д. Белоногова, И.П. Рудакова, В.В. Новикова; заявитель и патентообладатель ПГНИУ, ПГФА. – №2020127815; заявл. 19.08.20; опубл. 24.09. 21, бюл. №27
2. Гуляев Д.К. Фармакогностическое исследование ели обыкновенной, произрастающей в Пермском крае. Автореф. дисс. ... канд. фарм. наук. Пермь: ПГФА, 2016. 25 с.
3. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. Изд.2, пер. и доп., М.; «Химия». 1975. 360 с.
4. ОФС.1.1.0013.15 Статистическая обработка результатов химического эксперимента. URL: <https://femb.ru/record/pharmacopea14> (Дата обращения: 19.05.2023)
5. Алексеев Р.И., Коровин Ю.И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М.; «Атомиздат». 1972. 71с.
6. Оленников Д.Н., Танхаева Л.М. Исследование колориметрической реакции фруктозы с резорцином в зависимости от условий ее проведения// Химия раст. сырья. 2008. №2. С. 69 – 74

### **Об авторах**

### **About the authors**

Луткова Татьяна Александровна  
кандидат фармацевтических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[sucsun1917@gmail.com](mailto:sucsun1917@gmail.com)

Tatyana Alexandrovna Lutkova  
Candidate of Pharmaceutical Sciences,  
Associate Professor, 614097, Perm State  
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,  
[sucsun1917@gmail.com](mailto:sucsun1917@gmail.com)

Рытова Екатерина Алексеевна  
студентка, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, [rytovakate@gmail.com](mailto:rytovakate@gmail.com)

Ekaterina Alexeevna Rytova  
Student, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
[rytovakate@gmail.com](mailto:rytovakate@gmail.com)

Тухватова Кристина Вячеславовна  
студентка, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, [ktukhvatova@mail.ru](mailto:ktukhvatova@mail.ru)

Kristina Vyacheslavovna Tukhvatova  
Student, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia, [ktukhvatova@mail.ru](mailto:ktukhvatova@mail.ru)

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ФРАКЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ШИШЕК ЕЛИ ОБЫКНОВЕННОЙ (*PICEA ABIES* (L.H.KARST))

*Луткова Т.А.<sup>1</sup>, Стариков И.А.<sup>1</sup>, Мащенко П.С.<sup>1</sup>, Зыкова С.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup> Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь, Россия

Описывается метод получения отдельных фракций из сырья шишек ели обыкновенной при помощи различных растворителей. Разделение фракций позволяет получить более полное представление о компонентном составе экстракта шишек ели. Приводятся результаты исследования фракций на выраженность антигипоксического действия на модели нормобарической гипоксии.

**Ключевые слова:** экстракт шишек ели обыкновенной, этилацетатная фракция, полисахаридная фракция, гипоксия

## STUDY OF THE COMPOSITION AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF FRACTIONS OBTAINED FROM SPRUCE CONES (*PICEA ABIES* (L.H. KARST))

*Tatyana A. Lutkova<sup>1</sup>, Ivan A. Starikov<sup>1</sup>, Peter S. Mashchenko<sup>1</sup>, Svetlana S. Zyкова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, Russia

<sup>2</sup> Perm State Academy of Pharmacy, Perm, Russia

A method for obtaining individual fractions from raw materials of spruce cones using various solvents is described. The separation of fractions allows you to get a more complete picture of the component composition of the extract of spruce cones. The results of the study of fractions on the severity of antihypoxic action on the model of normobaric hypoxia are presented.

**Key words:** spruce cone extract, ethyl acetate fraction, polysaccharide fraction, hypoxia

Ель обыкновенная (*Picea abies*) единственный представитель отдела Хвойные, произрастающий в большом количестве на территории РФ. Многообразие химического состава ели обыкновенной в зависимости от возраста растения, условий произрастания, используемых органов растения (лапки, хвоя, кора, шишки, древесина) обуславливает многолетний интерес исследователей к этому объекту. Определяющим является тот факт, что ель обыкновенная является доступным источником сырья, и его заготовка может производиться в достаточно широком временном интервале. Лекарственное сырье – ели обыкновенной шишки – включено в ГФ РФ XIV издания, однако сведения о его компонентном составе, позволяющие с достаточной четкостью обосновать его медицинское применение остаются немногочисленными. Компоненты, присутствующие в растениях и извлечениях, полученных из различных видов сырья растений отдела Хвойные, не токсичны в терапевтических дозах, а их многообразие объясняет широкий спектр фармакологической активности [1].

Ранее, группой исследователей ПГНИУ был получен и запатентован экстракт шишек ели обыкновенной, проявляющий высокую противовоспалительную активность [2]. В продол-

жение исследований, позволяющих оценить компонентный состав во взаимосвязи с биологической активностью, получены отдельные фракции из шишек ели с использованием различных растворителей [3].

Сырьё собрано в ноябре 2022 года в Куединском районе Пермского края в хвойном лесу с живого дерева. Для получения этилацетатной фракции проведена экстракция измельченного сырья шишек ели обыкновенной (размер частиц около 20 мм) этилацетатом в колбе с обратным холодильником при температуре кипения растворителя (75–78 °С) на водяной бане, соотношение сырьё : экстрагент – 1:10. Время экстракции – 4 ч. Полученная фракция отделена от сырья методом декантации после отстаивания и последующим фильтрованием через бумажный фильтр, растворитель удален в роторном испарителе. Полученный экстракт обработан гексаном (1:10) настаиванием без нагревания в течение 24 часов, растворитель удален в роторном испарителе. Полученная этилацетатная фракция представляет собой светло-желтый порошок с характерным запахом, нерастворимый в воде.

Для оценки качественного состава компонентов, входящих в полученную фракцию, использован метод ГХМС. Хроматографирование проведено в следующих условиях: газовый хроматограф Agilent 7890A с масс-спектрометром Agilent 5975C; колонка неполярная HP-5ms; ионизация осуществляется методом электронного удара; скорость потока газа-носителя (гелий) – 1 мл/мин.; деление потока 1:30; температура испарителя – 280°C; температура колонки программируемая: 2 мин. 100°C, затем со скоростью 20°C/мин возрастает до 290°C, время экспозиции – 4 мин.; регистрация масс-спектров проводится по полному ионному току. Настройка масс-спектрометрического детектора осуществляется при помощи стандартной программы настройки Autotune. Полученные масс-спектры и соотнесенные с ними времена удерживания компонентов интерпретированы при помощи библиотеки NIST11.

Результат исследования указывает на преобладание в этилацетатной фракции соединений производных пимаровой кислоты (рис. 1, табл.)

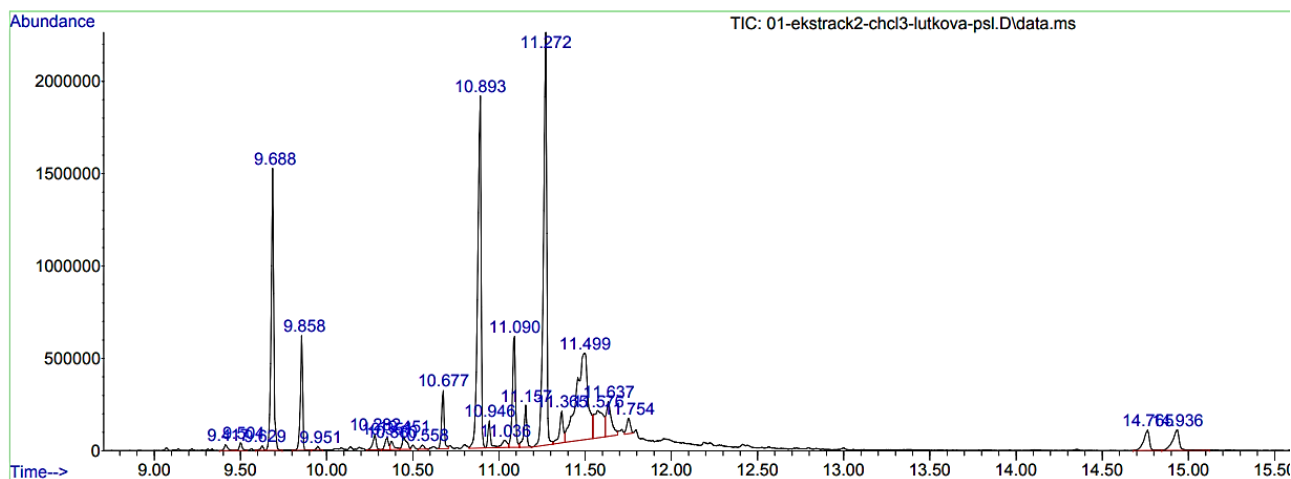


Рис. 1. Хроматограмма этилацетатной фракции.

Таблица

Времена удерживания компонентов этилацетатной фракции

Время	Вещество	% сходимости
9,688	Thunbergol	87
9,858	1,3,6,10-Cyclotetradecatetraene (Thunbergen)	82
10,677	Dehydroabietal	82
10,893	Methyl dehydroabietate	85
11,090	4-Epidehydroabietol (1-Phenanthrenemethanol)	86
11,272	Methyl abietate	87

Из шрота после выделения этилацетатной фракции проведена экстракция горячей водой в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане, соотношение сырья и экстрагента – 1 : 10, температура экстракции – 90°C, время экстракции – 4 ч. Полученную фракцию после отстаивания отделяли от шрота методом декантации и последующего фильтрования через бумажный фильтр. Водную фракцию высушивали в сушильном шкафу при температуре 50°C. Полученная фракция, содержащая преимущественно полисахариды и продукты их частичного гидролиза [4], представляет собой мелкий порошок светло-коричневого цвета без запаха, нерастворимый в этаноле 96% и неполярных органических растворителях.

Для расширения сведений о биологическом потенциале экстракта, полученного из шишек, ели обыкновенной выделенные фракции исследованы на модели нормобарической гипоксии, с целью оценки антигипоксической активности. Экспериментальную модель гипоксии с гиперкапнией создают экспозицией лабораторных животных в герметичной камере определенного объема по методике М.В. Кораблевой и П.И. Лукиенко (1976). Критерием оценки антигипоксической активности служит увеличение времени жизни животных относительно контроля (в %), в качестве эталонов сравнения используют зарегистрированные лекарственные средства, обладающие указанным видом фармакологического действия (мексидол в дозе 100 мг/кг, таблетки по 125 мг, производитель «Фармасофт», серия 580118) и биологически активные добавки, проявляющие антигипоксическое действие (янтарная кислота в дозе 100 мг/кг, таблетки по 100 мг, производитель «Квадрат – С», серия 070820).

В результате проведенного исследования установлено, что полученные фракции в дозе 50 мг/кг оказывают антигипоксическое действие разной степени выраженности. Так, фракция, содержащая преимущественно полисахариды, демонстрирует прирост времени выживания животных в условиях гипоксии на уровне эталонов сравнения. Сухая фракция, выделенная этилацетатом, оказывает слабовыраженное антигипоксическое действие (рис. 2).

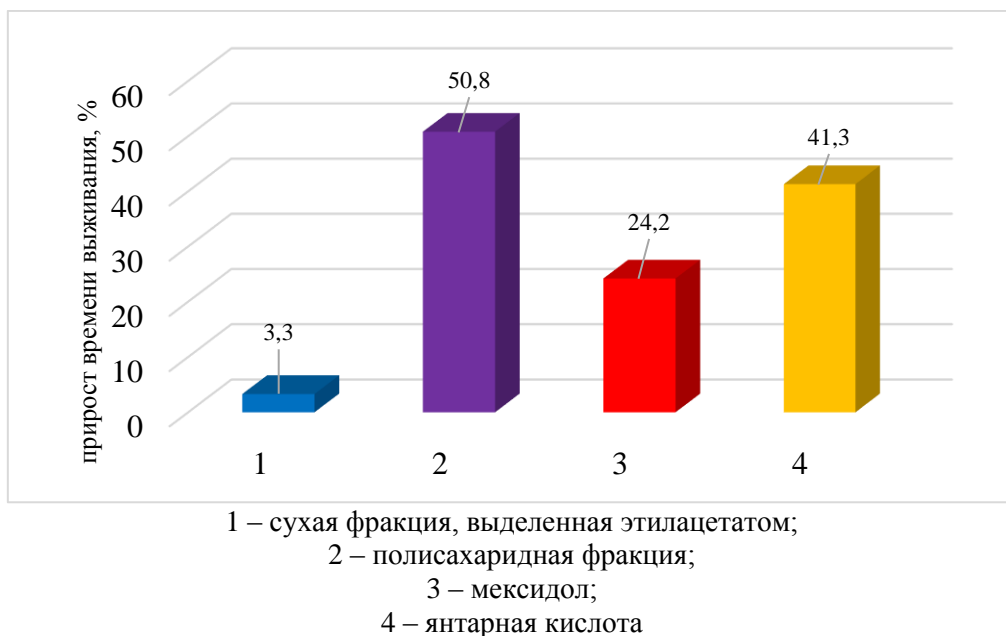


Рис. 2: Антигипоксическая активность испытываемых фракций и эталонов сравнения

Полученные результаты свидетельствуют в пользу перспективности дальнейшего изучения фармакологических свойств извлечений из растительного сырья ели обыкновенной шишки, с целью получения на их основе активных субстанций.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

## Библиографический список

1. Conifers phytochemicals: a valuable forest with therapeutic potential/ Bhardwaj K., Silva A.S., Atanassova M., Sharma R., Nepovimova E., Musilek K., Sharma R., Alghuthaymi M.A., Dhanjal D.S., Nicoletti M. et al (Review)// *Molecules*. 2021.Vol. 26. P. 3005 [doi.org/10.3390/molecules26103005]
2. Патент 2756009 Российская Федерация, МПК А61 К 36/00. Способ получения средства, обладающего противовоспалительной активностью/Д.Ю. Апушкин, А.И. Андреев, Д.К. Гуляев, В.Д. Белоногова, И.П. Рудакова, В.В. Новикова; заявитель и патентообладатель ПГНИУ, ПГФА. – №2020127815; заявл. 19.08.20; опубл. 24.09. 21, бюл. №27
3. Федорова Т.Е. Фенольные соединения древесины кедра (сосны сибирской) *Pinus sibirica* du Tour./ Федорова Т.Е., Федоров С.В., Бабкин В.А.// *Химия раст. сырья*. 2020. №3. С.97-104 [DOI: 10.14258/jcprgm.202003732]
4. Гуляев Д.К. Фармакогностическое исследование ели обычной, произрастающей в Пермском крае. Автореф. дисс. ... канд. фарм. наук. Пермь: ПГФА, 2016. – 25 с.

### Об авторах

Луткова Татьяна Александровна  
кандидат фармацевтических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
sucsun1917@gmail.com

Стариков Иван Александрович  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, Starikov28@yandex.ru

Мащенко Пётр Сергеевич  
кандидат фармацевтических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, petlya11@mail.ru

Зыкова Светлана Сергеевна  
доктор биологических наук, доцент,  
Пермская государственная  
фармацевтическая академия, 614015,  
г. Пермь, ул. Екатерининская, 101,  
Zykova.sv@rambler.ru

### About the authors

Tatyana Alexandrovna Lutkova  
Candidate of Pharmaceutical Sciences,  
Associate Professor, 614097, Perm State  
University, 15 Bukireva, Perm, Russia,  
sucsun1917@gmail.com

Ivan Alexandrovich Starikov  
Student, 614097, Perm State University,  
15 Bukireva, Perm, Russia,  
Starikov28@yandex.ru

Peter Sergeevich Mashchenko  
Candidate of Pharmaceutical Sciences,  
Associate Professor, 614097,  
Perm State University, 15 Bukireva, Perm,  
Russia, petlya11@mail.ru

Svetlana Sergeevna Zykova  
Doctor of Biological Sciences,  
Associate Professor, 614015,  
Perm State Pharmaceutical Academy,  
101 Ekaterinskaya, Perm, Russia,  
Zykova.sv@rambler.ru



## НОВЫЙ ПРИМЕР РЕАКЦИИ МИНИШИ В РЯДУ ХИНОКСАЛИНА

*Мкртчян А.А., Коптяева О.С., Азев Ю.А., Цмокалюк А.Н., Балин И.А.*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

Производные хиноксалина проявляют различные виды биологической активности [1, 2]. Препараты хиноксалина хиноксидин и диоксидин используются в качестве противомикробных средств [3]. Описаны особенности реакций нуклеофильного замещения в фенилхиноксалине с индолилсодержащими нуклеофилами.

**Ключевые слова:** индолил-содержащие гидразоны, фенилхиноксалин, реакция Миниши.

## A NEW EXAMPLE OF THE MINISHA REACTION IN THE QUINOXALIN SERIES

*Anush A. Mkrtchyan, Olga S. Koptyaeva, Yuriy A. Azev, Anton N. Tsmokalyuk, Ivan A. Balin*

Ural Federal University, named after the first President of Russia, B.N. Yeltsin, Yekaterinburg,  
Russia

Quinoxaline derivatives exhibit various types of biological activity [1, 2]. Quinoxaline preparations quinoxidin and dioxidin are used as antimicrobial agents [3]. The features of nucleophilic substitution reactions in phenylquinoxaline with indolyl-containing nucleophiles are described.

**Keywords:** indolyl-containing hydrazones, phenylquinoxalin, Minishi reaction.

Ранее сообщалось, что соли хиноксалина взаимодействуют с ацетилацетоном или этилацетатом в присутствии катализаторов-оснований (диэтил- и триэтиламинов) с образованием 3а,4,9,9а-тетрагидро-эндо-фуоро[2,3-*b*]хиноксалинов [4]. Авторы статьи [5] описали циклизацию 1,3-бис(силлил-енол-эфиров) и хиноксалина с образованием 6-алкилиден-2,3-бензо-1,4-диаза-7-оксобицикло[4,3,0]нон-2-енов. Известны примеры замещения водорода в гетероциклическом ядре хиноксалина, когда реакции с различными С-нуклеофилами проводились в присутствии кислоты. В результате были получены продукты С–С-сочетания [6]. Недавно [7] было обнаружено, что хиноксалин-2-он реагирует с ацетилацетоном, бензилацетоном и гептан-3,5-дионом при нагревании в трифторуксусной кислоте (ТФУ) с образованием производных 6а,7-дигидропиридо[1,2-*a*]хиноксалин-6,8-диона. В работе [8] опубликованы примеры реакций алифатических альдегидов с хиноксалин-2-оном в присутствии кислоты с образованием цвиттер-ионов 6-оксидопиридо[1,2-*a*]хиноксалиния. Ранее было обнаружено, что при нагревании хиноксалин-2-она и гидразонов фенилгидразина в бутаноле в присутствии ТФУ образуются продукты замещения атома водорода [9]. При этом С–С-сочетание происходит по *p*-положению фенилгидразинного фрагмента. Известно о замещении водорода в реакциях хиноксалина с ариламинами в присутствии окислителей в условиях кислотного катализа [10].

В настоящей работе в качестве объекта для С-С функционализации использовался 2-фенилхиноксалин **1**, полученный по методу [11].

В качестве нуклеофильного реагента применяли – мультицентровый нуклеофил – гидразон **4**, синтезированный при взаимодействии фенилгидразина **2** с 1-метил-3-карбальдегидом индола **3** (схема 1).

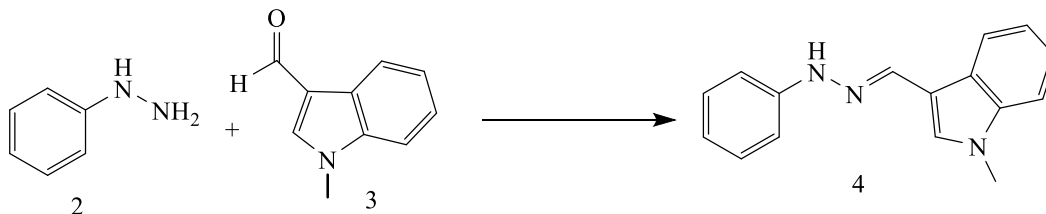


Схема 1. Схема получения соединения **4**

В результате нагревания хиноксалина **1** с гидразоном **4** в ацетонитриле в присутствии соляной кислоты из реакционной массы был выделен 2-(1-метил-1H-индол-3-ил)-3-фенилхиноксалин **5** (схема 2).

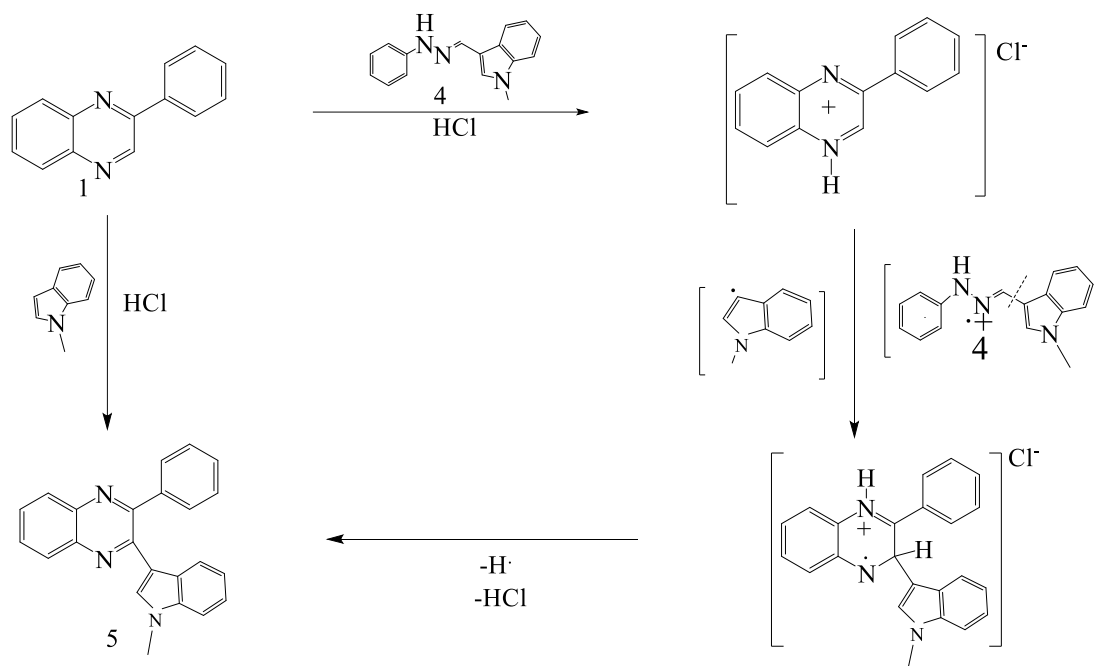


Схема 2. Схема превращений

Масса соединения **5**, определенная масспектрометрически, соответствует расчетной. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре соединения **5** имеются сигналы протонов хиноксалинового ядра, фенильного и индольного заместителей.

Продукт **5** получен нами также встречным синтезом – путем реакции нуклеофильного замещения водорода в хиноксалине **1** в результате реакции с 1-метилиндолом при нагревании в ацетонитриле в присутствии соляной кислоты.

Очевидно, что образование продукта **5** в реакции **1** с **4** возможно при возникновении радикального производного индола, которое может появиться только из гидразона **4**.

Для понимания механизма обнаруженного превращения мы исследовали ЭПР спектры соединений **1** и **4** в растворах ацетонитрила в присутствии соляной кислоты. Оказалось, что при добавлении соляной кислоты к раствору хиноксалина **1** в ацетонитриле появляется сигнал

ЭПР (рисунок 1а). Образование парамагнитных центров можно объяснить превращениями возникающей в растворе протонной соли хиноксалина, которая, являясь сильным акцептором, отнимает электрон от молекулы растворителя – ацетонитрила и образует катион радикал. При добавлении к полученному раствору эквимольного количества нуклеофила – гидразона **4** наблюдается изменение соотношения интенсивностей пиков ЭПР сигнала (рисунок 1б). Вычитанием из сигнала 1б сигнала 1а получен сигнал ЭПР спектра, который, по-видимому, является сигналом катион-радикала гидразона (рис. 1в).

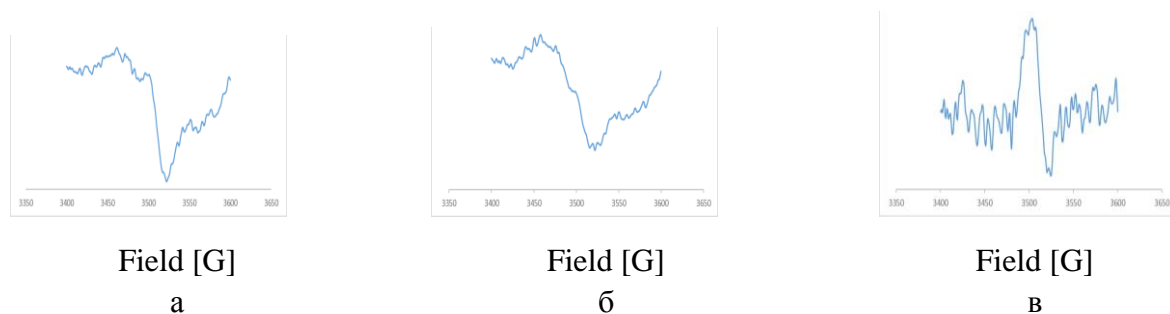


Рис. 1. ЭПР спектры: а – для раствора **1** в ацетонитриле, б – для раствора **1** в ацетонитриле в присутствии **4**, в – для раствора **1б** за вычетом **1а**

Однако образование стабильных катион радикалов при комнатной температуре не вызывает протекание реакции нуклеофильного замещения водорода при взаимодействии **1** с **4**. Замещение водорода с образованием продукта **5** происходит при нагревании реакционной массы и, очевидно, возможно лишь при возникновении активного индолильного радикала в результате распада катион радикала гидразона **4**.

Для оценки реакционной способности гидразона **4** квантово-химическими методами была оптимизирована структура молекулы его катион радикала. Построена карта электростатического потенциала молекулы катион-радикала гидразона (рис. 2).

Анализируя карту распределения электростатического потенциала, можно заметить де-локализацию электронной плотности по молекуле катион-радикала гидразона, что объясняет его стабильность. В то же время С-С связь в молекуле катион-радикала является наиболее полярной в молекуле. Поэтому вероятен гетеролитический разрыв данной связи с образованием радикального производного индола с незавершенной оболочкой и более «электронно-насыщенного» интермедиата с полной электронной оболочкой. Квантово-химическое моделирование термодинамических параметров показало возможность существования обоих интермедиатов.

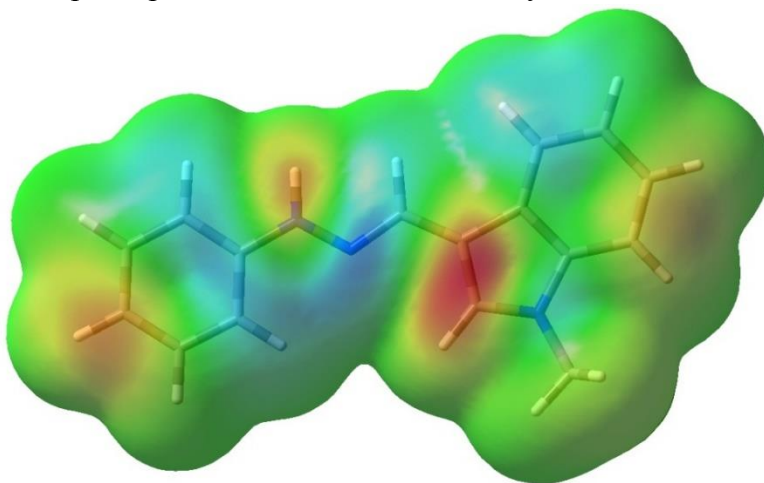


Рис. 2. Карта распределения электростатического потенциала катион-радикала молекулы гидразона **4**.

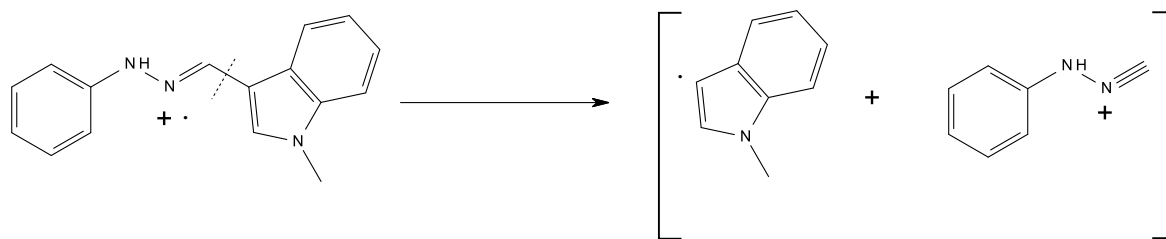


Схема 3. Предположительная схема распада

Очевидно, что предположенная реакция распада — это эндотермический процесс. Расчеты показывают, что в ходе такой реакции должно происходить увеличение энергии Гиббса у продуктов гетеролитического распада гидразона на 3.97 эВ. Учитывая это можно предположить, что увеличение температуры до 100-110 °С для протекания реакции замещения водорода при взаимодействии фенил-хиноксалина **1** с гидразоном **4** отражает процесс распада гидразона с образованием активного индолильного радикала и в итоге обеспечивает протекание реакции замещения. В то же время при нормальных условиях (комнатной температуре) зафиксировать протекание реакции в течение нескольких десятков часов не удалось (образование продуктов замещения не выделено).

В заключение отметим, что в условиях кислотного катализа протонная соль хиноксалина **1**, очевидно, играет роль акцептора электронов и вызывает образование устойчивых катион радикалов. Однако образование стабильных катион радикалов при комнатной температуре не вызывает протекание реакции нуклеофильного замещения водорода. Замещение водорода с образованием продукта **5** происходит при нагревании реакционной массы и возможно лишь при возникновении активного индолильного радикала в результате распада стабильного катион радикала гидразона **4** (схема 3). При этом очевидно, что роль генератора радикалов и окислителя для образующихся интермедиатов в ходе нуклеофильного замещения водорода может играть протонная соль исходного хиноксалина.

Подобные превращения с участием исходного субстрата-хиноксалина в роли генератора радикальных частиц и окислителя возникающих интермедиатов описано для нуклеофильного замещения водорода в хиноксалинах с СН-нуклеофилами в работе [12].

В заключение отметим, что обнаруженные необычные превращения имеют признаки радикального нуклеофильного замещения, характерные для реакции Миниши.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  записаны в  $\text{DMSO}-d_6$  на спектрометрах Bruker AVANCE NEO-600 и AVANCE-400. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  измерены от внутреннего стандарта или тетраметилсилана. Масс-спектры электронного удара (ЭУ) получены на приборе MicrOTOF-Q фирмы Bruker Daltonics при среднем ионизирующем потенциале 75 эВ и температуре 250 °С.

Спектры ЭПР зарегистрированы на приборе ELEXSYS E500 при амплитуде модуляции 0.4 мТл.

Квантово-химические расчеты проводились на платформе Orca 5.0.3 [13-15] с использованием гибридного pbe0 метода [16] в тройном дзета-базисе с одной поляризационной функцией def2-TZVP [17] with Weigend's universal" Coulomb fitting basis [18] учитывалась атомно-парная дисперсионная коррекция со схемой демпфирования Бекке-Джонсона (D3BJ) [19,20] и сольватация методом CPCM [21]. Применялся TightSCF конвергенция. Поиск стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии проводился полной оптимизацией геометрии с

использованием критериев сходимости TightOpt. Численные расчеты частот гармоник использовались для получения термодинамических величин и проверки того, что все найденные стационарные точки являются локальными минимумами. Визуализация карты потенциалов выполнена в пакете GaussView 6.0 [22]. Расчет электронной плотности выполняли в пакете Multifunction [23].

**(Е)-1-Метил-3-((2-фенилгидразонометил)-1-Н-индол 4.**

0,144 г (1.0 ммоль) фенилгидразина гидрохлорида **2**, 0,159 г (1.0 ммоль) 1-метилиндол-3-карбоксальдегида **3** кипятят в 6 мл 50% спиртового раствора в течение 10 мин. Реакционную массу охлаждают, осадок гидразона **4**, отфильтровывают. Получают 0,164 г (54%) . Т.пл. 172-173 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.81 с (3H, CH<sub>3</sub>), 6.69 м (1 H, J 8.0 Гц, CH<sub>аром</sub>), 7.04 д (2H, J 8.0 Гц, CH<sub>аром</sub>), 7.20-7.26 м (4H, CH<sub>аром</sub>), 7.48 д (1H, J 8.0 Гц, CH<sub>аром</sub>), 7.62 с (1H, CH<sub>инд</sub>), 8.09 с (1H, CH), 8.26 д (1H, J 8.0 Гц, CH<sub>аром</sub>), 9.84 с (1H, NH).

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 250 (19.08) [M+1], 249 (100) [M<sup>+</sup>], 157 (15), 142 (20), 131 (50), 77 (15).

**Реакция 2-фенилхиноксалина 1 с (Е)-1-Метил-3-((2-фенилгидразонометил)-1-Н-индолом 4.**

0.040 г (0.2 ммоль) фенилхиноксалина **1**, 0.055 г (0.2 ммоль) гидразона **4**, 0.1 мл конц. соляной кислоты нагревают в 2 мл ацетонитрила в закрытой ампуле при 110 °С в течение 15-20 час. Реакционную массу охлаждают и фильтруют. Маточник реакционной массы упаривают в вакууме. Из остатка препаративной хроматографией на силикагеле Silica gel 60 PF<sub>254</sub> извлекают этанолом осадок **5** из зоны с  $R_f = 0.78$ . Получают 0.02 г (21%).

2-(1-метил-1Н-индол-3-ил)-3-фенилхиноксалин **5**. Т.пл. 192 – 193°С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.66 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.17 т (1H, J = 8.0 Гц, CH<sub>аром</sub>), 7.25 т (1H, J = 8.0 Гц, CH<sub>аром</sub>), 7.45-7.55 м (5H, CH<sub>аром</sub>), 7.62 д (2H, J = 8 Гц), 7.75 т (1H, J = 8 Гц, CH<sub>аром</sub>), 7.85 т (1H, J = 8 Гц, CH<sub>аром</sub>), 8.05 д (1H, J = 8 Гц, CH<sub>аром</sub>), 8.13, д (1H, J = 8 Гц, CH<sub>аром</sub>), 8.38 д (1H, J = 8 Гц, CH<sub>аром</sub>).

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 336 (25), 335 (100) [M<sup>+</sup>], 334 (65)

**Реакция 2-фенилхиноксалина 1 с 1-метилиндолом.**

0.040 г 2-фенилхиноксалина, 0.030 г 1-метилиндола нагревают при 110-115°С в течение 15-20 часов. Реакционную массу упаривают в вакууме, из остатка препаративной хроматографией на силикагеле Silica gel 60 PF<sub>254</sub> извлекают этанолом осадок **5** из зоны с  $R_f = 0.78$ . Получают 0.032 г (65%).

Полученный продукт идентичен по температуре плавления,  $^1\text{H}$  ЯМР и масс-спектрам продукту, полученному по предыдущей реакции.

**Библиографический список**

1. G.B. Barlin, in: The Chemistry of Heterocyclic Compounds, C.A.Weissbergtr and E.C.Tailor (eds), Wiley/Interscience, Cichester, 1982, p. 41.
2. G.W.N. Cheeseman and R.F.Cookson in: The Chemistry of Heterocyclic Compounds, C.A.Weissbergtr and E.C.Tailor (eds), Wiley/Interscience, New York, 1979, p.35.
3. M.D. Mashkovskii, Drugs [in Russian], Part II, Meditsina, Moskow 1993, 356
4. Чупахин О.Н., Чарушин О.Н., Ключев Н.А., Резвухин А.И., Семин В.А. // ХГС. 1981. Вып. 10. С. 1392; Chupakhin O.N., Charushin V.N., Klyuev N.A., Rezvukhin A.I., Semion V.A. // Chem. Het. Comp. 1981. Vol. 17. P. 1046. doi: 10.1007/BF00503539
5. Schmidt A., Guetlein J-P., Langer P. // Tetr. Let. 2007. Vol. 48. P. 2067. doi: 10.1016/j.tetlet.2007.01.147

6. Азев Ю.А., Кодесс М.И., Ежикова М.И., Гибор А.М., Баранов В.И., Ермакова О.С., Бакулев В.А. // ХФЖ. Т. 47. Вып. 9. С. 46; Azev Yu.A., Kodess M.I., Ezhikova M.A., Gibor A.M., Baranov V.I., Ermakova O.S., Bakulev V.A. // Pharm. Chem. J. 2013. Vol. 9. P. 498. doi: 10.1007/s11094-013-0989-z.
7. Azev Yu.A., Kodess M.I., Ezhikova M.A., Ermakova O.S., Berseneva V.S., Bakulev V.A. // Mend. Comm. 2017. Vol. 1. P. 97. doi: 10.1016/j.mencom.2017.01.032.
8. Azev Yu.A., Ermakova O.S., Berseneva V.S., Kodess M.I., Ezhikova M.A., Ganebnykh I.N. // Mend. Comm. 2017. Vol. 27. P. 637. doi: 10.1016/j.mencom.2017.11.034
9. Azev Yu.A., Koptyaeva O.S., Eltsov O.S., Yakovleva Yu.A., Pospelova T.A., Bakulev V.A. // AIP Conf. Proc. 2020. Vol. 2280. # 0018799. doi: 10.1063/5.0018799
10. Чупахин О.Н., Сидоров Е.О., Козерчук А.Л., Бейлис Ю.И. // ХГС. 1977. Вып. 5. С. 684; Chupakhin O.N., Sidorov E.O., Kozherchuk A.L., Beilis Yu.I. // Chem. Het. Comp. 1977. Vol. 13. N. 5. P. 557. doi: 10.1007/BF00473207.
11. Neunhoeffer H., Azev Yu.A., Alexeev S.G. *Mendeleev Commun.* 1996, 3, 115.
12. Azev Yu.A., Koptyaeva O.S., Tsmokalyk A.N., T.A. Pospelova, N.A. Gerasimova, N.P. Evstigneeva, N.V. Zilberberg, N.V. Kungurov, O.N. Chupakhin. *Chemistry of Natural Compounds*. 2019. Vol 55, No. 3. P 513. Doi10/1007/s10600-019-02728-1.
13. Neese F., Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2012, 2, 73-78, doi: 10.1002/wcms.81.
14. Neese F., Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2017, 8, e1327, doi: 10.1002/wcms.1327.
15. Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. (2020) The ORCA quantum chemistry program package, *J. Chem. Phys.*, 152, 224108
16. Adamo, C.; Barone, V. (1999) *J. Chem. Phys.*, 110, 6158.
17. Weigend F., Ahlrichs R, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3297 (2005).
18. F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 1057 (2006)
19. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L., *J Comput Chem*, (2011), 32, 1456-1465
20. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. , Krieg H. , *J.Chem.Phys.*, 132, (2010), 154104
21. York, D. M.; Karplus, M. (1999) *J. Phys. Chem. A*, 103, 11060
22. Gauss View, Version 6.1, Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
23. *J. Comput. Chem.*, 33, 580-592 (2012)

#### Об авторах

Мкртчян Ануш Ашотовна  
магистрант, Уральский Федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина, 620002,  
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
mkrtchyanan22@mail.ru

Коптяева Ольга Сергеевна  
кандидат химических наук, доцент,  
Уральский Федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
olga.ermakova@urfu.ru

#### About the authors

Mkrtchyan Anush Ashotovna  
graduate student, 620002, Ural Federal  
University, named after the first President  
of Russia B.N. Yeltsin, 19, Mira,  
Yekaterinburg, Russia,  
mkrtchyanan22@mail.ru

Koptyaeva Olga Sergeevna  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, 620002, Ural Federal University,  
named after the first President of Russia  
B.N. Yeltsin, 19, Mira, Yekaterinburg, Russia,  
olga.ermakova@urfu.ru

Азев Юрий Алексеевич  
кандидат химических наук, научный  
сотрудник, Уральский Федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина, 620002,  
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
azural@yandex.ru

Цмокалюк Антон Николаевич  
инженер, Уральский Федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина, 620002,  
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
a.n.tsmokaluk@urfu.ru

Балин Иван Алексеевич  
магистрант, инженер, Уральский  
Федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина, 620002,  
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
ivan.balin@urfu.ru

Azev Yuriy Alekseevich  
candidate of chemical sciences, research  
associate, 620002, Ural Federal University,  
named after the first President of Russia  
B.N. Yeltsin, 19, Mira, Yekaterinburg, Russia,  
azural@yandex.ru

Tsmokalyuk Anton Nikolaevich  
engineer, 620002, Ural Federal University,  
named after the first President of Russia  
B.N. Yeltsin, 19, Mira, Yekaterinburg, Russia,  
a.n.tsmokaluk@urfu.ru

Balin Ivan Alekseevich  
graduate student, engineer, 620002,  
Ural Federal University, named after the first  
President of Russia B.N. Yeltsin, 19, Mira,  
Yekaterinburg, Russia, ivan.balin@urfu.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА ШИН

*Новоселов К.П., Лебедева Д.А., Мокрушин И.Г., Красновских М.П.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Обсуждаются перспективы применения твердого остатка пиролиза шин (восстановленной сажи) в качестве углеродного материала. С помощью синхронного термического анализа исследовано термическое поведение пиролизной сажи, определена теплотворная способность, установлено количество легколетучих компонентов и зольного остатка. По результатам элементного и рентгенофазного анализов определён состав. По результатам порометрии определена пористость пиролизной сажи. Полученные данные подтверждают возможное направление использования остатка пиролиза шин в качестве углеродной основы, пригодной для дальнейшей модификации.

**Ключевые слова:** восстановленная пиролизная сажа, углеродный материал, отработанные автомобильные шины, синхронный термический анализ, рентгенофазовый анализ.

## INVESTIGATION OF THE SOLID RESIDUE OF TIRE PYROLYSIS

*Konstantin P. Novoselov, Daria A. Lebedeva, Ivan G. Mokrushin, Marina P. Krasnovskikh*

Perm State National Research University, Perm, Russia

The prospects of using the solid residue of tire pyrolysis (reduced soot) as a carbon material are discussed. With the help of synchronous thermal analysis, the thermal behavior of pyrolysis soot was investigated, the calorific value was determined, the amount of volatile components and ash residue was determined. Based on the results of elemental and X-ray phase analyses, the composition was determined. According to the results of the porosimeter, the porosity of pyrolysis soot was determined. The data obtained confirm the possible direction of using the tire pyrolysis residue as a carbon base for further modification.

**Key words:** recovered pyrolysis soot, carbon material, car tires, synchronous thermal analysis, X-ray phase analysis.

По оценкам мировое производство шин составляет 1,6 миллиарда единиц в год [1]. Средняя продолжительность разложения шин составляет ориентировочно 100 лет, при этом выделяется множество вредных веществ, вредящих окружающей среде, кроме того, отработанные покрышки занимают значительное пространство в результате складирования.

Одним из способов снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду является утилизация изношенных автошин. Наиболее распространенным способом переработки изношенных автомобильных шин (ELT – End-of-life tire) является пиролиз. Твердый остаток пиролиза ELT – восстановленная сажа (rCB – reduced carbon black) – представляет собой технический углерод и сложную смесь, полученную из соединений, применяемых при производстве шин. Несмотря на широкое исследование восстановленной сажи и сфер ее потенциального



применения, информации о свойствах гСВ в качестве углеродного носителя и/или каталитического компонента в литературе встречается редко. Поэтому, представляет интерес изучить ряд физико-химических свойств и структурных параметров гСВ для оценки возможности его применения в качестве углеродного материала, например, как пористого носителя для каталитических систем.

Углеродные материалы в качестве сорбентов и носителей каталитических систем широко применяются вследствие высокой удельной поверхности и термостабильности, а также химической инертности, особенно в среде сильных кислот и оснований [2].

Термическое поведение образцов, физико-химические превращения анализировались на приборе синхронного термического анализа Netsch STA449 F1 Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 443 Aeolos. Элементный анализ гСВ проводили с использованием CHNS-элементного анализатора (Elementar Analysensystem Vario EL Cube, Elementar Analysensystem GmbH, Лангенсельболд, Германия). Качественный и количественный минералогический состав кристаллической фазы определялся на рентгеновской дифрактометрической системе Bruker AXS D8 Advance. Показатели пористой структуры образцов определялись методами низкотемпературной физической адсорбции газообразного азота в порах исследуемых материалов на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020MP (Micrometrics, США) при температуре жидкого азота (минус 196°C).

Особенности состава объекта исследования изучали методами рентгенофазового анализа и элементного анализа. По результатам элементного анализа было выявлено, что гСВ в основном содержит углерод и примеси серы, что показано в табл. 1.

Таблица 1

*Результаты элементного анализа гСВ*

Элемент	C	H	N	S
масс. %	83,64	0,80	0,23	2,73

Рентгенофазный анализ показал, что гСВ состоит из аморфного углерода и кристаллической фазы, которая представлена следующими неорганическими соединениями (табл. 2).

Таблица 2

*Результаты рентгенофазового анализа гСВ (без учета углеродной части)*

Содержание кристаллической фазы гСВ			
Неорганические компоненты	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	(Zn,Fe)S
масс. %	48,5	13,9	37,6

Известно, что в ходе пиролиза протекает реакция деполимеризации вулканизированного каучука, которая может давать дополнительные коксовые остатки [3]. Помимо кристаллических форм углерода и неорганических соединений, используемых при производстве шин, гСВ содержит и другие аморфные фазы, образующиеся в результате вторичных реакций с участием полимерных соединений. Деполимеризация основана на реакциях деалкилирования и дегидрирования органических соединений в процессе пиролиза, в том числе адсорбированных на поверхности гСВ. За счет этого гСВ остаток имеет неупорядоченную структуру [4].

На поверхности технического углерода присутствуют функциональные группы, такие как карбоксильные, фенольные и карбонильные, которые повышают поверхностную активность технического углерода и прочность взаимодействия технического углерода и резины.

Сажа может быть функционализирована кислородсодержащими группами с одновременным удалением серы, мышьяка и других токсичных элементов [5].

Для исследования термического поведения, определения количества влаги, летучих соединений и ряда характеристик термического разложения твердого остатка пиролиза шин, проводился синхронный термический анализ в воздушной и инертной атмосфере, кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) представлены на рис. 1.

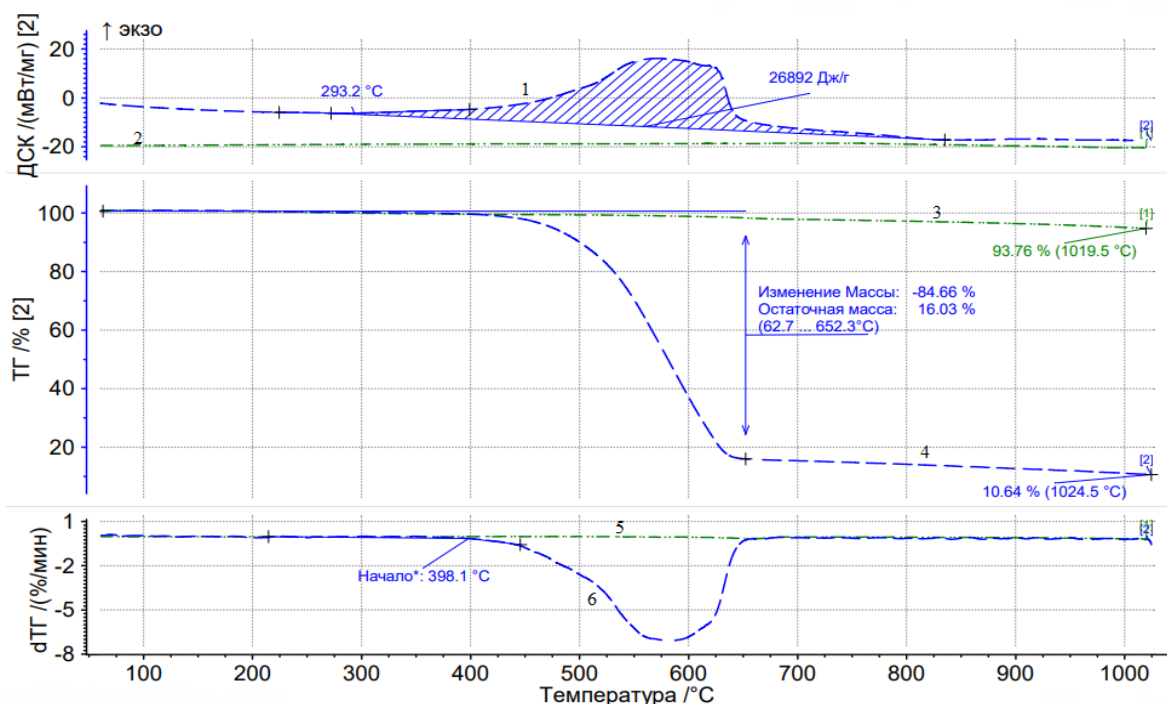


Рис. 1. Кривые синхронного термического анализа гСВ: 1 – ДСК в воздушной атмосфере; 2 – линия ДСК в инертной атмосфере; 3 – ТГ в инертной атмосфере; 4 – ТГ в воздушной атмосфере; 5 – dТГ в инертной атмосфере; 6 – dТГ в атмосфере воздуха

Образец сажи термически стабилен до 400°C, содержание летучих компонентов составило 6%, зольность порядка 16%. Влажность образцов незначительная и не определяется в условиях эксперимента синхронного термического анализа. Теплотворная способность составила порядка 26 МДж/кг.

Исследуемая восстановленной сажи гСВ относится к мезопористым материалам и обладает удельной площадью поверхности 50,6 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 31 нм.

Несомненно, эффективное использование гСВ и других отходов материалов в качестве новых продуктов соответствует принципам экономики замкнутого цикла. Исходя из полученных результатов, гСВ за счёт достаточно развитой поверхности обладает потенциалом применения в качестве углеродного материала, адсорбента и пористого углеродного носителя в различных отраслях науки и промышленности.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографические ссылки

1. Goldstein Market Intelligence: [сайт]. – 2020. – URL: <https://www.goldsteinresearch.com/report/global-tire-recycling-industry-market-trends-analysis> (дата обращения 24.04.2020). – Текст: электронный.

2. Аль-Вадхав Х.А. Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе // *Вестник МИТХТ им. М. В. Ломоносова*. – 2008. – Т. 7. – №. 1. – С. 3-18. [doi:10.1016/0022-0728(87)85156-2].
3. Martínez J.D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M.V., Mastral A.M. Waste tyre pyrolysis— A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2013. – Vol. 23. – P. 179–213 [doi:10.1016/j.rser.2013.02.038].
4. Pantea D., Darmstadt H., Kaliaguine S., Roy C. Heat-treatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tires Effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2003. – Vol. 67. – P. 55–76 [doi:10.1016/S0165-2370(02)00017-7].
5. Mikulova Z., Sedenkova I., Matejova L., Vecer M., Dombek V. Study of carbon black obtained by pyrolysis of waste scrap tyres // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2013. – Vol. 111. – P. 1475–1481 [doi:10.1007/s10973-012-2340-4].

### Об авторах

### About the authors

Новоселов Константин Павлович  
Студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, Россия, г. Пермь,  
ул. Букирева, 10А,  
9519406173@mail.ru

Konstantin Pavlovich Novoselov  
Student, Perm State National Research  
University, 614068, Russia, Perm,  
Bukireva str., 10A  
9519406173@mail.ru

Лебедева Дарья Александровна  
Студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, Россия, г. Пермь,  
ул. Букирева, 10А,  
dashaleb2703@gmail.com

Daria Alexandrovna Lebedeva  
Student, Perm State National Research  
University, 614068, Russia, Perm,  
Bukireva str., 10A  
dashaleb2703@gmail.com

Мокрушин Иван Геннадьевич  
Кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614068,  
Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 10А,  
mig@psu.ru

Ivan Gennadievich Mokrushin  
Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor, Perm State National  
Research University, 614068, Russia, Perm,  
Bukireva str., 10A mig@psu.ru

Красновских Марина Павловна  
Кандидат технических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614068,  
Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 10А,  
krasnovskih@yandex.ru

Marina Pavlovna Krasnovskikh  
Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor, Perm State National  
Research University, 614068, Russia, Perm,  
Bukireva str., 10A  
krasnovskih@yandex.ru

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ АПЕЛЬСИНОВОГО МАСЛА

*Оболикшто К.А.<sup>1</sup>, Касьянов З.В.<sup>1</sup>, Глушков В.А.<sup>1,2</sup>, Горбунов А.А.<sup>2</sup>, Мащенко П.С.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup> Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,  
Пермь, Россия

<sup>3</sup> Пермская государственная фармацевтическая академия Минздрава РФ, Пермь, Россия

Цель настоящей работы – оценка качества образцов эфирного масла цедры апельсина сладкого. Объектами исследования явились различные промышленные (аптечные) образцы, а также собственно полученный образец. Выяснено, что в ряде образцов присутствуют признаки явной фальсификации. Необходим пересмотр имеющейся нормативной документации, а также более жесткий контроль качества реализуемых на фармацевтическом и парфюмерном рынке эфирных масел.

**Ключевые слова:** апельсин сладкий, эфирное масло, газо-жидкостная хроматография, хроматографический профиль

## COMPARATIVE ANALYSIS OF ORANGE OIL SAMPLES

*Kristina A. Obolikshto<sup>1</sup>, Zakhar V. Kasyanov<sup>1</sup>, Vladimir A. Glushkov<sup>1,2</sup>, Aleksei A. Gorbunov<sup>2</sup>,  
Petr S. Maschenho<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, Russia

<sup>2</sup> Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

<sup>3</sup> Perm state pharmaceutical academy, Perm, Russia

The purpose of this work is to evaluate the quality of samples of sweet orange peel essential oil. The objects of the study were various industrial (pharmacy) samples, as well as the actual sample obtained by us. It was found that in a number of samples there are signs of obvious falsification. It is necessary to revise the existing regulatory documentation, as well as more stringent quality control of essential oils sold in the pharmaceutical and perfumery markets.

**Key words:** sweet orange, essential oil, gas-liquid chromatography, chromatographic profile

За последнее десятилетие индустрия эфирных масел (ЭМ) превратилась в очень активный и успешный рынок [1]. Потребители регулярно используют товары, содержащие эфирные масла, такие как пищевые ароматизаторы, мыло, лосьоны, шампуни, средства для укладки волос, одеколоны, стиральные порошки и лекарственные средства. Кажется, что многие люди считают эфирные масла безопасной альтернативой более инвазивным фармакологическим формам лечения из-за концепции, что они более «естественны». Тем не менее, проведено лишь небольшое количество исследований эфирных масел. Это оставляет неясными потенциальные полезные и/или неблагоприятные эффекты, что делает необходимым исследование этих масел, чтобы проверить их истинное влияние на здоровье человека.

Существует множество способов воздействия ЭМ, включая вдыхание, прием внутрь, массаж и нанесение на кожу [2]. ЭМ известны многими лечебными эффектами: вивирусные свойства [3]. Кроме того, есть данные, что они снимают стресс и могут использоваться для предотвращения многих заболеваний, таких как нарушения сна, болезнь Альцгеймера, сердечно-сосудистые нарушения и другие [4]. Кроме того, они обладают репеллентными свойствами, антиоксидантной и противовоспалительной активностями [5]. Эфирные масла, в целом, безопасны. Большинство побочных эффектов легкие, но были случаи серьезных токсических реакций, включая аборт и аномалии беременности, гепатотоксичность и препубертатную гинекомастию [6].

Эфирные масла – это продукты растительного происхождения, являющиеся многокомпонентными смесями летучих душистых веществ и относящиеся к различным классам органических соединений. Масла обычно извлекаются путем паровой дистилляции растительного сырья, также может быть использована сухая перегонка или другой подходящий механический процесс без нагрева [1]. Состав эфирного масла может значительно различаться как у разных производителей, так и у одного и того же производителя. Многие из факторов, которые могут изменить химический состав эфирного масла, включают виды, происхождение, климат, почвенные условия, внесение удобрений и способ производства. Терпены — самый большой класс химических веществ, содержащихся в эфирных маслах. В ходе биосинтеза из терпенов могут быть созданы более крупные, более сложные молекулы для получения химических веществ с линейной цепью с одной или несколькими кольцевыми структурами. Существует несколько классов терпенов, однако наиболее важными в эфирных маслах являются монотерпены и сесквитерпены [7]. Эти две группы химических веществ создают отчетливый запах эфирного масла. Модификация терпена или сесквитерпенов, обычно в результате окисления или перестройки скелетной структуры молекулы, дает разные терпеноиды. Наиболее важны реакции окисления, которые создают множество подгрупп, таких как спирты, альдегиды, фенолы, простые эфиры и кетоны [8]. Таким образом, эти масла сильно различаются по своему составу, что затрудняет оценку воздействия на здоровье при каждом их использовании.

Всемирно признанными и гарантирующими качество эфирных масел на высоком уровне являются:

- стандарты ISO Международной организации по стандартизации, в которой есть Технический комитет ТК-54 по стандартизации эфирных масел [9];

- рекомендации по ограничению и запрету использования некоторых эфирных масел международной ассоциации душистых веществ IFRA (International Fragrance Association), контролирующей допустимость использования душистых веществ и эфирных масел в парфюмерно-косметической продукции на основе биомедицинских тестов [10];

- Рекомендации RIFM (Research Institute Fragrances Materials, США) – американский институт, проводящий биомедицинские испытания душистых веществ и эфирных масел [11].

В 2019 году в России был введен ГОСТ 31791-2017 для оценки качества эфирных масел, предназначенных для использования в парфюмерно-косметической и пищевой промышленности, а также в медицине [12].

Кроме того, в Государственной фармакопее (ГФ) России XIV издания существует общая фармакопейная статья (ОФС) «Эфирные масла», а также 2 статьи на конкретные эфирные масла: «Мяты перечной листьев масло эфирное» и «Эвкалипта листьев масло эфирное» [13].

Представленные нормативные документы содержат только технические характеристики, такие как органолептические показатели, а также некоторые физико-химическими параметры. Эти документы помогают оценить качество в процессе производства, возможность использования в парфюмерии, но не позволяют полностью идентифицировать эфирное масло, как подлинное. Таким образом, выявляются только грубые фальсификации.

В данной работе мы рассмотрели ЭМ апельсина сладкого – в медицинских целях используется для стабилизации эмоционального состояния, повышения трудоспособности и

борьбы со стрессом и бессонницей [14]. Также оно обладает противомикробным действием, что весьма полезно как для косметической продукции, так и для ингаляций от инфекций дыхательных путей. Наблюдаются положительные эффекты при нанесении на кожу в составе крема: смягчение, увлажнение, улучшение цвета лица и антивозрастной эффект [15]. ЭМ апельсина традиционно получается методом холодного прессования кожуры плодов, таким образом выход масла составляет 0,5-0,7%. Однако, при использовании метода паровой перегонки содержание масла может достигать до 6,5%. В последнем случае, эфирное масло получается беднее по химическому составу, но не содержит механических включений и прочих соединений, смешивающихся с компонентами ЭМ апельсина [16].

В литературе имеются данные о содержании основных веществ, входящих в состав эфирного масла, полученного методом холодного отжима: преобладающими компонентами такого масла являются D-лимонен (>90%), мирцен (>1,8%), α-пинен (>0,5%), линалоол (>0,2%) и др. [17, 18]. Масло, которое получают методом гидродистилляции также содержит D-лимонен, как преобладающий компонент (>95%) [16].

Цель настоящей работы – сравнительная оценка качества образцов ЭМ апельсина сладкого по физико-химическим характеристикам в соответствии с литературными данными, а также выявление признаков фальсификации: недопустимых примесей по ОФС «Эфирные масла» [13]. В исследовании использованы образцы разных производителей, реализуемых через аптечную сеть г. Перми, и образец, полученный авторами настоящей работы методом гидродистилляции (табл. 1).

Таблица 1

*Образцы эфирного масла апельсина сладкого*

№	Наименование на этикетке	Производитель	Сведения о составе на этикетке	Серия	Нормативный документ
1	Апельсин сладкий Citrus dulcis	ООО «ОЛЕОС», г. Подольск	«Citrus Sinensis Peel Oil Expressed (эфирное масло апельсина сладкого)»	0301	ТУ 20.53.10-001-05350236-2016 (ТУ 9151-001-05350236-2016)
2	Апельсин Citrus sinensis Osbeek	ООО «ЛЕКУС», г. Пушкино	«100% натуральное эфирное масло апельсина»	12	ТУ 9151-001-48538080-2005 ТР ТС 009/2011
3	Масло эфирное апельсин	ООО ТД «СинаМ», г. Новосибирск	-	010062021	ТУ 20.42.15-003053909331-2013
4	100% натуральное эфирное масло	ООО «МирАрома», г. Москва	«Citrus Sinensis Peel Oil Expressed (эфирное масло апельсина сладкого)»	50013	ТУ 20.53.10-001027431900-2017
5	Апельсин сладкий oleum auranti dulcis	ООО «Натуральные масла», г. Солнечногорск	«эфирное масло апельсина – 100%»	10.21	ТУ 20.53.10-002-53909331-2003
6	Эфирное масло апельсина сладкого	ПГНИУ, кафедра фармакологии и фармации			

ЭМ, реализуемые через аптечную сеть и другие каналы, зарегистрированы как косметические средства. Следовательно, согласно требованиям Технического регламента Таможенного союза «О безопасности парфюмерно-косметической продукции» на упаковке или листке вкладыше образца ЭМ должны быть указаны достоверные сведения о химическом составе

[19]. Как видно из таблицы выше, производители заявляют, что в составе их продукции содержатся только компоненты эфирного масла апельсина. Также они не указывают каким образом было получено это масло. Продукция произведена по Техническим условиям (ТУ) (так указано на этикетке), которые недоступны потребителю.

Мы провели оценку образцов по ряду показателей, указанных в ОФС «Эфирные масла» [13]: органолептические показатели, показатель преломления, угол вращения плоскости поляризации, растворимость в этиловом спирте, плотность, кислотное число, хроматографический профиль, недопустимые примеси (этиловый спирт, жирные и минеральные масла), сравнив их с зарубежным стандартом ISO 3140 Essential oil of sweet orange expressed [Citrus sinensis (L.)] [20] и другими литературными данными (табл. 29).

Таблица 2

*Органолептические показатели образцов эфирного масла апельсина сладкого*

Литературные данные	Образец	Консистенция	Цвет	Запах
Прозрачная подвижная жидкость От желтого до красновато-желтого Характерный запах апельсиновой корки [20]	1	+	+	+
	2	+	+	+
	3	+	+	-
	4	+	+	-
	5	+	+	+
	6	+	+	+

\*«+» – соответствие литературным данным; «-» – несоответствие.

Для определения показателя преломления мы использовали рефрактометр ИРФ-454 Б2М.

Таблица 3

*Рефрактометрический показатель образцов эфирного масла апельсина сладкого*

Литературные данные	Образец	Показатель преломления
Показатель преломления при 20 °С от 1,470 до 1,476 [20]	1	1,450
	2	1,454
	3	1,471
	4	1,435
	5	1,471
	6	1,470

Образцы 1, 2, 4 не соответствуют литературным данным по этому показателю.

Для определения растворимости в этиловом спирте использовался цилиндр вместимостью 25 мл и бюретку на 25 мл. Далее помещали 1 мл образца в цилиндр и по каплям добавляли спирт (96%) до растворения масла.

Таблица 4

*Растворимость эфирного масла апельсина сладкого в этаноле*

Литературные данные	Образец	Растворимость
Растворимо в 96%-м этаноле (1:0,5÷1) [21]	1	+
	2	+
	3	-
	4	+
	5	-
	6	+

Образцы 3 и 5 не соответствуют литературным данным.

Для определения плотности использовался метод 1 ОФС «Плотность» [13].

Таблица 5

*Плотность эфирного масла апельсина сладкого*

Литературные данные	Образец	Плотность
Относительная плотность при 20 °C $d_{20}^{20}$ 0,842 до 0,850 [20]	1	0,8098
	2	0,9298
	3	0,6836
	4	0,9906
	5	0,6320
	6	0,5868

Ни один из образцов не соответствует данным о плотности.

Определение кислотного числа проводилось согласно ОФС «Эфирные масла». Кислотное число – это количество миллиграммов калия гидроксида, которое необходимо для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г эфирного масла [13].

Таблица 6

*Кислотное число образцов эфирного масла апельсина сладкого*

Литературные данные	Образец	Кислотное число, мг КОН / г образца
от 6.96 до 12.93 мг КОН / г образца [22]	1	0,56
	2	0,56
	3	1,12
	4	1,12
	5	1,12
	6	0,56

Ни один из образцов по кислотному числу не соответствовал литературным данным.

Согласно ОФС «Эфирные масла», недопустимыми примесями эфирного масла являются жирные, минеральные масла и этиловый спирт. Для определения примеси спирта этилового на часовое стекло наносили капля воды, а затем капля масла и на черном фоне должно было отсутствовать помутнение. Для определения примеси жирных/минеральных масел в пробирке взбалтывали эфирное масло с этиловым спиртом, не должно было появляться помутнения [13].

Таблица 7

*Недопустимые примеси в эфирном масле апельсина сладкого*

Образец	Отсутствие примеси спирта	Отсутствие примеси жирных/минеральных масел
1	+	+
2	+	+
3	+	-
4	+	+
5	+	-
6	+	+



В образцах 3 и 5 присутствует примесь жирного или минерального масла. Опыт не показал наличие примеси спирта этилового, однако его присутствие могло бы быть подтверждено хроматографическими методами в подходящих условиях.

Определение угла вращения проводилось на приборе PerkinElmer instruments Model 341 Polarimeter.

Таблица 8

*Угол вращения плоскости поляризации образцов эфирного масла апельсина сладкого*

Литературные данные	Образец	Угол вращения плоскости поляризации
Оптическое вращение. От +94° до +99° [20]	1	40,092
	2	19,975
	3	-81,854
	4	5,74
	5	-81,640
	6	75,628

Ни один из образцов по углу вращению плоскости поляризации не соответствовал литературным данным. В случае 3 и 5 угол вращения отрицательный, что свойственно L-лимонену, которым могло быть фальсифицировано эфирное масло, например, какой-то дешевой скипидарной фракцией.

Для определения хроматографического профиля был выполнен GC-MS анализ на приборе GC-MS Agilent 7890B/5977B, для растворов в этиловом спирте с концентрацией 8 мг/мл в следующих условиях: колонка HP-5ms UI, 30 м, 0.25 мм, 0.25 мкм, ионизация ЭУ 70 эВ, газ-носитель гелий, 1 мл/мин. Условия хроматографирования: начальная температура 40 °С выдерживалась 1 мин, подъем со скоростью 15 °С/мин до 280 °С; температура испарителя 290 °С, объём ввода 0,1 мкл, деление потока 24:1. Обработка данных производилась на ПО MSD ChemStation F01.03.2357. Для идентификации соединений использовалась библиотека масс-спектров NIST 2017 MSLibraryBundle и индексы удерживания, представленные на сайте webbook.nist.gov [23]. В расчёт брали только преобладающие компоненты.

Таблица 9

*Хроматографический профиль эфирного масла апельсина сладкого*

Компонент	RT, мин	Содержание %
Образец 1		
Лимонен	4,69	34,3
Изопропилмиристат	8,20	63,6
Образец 2		
Лимонен	4,69	11,1
Диэтилфталат	7,41	88,9
Образец 3		
Лимонен	4,69	99,9
Образец 4		
Лимонен	4,69	2,9
Изопропилмиристат	8,20	96,5
Образец 5		
Лимонен	4,68	99,6
Образец 6		
Лимонен	4,68	98,2

Исследование показало, что во всех образцах присутствует лимонен (в данных условиях невозможно было определить D или L, об угле вращения свидетельствует поляризметрическое исследование). Кроме того, в образцах 1 и 4 обнаружен изопропилмиристат, в образце 2 диэтилфталат, которые обычно вводятся в парфюмерную продукцию в качестве фиксаторов отдушки.

**Заключение.** Ни один из образцов не соответствует литературным представлениям о чистом эфирном апельсиновом масле, полученным холодным прессованием. Значит, заявление о том, состав представляет собой 100% эфирное масло не соответствует действительности.

Производители подвергают потенциальному риску потребителей эфирного масла, например, аллергиков на определенные компоненты, а также нарушают требования Таможенного союза по отношению к косметическим средствам. Необходим более жесткий контроль по отношению к подобной продукции, например, можно обязать производителей выпускать не «эфирное масло», а «косметический раствор на основе эфирного масла» с указанием преобладающих компонентов ЭМ и их процентного соотношения, а также введенных компонентов, служащих для стабилизации, увеличения срока годности, улучшения качества аромата.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Демченко Н.П., Вердыш М.В., Попова А.А., Полякова Н.Ю. Анализ показателей импорта и экспорта эфирных масел Российской Федерацией // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Экономика и управление. 2019. Т. 5 (71). № 4. С. 28–35.
2. Sandra F., Saidi S., Richard H., Ellen A. Essential Oils and their applications-A mini review. *Advances in Nutrition & Food Science*. 2019. Vol. 4. P. 1-13.
3. Ali B. et al. Essential oils used in aromatherapy: A systemic review. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. 2015. Vol. 5, Iss. 8, 2015, P. 601-611. doi:10.1016/j.apjtb.2015.05.007.
4. Perry N., Perry E. Aromatherapy in the management of psychiatric disorders: clinical and neuropharmacological perspectives // *CNS drugs*. 2006. Vol. 20(4). P. 257-80. doi: 2041 [pii]. 10.2165/00023210-200620040-00001.
5. Lee M.Y. Essential Oils as Repellents against Arthropods // *BioMed. Res. Int*. 2018. 6860271–9. doi:10.1155/2018/6860271.
6. Ramsey J.T. et al. Lavender Products Associated With Premature Thelarche and Prepubertal Gynecomastia: Case Reports and Endocrine-Disrupting Chemical Activities // *J. Clin. Endocrinol. Metab*. 2019. Vol. 104(11):5393–405. doi: 10.1210/je.2018-01880.
7. Лапко И.В., Ю.Б. Аксенова, О.В. Кузнецова, С.В. Василевский, А.В. Аксенов, В.Ф. Таранченко, А.М. Антохин, А.А. Ихалайнен. Эфирные масла: методы определения подлинности и выявления фальсификации. Обзор // *Аналитика и контроль*. 2019. Т. 23, № 4. С. 444-475 doi: 10.15826/analitika.2019.23.4.010.
8. Agatonovic-Kustrin S. et al. Essential Oil Quality and Purity Evaluation via FT-IR Spectroscopy and Pattern Recognition Techniques // *Applied Sciences*. 2020. Vol. 10(20), iss. 7294. <https://doi.org/10.3390/app10207294>.
9. Стандарты по ISO/TC 54. Essential oils. [Электронный ресурс]: <https://www.iso.org/ru/committee/48956/x/catalogue/p/1/u/0/w/0/d/0> (дата обращения 18.05.2023).
10. The international fragrance association. [Электронный ресурс]: <http://www.ifraorg.org/> (дата обращения 18.05.2023).

11. Research institute for fragrance materials. [Электронный ресурс]: <https://www.rifm.org> (дата обращения 18.05.2023).
12. ГОСТ 31791 – 2017. Эфирные масла и цветочно-травянистое эфиромасличное сырье. Технические условия. М., 2018. 19 с.
13. Государственная фармакопея Российской Федерации XIV издание [Электронный ресурс] <https://femb.ru/record/pharmacopea14> (дата обращения 25.04.2023)
14. Igarashi M, Ikei H., Song C., Miyazaki Y. Effects of olfactory stimulation with rose and orange oil on prefrontal cortex activity // *Complementary Therapies in Medicine*. 2014. Vol. 22, Issue 6, P. 1027-1031. doi: 10.1016/j.ctim.2014.09.003.
15. Liu K. et al. Isolation and Biological Activities of Decanal, Linalool, Valencene, and Octanal from Sweet Orange Oil // *Journal of Food Science*. 2012. Vol. 77, N. 11. doi: 10.1111/j.1750-3841.2012.02924.x
16. Демакова Е.А., Паршикова В.Н., Степень Р.А., Ефремов А.А. Оптимальные условия получения апельсинового эфирного масла // *Химия растительного сырья*. 1998. № 1. С. 25-28
17. Pino J., Sánchez M., Sánchez R., Roncal E. Chemical composition of orange oil concentrates // *Food / Nahrung*, 1992. Vol. 36(6) P. 539–542. doi:10.1002/food.19920360604
18. Coleman R.L., Lund E.D., Moshonas M.G. Composition of Orange Essence Oil. *Journal of Food Science*. 1969. Vol. 34(6). P. 610–611. doi:10.1111/j.1365-2621.1969.tb12102.x
19. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности парфюмерно-косметической продукции» от 23 сентября 2011 г. № 009/2011 (с изменениями на 15 апреля 2022 года). М., 2022. 378 с.
20. ISO 3140:2019 Essential oil of sweet orange expressed [*Citrus sinensis* (L.)] iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai) [Электронный ресурс] URL: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7e569c8b-096f-49b2-a847-3f9feb03f7d9/iso-3140-2019> (дата обращения: 19.05.2023).
21. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. М.: Химия, 1994. 256 с.
22. Ibipiriene E.-F., Akpa J.G., Ehirim E.O. Comparative Study on The Analysis and Utilization of Citrus Peels Essential Oil and Pectin // *Iconic research and engineering journals*. 2022. Vol. 5, iss. 7. P. 402-411.
23. NIST Chemistry WebBook, SRD 69 [Электронный ресурс] <https://webbook.nist.gov/> (дата обращения: 20.04.2023).

#### Об авторах

Оболикшто Кристина Андреевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, [krisoboliksh@gmail.com](mailto:krisoboliksh@gmail.com)

Касьянов Захар Вячеславович  
кандидат фармацевтических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[zaharyuga@gmail.com](mailto:zaharyuga@gmail.com)

#### About the authors

Kristina Andreevna Obolikshto  
student, 614097, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
[krisoboliksh@gmail.com](mailto:krisoboliksh@gmail.com)

Zakhar Vyacheslavovich Kasyanov  
candidate of pharmaceutical sciences, associate  
professor 614097, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
[zaharyuga@gmail.com](mailto:zaharyuga@gmail.com)

Глушков Владимир Александрович  
доктор химических наук, профессор,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
старший научный сотрудник, Институт  
технической химии Уральского отделения  
Российской академии наук, 614013, Россия,  
г. Пермь, ул. Академика Королёва, 3,  
glusha55@gmail.com

Горбунов Алексей Аркадьевич  
кандидат химических наук, старший  
научный сотрудник, Институт технической  
химии Уральского отделения Российской  
академии наук, 614013, Россия, г. Пермь,  
ул. Академика Королёва, 3,  
agorbunof@mail.ru

Мащенко Петр Сергеевич  
кандидат фармацевтических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
Пермская государственная  
фармацевтическая академия Минздрава РФ,  
614070, г. Пермь, ул. Полевая, 2,  
petlya11@mail.ru

Vladimir Aleksandrovich Glushkov  
doctor of chemical sciences, professor, 614097,  
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,  
Russia, Senior Researcher, 614013,  
Institute of Technical Chemistry,  
Ural Branch of the Russian Academy  
of Sciences, 3, Akademika Korolyova, Perm,  
Russia, glusha55@gmail.com

Aleksei Arkadevich Gorbunov  
candidate of chemical sciences,  
Senior Researcher, 614013,  
Institute of Technical Chemistry,  
Ural Branch of the Russian Academy  
of Sciences, 3, Akademika Korolyova, Perm,  
Russia, agorbunof@mail.ru

Petr Sergeevitch Maschenko  
candidate of pharmaceutical sciences, associate  
professor 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
614070, Perm state pharmaceutical academy, 2,  
Polevaya, Perm, Russia, petlya11@mail.ru

# ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

*Петрунько А.А., Павлова Л.В., Мунхтогтох И.*

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва,  
Самара, Россия

В настоящее время среди молодежи бытует мнение, что курительные смеси не так вредны, как непосредственное курение сигарет, однако в нашей стране до сих пор нет нормативных документов, регламентирующих качественный и количественный состав данных товаров. В большинстве случаев полный состав курительных смесей не известен. Известно только о содержании пропиленгликоля, глицерина и никотина.

**Ключевые слова:** курительные смеси, никотин содержащая продукция (НСП), электронные системы доставки никотина (ЭСДН), жидкости для ЭСДН, анализ.

## STUDY OF THE COMPONENT COMPOSITION OF SMOKING MIXTURES

*Alyona A. Petrunko, Larisa V. Pavlova, Munkhtogtokh Itgel*

Samara University Samara, Russia

Currently, there is an opinion among young people that smoking mixtures are not as harmful as direct cigarette smoking, but there are still no regulatory documents regulating the qualitative and quantitative composition of these goods in our country. In most cases, the full composition of smoking mixtures is unknown, only the content of propylene glycol, glycerin and nicotine is known.

**Keywords:** smoking mixtures, nicotinecontaining products (NCP), electronic nicotine delivery systems (ENDS), liquids for ENDS, analysis.

Объектом исследования в данной работе являются курительные солевые жидкости для ЭСДН следующих марок и производителей:

1. образец PERFECT APPLE SHAKE от российского производителя BLAST, VG/PG: 50/50 крепость (20мг Hard);
2. образец Magic Salt от российского производителя Zombie Juice, VG/PG: 50/50 крепость (20мг Hard);
3. образец Joys salt raspberry rafaello от российского производителя Joys, VG/PG: 50/50 крепость (20мг Hard);
4. образец Husky GREEN LAND от российского производителя Voodoo Lab, VG/PG: 50/50 крепость (20мг Hard);
5. образец Candy man Cinnamon Roll от российского производителя CANDYLAB, VG/PG: 50/50 крепость (20мг Hard).

Анализ курительных смесей проводили методом хромато-масс-спектрометрии при следующих условиях: Колонка: HP-5ms 30м\*0.25мм\*0.25мкм, испаритель – 280°C, термостат – 50°C (0.5 min) => 75 °C (1 min) => 100°C (1 min) => 15°C (1 min) => 280 °C. Газ носитель – гелий, режим – постоянный поток, 1 мл/мин, сброс: 1:20, детектор-масс-спектрометрический, ионизация – электронный удар, энергия ионизации – 70 эВт , диапазон сканирования – 45-500а.е.м., температура источника ионов – 230°C квадруполя -150°C.

Для определения примесей, анализ курительной смеси проводили без разбавления. При этом объем вводимой в испаритель хроматографа пробы был 0,2мкл.

Обзор литературных источников показал, что в основном курительные смеси готовят из сверхкритического CO<sub>2</sub> экстракта листьев табака [1]. Это объясняет обнаружение в составе исследуемых курительных смесей таких природных компонентов как: никотин, масляная кислота, яблочная кислота, представленных в табл. 1. Кроме того, в образцах идентифицированы ароматизаторы: гексилацетат, триацетин, гамма декалактон, ванилин, этил ванилин, бензиловый спирт, бензальдегид пропиленгликоль ацеталь, мальтол (табл. 1). Также были обнаружены силиконы и азелаиновая кислота, которые используются в качестве загустителей.

Таблица 1

*Идентифицированные компоненты*

№ п/п	Время удерживания, мин	Идентифицированный компонент	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
1	2,357	Этиловый спирт бутановой кислоты	-	+	-	-	-
2	2,488	Пропиленгликоль	+	+	+	+	+
3	3,627	Декан	-	-	-	-	+
4	3,669	Фенол	-	-	+	-	-
5	3,732	Гексилацетат	+	-	+	-	-
6	3,753	2-этил-3-метилпиразин	-	-	-	+	-
7	4,156	3-этокси-1,2-пропандиол	-	-	-	+	+
8	4,219	Диэтиловый эфир малоновой кислоты	-	-	+	-	-
9	4,261	2-пропанол	+	-	-	-	-
10	4,534	Яблочная кислота	-	-	+	-	-
11	4,974	Мальтол	+	-	+	-	-
12	5,068	Глицерин	+	+	+	+	+
13	5,184	Азелаиновая кислота	-	-	+	-	-
14	5,199	Бензилацетат	-	-	-	+	+
15	5,236	Диэтиловый сукцинат	-	-	+	-	-
16	5,661	Этил мальтол	+	-	-	-	-
17	5,891	Моноацетин	-	-	-	+	-
18	6,148	Бензальдегид пропиленгликоль ацеталь	-	-	+	-	-
19	6,242	3-фенил-2-пропанол	-	-	-	+	-
20	6,74	Триацетин	+	-	-	+	+
21	6,74	Глицерин триацетат	+	-	-	-	-
22	6,861	Масляная кислота	+	-	-	-	-
23	6,924	Никотин	+	+	+	+	+
24	6,997	Фуранон	+	-	-	-	-
25	7,196	Тетрадекан	+	-	+	+	+
26	7,197	2-бутен-1-он	-	+	-	-	+

№ п/п	Время удерживания, мин	Идентифицированный компонент	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
27	7,448	Ванилин	+	-	-	+	+
28	7,463	4-3-бутен-2-он	-	-	-	-	+
29	7,909	Бензиловый спирт	+	-	-	-	-
30	7,915	Этил ванилин	+	-	-	-	-
31	7,946	Гамма-декалактон	-	-	+	-	-
32	8,717	2-бутанон	-	-	-	-	+
33	8,853	Гексадекан	+	+	+	-	+
34	8,984	N-бензилбензамид	-	+	+	-	-

Все эти примесные компоненты не были заявлены на упаковках, тем более отсутствуют нормы по их содержанию в курительных смесях.

В образце № 3 нами был обнаружен фенол, который обладает токсическим потенциалом и крайне канцерогенен.

Один из главных компонентов курительных смесей – никотин, который является токсичным алкалоидом пиридинового ряда, содержащимся в растениях семейства паслёновых, преимущественно в листьях и стеблях табака [2]. Он способен вызывать зависимость у человека. В исследуемых образцах содержание никотина заявлено – 20мг/л. Однако количественный анализ показал недостоверность указанного значения. Как видно из данных представленных в табл. 2, есть и превышение заявленного значения почти в 2 раза, но есть и концентрация никотина ниже заявленного.

Таблица 2

*Сравнение концентраций никотина*

Жидкости	Заявленное содержание никотина, мг/мл	Обнаруженное содержание никотина, мг/мл
Perfect apple shake	20	46,2
Magic Salt	20	11,7
Joys salt raspberry raffaello	20	22,8
Husky Green Land	20	31,8
Candy man	20	13,2

Количественный анализ никотина, как основного действующего компонента смеси, проводился методом абсолютной градуировки [3–4].

Для получения корректной площади пика никотина, анализ смесей проводили в разведении 1:30. При этом объем вводимой в испаритель хроматографа пробы составлял 1мкл. Хроматограмма полученная в результате анализа разбавленной пробы представлена на рис. 1.

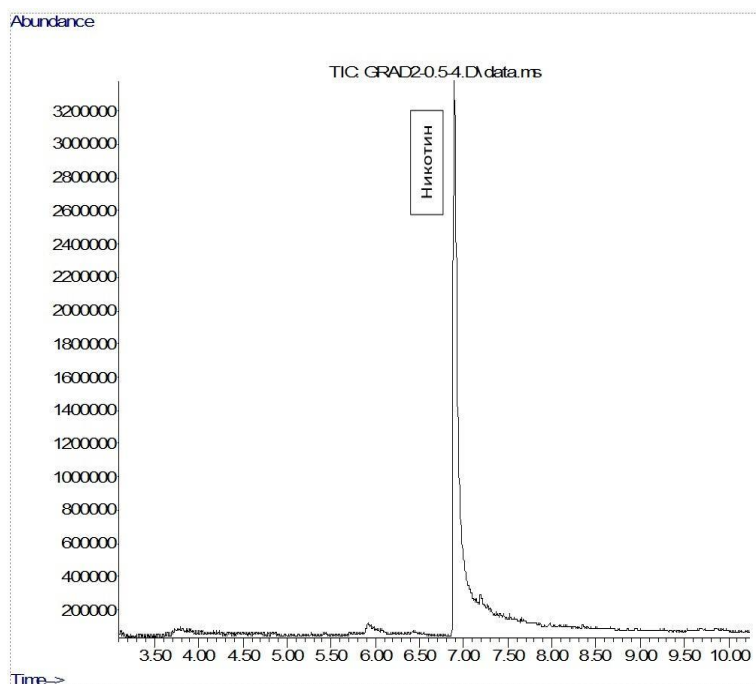


Рис. 1. Хроматограмма никотина 0,5мг/л.

Выводы: Обнаружены токсичные материалы в исследуемых жидкостях. Обнаружено несоответствие количественного состава никотина, указанного на коробке с определенным в смесях. Требуется разработка нормативной документации по качественному и количественному составу, характеристикам продаваемых курительных смесей, во избежание негативных последствий при употреблении.

### Библиографический список

1. Сравнительный анализ химического состава табачного сырья/ В.П. Писклов, С.К. Кочеткова, Н.А. Дурунча [и др.]. – Текст: электронный // Евразийский Союз Ученых – 2012. – № 5–6 – С. 20-24. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sravnitelnyy-analiz-himicheskogo-sostava-tabachnogo-syrya/viewer> (дата обращения: 01:05:2023).
2. История и практика применения никотина/ Т.И. Покровская, И.М. Еремина, И.И. Галич, С.Г. Анушян . – Текст: электронный // Евразийский Союз Ученых – 2019. – #5(62) – С. 58-62. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/istoriya-i-praktika-primeneniya-nikotina/viewer> (дата обращения: 01:05:2023).
3. Оценка риска для здоровья потребителей электронных систем доставки никотина от воздействия химических веществ, идентифицированных в жидкостях для заправки испарителей и в бестабачных никотинсодержащих смесях для рассасывания / А.В. Иваненко, Е.В. Судакова, В.В. Дворянов. [и др.]. – Текст: электронный// Пермский национальный исследовательский политехнический университет (Пермь) – 2020 – С. 661-667 – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42889855> (дата обращения: 01:05:2023). – Режим доступа: Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU.
4. Модификация методики определения никотина в жидкости для ЭСДН / Т.А. Пережогина, Н.А. Дурунча, И.М. Остапченко, С.Г. Анушян. – Текст: электронный // Новые Технологии – 2018. – № 2. – С. 54-59. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35332473> (дата обращения: 01:05:2023). – Режим доступа: Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU.



## Об авторах

Петрунько Алена Андреевна  
студентка, Самарский национальный  
исследовательский университет имени  
академика С.П. Королёва, 443086,  
г. Самара, ул. Московское шоссе, 34,  
alena.petrunko2003@gmail.com

Павлова Лариса Викторовна  
к.х.н., доцент, Самарский национальный  
исследовательский университет  
имени академика С. П. Королёва, 443086,  
г. Самара, ул. Московское шоссе, 34,  
pavlova.lv@ssau.ru

Мунхтогтох Итгэл  
студентка, Самарский национальный  
исследовательский университет имени  
академика С.П. Королёва, 443086, г. Самара,  
ул. Московское шоссе, 34,  
mitgel11@gmail.com

## About the authors

Petrunko Alyona Andreevna  
student, Samara University, 443086, S  
amara, Moskovskoe shosse str., 34,  
alena.petrunko2003@gmail.com

Pavlova Larisa Viktorovna  
candidate of chemical sciences,  
associate professor, Samara University,  
443086, Samara,  
Moskovskoe shosse str., 34,  
pavlova.lv@ssau.ru

Munkhtogtokh Itgel  
student, Samara University, 443086, Samara,  
Moskovskoe shosse str., 34,  
mitgel11@gmail.com

## РАЗРАБОТКА РЕПЕЛЛЕНТА С ЭФИРНЫМ МАСЛОМ *PELARGONIUM GRAVEOLENS L'HER*

Пономарева Е.И.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Рынок репеллентов развивается стремительно. Появляются новые и удобные для применения формы, прослеживается тенденция к замене синтетических репеллентов на репелленты природного происхождения, как более безопасные. Исследования показали высокую репеллентную активность эфирного масла герани душистой, что делает разработку новых репеллентов на его основе актуальной задачей. В работе проведен комплекс исследований по подбору состава репеллента в форме карандаша с эфирным маслом *Pelargonium graveolens L'Her*, который позволил получить лекарственную форму с удовлетворительными технологическими характеристиками.

**Ключевые слова:** медицинский карандаш, эфирное масло, герань душистая, *Pelargonium graveolens*, репеллент

## DEVELOPMENT OF A REPELLENT WITH *PELARGONIUM GRAVEOLENS L'HER* ESSENTIAL OIL

Ekaterina I. Ponomareva

Perm State University, Perm, Russia

The repellent market is developing rapidly. New and easy-to-use forms are emerging, there is a tendency to replace synthetic repellents with natural repellents, as safer. Studies have shown a high repellent activity of geranium essential oil, which makes the development of new repellents based on it an urgent task. The work carried out a set of studies on the selection of the composition of the repellent in the form of a pencil with *Pelargonium graveolens L'Her* essential oil, which allowed to obtain a dosage form with satisfactory technological characteristics.

**Key words:** medical pencil, essential oil, fragrant geranium, *Pelargonium graveolens*, repellent

Анализ ассортимента репеллентов на российском рынке (рис.1) показал, что в их составе преобладают репелленты синтетического происхождения и представлены ДЭТА (диэтилтолуолаамидом), его аналогом 1R3535, а также перметрином, циперметрином и тетраметрином. Но данные вещества обладают рядом побочных эффектов, в частности токсическим действием на организм, что ограничивает их применение, например в детской практике и у беременных. Поэтому актуальна разработка нового природного и безопасного репеллента [1].

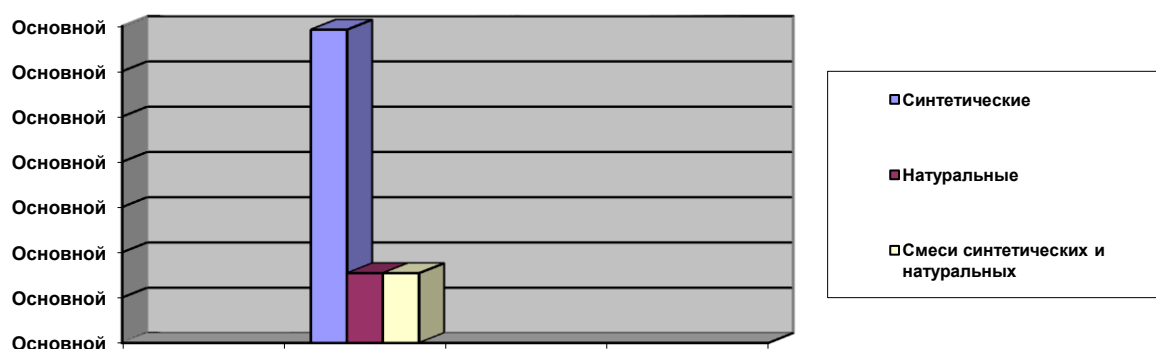


Рис. 1. Ассортимент репеллентов на российском рынке

Известно большое количество растений, обладающих репеллентными свойствами. Среди них хорошо зарекомендовали себя в этой роли эфирное масло герани душистой (*Pelargonium graveolens* L'her) [2, 3]. Многочисленные исследования показали перспективность использования эфирного масла герани душистой в качестве безопасного эффективного репеллента [3, 4]. Анализ ассортимента репеллентов, представленных на сегодняшний день на фармацевтическом рынке, показал, что наиболее перспективной формой является карандаш. Данная лекарственная форма удобна в применении, компактна, портативна, гигиенична и выпускается в экономичных упаковках. Карандаши мягко наносятся на кожу и способны длительно удерживаться на ней в виде тонкого слоя основы с лекарственным веществом, что увеличивает репеллентное действие во времени [5].

**Цель работы:** разработка состава репеллента в форме медицинского карандаша с эфирным маслом герани душистой.

#### Материалы и методы исследования

В работе использовалось эфирное масло травы герани душистой (ГОСТ ISO 4731—2014). Эфирное масло, полученное паровой дистилляцией свежих или слегка подсушенных надземных частей герани душистой – *Pelargonium graveolens* L'Her, семейства Гераниевых – Geraniaceae, собранные в Республике Таджикистан в фазу цветения в августе/сентябре 2020 г. Представляет собой янтарно-желтую, прозрачную, подвижную жидкость.

Вазелин (ФС.2.2.0003.15), Вода очищенная (ФС.2.2.0020.18), Масло вазелиновое (ФС.2.2.0004.15), пчелиный воск (ГОСТ 21179-2000), желатин (ГОСТ 23058-89, парафин (ГОСТ 23683-89), ПЭГ-1500 (ТУ 2483-008-71150986-2006), глицерин (ГОСТ 6824-96), ПЭО-400 (ТУ 2226-061-05766801-2006)

#### Методы исследования

##### 1. Определение намазывающей способности

Образцы карандашей по 1,0 г помещали на стеклянную пластинку 10×10, накрывали второй стеклянной пластинкой, предварительно измерив диаметр карандаша. После этого на стеклянную пластинку с карандашами помещали груз (гиря 1 кг). Карандаши под действием тяжести груза расходились, образуя пятно определенного диаметра. Через 10 минут измеряли диаметр каждого карандаша.

##### 2. Определение прилипающей способности

Показатель прилипаемости определяли по массе двух мазков карандаша, нанесенных на стеклянную пластину (ширина 3 см и длина 7 см). Длина мазка 4 см.

##### 3. Определение водородного показателя

Водородный показатель определяли согласно ГОСТ 29188.2-2014 и ОФС.1.2.1.0004.15.

Для этого 10,0 г карандаша помещали в химический стакан, добавляли 90 мл воды очищенной, нагревали при перемешивании до температуры ( 80±2)°С до полного разрушения

эмульсии (выделения масляного слоя), охлаждали до  $(20 \pm 2)^\circ \text{C}$ , отделяли водный слой фильтрованием через слой фильтровальной бумаги и измеряли pH фильтрата.

#### 4. Определение коллоидной стабильности

Коллоидную стабильность полученных лекарственных форм определяли согласно ОСТ 29188.3.91.

Для этого две пробирки наполняли на 2/3 объема исследуемыми карандашами и взвешивали. Результат записывали до второго десятичного знака, при этом разность массы пробирок с карандашами не должна превышать 0,2 г. Далее пробирки помещали в термостат и выдерживали 20 минут при температуре  $42^\circ \text{C}$ . Пробирки вынимали и устанавливали в гнезда центрифуги. Центрифугирование проводили 5 минут при частоте вращения  $100 \text{ с}^{-1}$ . По истечении времени пробирки вынимали и визуально определяли стабильность карандашей. Полученная лекарственная форма считается устойчивой, если в двух пробирках масса была устойчива, не наблюдалось капелек жидкой фазы (масла) и не было четкого расслоения.

#### 5. Количественное определение содержания эфирного масла в карандаше

Определение проводили методом 2, по ОФС.1.5.3.0010.15. Содержание эфирного масла в карандашах на 100 г вычисляют по формуле 1:

$$X = \frac{V \times 100 \times 0,890}{a} \quad (1)$$

где:  $V$  – объем эфирного масла, в мл;

$a$  – навеска карандаша, г;

0,900 – средняя специфическая плотность эфирного масла герани

#### 6. Определение кислотного числа

Точную навеску испытуемого вещества 1,5 – 2 г, помещают в колбу вместимостью 250 мл и растворяют в 5 мл спирта 96% предварительно нейтрализованного 0,1 М раствором натрия гидроксида в присутствии 0,5 мл

1% раствора фенолфталеина.

При необходимости колбу нагревают с обратным холодильником на водяной бане до полного растворения испытуемого вещества. Прибавляют 1 мл 1% раствора фенолфталеина и титруют 0,1М раствором натрия гидроксида до появления бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с.

Кислотное число вычисляют по формуле 2:

$$I_A \frac{V \times 5,610}{a} \quad (2)$$

где:  $V$  – объем 0,1М раствора натрия гидроксида, израсходованный на титрование, в миллилитрах;

$a$  – навеска испытуемого вещества, в граммах;

5,610 – количество миллиграммов калия гидроксида, соответствующее 1 мл 0,1 М раствора натрия гидроксида

Математическое планирование эксперимента. Оптимизацию состава карандашей проводили по 4 факторам с использованием схемы греко – латинского квадрата. Дисперсионный анализ греко – латинского квадрата проводится по алгоритму расчета трехфакторного латинского квадрата с учетом четвертого фактора. Опыты проводили по греко-латинскому квадрату  $4 \times 4$  с количеством опытов 16.

Статистическую обработку всех данных осуществляли с применением пакета прикладных программ Excel 2010 с вычислением граничных значений доверительного интервала среднего результата ( $M \pm m$ ) и непарного t-критерия Стьюдента, при этом различия считались достоверными при  $p < 0,05$ .

## Оптимизация состава репеллента в форме карандаша с эфирным маслом *Pelargonium graveolens* L'Her

Анализ литературных данных показал, что эфирное масло герани оказывает наибольший эффект в 5% концентрации. Было принято готовить 5% карандаши с эфирным маслом герани душистой массой 25,0.

Для обоснования оптимального состава репеллента-карандаша с эфирным маслом герани душистой применяли математический метод планирования эксперимента по типу греко-латинского квадрата (4Х4).

В работе изучено влияние следующих факторов:

А – вид формообразователя 1. В качестве формообразующих и уплотняющих веществ были выбраны пчелиный воск, парафин, ПЭГ-1500, желатино-глицериновая основа.

В – пластификатор. Для улучшения пластичных свойств, обеспечивающих получение равномерного мазка, использовали глицерин, масло касторовое, ПЭО-400, вазелиновое масло.

С – соотношение формообразователей

Д – вид формообразователя 2 (аналогично формообразователю 1)

При приготовлении 16 экспериментальных композиций, представленных в табл. 2, использовали следующие технологические приемы: пластификаторы сплавляли с гидрофобной основой, компоненты гидрофобной основы сплавляли в порядке уменьшения их температуры плавления, отдельно готовили желатино-глицериновую основу, которую далее смешивали с гидрофобным компонентом, эфирное масло добавляли к готовой массе. Полученные карандаши выдерживались в прохладном месте в течение 24 часов, после чего они исследовались. Из 16 композиций (табл. 1) только 8 имели удовлетворительный внешний вид и представляли собой однородные карандаши, твердой консистенции, белые, с желтоватым оттенком или темно-желтого цвета (составы № 1, 2, 3, 5, 7, 8, 10, 11). Остальные 8 карандашей (составы № 4, 6, 12-16) расслаивались в течение 24 часов хранения.

Таблица 1

Составы экспериментальных композиций

Компонент	Пчелиный воск	Парафин	ПЭГ-150	Желатино-глицериновая основа	Глицерин	Масло касторовое	ПЭО-400	Вазелиновое масло
№ п.п.								
1	2ч				+			
2	1ч	2ч				+		
3	1ч		3ч				+	
4	1ч			4ч				+
5		1ч	2ч		+			
6		1ч		1ч		+		
7	4ч	1ч					+	
8		4ч						+
9			1ч	3ч	+			
10			5ч			+		
11		1ч	1ч				+	
12	2ч		1ч					+
13		4ч		1ч	+			
14	3ч			1ч		+		
15				3ч			+	
16			1ч	1ч				+

Результаты определения намазывающей способности карандашей с эфирным маслом герани душистой приведены в табл. 2, приведены данные среднего значения трех опытов. Чем диаметр больше, тем более мягкую консистенцию имеет карандаш и, следовательно, легче намазывается. Лучшей намазывающей способностью обладали составы № 2, 3, 5, 7, 8 (основы: парафин + пчелиный воск, пчелиный воск+ПЭГ-1500, парафин+ПЭГ-1500, парафин+пчелиный воск, парафин+парафин соответственно)

Таблица 2

*Результаты определения намазывающей способности карандашей*

Номер состава	Диаметр карандаша до определения, мм	Диаметр карандаша после действия груза, мм
1	35	35
2	35	37
3	35	38
4	35	35
5	35	37
6	35	35
7	35	37
8	35	37
9	35	35
10	35	35
11	35	35
12	35	36
13	35	36
14	35	36
15	35	36
16	35	36

Дисперсионный анализ показателя намазывающей способности по критерию Фишера, показал, что существенное влияние оказывает вид формообразователя 1 (Грасч. 5,15 > F<sub>кр.</sub> 4,76) и вид формообразователя 2 (Грасч. 5,14 > F<sub>кр.</sub> 4,76)

Для статистически значимого фактора проведены множественные сравнения с использованием рангового критерия Дункана. Ряды предпочтительности для фактора А имели следующий вид:

ПЭГ-1500 > парафин > пчелиный воск > желатино-глицериновая основа. При  $p=0,05$  отличия значимы в парах А2-А1. Таким образом, введение в состав желатино-глицериновой основы приводит к ухудшению намазывающей способности карандашей.

Результаты определения прилипающей способности карандашей с эфирным маслом герани душистой представлены в табл. 3. В таблице приведены данные среднего значения трех опытов.

Таблица 3

*Результаты определения прилипающей способности карандашей*

Номер состава	Масса мазка карандаша, г
1	0,017
2	0,005
3	0,011
4	0,008
5	0,004
6	0,007
7	0,015
8	0,011
9	0,006
10	0,023
11	0,004
12	0,009
13	0,010
14	0,010
15	0,005
16	0,01

Лучшей прилипающей способностью обладали составы №1, 3, 7, 8, 10. (Основы: пчелиный воск, пчелиный воск+ПЭГ-1500, парафин+ пчелиный воск, парафин, ПЭГ-1500 соответственно.)

Дисперсионный анализ показателя прилипающей способности по критерию Фишера (табл. 3.6), показал, что существенное влияние оказывает вид формообразователя 1 (Фрасч. 5,06>Фкр. 4,76), вид формообразователя 2 (Фрасч. 5,31>Фкр. 4,76) и соотношение формообразователей (Фрасч. 4,77 >Фкр. 4,76).

Для статистически значимых факторов проведены множественные сравнения с использованием рангового критерия Дункана.

Ряды предпочтительности для фактора А имели следующий вид: ПЭГ-1500 >пчелиный воск > парафин> желатино-глицериновая основа. Ряды предпочтительности для фактора С имели следующий вид: 1:3>1:2>1:1>1:4. При  $p=0,05$  отличия значимы в парах А2-А1, С4-С2. Таким образом, введение в состав желатино-глицериновой основы и использование соотношения формообразователей 1:4 приводит к ухудшению прилипающей способности карандашей.

Результаты определения водородного показателя карандашей с эфирным маслом герани душистой представлены в табл. 4. В таблице приведены данные среднего значения трех опытов.

Таблица 4

*Определение водородного показателя карандашей*

Номер состава	pH
1	6,59
2	6,69
3	6,35
4	6,2
5	6,51

Номер состава	pH
6	6,55
7	6,36
8	6,6
9	6,29
10	6,14
11	6,49
12	6,39
13	6,26
14	6,08
15	6,35
16	6,65

При определении pH композиций карандашей установлено, что значения находятся от 6,08 до 6,69.

Дисперсионный анализ показателя pH по критерию Фишера (табл. 3.8), показал, что на водородный показатель водной вытяжки существенное влияние оказывают все четыре фактора: вид формообразователя ( $F_{расч.} 4,77 > F_{кр.} 4,76$ ), пластификатор ( $F_{расч.} 5,12 > F_{кр.} 4,76$ ), соотношение формообразователей ( $F_{расч.} 5,21 > F_{кр.} 4,76$ ).

Для статистически значимых факторов проведены множественные сравнения с использованием рангового критерия Дункана.

Ряды предпочтительности для фактора А имели следующий вид: ПЭГ-1500 > пчелиный воск > парафин > желатино-глицериновая основа.

Ряды предпочтительности для фактора В имели следующий вид: ПЭО-400 > глицерин > вазелиновое масло > касторовое масло. Ряды предпочтительности для фактора С имели следующий вид: 1:3 > 1:1 > 1:2 > 1:4. При  $p=0,05$  отличия значимы в парах А2-А1, В4-В2, С1-С2, С1-С4. Таким образом, введение в состав желатино-глицериновой основы, касторового масла и использование соотношения формообразователей 1:4 приводит к подщелачиванию карандашей, что отрицательно сказывается на значении водородного показателя.

Показателями стабильности разработанных препаратов являлись внешний вид при хранении и коллоидная устойчивость, поэтому все образцы подвергались дополнительному контролю на коллоидную стабильность. Из 16 композиций только 8 имели удовлетворительный внешний вид и представляли собой однородные карандаши, твердой консистенции, белые, с желтоватым оттенком или темно-желтого цвета (составы № 1, 2, 3, 5, 7, 8, 10, 11). Остальные 8 карандашей (составы № 4, 6, 9, 12-16) расслаивались.

В результате проведенного комплекса работ по оптимизации состава репеллента – карандаша с эфирным маслом герани душистой установлено, что в рациональной прописи соотношение формообразователей должно быть 1:3, пропись должна содержать пчелиный воск, ПЭГ-1500, пластификатор ПЭО – 400.

Согласно этому предложен следующий состав:

Воск пчелиный – 23,5 г (1ч)

ПЭГ – 1500 – 70,5 (3ч)

ПЭО – 400 – 1,0 (1%)

Эфирное масло герани душистой – 5,0 ( 5%)



### Библиографический список

1. Чулкова В.В. Растения-репелленты / В.В. Чулкова, Т.Л. Чапалда, Н.М. Пояркова Текст: непосредственный // От инерции к развитию: научно-инновационное обеспечение производства и переработки продукции растениеводства. Ресурсосберегающие технологии, технические средства и цифровая платформа АПК: сборник материалов международной научно-практической конференции «От инерции к развитию: научно-инновационное обеспечение АПК» (18–19 февраля 2020 г.) / Научные редакторы О.Г. Лоретц, М.Б. Носырев, М.Ю. Карпучин. – Екатеринбург: Издательство Уральского ГАУ, 2020. – 232 с.
2. V.M. Botha, C.M.E. McCrindle An appropriate method for extracting the insect repellent citronellol from an indigenous plant (*Pelargonium graveolens* L'Her) for potential use by resource-limited animal owners // Journal of the South African Veterinary Association. – 2000. – Vol. 71(2). – P. 103-105. [doi: 10.4102/jsava.v71i2.688]
3. Chen W., Viljoen A.M. Geraniol — A review of a commercially important fragrance material// South African Journal of Botany. 2010.– № 76.-С. 643 – 651 [doi:10.1016/j.sajb.2010.05.008]
4. Козаржевская Э.Ф. Сигнальное управление поведением вредителей в теплицах с целью снижения их численности с помощью синергических биологических. / Э.Ф. Козаржевская Текст: непосредственный // Гавриш. – 2009. – № 2. – С. 20-23.
5. Кузнецова Л.С. Разработка состава, технологии и анализ карандашей медицинских с камфорой / Л.С. Кузнецова, Т.Т. Лихота. Текст: непосредственный // Фундаментальные исследования. – 2011. – №11-3. – С.522-525

### Об авторах

Пономарева Екатерина Ивановна  
кандидат фармацевтических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614068,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
romfig@yandex.ru

### About the authors

Ponomareva Ekaterina Ivanovna  
candidate of pharmaceutical sciences,  
associate professor, Perm state  
national research university, 614068, Perm,  
Bukireva, 15, romfig@yandex.ru

## ВЛИЯНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СУЛЬФИТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ЗОЛОЧЕНИЯ

*Рачихина К.В.<sup>1</sup>, Петухов И.В.<sup>1</sup>, Кичигин В.И.<sup>1</sup>, Попова А.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

<sup>2</sup> ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», Пермь, Россия

Описано влияние добавки этилендиамина на изменение электрохимических процессов в сульфитном электролите золочения. Показано, что добавка этилендиамина и увеличение её концентрации в электролите оказывает существенное влияние на кинетику процесса и облегчает электроосаждение золота.

**Ключевые слова:** сульфитный электролит, Au-покрытия, этилендиамин, электрохимические процессы.

## THE EFFECT OF ETHYLENEDIAMINE ON ELECTROCHEMICAL PROCESSES IN THE SULFITE ELECTROLYTE OF GILDING

*Kristina V. Rachikhina<sup>1</sup>, Igor V. Petukhov<sup>1</sup>, Vladimir I. Kichigin<sup>1</sup>, Anna M. Popova<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, Russia;

<sup>2</sup> Perm Scientific-Industrial Instrument-Making Company, Perm, Russia

The effect of the addition of ethylenediamine on the change of electrochemical processes in the sulfite electrolyte for gold coating is described. It was shown that addition ethylenediamine of electroplating solution are affected electrochemical processes kinetics and facilitates the electrodeposition of gold.

**Key words:** sulfite electrolyte, Au-coatings, ethylenediamine, electrochemical processes.

Сульфитные электролиты золочения находят широкое применение в микроэлектронике, фотонике. Эти электролиты имеют нейтральное значение pH, не оказывают негативного влияния на маску фоторезиста, позволяют осаждать толстые покрытия, которые находят применение в различных СВЧ-устройствах [1].

Золото в данных электролитах находится в составе комплексных анионов  $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)$ . Данный сульфитный комплекс неустойчив и достаточно легко распадается с образованием частиц металлического золота. Сульфитные электролиты золочения обычно используются при повышенной температуре, поэтому для стабилизации электролита в его состав вводят этилендиамин.

Несмотря на широкое использование в промышленности механизм процесса электроосаждения золота из сульфитных электролитов до сих пор окончательно не установлен. Не установлено, какие комплексные ионы принимают непосредственное участие в электродных процессах. Это отчасти обусловлено тем, что методы ИК- и УФ-спектроскопии находят ограниченное применение, поскольку пики поглощения сульфитного комплекса золота достаточно слабые и на них накладываются более интенсивные пики поглощения других компонентов,

присутствующих в электролите. Это показали и проведенные нами исследования. По этой причине было изучено влияние комплексного состава электролита на кинетику выделения золота.

Для исследования использовались следующие растворы:

1. Электролит, содержащий сульфитный комплекс золота (содержание Au в пересчете на металл 8,0 г/л), pH=9,8;
2. Электролит, содержащий сульфитный комплекс золота (содержание Au в пересчете на металл 8,0 г/л) с добавкой этилендиамина 8 г/л, pH электролита 7,7;
3. Электролит, содержащий сульфитный комплекс золота (содержание Au в пересчете на металл 8,0 г/л) с добавкой этилендиамина 16 г/л, pH электролита 7,7;
4. Электролит, содержащий сульфитный комплекс золота (содержание Au в пересчете на металл 8,0 г/л) с добавкой этилендиамина 32 г/л, pH электролита 7,7.

Измерения проводились при температуре  $50 \pm 1^\circ\text{C}$  в термостатируемой электрохимической ячейке ЯСЭ-2 на вращающемся Au-электроде, скорость вращения 300 об/мин. Использование вращающегося дискового электрода связано с тем, что осаждение из сульфитных электролитов проводится в условиях перемешивания. В качестве рабочего электрода использовался вращающийся платиновый дисковый электрод (RDE-2, Metrohm, Autolab B.V.) на который перед началом измерений в гальваностатическом режиме ( $20 \text{ A/m}^2$ ) наносили слой золота толщиной 1 мкм.

Поляризационные кривые и спектры импеданса регистрировали с использованием электрохимического комплекса «Solartron-1280». Регистрация спектров импеданса проводилась с шагом 0,02...0,04 В в катодную область, диапазон частот  $10000 \div 0,01$  Гц. Электрод перед измерениями выдерживался в течение 3 минут при фиксированном потенциале. Продолжительность выдержки была уменьшена с 10 до 3 мин, учитывая низкую стабильность сульфитного комплекса золота. Все потенциалы приведены относительно н.в.э.

На рис. 1 представлены поляризационные кривые, полученные в исследуемых растворах.

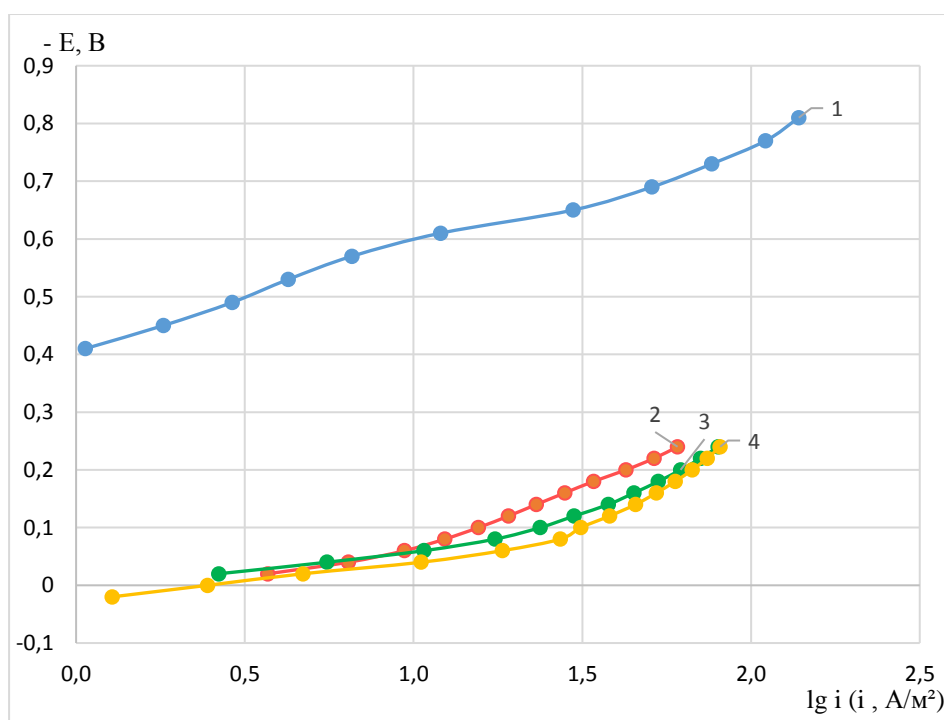


Рис. 1. Поляризационные кривые в исследованных электролитах: 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 3; 4 – № 4. Температура  $50^\circ\text{C}$ , скорость вращения 300 об/мин

На поляризационной кривой (электролит № 1) выделение золота происходит при значительной катодной поляризации (рис. 1, кривая 1) на кривой имеется два участка с наклоном  $\sim 0,17$  В и достаточно короткий участок с меньшим наклоном между ними. Выделение золота начинается при потенциалах менее  $-0,4$ В.

Уже небольшое количество этилендиамина (8 г/л, электролит № 2) смещает потенциалы выделения золота на  $0,45 \dots 0,5$  В (рис. 1 кривая 2). Изменяется и ход катодной кривой: после непродолжительного участка с наклоном  $0,060$  В, регистрируется более протяженный участок с наклоном  $0,215$  В. Протяженность первого участка увеличивается с ростом концентрации этилендиамина, одновременно увеличивается наклон второго тафелевского участка. Наклоны тафелевских участков приведены в табл. 1. При этом увеличение концентрации этилендиамина в электролите с 8 до 32 г/л увеличивает скорость выделения золота в  $\sim 2$  раза.

Таблица 1

*Влияние концентрации этилендиамина на наклоны тафелевских участков поляризационных кривых*

Концентрация этилендиамина, г/л	$b_1$ , В	$b_2$ , В
0	0,170	0,170
8	0,060	0,215
16	0,060	0,225
32	0,060	0,280

Годографы импеданса в электролите № 1 представляют собой сочетание емкостной полуокружности в области высоких и средних частот и индуктивной дуги при низких частотах. Начиная с  $E = -0,65$  В (начало третьего участка поляризационной кривой с более высоким наклоном) вид графиков импеданса заметно изменяется: появляется вторая емкостная дуга.

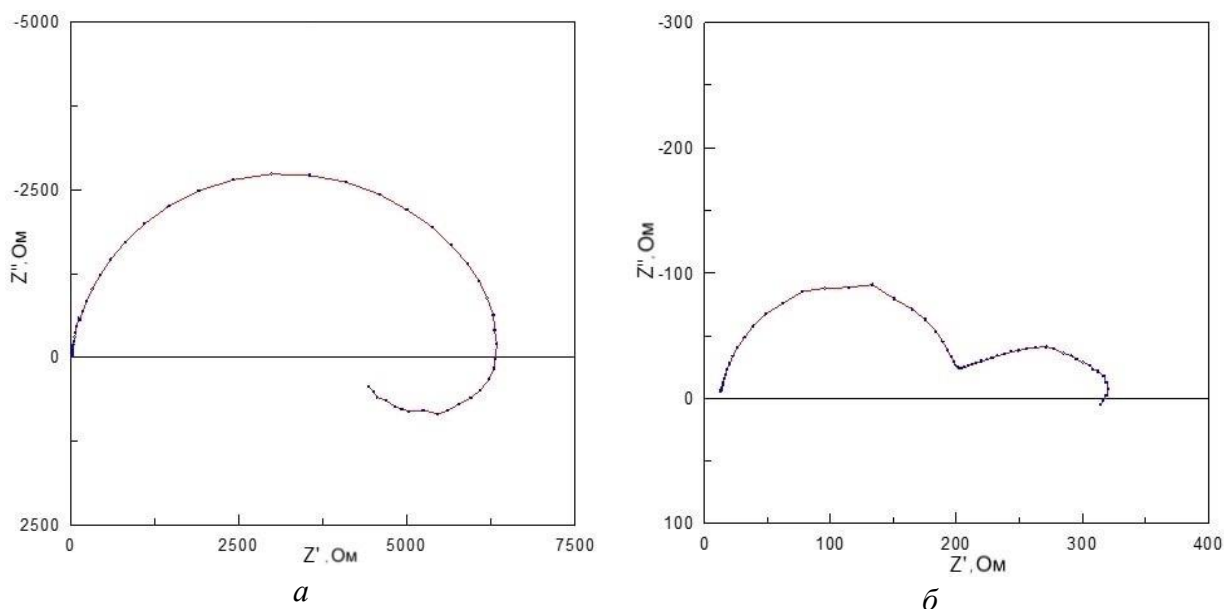


Рис. 2. Графики импеданса в электролите №1 при потенциалах, В:  
а –  $-0,53$ ; б –  $-0,65$ . Площадь электрода  $0,07 \text{ см}^2$

Первая (высокочастотная, ВЧ) емкостная дуга обусловлена сопротивлением переноса заряда  $R_{ct}$  и емкостью двойного электрического слоя  $C_{dl}$ . Вторая емкостная дуга, предположительно, связана со стадией встраивания ад-атомов золота в кристаллическую решетку. Следует

отметить, что во вторую емкостную дугу в зависимости от условий могут давать вклад одновременно две стадии с близкими временными константами – встраивание ад-атомов в решетку и диффузия реагента в объеме раствора.

Индуктивную дугу можно связать с влиянием адсорбированных ингибирующих частиц, степень заполнения  $\theta_{inh}$  которыми уменьшается при понижении потенциала электрода и при наложении переменного-токового сигнала участвует в процессе релаксации, приводящем к индуктивному сдвигу фаз между малоамплитудными потенциалом и током.

По мере понижения потенциала и ускорения переноса заряда начинают проявляться кинетические ограничения на стадиях диффузии разряжающихся частиц к поверхности электрода и встраивания ад-атомов – появляется вторая емкостная дуга.

Характер изменений графиков импеданса с потенциалом электрода в электролите с 8 г/л этилендиамина качественно подобен изменениям в электролите без этилендиамина: при менее высоких катодных поляризациях спектр импеданса представляет собой сочетание емкостной дуги и индуктивной дуги; при более высоких поляризациях в спектре импеданса есть две емкостные дуги и индуктивная дуга. Но имеются и различия: в электролите № 2 размер первой емкостной дуги, определяемый сопротивлением переноса заряда, при всех изученных  $E$  заметно выше размера второй емкостной дуги; в отличие от раствора без этилендиамина, не наблюдается разделение второй емкостной дуги на две полуокружности; индуктивная дуга при низких потенциалах более выражена в растворе с этилендиамином.

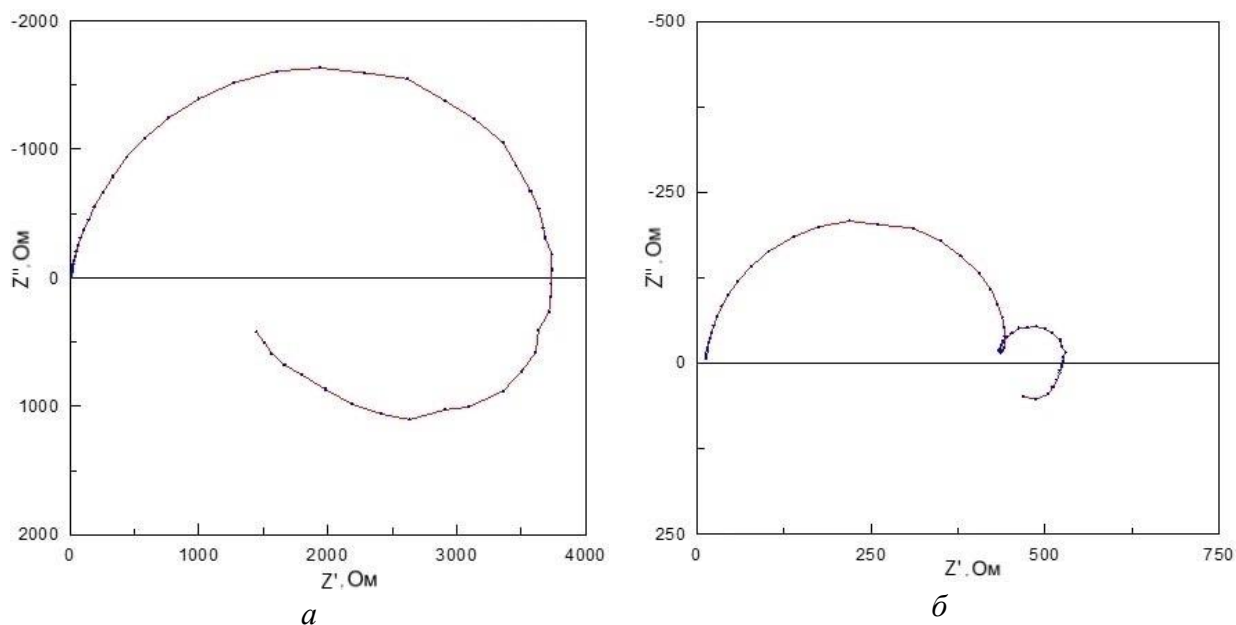


Рис. 3. Графики импеданса в электролите №2 при потенциалах, В: а – -0,02; б – -0,18. Площадь электрода 0,07 см<sup>2</sup>

Различия в кинетике электроосаждения золота из электролитов без этилендиамина (№ 1) и электролитов с этилендиамином (№ 2–№ 4) с различными значениями рН можно объяснить следующими причинами:

1) Изменение состава разряжающихся комплексов при изменении рН раствора. При понижении рН в координационной сфере возрастает доля протонированных молекул этилендиамина; в этом случае понижается прочность комплексных ионов и облегчается их разряд на катоде.

2) Адсорбция ОН – ионов, которая увеличивается при повышении pH раствора. Хемосорбированные ОН-группы могут входить в состав ингибирующего слоя на поверхности, который влияет на кинетику электродного процесса. В присутствии этилендиамина может изменяться состав ингибирующего слоя и эффективность его действия за счет чего облегчается процесс электроосаждения золота.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### **Библиографический список**

1. В.И. Кичигин, И.В. Петухов, Д.И. Шевцов, М.А. Пермякова. Электроосаждение и свойства покрытий из сульфитного электролита золочения // Ж. прикл. химии. – 2015, Т.88, № 12, с.1703-1710.

### **Об авторах**

Рачихина Кристина Владиславовна  
студентка, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, KristinaR0410@gmail.com

Петухов Игорь Валентинович  
кандидат химический наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
Petukhov-309@yandex.ru

Кичигин Владимир Иванович  
кандидат химических наук, старший  
научный сотрудник, Пермский  
государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, kichigin@psu.ru

Попова Анна Михайловна  
начальник лаборатории, ПАО «Пермская  
научно-производственная  
приборостроительная компания», 614007,  
г. Пермь, ул. 25-го Октября, 106,  
AMPopova@pnppk.ru

### **About the authors**

Kristina Vladislavovna Rackhikhina  
student, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia, Kristi-  
naR0410@gmail.com

Igor Valentinovich Petukhov  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, 614097, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
Petukhov-309@yandex.ru

Vladimir Ivanovich Kichigin  
candidate of chemical sciences,  
senior researcher, 614097,  
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,  
Russia, kichigin@psu.ru

Anna Michailovna Popova  
head of the laboratory, 614007,  
Perm Scientific-Industrial Instrument-Making  
Company, 106, 25th October, Perm, Russia,  
AMPopova@pnppk.ru

## МОДИФИКАЦИЯ ЦИНКОМ ПОВЕРХНОСТИ УГОЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

*Сидорова И.П., Шавкунов С.П.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследован процесс катодной поляризации угольного электрода в водном растворе хлорида цинка с концентрацией 0.5 ммоль/л в интервале потенциалов от равновесного до -1.6 В. После поляризации начальный потенциал относительно хлорсеребряного электрода составил -1.2, в дальнейшем он возрастает до 0.8 В при условии стабилизации в растворе электролита и до 1 В, при выдержке на воздухе в течение 15 минут. Была предложена схема реакций, где одной из стадий является образование на поверхности угольного электрода пероксида цинка.

**Ключевые слова:** угольный электрод, цинкование, пероксид цинка

## ZINC MODIFICATION OF THE CARBON ELECTRODE SURFACE

*Irina P. Sidorova, Sergey P. Shavkunov*

Perm State University, Perm, Russia

The process of cathodic polarization of a carbon electrode in an aqueous solution of zinc chloride with a concentration of 0.5 mmol/L in the potential range from equilibrium to -1.6 V was studied. electrolyte and up to 1 V, when exposed to air for 15 minutes. A reaction scheme was proposed, as a result of which zinc peroxide is formed on the surface of the working electrode.

**Key words:** carbon electrode, zinc-plating, zinc peroxide

Создание новых электродных материалов с высокоразвитой поверхностью и разработка новых типов растворов электролитов привели к появлению современных накопителей электрической энергии – суперконденсаторов. Процесс накопления энергии, в которых происходит за счет перераспределения заряда в электролите и их концентрации на границе фаз [1]. Благодаря высокой удельной мощности такие устройства используются в автотранспорте при рекуперации энергии двигателя, в системах «старт-стоп», в портативных электронных устройствах и т.п. [2 – 4].

Материалом электродов суперконденсаторов выступает высокодисперсный углерод, т.е. это углеродные электропроводящие материалы, истинная поверхность которых равняется сотням и тысячам м<sup>2</sup>/г. К ним относятся: активированный уголь и наноматериалы на основе углеродных систем.

Углеродные материалы легко образуются из разнообразных природных и синтетических соединений углерода путем их пиролиза, а сам углерод обладает высоким значением температур испарения и плавления, что дает высокую стабильность материалам даже при жестких условиях. От исходных углеродсодержащих веществ и условий их обработки зависит возможность создания углеродных материалов с широким спектром физико-химических, каталитических и электрохимических свойств [5].

Целью нашего исследования является модификация поверхности угольного электрода.

В проведенных исследованиях мы использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку, где рабочим электродом являлся цилиндрический угольный электрод высокой степени

чистоты, применяемый в спектральном анализе, электродом сравнения служил хлорид-серебряный. А в качестве вспомогательного электрода применили платиновый цилиндр, площадь которого равнялась примерно  $100 \text{ см}^2$ , такая площадь обеспечивает возможность надежной оценки электрохимических параметров рабочего электрода.

Исследования кинетики электродных процессов проводились с использованием универсального автоматизированного прибора для электрохимических исследований марки «Solartron-1280C».

Перед нанесением цинка применяли метод хронопотенциометрии для стабилизации потенциала на границе угольный электрод/электролит, далее снимали потенциодинамическую кривую в катодной области со скоростью  $1 \text{ мВ/с}$ .

В качестве электролита цинкования [6] нами был выбран водный раствор хлорида цинка ( $0.5 \text{ ммоль/л}$ ). Сначала мы проверили смачиваемость угольного электрода посредством выдержки его в растворе электролита в течение 48 часов. По истечении данного времени прибыль в массе электрода составила  $0.0003 \text{ г}$ , что говорит о низкой пористости и значит, что все реакции будут проходить на поверхности электрода.

Опыт начинали с получения хронопотенциограммы, основываясь на результатах которой можно утверждать, что начальный потенциал угольного электрода в среднем равен  $-0.25 \text{ В}$ , затем происходит рост в анодную область и стабилизация.

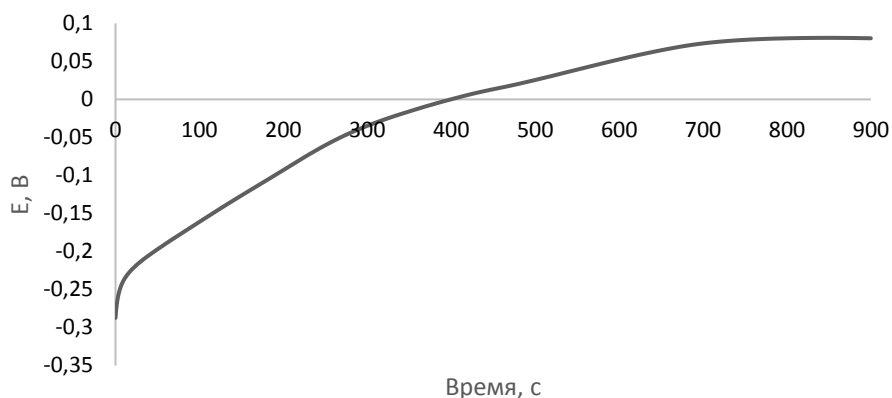


Рис. 1. Хронопотенциограмма исходного угольного электрода в водном растворе хлорида цинка ( $0.5 \text{ ммоль/л}$ )

После получали потенциодинамическую кривую в катодной области.

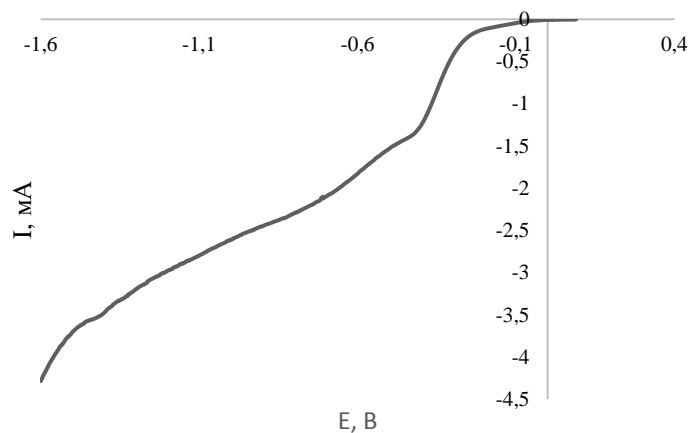


Рис. 2. Катодная поляризационная кривая для угольного электрода в водном растворе хлорида цинка ( $0,5 \text{ ммоль/л}$ )



В ходе проведения катодной поляризации угольного электрода нами было подтверждено, что ионизация атомов цинка протекает путём последовательных двух одноэлектронных стадий [7], что характеризуется на кривой предельными токами при потенциалах -0,43 В и -1,43 В. Стоит отметить, что после потенциала -1,55 В начинает выделяться водород на угольном электроде и дальнейшее проведение поляризации следует прекратить.

После завершения катодной поляризации потенциал угольного электрода равен -1,2 В.

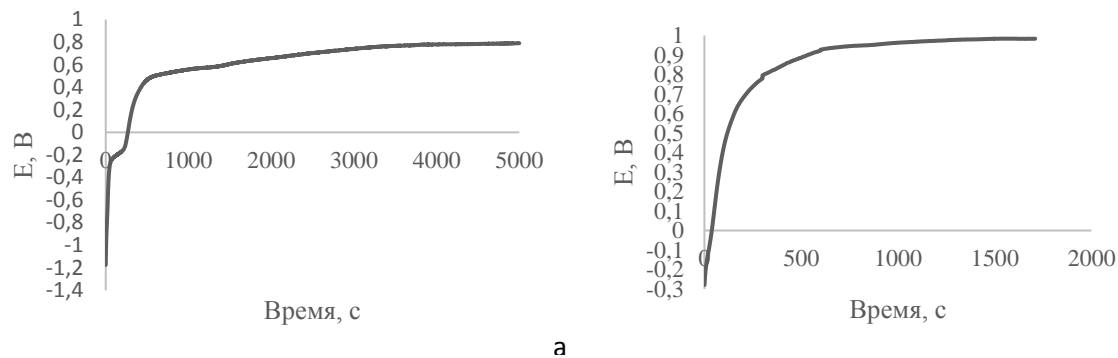
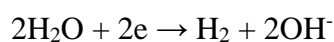
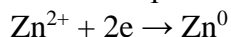


Рис. 3. Хронопотенциограммы угольного электрода, покрытого цинком после поляризации: в растворе (а) и после выдержки на воздухе в течении 15 минут, помещенного затем в электролит (б)

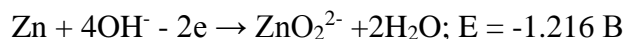
Затем он смещается в анодную область, достигая значения 0,8 В при условии, что стабилизация потенциала происходит в растворе электролита, если же после поляризации угольный электрод выдержать на воздухе в течении 15 минут, то значение потенциала после погружения в электролит достигает 1 В.

Основываясь на экспериментальные данные и работу [11], мы предполагаем образование пероксида цинка.

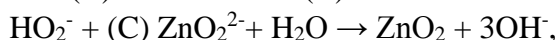
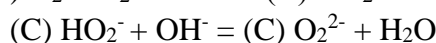
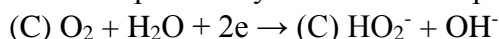
1. Электролиз хлорида цинка, где на катоде происходят реакции:



2. Образование цинкат-ионов:



3. Реакции, происходящие на поверхности угольного электрода (С):



Описанные реакции позволяют получать пероксид цинка на поверхности угольного электрода, в результате чего он заряжается положительно относительно хлорсеребряного электрода.

### Библиографический список

1. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. – М.: Наука, 1984. – 253с.
2. Bagotsky V.S. Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors / V.S. Bagotsky, A.M. Skundin, Yu.M. Volfkovich. – Pennington: JhonWiely& Sons Inc. Publisher. – 2015. – P.263 – 313.
3. Viswanathan B. Energy Sources. Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications / B. Viswanathan. – Amsterdam: Elsevie. – 2016. – P. 315– 328.
4. Jose J. Nanocellulose based functional materials for supercapacitor / J. Jose, V. Thomas, V. Vinod et al. // Journal of Science. Advanced Materials and Devices. – 2019. – Vol. 4. – P. 333-340.

5. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: Учебное пособие/ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999. 195 с.
6. Zhang H., Zhang J., Liu Y., et al. Functional porous carbons for zinc ion energy storage: Structure-Function relationship and future perspectives // Coordination Chemistry Reviews. 2023. Vol. 482. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215056>.
7. Березин Н.Б., Березина Т.Н., Межевич Ж.В. Кинетика и механизм восстановления комплексов цинка // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 23. – С. 374-379.

#### **Об авторах**

Сидорова Ирина Петровна  
магистрант, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614990, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, sidorovaya18@gmail.com

Шавкунов Сергей Павлович  
кандидат химических наук, доцент  
кафедры физической химии, Пермский  
государственный национальный  
исследовательский университет, 614990,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
shavkunov@psu.ru

#### **About the authors**

Sidorova Irina Petrovna,  
master student, 614990, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
sidorovaya18@gmail.com

Shavkunov Sergey Pavlovich,  
candidate of chemistry sciences, associate  
professor, department of physical  
chemistry, 614990, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
shavkunov@psu.ru

## К ВОПРОСУ РАЗВИТИЯ МОТИВАЦИИ И ВОВЛЕЧЕННОСТИ ПЕРСОНАЛА В ОРГАНИЗАЦИИ – РАЗРАБОТЧИКЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

*Фотеева А.В.<sup>1</sup>, Смирнова К.П.<sup>2</sup>, Бауэр Д.В.<sup>3</sup>, Ростова Н.Б.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ООО «Парма Клиникал», Пермь, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «ПГНИУ», Пермь, Россия

<sup>3</sup> АО «Медисорб», Пермь, Россия

В статье показана значимость мотивационного типа сотрудников и уровень его вовлеченности на результативность работы. Исследование построено на основе теста Motype В.И. Герчикова, модели Gallup Inc (Q12), а также опроса, определяющего состояние внутренней среды компании – разработчика лекарственного препарата. По результатам исследования был сформулирован подход к изучению мотивации специалистов компании и уровня их вовлеченности в свою деятельность, а также были предложены инструменты и организационные технологии для улучшения выявленных условий.

**Ключевые слова:** мотивационный тип, вовлеченность персонала, организация внутренней среды.

## TO THE QUESTION OF THE DEVELOPMENT OF MOTIVATION AND STAFF ENGAGEMENT IN THE ORGANIZATION – DEVELOPMENT OF DRUGS.

*Alexandra V. Foteeva<sup>1</sup>, Ksenia P. Smirnova<sup>2</sup>, Daria V. Bauer<sup>3</sup>, Natalia B. Rostova<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ООО «Parma Clinical», Perm, Russia

<sup>2</sup> Perm state University, Perm, Russia

<sup>3</sup> АО «Medisorb», Perm, Russia

The article shows the importance of the motivational type of employees and the level of their involvement in the effectiveness of work. The study is based on the V.I. Gerchikov Motype test, the Gallup Inc (Q12) model, as well as a survey determining the state of the internal environment of the drug developer company. Based on the results of the study, an approach was formulated to study the motivation of the company's specialists and the level of their involvement in their activities, and tools and organizational technologies were proposed to improve the identified conditions.

**Key words:** development of motivation, personnel involvement, organization of the internal environment.

*Цель исследования.* Сформулировать подход развития мотивации и вовлеченности персонала для повышения результативности деятельности компании – разработчика лекарственных препаратов.

*Объект исследования.* Персонал компании, разработчика ЛП.

*Методы исследования.* Анкетирование (тест Motype В.И. Герчикова, опрос Gallup Inc (Q12) и преамбульно-инструктивный опрос), фармацевтический менеджмент.

*Актуальность темы.* В современных условиях обращения лекарственных средств в РФ организации – разработчики сталкиваются с новыми вызовами и факторами: вступление в Евразийский экономический союз, национальная политика поддержки и развития фармацевтической промышленности, и, конечно, высокая конкуренция. Все это обуславливает решение новых задач для достижения эффективности деятельности компаний – разработчиков. Персонал и его компетенции являются определяющим фактором в достижении всех поставленных

задач и целей. Важным фактором эффективности деятельности сотрудников является его мотивация и вовлеченность к деятельности.

Мотивация – процесс удовлетворения внутренних процессов, с помощью внешних факторов. Мотивация работает в системе «мотив» + «стимул». Мотив – конкретный, осознанный вид внутреннего побуждения работника, актуальная потребность, которую он пытается удовлетворить, работая в данной компании. Стимул – фактор воздействия, инструмент, используемый менеджментом для корректировки трудового поведения персонала.

Сложность изучения мотивации и формирование принципов ее развития заключается в многочисленных подходах к выявлению необходимого в исследуемой организации процесса мотивации и её сущности в конкретной области профессиональной деятельности.

Существует большое количество теорий трудовой мотивации как зарубежных, так и отечественных. Работы зарубежных учёных А. Маслоу, Ф. Герцберга, Д. МакКлелланда, вошедшие в основу изучения основных теорий мотивации.

Обзор научно-исследовательской литературы по вопросам трудовой мотивации показывает, что трудовое поведение специалистов любой организации зависит от мотивационной структуры личности. Среди отечественных научных работ можно выделить разработку модели В.И. Герчикова, предусмотренную специально для анализа мотивации сотрудников российских компаний. Модель учитывает отечественную специфику и многократно отработана на десятках отечественных предприятий.

Модель трудовой мотивации В.И. Герчикова – российского социолога, доктора социологических наук, представляет собой тест Motype, диагностирующий 5 базовых типов трудовой мотивации, которые в свою очередь делятся на две категории – мотивация достижения (стремление к успеху) и мотивация избегания (стремление избегать неудач). [1]

Под мотивацией достижения понимается стремление получить определенные блага в качестве вознаграждения за труд, а под мотивацией избегания – стремление избежать наказания или других негативных санкций за невыполнение поставленных задач, недостижение запланированных результатов или неудовлетворительное исполнение функций. В. И. Герчиков разделяет людей по психотипу на профессионалов, люмпенов, хозяйственников, инструменталов и патриотов [2].

К каждому типу мотивации определены условия, воздействуя на которые можно наблюдать повышение заинтересованности и вовлеченности сотрудника в его профессиональную область. Обозначив приоритетные действия, корректные для ведущего типа мотивации, можно выводить работу специалиста на новый уровень и, как резюмирующий итог, повышать результативность компании.

Сотрудники компании – разработчика ЛП прошли тестирование по методике В.И. Герчикова для определения персональной трудовой модели. Использование полученных данных – это ориентирование на преобладающие мотивационные типы в компании – разработчике ЛП.

Тестирование было проведено с участием специалистов компании на платформе Google-forms, обеспечивая полную конфиденциальность и неразглашение результатов среди сотрудников.



*Рис. 1. Преобладание мотивационного типа среди сотрудников компании – разработчика ЛП  
 ИН – инструментальный тип мотивации; ПР – профессиональный тип мотивации;  
 ПА – патриотический тип мотивации; ХО – хозяйский тип мотивации;  
 ЛЮ – люмпенизированный тип мотивации.*

Результаты исследования показали, что преобладающим типом мотивации стали Профессиональный (48,28%) и Инструментальный (31,03%), что говорит о хорошей обеспеченности кадрами, мотивированными на эффективность деятельности (оба критерия относятся к мотивации достижения – стремление к успеху).

Согласно методам стимулирования В.И. Герчикова: в компании – разработчике ЛП с преобладающими типами мотивации достижения профессиональный и инструментальный, свойственно применять методы стимулирования:

- организационные (например, совершенствование условий и организации труда)
- финансовые (например, оплата труда, поощрение участия в конференциях, обмен опытом)

Также следует отметить методы стимулирования, которые будут оказывать отрицательный характер на мотивацию персонала с выявленным типом. Такие формы стимулирования: негативные (наказания, угроза потери работы) и патернализм (забота о работнике) [1].

На следующем этапе нашего исследования был проведен анализ вовлеченности персонала компании, занимающей фармацевтической разработкой ЛП.

Среди существующих на сегодняшний день подходов к оценке вовлеченности стоит выделить модель изучения, предложенная компанией Gallup Inc. [4]

Тест представляет собой 12 вопросов, разбитых на четыре группы по основным областям вовлеченности:

- базовые потребности («что я могу получить?»);
- личный вклад («что я могу дать?»);
- совместная работа («я принадлежу [чему-то большему]?»);
- рост и развитие («как мы растем?»).

Результаты прохождения теста на платформе Google-forms, обеспечивая полную конфиденциальность и неразглашение результатов среди сотрудников.

В тесте приняли участие специалисты компании-разработчика ЛП. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1

*Результаты исследования уровня вовлеченности сотрудников компании-разработчика ЛПП*

Вопрос	Ответы (%)	
	Да	Нет
Вопросы 1–2 раскрывают базовые потребности сотрудника.	89,66%	10,34%
Вопросы 3–6 посвящены личному вкладу сотрудника в процессы компании.	72,36%	27,64%
Вопросы 7–10 посвящены атмосфере на рабочем месте.	79,27%	20,73%
Вопросы 11–12 раскрывают потребности сотрудника в личном росте и профессиональном развитии.	67,19%	32,81%

Согласно данным Gallup, высокий уровень вовлеченности обеспечивает результат 70% и выше, 50 – 70% – средний результат, 50% и ниже – низкий уровень вовлеченности.

Нами были обработаны полученные результаты на тест Gallup сотрудниками компании. Вовлеченность сотрудников составляет 77,2%, что свидетельствует высокому уровню вовлеченности в компании в целом.

После проведения двух исследований: тест Moture, опрос Gallup, и представления полученных результатов, нами был проведен анализ корреляции двух тестов.

Таблица 2

*Анализ корреляции двух тестов*

Респондент	Тип мотивации	Уровень вовлеченности	Респондент	Тип мотивации	Уровень вовлеченности
№ 1	...	83,3% – высокий	№ 16	ПА	75,0% – высокий
№ 2	ПР	83,3% – высокий	№ 17	...	100% – высокий
№ 3	ИН, ЛЮ	91,7% – высокий	№ 18	ПР	83,3% – высокий
№ 4	ИН	66,7% – средний	№ 19	ИН	75,0% – высокий
№ 5	...	83,3% – высокий	№ 20	ИН	91,7% – высокий
№ 6	ПР	75,0% – высокий	№ 21	ИН	67,7% – средний
№ 7	ПР	91,7% – высокий	№ 22	ПР	67,7% – средний
№ 8	ПА	91,7% – высокий	№ 23	...	83,3% – высокий
№ 9	ПР	66,7% – средний	№ 24	ЛЮ	58,3% – средний
№ 10	ПР	83,3% – высокий	№ 25	...	66,7% – средний
№ 11	ИН	83,3% – высокий	№ 26	ПР	75,0% – высокий
№ 12	ИН	58,3% – средний	№ 27	...	91,7% – высокий
№ 13	ИН	83,3% – высокий	№ 28	...	41,7% – низкий
№ 14	ПР	58,3% – средний	№ 29	ПР	58,3% – средний
№ 15	ПР	91,7% – высокий			

По результатам табл. 2 можно сделать следующий вывод: сотрудники с мотивацией достижения (преобладающий тип мотивации среди сотрудников компании) показывают не самый высокий уровень вовлеченности:

- профессиональный тип мотивации (75,9%);
- инструментальный тип мотивации (75,1%).

Данное наблюдение демонстрирует необходимость повышения общей мотивации специалистов организации. Несмотря на преобладание типов мотивации, характеризующихся

своей продуктивностью, стоит отметить, что выявленный уровень вовлеченности не говорит о потенциально наилучшей эффективности персонала в деятельности компании.

Для изучения факторов организации внутренней среды компании – разработчика ЛП, которые потенциально влияют на уровень вовлеченности и реализацию мотивационного типа, было проведено исследование в формате сформированного опроса, учитывающего специфику деятельности фармацевтической организации в рамках профессиональных компетенций персонала и условий труда в компании, занимающейся фармацевтической разработкой ЛП. Основой для составленного опроса послужили вопросы, используемые в бизнес – менеджменте, на выявление удовлетворенности сотрудников условиями труда, материальным составяющим компании и отношению сотрудников и руководителей в коллективе.

Опрос представлял собой 48 вопросов, разделенных на 5 групп:

Основные права и обязанности работников;

1. Работа в компании;
2. Руководство и компания;
3. Неформальные отношения в компании (Внутренний);
4. Нововведения в компании.

Наивысшую оценку сотрудники дали аспектам, которые касаются «основных прав сотрудника, работы руководства компании», что демонстрирует положительную атмосферу в компании во взаимодействии по следующим направлениям: руководитель – сотрудник; руководство – развитие компании; сотрудник – условия для профессионального роста.

Стоит отметить, что блок изучаемых аспектов, касающихся аспектов «Неформальные отношения» и «Нововведения в компании» получили не высокую оценку сотрудниками компании. По мнению опрошенных, для благоприятной среды им не хватает корпоративных мероприятий и, во многом, не удовлетворяет сформированная корпоративная культура.

Результаты оценки сотрудников компании данных аспектов представлены в табл. 3.

Таблица 3

*Показатели, требующие корректировки*

<b>Показатель</b>	<b>Комментарии сотрудников</b>
Корпоративная культура	2 – низкая (11,5%); 3 – не совсем развита (15,4%); 4 – удовлетворен/а (34,6%); 5 – всё устраивает (38,5%).
Корпоративные мероприятия	2 – Редко (11,5%); 3 – Мало (11,5%); 4 – Отсутствуют общие корпоративы (46,2%); 5 – Лично для меня имеющихся корпоративных мероприятий достаточно. (30,8%).

Полученные результаты использованы для формирования предложений по развитию мотивации на основе изменения состояния внутренней среды.

По результатам исследования нами сформулирован подход к изучению мотивации и уровня вовлеченности персонала в осуществляемую трудовую деятельность, а также предложения для повышения результативности деятельности компании – разработчика лекарственных препаратов.

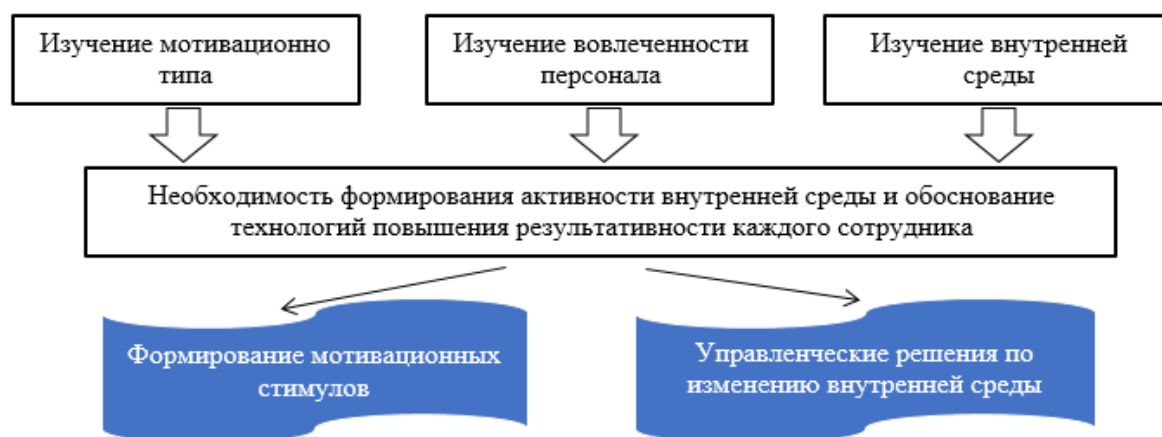


Рис. 2. Схема методического подхода исследования

В качестве управленческих решений, предлагаем рассмотреть потенциальные инструменты для повышения организации внутренней среды компании:

1. Создание корпоративной продукции предприятия;
2. Создание пространства для отдыха и проведения курсов повышения квалификации и т.п.
3. Организация питания (поиск путей по организации питания);
4. Инструменты поощрения сотрудников за эффективность деятельности
5. Участие в оплате социальных нужд сотрудников.

**Заключение.** Результаты проведенного исследования имеют практическую значимость и будут использованы в менеджменте деятельности исследуемой организации – разработке лекарственных препаратов.

### Библиографический список

1. Герчиков В.И., Опарина Н.Н., Володина Н.А., Самуйлова Л.Э., Милованова Ю.Р. Мотивация персонала. Методическое пособие. – С. 2. (дата обращения: 04.03.2023).
2. Управление трудовой мотивацией персонала промышленных предприятий: монография/ О.Б. Главатских. — Саратов: Вузовское образование, 2021.— 79 с. — (Высшее образование). Стр.8 (Дата обращения 25.02.2023)
3. Павленко А.С. Многообразие типологических портретов личности / А.С. Павленко // Актуальные вопросы экономики и управления в российских организациях в инновационной экономике: Материалы Всероссийской заочной научно-практической конференции, Астрахань, 15 декабря 2017 года. – Астрахань: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Астраханский государственный университет", 2017. – С. 250-256. – EDN XTABUD. (Дата обращения 25.02.2023)
4. Чуланова О.Л., Припасаева О.И. Вовлеченность персонала организации: основные подходы, базовые принципы, практика использования в работе с персоналом // Вестник евразийской науки. 2016. №2 (33). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vovlechnost-personala-organizatsii-osnovnye-podhody-bazovye-printsipy-praktika-ispolzovaniya-v-rabote-s-personalom> (дата обращения: 25.02.2023).



## Об авторах

Фотеева Александра Валерьевна  
Кандидат медицинских наук, директор  
ООО «Парма Клиникал», 614101, г. Пермь,  
Россия, ул. Причальная, 1Б,  
a.foteeva@parmaclinical.ru

Смирнова Ксения Павловна  
Студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, г. Пермь, Россия,  
ул. Букирева, 15, ksenanas@yandex.ru

Бауэр Дарья Владимировна  
Специалист по управлению проектами  
ФСК, АО «Медисорб», 614042, г. Пермь,  
Россия, ул. Причальная, 1Б,  
d.bauer9995@gmail.ru

Ростова Наталья Борисовна  
Доктор фармацевтических наук, профессор  
кафедры фармакологии и фармации,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614068,  
г. Пермь, Россия, ул. Букирева, 15,  
n-rostova@mail.ru

## About the authors

Foteeva Alexandra Valeryevna  
Candidate of Medical Sciences, Director of  
ООО «Parma Clinical», 614101, Perm, Russia,  
Prichalnaya str., 1B,  
a.foteeva@parmaclinical.ru

Smirnova Ksenia Pavlovna  
Student, Perm state University, 614068, Perm,  
Russia, Bukireva str. 15, ksenanas@yandex.ru

Bauer Daria Vladimirovna  
Project Management Specialist of PQS, АО  
«Medisorb», 614042, Perm, Russia, Prichal-  
naya str., 1B, d.bauer9995@gmail.ru

Rostova Natalia Borisovna  
Doctor of Pharmaceutical Sciences, Professor  
of the Department of Pharmacology  
and Pharmacy, Perm state University, 614068,  
Perm, Russia, Bukireva str. 15,  
n-rostova@mail.ru

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТИАДИАЗОЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

*Софронов А.С., Захаров Д.Э., Комарова М.Н., Плотникова М.Д.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Описываются результаты соляно-кислой коррозии в присутствии сероводорода соединения на основе тиадиазола, с замещенными фрагментами имидазолина и фенола.

**Ключевые слова:** коррозия, тиадиазол, ингибитор, гравиметрический метод.

## INVESTIGATION OF SUBSTITUTED THIADIAZOLES AS INHIBITORS OF ACID CORROSION OF STEEL

*Alexey S. Sofronov, Denis E. Zakharov, Marina N. Komarova, Maria D. Plotnikova*

Perm State National Research University, 15 Bukireva str., Perm, 614990

The results of hydrochloric acid corrosion in the presence of hydrogen sulfide compounds based on thiadiazole with substituted fragments of imidazoline and phenol are described.

**Keywords:** corrosion, thiadiazole, inhibitor, gravimetric method.

Углеродистая сталь является одним из самых используемых конструкционных материалов, благодаря своим механическим свойствам, а также низкой стоимости. Воздействие на сталь разнообразных производственных условий может изменять скорость коррозии, к которым относятся: pH, температура, влажность и состав атмосферы и др. Кислотность среды – один из важнейших факторов, который необходимо учитывать. Для защиты от коррозии используют ингибиторы, эффективно защищающие сталь от негативных последствий коррозии [1].

Действие ингибиторов, адсорбированных на металлических поверхностях в растворах кислот, заключается в замедлении как катодного, так и анодного процесса растворения металла. Одними из лучших ингибиторов являются соединения на основе гетероциклических соединений. Через неподеленную пару электронов, присутствующих в гетероатомах, таких как O, N, S и P, они могут эффективно хемосорбироваться на поверхности металла. Примерами таких ингибиторов для соляно-кислой коррозии являются соединения: азолов, индолов, пиридинов, хинолинов и др. [2]

Механизм защитного действия соединений на основе триазолов и тиадiazолов описывается в работе [3]. Молекулы ингибитора также могут адсорбироваться за счет взаимодействия плоских  $pp$ -орбиталей их ароматические кольца с вакантными  $dp$ -орбиталями на поверхности металла. Благодаря данному строению защитный эффект триазолов и 1-3-4-тиадiazолов очень хорош не только в кислотной и нейтральной, но и в щелочной коррозии [4–6].

**Целью** данной работы является определения коррозионной стойкости ингибитора на основе 1-3-4-тиадiazола в кислой среде в присутствии сероводорода концентрацией 250 мг/л. В качестве метода исследования был выбран гравиметрический.

Для всех экспериментов была задействована сталь марки СТ-3, которая задействована в производстве: производственных труб, крышек станков и разнообразных штампованных деталей, используемых для изготовления оборудования. В ее состав входят: Fe – 97%; С – 1,4%; Ni, Cu и Cr не более 0,3%; Si – 0,05 – 0,17%; Mn – 0,4 – 0,65%, остальные примеси – 0,48 – 0,85% [7]. Площадь каждого образца составляла 8,56 см<sup>2</sup>. В качестве ингибитора в работе был исследован тиадиазол, замещенный фрагментами имидазолина и фенола. Далее в работе его обозначают СР-75.

Скорость коррозии оценивалась двумя показателями – К (массовым) и П (глубинным):

$$K = \Delta m / S \times T \quad (1)$$

где,  $\Delta m$ , г – разница масс образца до эксперимента и после;

$S$ , м<sup>2</sup> – площадь образца,;

$T$ , ч – время эксперимента.

Глубинный показатель (П):

$$P = 8,76 \times K / \rho \quad (2),$$

где,  $K$ , г/(м<sup>2</sup>·ч) – скорость коррозии;

$\rho$ , г/см<sup>3</sup> – плотность металла.

Пользуясь показателями коррозии можно рассчитать защитный эффект по формуле:

$$Z = (K_0 - K / K_0) \times 100\%;$$

где,  $K_0$ , г/(м<sup>2</sup>·ч) – скорость коррозии в растворе сравнения;

$K$ , г/(м<sup>2</sup>·ч) – скорость коррозии в определенной концентрации раствора.

Исследования проводились в растворе 0,1М НСl в присутствии Н<sub>2</sub>S в количестве 250 мг/л. Растворы были приготовлены из дистиллированной воды и реактивов марки «Х.Ч.».

Таблица

*Результаты гравиметрических исследований стали СТ-3 в растворе, содержащем 0,1 М НСl + 250 мг/л Н<sub>2</sub>S, в присутствии ингибитора*

Ингибитор	С <sub>инг</sub> , мг/л	К, г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Z, %	Y	П, мм/год
СР-75	-	1,014	0	-	-
	200	0,175	82,7	5,8	0,196
	100	0,184	81,9	5,5	0,205
	50	0,218	78,5	4,7	0,243

На основании данных результатов мы можем построить градуировочный график, отражающий ход коррозии в зависимости от концентрации ингибитора (рис. 1)

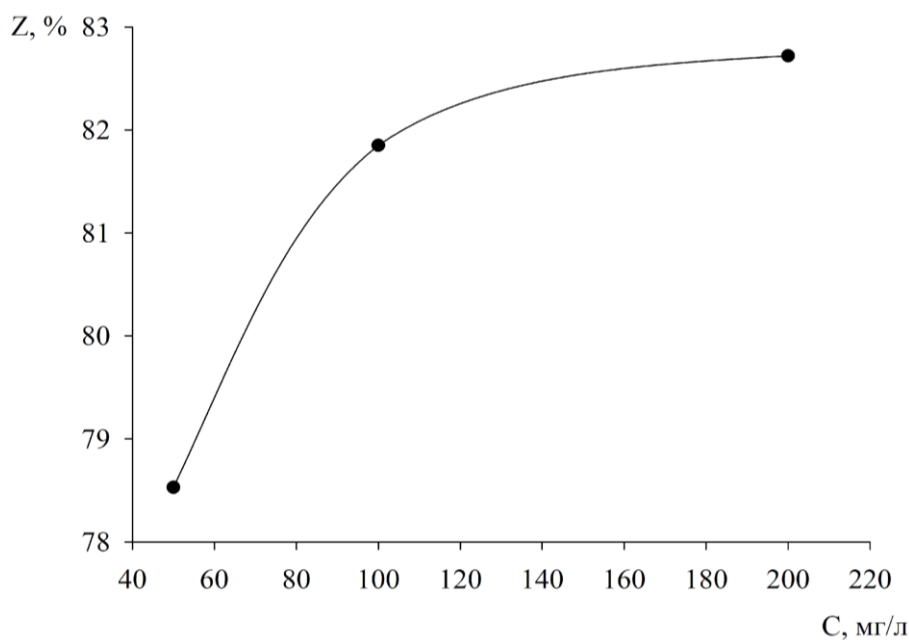


Рис. 1. Зависимость хода коррозии в зависимости от концентрации ингибитора

Таким образом, на рис. 1 видно, что с увеличением концентрации ингибитора возрастает его защитный эффект. Максимальный защитный эффект наблюдается при концентрации 200 мг/л и составляет 82,72%. Высокие защитные эффекты объясняются тем, что в структуре молекул ингибитора имеются атомы азота способные протонироваться, что в дальнейшем облегчает их адсорбцию на отрицательно заряженной поверхности стали в растворе соляной кислоты.

### Библиографический список

1. H. Ouicia, M. Tourabib, O. Benalic, C. Sellesd, C. Jamae, A. Zarroukf, F. Bentissb,e, Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2017. – №803. – С. 125-134.
2. Mumtaz A. Quraishi, Dheeraj S. Chauhan, Viswanathan S. Saji, Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors Principles and Applications 94-103.
3. P. Dohare, D. Chauhan, A. Sorour, M. Quraishi, DFT and experimental studies on the inhibition potentials of expired Tramadol drug on mild steel corrosion in hydrochloric acid, Materials discovery 9 (2017) 30-41.
4. R. Solmaz \*, G. Kardas, B. Yazıcı, M. Erbil Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 312 . – 2008. – №312. – С. 7-17.
5. F.Bentiss a,b, M.Lebrini a , M.Lagrene'e a,\* Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/ 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/ hydrochloric acid system // Corrosion Science . – 2005. – №47. – С. 2915–2931.
6. Mohammed A. Amin a,b, M.A. Ahmed c , H.A. Arida a , Fatma Kandemirli d , Murat Saracoglu e , Taner Arslan f , Murat A. Basaran g Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series – Part III. Immersion time effects and theoretical studies // Corrosion Science . – 2011. – №53. – С. 1895-1909.
7. Сталь СТ3: химический состав и свойства // TrustStal URL: <https://truststal.by/> (дата обращения: 21.04.2023).

## Об авторах

Софронов Алексей Сергеевич  
бакалавр, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614990, Пермь, ул. Букирева,  
15, sofronov\_aleksey01@mail.ru

Захаров Денис Эдуардович  
бакалавр, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614990, Пермь, ул. Букирева,  
15, inchizitor@mail.ru

Комарова Марина Николаевна  
ученица, ФГАОУ ВО «Пермский  
государственный национальный  
исследовательский университет» Лицей  
с углублённым изучением отдельных  
учебных предметов, 614068, Пермь,  
Дзержинского, 2а,  
marina.kom2006@gmail.com

Плотникова Мария Дмитриевна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614990,  
Пермь, ул. Букирева, 15,  
plotnikova-md@mail.ru

## About the authors

Sofronov Alexey Sergeevich  
student, Perm State University, 15 Bukireva,  
Perm, 614990, sofronov\_aleksey01@mail.ru

Zakharov Denis Eduardovich  
student, Perm State University, 15 Bukireva,  
Perm, 614990, inchizitor@mail.ru

Komarova Marina Nikolaevna  
student, Perm State University Lyceum with  
In-depth Study of Individual Academic Subjects,  
614068, Perm, Dzerzhinsky, 2a,  
marina.kom2006@gmail.com

Plotnikova Maria Dmitrievna  
candidate of chemical sciences,  
associate professor, Perm State University,  
15 Bukireva, Perm, 614990,  
plotnikova-md@mail.ru

## СИНТЕЗ 3-[2-(4-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)ВИНИЛ]-2-НИТРО-4,5-ДИФЕНИЛТИОФЕНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

*Старикова Н.Д.<sup>1</sup>, Бакиев А.Н.<sup>1,2</sup>, Чухланцева А.Н.<sup>1,2</sup>, Шаврина Т.В.<sup>1</sup>, Шкляев Ю.В.<sup>2</sup>, Шкляева Е.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup> Филиал ФГБУН ПФИЦ УрО РАН «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук», Пермь, Россия

Описан синтез нового тиофен-содержащего хромофора, обладающего длинной  $\pi$ -сопряженной системой. Выполнено исследование его спектральных и электрохимических характеристик. Показано, что полученное соединение относится к узкозонным органическим полупроводникам ( $E_{\text{opt}}^g \sim 2$  эВ).

**Ключевые слова:** метилнитротиофены, конденсация Кляйзена-Шмидта, электрохимическое окисление, ширина запрещенной зоны.

## SYNTHESIS OF 3-[2-(4-N,N-DIMETHYLAMINOPHENYL)VINYL]-2-NITRO-4,5-DIPHENYLTHIOPHENE AND INVESTIGATION OF ITS PROPERTIES

*Natalia D. Starikova<sup>1</sup>, Artur N. Bakiev<sup>1,2</sup>, Anna N. Chukhlantseva<sup>1,2</sup>, Tatayna V. Shavrina<sup>1</sup>, Yurii V. Shklyayev<sup>1,2</sup>, Elena V. Shklyayeva<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, Russia

<sup>2</sup> Institute of Technical Chemistry, Ural Branch Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

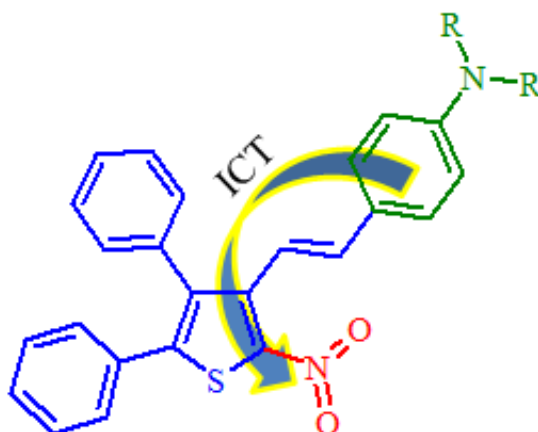
Here, we present the synthesis of new thiophene-containing chromophore possessing an extended  $\pi$ -conjugated system. Spectral and electrochemical characteristics of this newly prepared compound have been studied. It was shown that the resulting chromophore belongs to the narrow-bandgap organic semiconductors ( $E_{\text{opt}}^g \sim 2$  эВ).

**Key words:** methylnitrothiophenes, Claisen-Schmidt condensation, electrochemical oxidation, forbidden bandgap width.

Известно, что  $\pi$ -сопряженные соединения, включающие тиофеновые фрагменты, являются объектом интенсивных исследований, это связано с тем, что этот класс соединений обладает уникальными электрическими, оптическими и электрохимическими свойствами. Эти соединения используются в качестве материалов в производстве органических светоизлучающих диодов (OLED), органических полевых транзисторов (OFETs), электрохимических сенсоров (OECs) и других органических электронных устройств [1-6]. Применение тиофен-содержащих материалов во многом определяется положением граничных орбиталей молекул органического полупроводника (ВЗМО и НСМО), и, следовательно, связанными с ними такими

характеристиками как сродство к электрону (ЕА) и потенциал ионизации (ІР) [1]. Эти два параметра определяют окислительно-восстановительный потенциал, спектральные, электронные и оптоэлектронные свойства. Как следствие, исследование оптических и электрохимических параметров синтезируемых соединений, их настройка – это важная составляющая в разработке и создании любого нового органического полупроводника. Большая часть органических электропроводящих систем – это соединения, чьи молекулы представляют собой  $\pi$ -сопряженные системы с чередующимися электронодонорными и электроноакцепторными фрагментами. Изменение природы таких фрагментов, способа их чередования, а также введение объемных заместителей даёт возможность изменять положение граничных орбиталей целевого соединения и, как результат, настраивать ширину запрещенной зоны [7]. В качестве электроноакцепторных фрагментов, вводимых в структуру *push-pull* хромофоров используются, например, типичные заместители, обладающие ярко-выраженными электроноакцепторными свойствами, то есть заместители с отрицательными индуктивным и мезомерным эффектами – нитро-, нитрозо-, цианогруппы, карбонильные и сульфогруппы. Введение уже таких заместителей в структуру хромофора может резко изменить распределение электронной плотности в этом соединении, что скажется на характере оптических и электрохимических свойств.

Задача выполняемого исследования состоит в синтезе и исследовании новых D-[ $\pi$ ]-A хромофоров, в которых роль акцептора (А) выполняет такой сильный электроотрицательный фрагмент как нитрогруппа, донорами (D) служат фрагменты 4-*N,N*-дизамещенных анилинов,  $\pi$ -линкером – объемная группа 3-(4,5-дифенилтиенил)винил (рис. 1).



R = -Me, -Ph, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>Bu-tret

Рис. 1. Общая структура целевых хромофоров

В представленной работе описан синтез наиболее простого из этой серии соединения с точки зрения получения, а именно, 3-[2-(4-*N,N*-диметиламинофенил)винил]-2-нитро-4,5-дифенилтиофена. Синтез исходного 3-метилтиофена **5** показан на схеме 1, ключевым соединением, необходимым для формирования тиофенового цикла, является карбинол **3** [8-9]. Нитрованием 3-метил-1,2-дифенилтиофена **4** с помощью нитрата меди получен 3-метил-2-нитро-4,5-дифенилтиофен **5** [10].

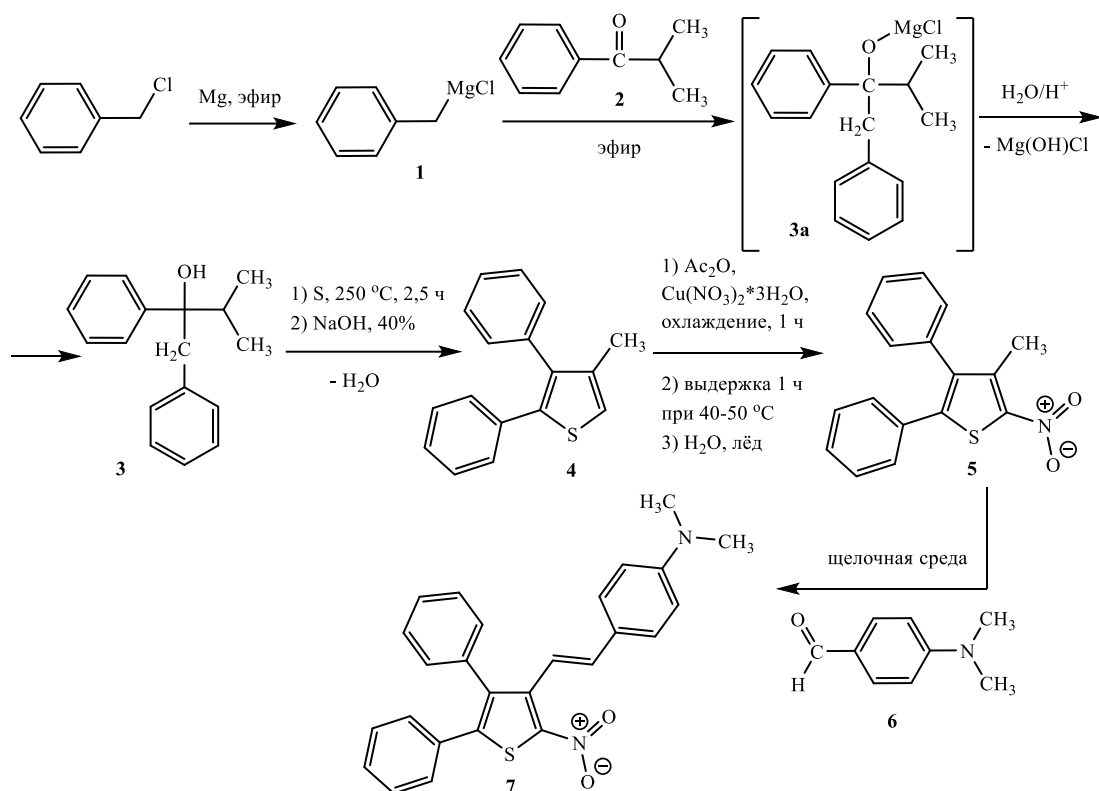


Схема 1. Синтез 3-метил-2-нитро-4,5-дифенилтиофена **5** и целевого хромофора **7**

Выполнение дальнейшей конденсации с 4-*N,N*-диметиламинобензальдегидом (схема 1) потребовало поиска оптимальных условий (табл. 1).

Таблица 1  
Подбор методов синтеза и очистки 3-[2-(4-*N,N*-диметиламинофенил)винил]-2-нитро-4,5-дифенилтиофена **7**

	Растворитель	Основание	условия	Кипячение	Перемешивание	выход
1	Этанол	пиперидин	н.у.	12 ч	+	следовое кол-во
2	Этанол	пиперидин, аликват 336	н.у..	24 ч	+	следовое кол-во
3	Этанол	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	н.у..	12 ч	-	следовое кол-во
4	Толуол	NBu <sub>4</sub> Br, NaOH (тв)	Аг	36 ч	-	выход ≈ 10%
5	Этанол	10%-ный NaOH	Аг	24 ч	+	следовое кол-во
6	Этанол	MeONa	н.у.	12 ч	-	~15%
7	Толуол	пиперидин	н.у.	24 ч	-	~ 83%

Найдено, что для этой пары исходных соединений оптимальными условиями проведения конденсации являются 24-часовое кипячение в толуоле в присутствии пиперидина как основания. Использование этих условий привело к 83%-ному выходу целевого хромофора **7**. Выделение и очистка хромофора **7** выполнены на хроматографически (силикагель, элюент – смесь CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, v:v = 1:1, проявитель – УФ облучение, пары йода, р-р 2,4-ДНФГ в EtOH,



подкисленный  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Хромофор представляет собой темно-бордовое (почти черное) кристаллическое вещество с четкой температурой плавления  $192\text{--}193^\circ\text{C}$ . Структура соединения подтверждена современными аналитическими методами. Так, в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР присутствуют два дублета 6.24 м.д. и 7.75 м.д., константы спин-спинового взаимодействия (J) которых составили соответственно 16.2 и 16.6 Гц, что доказывает *транс*-конфигурацию заместителей при двойной связи. Также в спектре этого хромофора есть сигналы группы  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (2.95 м.д.).

Изучены оптические и электрохимические свойства полученного хромофора **7** в сравнении с исходным 2-нитротиофеном **5**. Данные исследований представлены в табл. 2. УФ-спектры поглощения получены для растворов соединений в хлороформе на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 и обработаны в программе UV Probe 2.42. Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуорометре Shimadzu RF-5301, результаты обработаны в программе RFPC. Электрохимические исследования выполнены на потенциостате «Potentiostat/Galvanostat/ZRA Interface 1000».

Таблица 2

*Спектральные и электрохимические характеристики соединений 5 и 7*

(УФ спектры и спектры флуоресценции получены в  $\text{CHCl}_3$  ( $C = 1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5}$  моль  $\text{л}^{-1}$ ) при *rt*; ЭХ измерения выполнены в трехэлектродной ячейке (WE стеклоуглеродный электрод, SE – Pt, RE – Ag|AgCl) при *rt* в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; фоновый электролит –  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $C_{\text{фон}} = 0.1$  моль/л,  $C_{\text{в-ва}} = 1 \times 10^{-3}$  моль/л,  $V_{\text{scan}} = 50$  мВ  $\text{с}^{-1}$ )

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ , нм ( $\epsilon$ , л моль $^{-1}$ см $^{-1}$ )	$\lambda_{\text{onset}}$ , нм	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ , эВ	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ , нм ( $\Delta$ , нм)	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}/$ $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$ , В	* $E_{\text{HOMO}}/$ ** $E_{\text{LUMO}}$ , эВ	$E_{\text{g}}^{\text{el}}$ , эВ
<b>5</b>	367	422	2.94		0.75 -0.58	-5.20 -3.64	1.56
<b>7</b>	504 (12390) 388 (10349) 324 (20341)	611	2.03	606 (102)	0.55 -0.63	-5.00 -3.59	1.41

\* $E_{\text{HOMO}} = e[E_{\text{ox}}^{\text{onset}} \text{ vs Ag/AgCl} - E_{\text{ox}}^{\text{onset}} \text{ Fc vs Ag/AgCl} + 4.8^{***}]$  эВ;

\*\* $E_{\text{LUMO}} = e[E_{\text{ox}}^{\text{onset}} \text{ vs Ag/AgCl} - E_{\text{ox}}^{\text{onset}} \text{ Fc vs Ag/AgCl} + 4.8]$  эВ;

\*\*\*4.8 эВ – энергетический уровень перехода  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  по отношению к вакууму [11]

Из табл. 2 видно, что в спектрах соединения **7** наблюдается появление длинноволнового пика поглощения,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 504$  нм (рис. 2), возникновение которого вызвано процессом внутримолекулярного переноса заряда, происходящего в этом хромофоре. Спектр фотолуминесценции хромофора **7** характеризуется интенсивным длинноволновым пиком излучения (606 нм). Для этого хромофора найдено высокое значение сдвига Стокса – 102 нм (рис. 3).

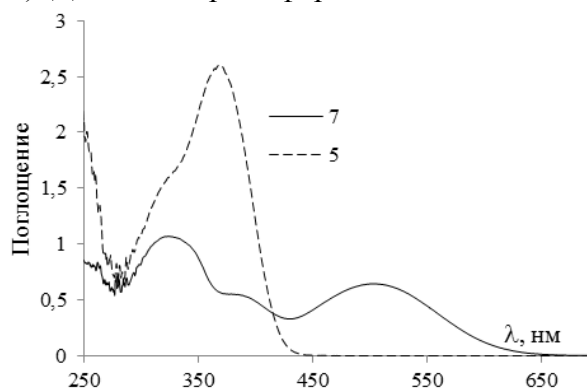


Рис. 2. Сравнение спектров поглощения растворов соединений **5** и **7** в хлороформе

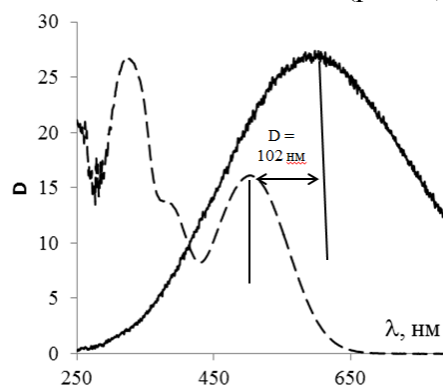


Рис. 3. Наложение спектров поглощения и испускания, полученных для растворов соединения **7** в хлороформе

На рис. 4 показан вид первых циклов цикловольтамперограмм соединений **5** и **7**. На рисунке 5 отражен вид второго цикла вольтамперограммы хромофора **5**. На вставке видно, что уже на втором цикле характер цикловольтамперометрической кривой меняется в анодной области – появляются четыре необратимых пика окисления.

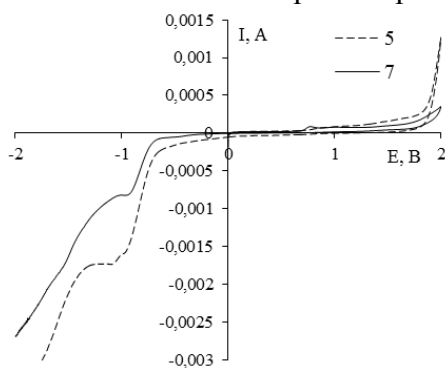


Рис. 4. Первые циклы цикловольтамперометрической кривой соединений **5** (пунктир) и **7** (сплошная), интервал изменения потенциала (-2В - +2В)

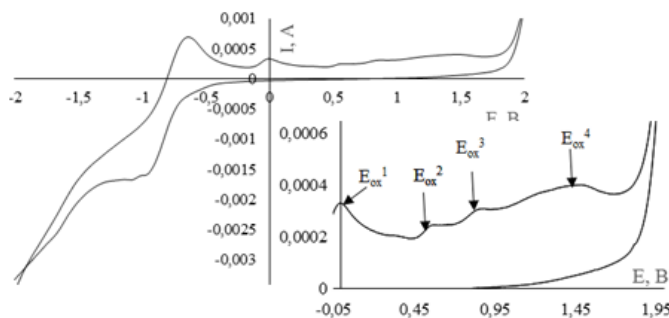


Рис. 5. Второй цикл вольтамперометрической кривой соединения **5**; интервал изменения потенциала (-2В - +2В)

Из литературных данных известно, что результат электрохимического восстановления нитрогруппы в ароматических нитросоединениях не зависит от природы ароматического цикла, но сильно зависит от природы растворителя. Показано, что в апротонной среде нитрогруппа подвергается двукратному одноэлектронному восстановлению, последовательно образуя анион-радикал и дианион (схема 3) [12-13].

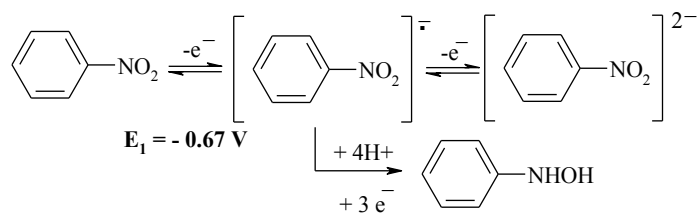


Схема 3. Образование анион-радикала и дианиона

Дианион быстро реагирует с растворителем, электролитом или следовыми примесями и поэтому химически стабилен только в строго контролируемых условиях, например, в жидком аммиаке. Если в реакционной среде находится протонный растворитель или следы воды, то далее следует может следовать протонирование анион-радикала с образованием фенилгидроксиламина (схема 3), который далее окисляется в интервале 0+2В, образуя различные заряженные и незаряженные структуры [14-15]. Выяснение этого процесса, безусловно, требует проведения дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43- 590014 урал\_а.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Библиографический список

1. Pron A., Gawrys P., Zagorska M., Djuradoa D., Demadrille R. Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques // *Chemical Society Reviews*. 2010. Vol. 39. P. 2577–2632.
2. Hains A.W., Liang Z.Q., Woodhouse M.A., Gregg B.A. Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells // *Chemical Reviews*. 2010. Vol. 110. P. 6689–6735.
3. Cheng Y.-J., Yang S.-H., Hsu C.-S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications // *Chemical Reviews*. 2009. Vol. 109. P. 5868–5923.
4. Bujak P., Kulszewicz-Bajer I., Zagorska M., Maurel V., Wielgus I., Pron, A. Polymers for electronics and spintronics // *Chemical Society Reviews*. 2013. Vol. 42, N 23. P. 8895–8999.
5. Краюшкин М.М. Синтез 1,2-дигетарилэтиленов и их тиенильных предшественников // *Кислород- и серусодержащие гетероциклы*, В.Г. Карцев (ред.), Т 1, М.: IBS PRESS, 2003, С. 472–476.
6. Родловская Е.Н., Фролова Н.Г., Савин Е.Д., Неделькин В.И. Достижения в синтезе тиафенсодержащих полимеров // *Высокомолекулярные соединения, Серия С*, 2006. Т. 48, № 7. С. 1288–1317.
7. Mullekom H.A.M., Vekemans J.A.J.M., Havinga E.E., Meijer E.W. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers // *Materials Science and Engineering A*. 2001. Vol. 32. P. 1–40.
8. Шкляев Ю.В. Синтез и биологическая активность некоторых производных тиафена / *Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений* // *Кислород- и серусодержащие гетероциклы*, В.Г. Карцев (ред.), Т 1, М.: IBS PRESS, 2003, С. 472–476.
9. Шкляев Ю.В. 4-метил-2,3-дифенилтиафен, 2-фенил-3-(4'-фторфенил)тиафен, 2-нитро-3-метил-4,5-дифенилтиафен и 5-бром-2-фенил-3-(4-фторфенил)тиафен // *Кислород- и серусодержащие гетероциклы*, В.Г. Карцев (ред.), Т. 2, М.: IBS PRESS, 2003, С. 346–347.
10. Препаративная органическая химия, Н.С. Вульфсон (ред.), перевод с польского В.В. Шпанов, В.С. Володина, ГНТИХЛ, М, 1959, с. 220.
11. Tamilivan V., Song M., Kang J-W., Hyun M. H. Facile synthesis of 1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,5-di(2-thienyl)pyrrole-based narrow band gap small molecules for solar cell applications // *Synthetic Metals*. 2013. Vol. 176. P. 96–103.
12. Kuhn A., von Eschwege K.G., Conradie J. Reduction potentials of para-substituted nitrobenzenes – an infrared, nuclear magnetic resonance, and density functional theory study // *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2012. Vol. 25. P. 58–68.
13. Wirtanen T., Rodrigo E., Waldvogel S.R. Recent advances in the electrochemical reduction of substrates involving N–O bonds // *Advanced Synthesis and Catalysis*. 2020. Vol. 362, N 11. P. 2088–2101.
14. Adenier A., Chehimi M.M., Gallardo I., Pinson J., Vilà N. Electrochemical Oxidation of Aliphatic Amines and Their Attachment to Carbon and Metal Surfaces // *Langmuir*. 2004. Vol. 20, N 19. P. 8243–8253.
15. Dvořák V., Němec I., Zýka, J. Electrochemical oxidation of some aromatic amines in acetonitrile medium: II. Benzidine, N,N,N',N'-tetramethylbenzidine, and 1, 4-phenylenediamine derivatives // *Microchemical Journal*. 1967. Vol. 12, N 3. P. 324–349.

## Об авторах

Старикова Наталья Денисовна  
студент IV курса (бакалавриат), Пермский  
национальный исследовательский  
университет,  
614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
natalis.domini02@mail.ru

Бакиев Артур Наилевич  
кандидат химических наук, научный  
сотрудник, Институт технической химии  
УрО РАН, 614013, г. Пермь, ул. Академика  
королева 3, artur.bakiev\_91@mail.ru

Чухланцева Анна Николаевна  
ассистент, Пермский национальный  
исследовательский университет,  
614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
ignashevich.anna@mail.ru

Шаврина Татьяна Владимировна  
старший преподаватель, Пермский  
национальный исследовательский  
университет, 614068, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, Tvshavrina\_53@mail.ru

Шкляева Елена Викторовна  
доцент, Пермский национальный  
исследовательский университет,  
614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
sheklvik@gmail.com

Шкляев Юрий Владимирович  
профессор, доктор химических наук,  
заведующий отделом органического  
синтеза, Институт технической химии ИТХ  
УрО РАН, 614013, г. Пермь, ул. Академика  
Королева 3, yushka49@mail.ru

## About authors

Natalia Denisovna Starikova  
student of the 4th year (Bachelor's programme),  
Perm State University, 614068, 15, Bukirev  
Str., Perm, Russia, natalis.domini02@mail.ru

Artur Nailevich Bakiev  
candidate of chemical sciences, scientific  
researcher, Institute of Technical Chemistry,  
UB RAS, 3, Academic Korolev Str., 614013,  
Perm, Russia, artur.bakiev\_91@mail.ru

Anna Nikolaevna Chukhlantseva  
assistant, Perm State University, 614068,  
15, Bukirev Str., Perm, Russia,  
ignashevich.anna@mail.ru

Tatyana Vladimirovna Shavrina  
senior lecturer, Perm State University, 614068,  
15, Bukirev Str., Perm, Russia,  
Tvshavrina\_53@mail.ru

Elena Victorovna Shklyaeva  
assistant professor, Perm State University,  
614068, 15, Bukirev Str., Perm, Russia,  
sheklvik@gmail.com

Yurii Vladimirovich Shklyaev  
doctor of chemical sciences, professor, head of  
organic synthesis department, Institute  
of Technical Chemistry, UB RAS, 3,  
Academic Korolev Str., 614013, Perm, Russia,  
yushka49@mail.ru

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ  
N-БЕНЗИЛОИЛ-N'-(ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu (II)  
В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ**

*Ситникова М.А., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Препаративно выделен из аммиачных сред комплекс N-бензилоил-N'-(фенилсульфонил)гидразина (БФСГ) с ионами Cu(II). Исследование строения комплекса проведено методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического, элементного и химического анализов. Согласно полученным результатам предположена структура комплекса.

**Ключевые слова:** ацилсульфонилгидразины; органические лиганды; цветные металлы; комплексообразование.

**INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF THE COMPLEX COMPOUND N-BENZYLOYL-N'-(PHENYLSULFONYL)HYDRAZINE WITH Cu (II) IONS IN AN AMMONIA MEDIUM**

*Maria A. Sitnikova, Yulia B. Elchishcheva, Petr T. Pavlov*

Perm State University, Perm, Russia

The complex of N-benzyloyl-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine (BPSH) with Cu(II) ions was preparatively isolated from ammonia media. The structure of the complex was studied by IR spectroscopy, thermogravimetric, elemental, and chemical analyses. According to the obtained results, the structure of the complex is suggested.

**Key words:** acylsulfonylhydrazines; organic ligands; non-ferrous metals; complexation.

Ацилсульфонилгидразины (АСГ) проявляют себя как бидентатные хелатообразующие лиганды, которые к настоящему времени зарекомендовали себя как перспективные реагенты для использования их в процессах концентрирования ионов металлов (экстракция, флотация, сорбция). Воробьевой Н.Е. с сотрудниками разработана экстракционно-фотометрическая методика определения осмия (VI) с N-бензилоил-N'-(*n*-толилсульфонил)гидразином, которая позволяет извлекать элемент в широком диапазоне кислотности среды. Реакция взаимодействия АСГ с ионами осмия(VI) отличается высокой чувствительностью и избирательностью.

Проведены исследования кислотно-основных равновесий в растворе БФСГ и его комплексного соединения с ионами Cu(II) в аммиачной среде. Оптимальный интервал pH комплексообразования составляет 11,4-11,8. Методами насыщения и сдвига равновесий изучены молярные соотношения, которые составили  $[Cu(II)]:[БФСГ]=1:2$ . В оптимальных условиях построен градуировочный график для определения БФСГ с ионами Cu(II). Методами математической статистики рассчитаны сходимость и правильность разработанной спектрофотометрического определения.

Препаративно выделен из аммиачных сред комплекс БФСГ с ионами Cu(II). Комплексное соединение представляет собой кристаллический осадок изумрудно-зеленого цвета. Интерпретация полученных результатов анализа ИК-спектров БФСГ и его комплекса с ионами Cu(II) (табл. 1) показывает, что образуется хелат с вытеснением водорода сульфаниламидной группы и координацией кислорода карбонильной группы к иону металла [1]. Наличие спектральных полос, соответствующих колебаниям OH- и NH- групп указывает на возможное наличие координированных молекул воды и аммиака.

Выполнен и проанализирован элементный анализ БФСГ и его комплекса с ионами Cu(II) (табл. 2). На основании теоретических представлений химии координационных соединений и практических результатов исследования предполагаемая структура наиболее близка к составу  $\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})$ .

Таблица 1

*Частоты валентных колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) ИК-спектров N-бензилоил-N'-(фенилсульфонил)гидразина и его комплексного соединения с ионами Cu(II) (суспензия в калий бромистом)*

Соединение	$\nu$ (NH-CO)	$\nu$ (NH-SO <sub>2</sub> )	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (C-O)	$\nu$ (SO <sub>2</sub> )	$\nu$ (OH)
БФСГ	3311	3140	1685	1093	1340 1170	3550
[Cu(II)]:[БФСГ] = 1:2	3175	-	1660	1092	1407 1192	3441

Для подтверждения возможной координации молекул воды в комплексном соединении проведен термогравиметрический анализ. Термограмма показывает убыль массы навески комплекса на 2% при 120°C и наличие эндотермического эффекта. Это подтверждает координацию одной молекулы воды к иону Cu(II) в комплексе.

Для определения содержания Cu(II) в комплексе проведен химический анализ. Для этого навеску комплекса разложили в концентрированной серной кислоте, и затем количество ионов Cu(II) определили комплексонометрическим методом титрования [2]. Содержание ионов Cu(II) в комплексе было также подтверждено термогравиметрическим анализом (табл. 2).

Таблица 2

*Элементный анализ комплексного соединения N-бензилоил-N'-(фенилсульфонил)гидразина с ионами Cu(II) (T – термогравиметрический анализ, X – химический анализ)*

Соединение	Теорет., %					Практ., %				
	C	H	N	S	Cu (II)	C	H	N	S	Cu (II)
$\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})$	55,72	4,53	8,13	7,43	7,37	54,12	5,12	8,61	7,05	6,80 (X) 6,98 (T)

В результате проведенных исследований можно предположить структурную формулу полученного комплекса (рис. 1).

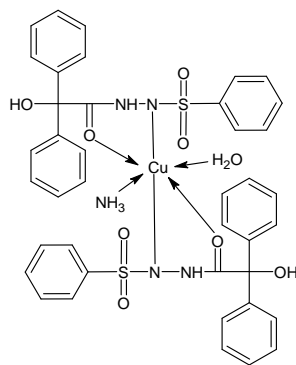


Рис. 1. Структурная формула комплекса БФСТГ с ионами Cu (II)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Библиографический список

1. Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Афгольтер Определение строения органических соединений. М.: Бинум, 2006. 438 с.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970 360 с.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
4. Тананаев Н.А. Теоретические основы аналитической химии. Ч. I. Св.: УПИ, 1958. 170 с.

### Об авторах

Ситникова Мария Алексеевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614990, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, sitma26@yandex.ru

Ельчищева Юлия Борисовна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614990,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
analitik1973@mail.ru

Павлов Петр Тимофеевич  
доктор химических наук, профессор,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614990,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
pavlovpt@mail.ru

### About the authors

Maria Alekseevna Sitnikova,  
student, 614990, Perm State University,  
15, Bukireva st., Perm, Russia,  
sitma26@yandex.ru

Yulia Borisovna Elchischeva,  
candidate of chemistry sciences, associate  
professor, 614990, Perm State University,  
15, Bukireva st., Perm, Russia,  
analitik1973@mail.ru

Petr Timofeyevich Pavlov,  
candidate of chemistry sciences, associate  
professor, 614990, Perm State University, 15,  
Bukireva st., Perm, Russia, pavlovpt@mail.ru

## ВЭЖХ АНАЛИЗ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА «САНГВИРИТРИН»

*Сулейманова Л.Р., Титова К.Е., Павлова Л.В.*

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,  
Самара, Россия

Предложена универсальная хроматографическая система для идентификации алкалоидов в препарате «Сангвиритрин». В качестве подвижной фазы предлагается использовать: 60% раствор 0,01 М фосфатного буфера и 0,0005М додецилсульфата натрия pH=2,8 – 40% ацетонитрил; изократический режим элюирования. Варьировали условия ВЭЖХ-анализа для получения оптимального разделения действующих веществ – сангвинарина и хелеритрина.

**Ключевые слова:** Сангвиритрин; маклея; сангвинарин; хелеретрин; ВЭЖХ.

## VEZH ANALYSIS OF THE PHARMACOLOGICAL DRUG "SANGUIRITRIN"

*Liya R. Suleimanova, Kristina E. Titova, Larisa V. Pavlova*

Academician S.P. Korolev Samara National Research University, Samara, Russia

The universal chromatographic system for identification of alkaloids in the preparation "Sanguiritrin" is proposed. It is proposed to use as a mobile phase: 60% solution of 0.01 M phosphate buffer and 0.0005M sodium dodecyl sulfate pH=2.8 – 40% acetonitrile; isocratic elution mode. Vary the HPLC analysis conditions to obtain an optimal separation of the active substances, sanguinarin and heleritrin.

**Key words:** Sanguiritrin; maquila; sanguinarin; heleretrin; HPLC.

В настоящее время возвращается интерес к лекарственным средствам на растительной основе. В связи с этим проводится ряд исследований по созданию и совершенствованию новых методов контроля этих препаратов с использованием современного оборудования. В фармакопейную статью, определяющую порядок контроля препарата на основе настойки маклеи – «Сангвиритрин», заложен только фотометрический метод количественного анализа, содержащихся в данном препарате действующих веществ сангвинарина и хелеритрина [1]. Для обеспечения качества при производстве «Сангвиритрина» предлагается разработать методику анализа препарата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Целью настоящей работы являлось разработать методику ВЭЖХ-анализа препарата «Сангвиритрин».

Объектом исследования являлся препарат «Сангвиритрин», приобретенные в аптечной сети. В качестве основы для новой методики использовали статью [1]. В качестве подвижной фазы (ПФ) использовался раствор додецилсульфата натрия (ДСН) и ацетонитрил [1], а также 0,01М фосфатный буфер и метанол. Работу проводили на ВЭЖХ-системе AZURA Knauer, колонка Phenomenex 250×4,6 мм, C18 5 мкм. Детектирование осуществляли спектрофотометрическим детектором при  $\lambda=270$  нм, а так же диодно-матричным детектором в диапазоне длин волн с 200 до 700 нм.



В условиях анализа, представленных в статье [1], не удалось достигнуть элюирования компонентов. При использовании в качестве подвижной фазы растворов поверхностно-активных веществ, в данном случае ДСН, обращенно-фазовая высоко-эффективная жидкостная хроматография переходит в мицеллярную хроматографию. На схеме представлено поведение сорбата, в качестве которого выступает в данном случае сангвинарин. В системе существует несколько видов взаимодействия, каждое из которых определяется своим состоянием равновесия. 1 – равновесие сорбат-сорбент, 2 – равновесие сорбат-мицелла с сорбатом, 3 – равновесие мицелла с сорбатом – неподвижная фаза. Размытие и увеличение времени удерживания в мицеллярной хроматографии происходит как за счет низких скоростей выхода сорбата из мицеллы, так и за счет его медленной десорбции с неподвижной фазы.

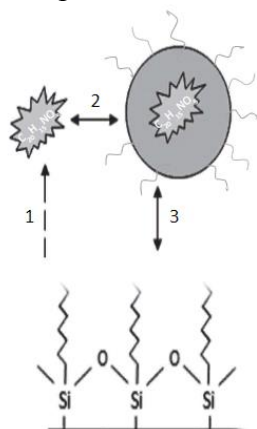


Схема 1. Схема взаимодействия додецилсульфата натрия, сангвинарина и октодецильных групп неподвижной фазы C18

В условиях, приведенных в статье, не произошло элюирования компонентов, вероятно, за счет очень большой концентрации ДСН, и преобладания взаимодействия мицелла-сорбат и мицелла -сорбент. Оптимизацию условий элюирования проводили путем варьирования концентрации ДСН, величины pH, применения изократического варианта элюирования и градиентного. Элюирование компонентов на хроматограмме получили только при 60% об. 0,0005М ДСН pH=2,8 и 40% об. ацетонитрила; изократический режим элюирования.

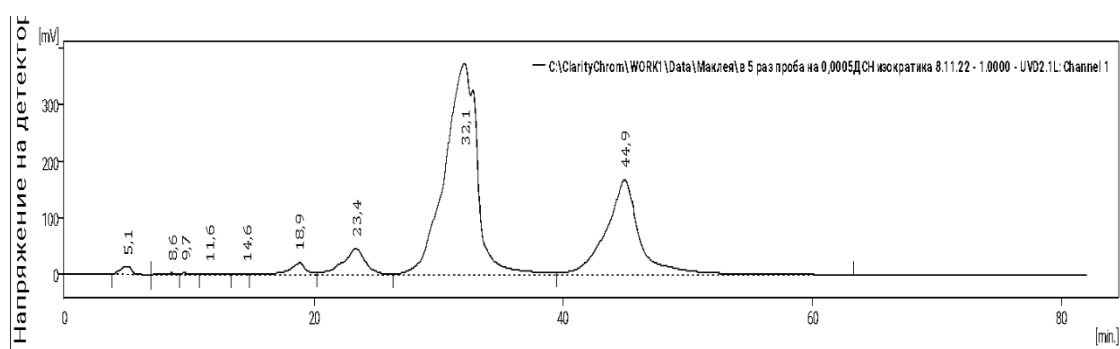


Рис. 1. ВЭЖХ-анализ с использованием додецилсульфата натрия в качестве составляющей ПФ

Анализ с использованием диодно-матричный детектора на аналогичном приборе в аналогичных условиях показал наложение пиков 3х веществ в области пика, соответствующего сангвинарину.

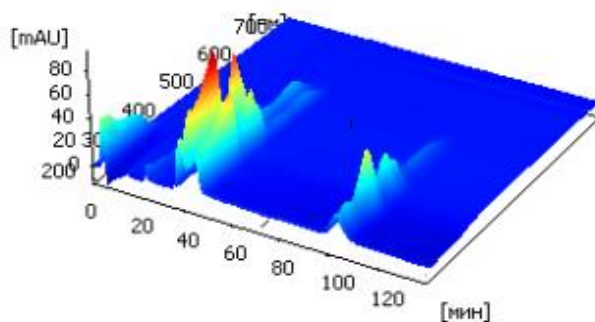


Рис. 2. ВЭЖХ-анализ на диодной матрице

При варьировании содержания ацетонитрила в подвижной фазе при градиентном элюировании существенных изменений в разрешении пиков не было, при этом было установлено, что появление пиков на хроматограмме всегда соответствует 40% содержанию ацетонитрила в подвижной фазе.

Для разделения компонентов оценили применение ПФ на основе 0,01М фосфатного буфера, ацетонитрила, а также рассмотрели вариант ПФ с метанолом. Классический состав подвижной фазы в виде 0,01 М фосфатного буфера и ацетонитрила позволил получить на хроматограмме только 2 пика. Четыре пика на хроматограмме удалось получить при использовании в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрила, метанола и фосфатного буферного раствора. С точки зрения теории, сангвинарин и хелеритрин диссоциируют по щелочному типу, поэтому в кислой ПФ могут присутствовать как молекулярные, так и ионные формы, которые могут выходить разными пиками, поэтому был проведен анализ в ПФ с pH=7. Однако анализ не дал корректных результатов, и время анализа увеличилось до 3 ч.

Учитывая все полученные данные, было решено скомбинировать в водной части подвижной фазы додецилсульфат натрия и фосфатный буфер для реализации всех способов взаимодействия сорбат-сорбент в одном анализе. Оптимальные результаты были получены при разделении в изократическом режиме элюирования с ПФ 60% об. 0,0005 М ДСН 0,01 М фосфатный буфер pH=2,8 и 40% об. ацетонитрила (рис. 1). Пик с временем удерживания  $t_R = 22,8$  мин соответствует сангвинарину, пик с  $t_R = 37,9$  мин – хелеритрину.

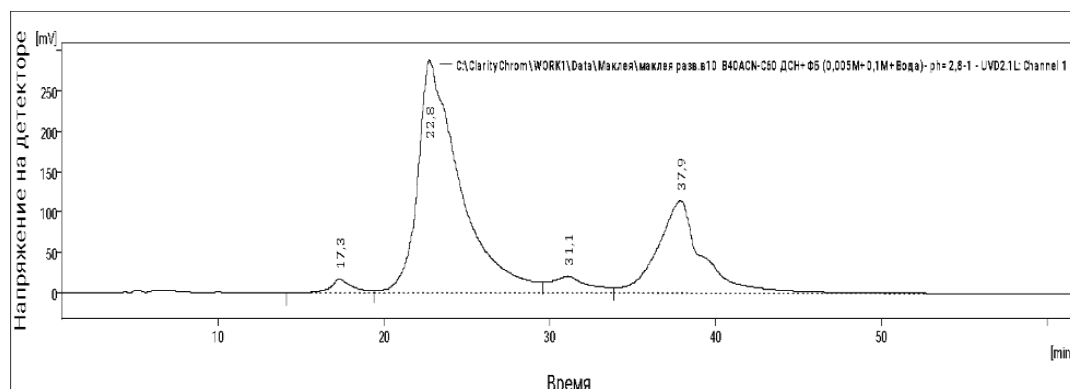


Рис. 3. ВЭЖХ-анализ препарата «Сангвиритрин» в оптимальных условиях

Выводы: Оптимальные условия ВЭЖХ-анализа препарата «Сангвиритрин» для определения содержания сангвинарина и хелеритрина: колонка 250×4,6 мм, C18 5 мкм, детектирование при  $\lambda=270$  нм; подвижная фаза: 60% раствор 0,01 М фосфатного буфера и 0,0005М додецилсульфата натрия pH=2,8 – 40% ацетонитрил; изократический режим элюирования.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Моисеев Д.В. Определение алкалоидов в траве чистотела большого и листьях маклеи сердцевидной методом ВЭЖХ // Бутлеровские сообщения. 2013 Т. 36 №11 – С.134-138.

#### Об авторах

Сулейманова Лия Ринатовна  
студент; Самарский национальный  
исследовательский университет имени  
академика С.П. Королева,  
443086, Самара, ул. Московское шоссе, 34,  
liyasul2002@mail.ru

Титова Кристина Евгеньевна  
студент; Самарский национальный  
исследовательский университет имени  
академика С.П. Королева,  
443086, Самара, ул. Московское шоссе, 34,  
christine03@yandex.ru

Лариса Викторовна Павлова  
кандидат химических наук, доцент;  
Самарский национальный  
исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева,  
443086, Самара, ул. Московское шоссе, 34,  
lora-pavlova@mail.ru

#### About the authors

Suleimanova Liya Rinatovna  
student; Samara National Research University  
named after Academician S.P. Korolev,  
443086, Samara, 34 Moskovskoe shosse St.,  
liyasul2002@mail.ru

Titova Kristina Evgenievna  
student; Samara National Research University  
named after Academician S.P. Korolev,  
34 Moskovskoye shosse Str., 443086, Samara,  
christine03@yandex.ru

Larisa Viktorovna Pavlova  
Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor;  
Samara National Research University  
named after Academician S.P. Korolev,  
34 Moskovskoye shosse St., 443086, Samara,  
lora-pavlova@mail.ru

## МЕМБРАННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ БЕТАИНОВ

*Султанова Д.Р., Давлетшина Н.В.*

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

Методом мембранной экстракции исследованы экстракционные свойства фосфорилированных бетаинов (гексил[(N-метил-N,N-диоктиламмоний)бензил-фосфонат] и гексил[(N-метил-N,N-диоктиламмоний)метил]фосфонат) и триоктилфосфиноксида по отношению к редкоземельным металлам, используемым в качестве компонентов, входящих в состав инновационных материалов, товаров и изделий с уникальными характеристиками.

**Ключевые слова:** мембранная экстракция, фосфорилированные бетаины, редкоземельные металлы.

## MEMBRANE EXTRACTION OF RARE EARTH METALS USING PHOSPHORYLATED BETAINES

*Diana R. Sultanova, Natalia V. Davletshina*

Kazan Federal University,  
Institute of Chemistry named after A. M. Butlerov, ul. A. M. Butlerov Kazan, Russia

Extraction properties of phosphorylated betaines (hexyl[(N-methyl-N,N-dioctylammonio)benzyl-phosphonate] and hexyl[(N-methyl-N,N-dioctylammonio)methyl]phosphonate) and trioctylphosphine oxide with respect to rare earth metals used as components entering innovative materials, goods and products with unique characteristics are studied by the method of membrane extraction.

**Keywords:** membrane extraction, phosphorylated betaines, rare earth metals.

Разделение редкоземельных элементов (РЗЭ) в настоящее время является актуальной проблемой ввиду их активного использования в современной технологической и цифровой промышленности. Многие методы разделения РЗЭ основаны на многократном повторении процессов экстракции или ионном обмене [1]. Однако, в последние десятилетия, значительный интерес в этом отношении наблюдается в области метода мембранной экстракции.

Активный мембранный транспорт ионов РЗЭ может быть осуществлён по двум механизмам:

А. Симпорт – сонаправленный транспорт ионов РЗЭ из отдающей фазы через мембрану в принимающую фазу, в качестве которой выступает вода (рис. 1).

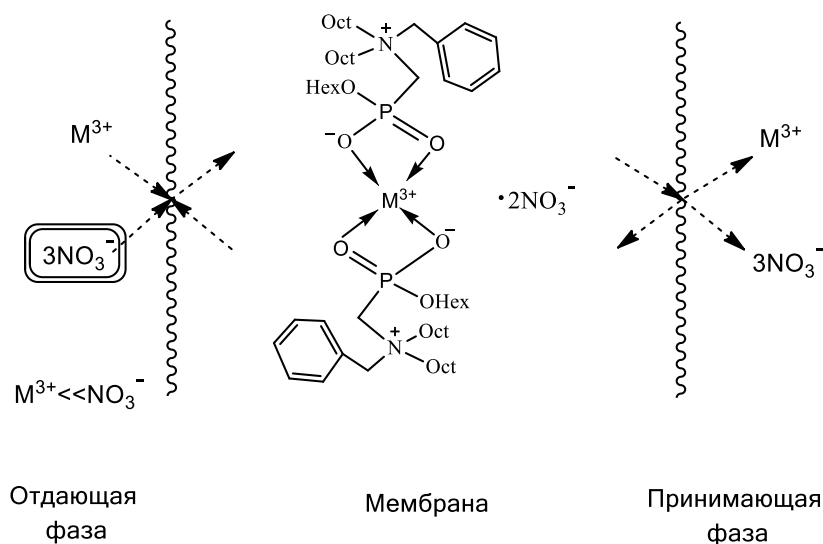


Рис. 1. Схематичное изображение работы мембраны

Б. Антипорт – противонаправленный транспорт РЗЭ и ионов кислоты, которая выступает в качестве принимающей фазы.

Нами был использован механизм симпорта А, в котором для реализации активного транспорта необходимо создать в отдающей фазе значительный градиент концентрации нитрат иона, входящего в состав комплекса.

При симпорте активный транспорт будет осуществляться за счёт градиента концентрации нитрат-иона в принимающем растворе и будет проходить до выравнивания концентраций этого иона в обеих фазах. Ионы металла будут переходить через мембрану до тех пор, пока сохраняется градиент концентрации нитрата калия, следовательно, ввиду большого избытка последнего ионы субстрата (металла) будут транспортироваться через мембрану и после выравнивания его концентраций в обеих фазах т.е. против градиента концентрации.

Ранее в нашей исследовательской группе было установлено, что фосфорилированные бетаины и их производные являются эффективными и переносчиками редкоземельных металлов и органических субстратов [2]. Настоящая работа является продолжением исследований в этой области. Нами были выбраны несколько соединений из класса фосфорилированных бетаинов для исследования их в качестве переносчиков в условиях активного транспорта по механизму симпорта

В качестве экстрагентов были использованы фосфорилированные бетаины **1** и **2**, в качестве экстрагента сравнения выбран промышленный триоктилфосфиноксид **3** (рис. 2).

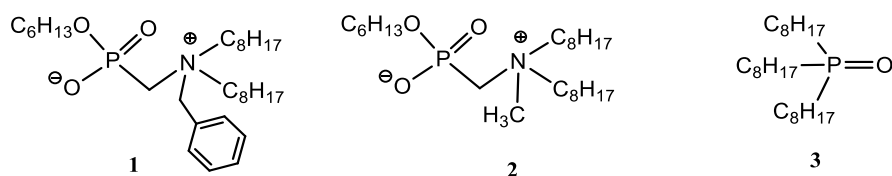


Рис. 2. Схемы экстрагентов

В качестве мембранного растворителя использовали коммерчески доступный 1,2-дихлорбензол (ДХБ). Гидрофобной матрицей служили пористые тефлоновые фильтры Millipore Type FA (толщина 1 мкм, размер пор 100 нм, пористость 85%, армированные капроновой сеткой), которые пропитывались переносчиком.

В качестве мембранного растворителя использовали малорастворимый в воде и нелетучий 1,2-дихлорбензол, обладающий достаточно высокой диэлектрической проницаемостью

( $\delta = 9.82$ ) [3] полярностью и неспособный к специфической сольватации исследуемых субстратов и переносчиков.

В дальнейшем экспериментальные данные приводятся в виде зависимости  $-\ln C/C_0$  от  $t$ , поскольку представление данных в таких координатах позволяет рассчитывать важнейшую характеристику процесса мембранной экстракции – проницаемость мембраны  $P$ :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -\frac{S}{V} P \cdot t,$$

где  $\ln \frac{C}{C_0} = \ln \frac{A_t - A_x}{A_0 - A_x}$

где  $C_0$  и  $C_t$  – исходная и текущая (в момент времени  $t$ ) концентрации металла в отдающем растворе,  $S$  – площадь поверхности мембраны,  $V$  – объём отдающего раствора,  $P$  – коэффициент проницаемости мембраны м/с,  $A_t$  – значение оптической плотности в момент времени  $t$ ,  $A_x$  – значение оптической плотности холостого опыта,  $A_0$  – значение оптической плотности в начальный момент времени.

В настоящей работе проведены эксперименты по активному мембранному транспорту ионов РЗЭ из растворов, содержащих ионы La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III), Eu (III), Gd (III), Ho (III) и Er (III).

Полученные данные – величины проницаемости  $P_M$  по выбранному металлу – приведены в табл. 1.

Таблица 1

*Проницаемость  $P_M$  для ионов редкоземельных металлов,  $C_{Me} = 0.1M$*

	$P \cdot 10^6$ м/с								
	La	Ce	Pr	Eu	Nd	Gd	Dy	Ho	Er
1	10.5	7.6	7.0	9.6	10.6	8.0	9.2	5.2	9.2
2	6.0	7.2	8.7	7.5	9.0	7.7	8.3	3.9	6.3
3	3.0	2.8	3.3	4.1	4.9	4.3	4.0	4.3	2.8

Результаты показали, что переносчики **1** и **2** более эффективно транспортирует катионы РЗЭ через мембрану по сравнению с промышленным. Полученные данные свидетельствуют о возможности практического использования данных экстрагентов для разделения и концентрирования ионов РЗЭ.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00335, <https://rscf.ru/project/22-23-00335/>.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Wang L. et al. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid // Hydrometallurgy. 2010. Vol. 101. P. 41-47.
2. Davletshina N. Structure and FT-IR spectroscopic analyses of complexes phosphorylated betaines with rare earth metal ions // Inorganica Chimica Acta. 2023. Vol. 545, iss. № 121245.
3. Khaliq A., Rhamdhani M.A. Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective // Wealth from Waste. 2014. V. 3(1). P. 152–179.

### **Об авторах**

Султанова Диана Рустамовна  
магистр, Казанский (Приволжский)  
Федеральный университет, 420008,  
г. Казань, ул. Кремлёвская, 29/1,  
Diana.Sultanova.02@yandex.ru

Давлетшина Наталья Викторовна  
кандидат химических наук, доцент,  
Казанский (Приволжский) Федеральный  
университет, 420008, г. Казань,  
ул. Кремлёвская, 29/1,  
kurnosova.nataliya@yandex.ru

### **About the authors**

Diana Rustamovna Sultanova  
MA, Kazan (Volga Region) Federal University,  
29/1 Kremlevskaya St., Kazan, 420008,  
Diana.Sultanova.02@yandex.ru

Davletshina Natalia Viktorovna  
D. in Chemistry, Associate Professor, Kazan  
(Volga Region) Federal University,  
29/1 Kremlin str., Kazan, 420008,  
kurnosova.nataliya@yandex.ru

## МУЛЬТИФОРМАТНЫЕ АПТЕКИ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

*Титова Т.А., Киселёва Л.Г.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В статье приводится определение мультиформатных аптек и рассматривается актуальность выбранной темы. Авторами проводится исторический экскурс, приводятся примеры зарубежных и российских аптек нового формата. Кроме того, в статье показаны преимущества аптечных организаций нового типа, как для потребителей, так и для предпринимателей.

**Ключевые слова:** мультиформатная аптека, аптеки за рубежом, виды аптек.

## MULTI-FORMAT PHARMACIES IN RUSSIA AND ABROAD

*Tatiana A. Titova, Larisa G. Kiseleva*

Perm State National Research University, Perm, Russia

The article provides a definition of multi-format pharmacies and discusses the relevance of the chosen topic. The authors conduct a historical digression, give examples of foreign and Russian pharmacies of a new format. In addition, the article shows the advantages of a new type of pharmacy organizations, both for consumers and entrepreneurs.

**Key words:** multi-format pharmacy, pharmacies abroad, types of pharmacies.

Фармацевтический рынок является одним из самых стабильных, перспективных и востребованных. Только за 2021 год выручка мирового фармацевтического рынка составила 1,48 трлн долларов США [1]. Чтобы разработать действительно успешный бизнес-план и добиться больших продаж в будущем, следует тщательно проанализировать спрос на товары, определить целевую аудиторию, нужно иметь представление, как должна выглядеть аптечная организация, какой ассортимент товаров она должна представлять, чтобы максимально удовлетворять потребности потребителей, а, следовательно, быть выгодной для предпринимателя. Именно поэтому образ классической аптеки постепенно меняется, и появляются мультиформатные аптеки, совмещающие несколько торговых форматов в рамках одной розничной сети.

Такой формат аптек известен истории фармации достаточно давно. Например, в городе Череповец есть аптека, открытая в 1880 году, в которой в разные времена продавали не только лекарства и прочую фармацевтическую продукцию, но и различные парфюмерно-косметические товары, лаки, краски, табак, рыболовные принадлежности, фотографические товары, и даже посуду. Аптека всё ещё существует и действует как музей, где на прилавках выставлена различная химическая посуда и прочие приспособления, а также те необычные товары, которые продавались в ней когда-либо [2].

Столетия назад в аптеках изготавливались не только лекарственные препараты, но парфюмерная продукция: различные цветочные воды, вытяжки из ароматических растений, настойки. Также готовились мыла и притирки, благовония и курительные смеси, специальные



мешочки (саше) или маленькие аксессуары из драгоценных металлов, наполнявшиеся ароматическими веществами. Пример такого формата – аптека Санта Мария Новелла, созданная в XIII веке, которая находится во Флоренции. Это пример того, что уже в то время ассортимент аптеки не ограничивался лекарственными препаратами, а расширялся различными дополнительными товарами и услугами. Сейчас аптека не только оказывает традиционные фармацевтические услуги, но и работает в формате самостоятельного нишевого парфюмерно-косметического брэнда. В аптеке можно приобрести ароматные порошки, свечи, мыло, диетические добавки и травяные чаи собственного производства. Она также функционирует как образовательный проект. В ней проводятся занятия по итальянскому языку, по предметам обихода и изготовлению лекарственных средств по рецептам, которым 200-300 лет [3].

Ещё один пример – Ратушная аптека в центре Таллина, в Эстонии, основанная в начале XV века. В наши дни аптека действует как современная фармацевтическая организация, но также работает и в формате музея. В одном зале – современная аптека, а за стеной находится коллекция предметов, продаваемых в ней 500 лет назад: толченый порошок сожжённого ежа; пчелиная зола; летучие мыши, перетёртые в порошок, зелье из змеиной кожи и прочее. Помимо лекарств и различных предметов народной медицины, в данной аптеке всегда можно было приобрести бумагу, чернила, сургуч, порох, приправы, свечи и факелы. Сегодня эта аптека является довольно успешным проектом с коммерческой точки зрения. Она привлекает множество людей, в особенности туристов, своим необычным форматом [4].

Продажа нелекарственных товаров в зарубежных аптеках также набирает популярность. К примеру, в США существует аптечная сеть «CVS/Farmacy», где помимо лекарственных и витаминных товаров, представлены отделы с различными группами товаров:

- товары для дома (фототовары, аудио- и видеопродукция, бытовая химия, электротовары, водные и воздушные фильтры, товары для животных);
- декоративная косметика;
- средства товаров ухода и гигиены;
- подарки и сопутствующие товары;
- товары для новорождённых, беременных женщин и кормящих матерей;
- кондитерские изделия, завтраки быстрого питания и различные снеки;
- напитки (минеральные воды, соки, питьевая вода).

Таким образом, можно сделать вывод, что в Соединённых Штатах является достаточно распространённым формат аптек-супермаркетов [5].

Аналогичная система представлена и во многих аптеках Пуэрто-Рико, где в аптеках часто можно увидеть отделы с продуктами питания и напитками, с бытовой техникой, одеждой. Особенностью пуэрториканских аптек являются отделы с вином, пивом и горячими закусками.

Мультиформат также широко распространён и в Великобритании. Ассортимент представлен не только лекарственными препаратами, но и дополнен косметикой, биологически активными добавками, продуктами здорового питания, расчёсками, ароматическими свечами, широким выбором товаров по уходу за детьми, детским питанием, автокреслами и детскими колясками. Кроме того, в британских аптеках имеется широкий выбор товаров для путешествий и авиаперелётов (шейные подушки, компрессионные гольфы, портмоне для перевозки купюр и документов). Помимо реализации лекарственных средств и товаров дополнительного ассортимента, аптеки Великобритании оказывают широкий спектр дополнительных услуг: измерение давления, уровня сахара и холестерина в крови, проверка зрения и даже прививки от гриппа. Также можно получить консультацию врача по поводу здорового образа жизни, правильного питания, отказа от вредных привычек [6].

Говоря о российских мультиформатных аптеках, стоит упомянуть сеть «АСНА», которая в 2019 году открыла первую в России аптеку, сочетающую в себе несколько форматов. На площади около 80 кв. метров разместились зоны аптеки, продуктов здорового питания, бытовой химии, а также кофейня и постамат для выдачи заказов [7].

В Верхней Пышме также открылась аптека нового формата, сочетающая в себе историческую атмосферу с современными технологиями. В аптеке представлена историческая зона с рекламными плакатами прошлых лет, различной химической посудой и машиной Голдберга. Предусмотрена и зона лектория, где проводятся мастер-классы, встречи со специалистами, там же расположен терминал с лекциями врачей и играми для детей. Следующая зона – отдел ортопедии с примерочной, где можно примерить различные ортопедические изделия [8].

В Москве существует аптека довольно необычного формата под названием *Bosco di Ciliegì*. Аптека давно уже перестала ассоциироваться с местом, где продаются только лекарства – считают её создатели. Именно поэтому в данной аптеке можно приобрести не только лекарственные препараты, но и различные диетические продукты, поливитамины, овощные приправы, освежающие напитки, чай, кофе и шоколад для тех, кто контролирует свой вес. Также в аптеке представлены отделы с антивозрастной косметикой и косметическими средствами для мужчин [3].

Новый формат аптек представила и компания «A.v.e group». Аптека этой фирмы представляет собой симбиоз аптеки и салона элитной косметики в интерьере премиального бутика. Помимо зоны лекарственных препаратов и косметики, фитобара, в помещении есть зона, где посетители аптеки могут получить индивидуальную консультацию фармацевта по любым вопросам, а также воспользоваться спа-услугами [3].

Мультиформатные аптеки выгодны как для предпринимателей, так и для потребителей. Говоря о значении такого формата аптек для потребителей, стоит отметить удобство расположения товаров разных групп в одном месте и, следовательно, экономию времени для их покупки. Это, несомненно, повысит продажи и рейтинги аптеки. Продажа в аптеках нелекарственной продукции может значительно расширить ассортимент, тем самым привлечь и увеличить поток покупателей. Это, несомненно, приведёт к повышению среднего чека и увеличению рентабельности аптеки. Расширение ассортимента через сотрудничество с новыми крупными поставщиками всевозможных товаров (к примеру, развивающие детские игрушки, косметическая продукция, здоровое питание, парфюмерия) способствует увеличению числа покупателей, повышению популярности и востребованности аптеки, что, в свою очередь, повысит доходы предпринимателя и, возможно, привлечет новых партнеров.

### Библиографический список

1. Аптеки Великобритании/ provizor 24.ru . – Текст: электронный.: [сайт]. – URL: [https://provizor24.ru/blog/apteki\\_velikobritanii](https://provizor24.ru/blog/apteki_velikobritanii) (Дата обращения: 19.04.2023).
2. Канаян, К. Ассортимент аптеки «Здоровье и удобство по-американски»/ К. Канаян, Р. Канаян. – Текст: электронный // shopacademy.ru : [сайт]. – 2002. – URL: <http://www.shopacademy.ru/articles/merchandising/assortment-pharmacy-034.htm>. (Дата обращения: 19.04.2023).
3. Самая старая аптека в мире/ DuckStories. – Текст: электронный. [duckstories.net](http://duckstories.net) : [сайт]. – 2020. – URL: <https://duckstories.net/samaya-staraya-apтека-v-mire/> (Дата обращения: 18.04.2023).
4. ЧерМо – МУЗЕЙ АПТЕКИ – Текст: электронный. [www.чермо.рф](http://www.чермо.рф) : [сайт]. <https://www.чермо.рф/museums/muzey-apteki/> (Дата обращения: 18.04.2023).

5. Аптека.ua/ Валерий Юдин : [сайт]. – URL: <https://www.apтека.ua/article/152462> . – Текст: электронный. (Дата обращения: 18.04.2023).
6. Eanews.ru : [сайт]. – URL: 2023. [https://eanews.ru/news/pochuvstvuy-sebya-provizorom-v-verkhney-pyshme-otkrylas-neobychnaya-apтека-muzei-foto\\_10-02-2023](https://eanews.ru/news/pochuvstvuy-sebya-provizorom-v-verkhney-pyshme-otkrylas-neobychnaya-apтека-muzei-foto_10-02-2023) (Дата обращения: 18.04.2023). – Текст: электронный.
7. Global pharmaceutical industry – statistics & facts: электронный ресурс. – URL: <https://www.statista.com/topics/1764/global-pharmaceutical-industry/#topicOverview> (Дата обращения: 18.04.2023). – Текст: электронный.
8. Pharmvestnik : [сайт]. – URL: 2020. <https://pharmvestnik.ru/content/news/ASNA-vyvela-narynok-novyi-format-aptek.html> (Дата обращения: 19.04.2023). – Текст: электронный.

#### **Об авторах**

Титова Татьяна Алексеевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, г. Пермь,  
ул. Букирева, 10а,  
[tanya.titova88@gmail.com](mailto:tanya.titova88@gmail.com)

Киселева Лариса Георгиевна  
кандидат фармацевтических наук, доцент  
кафедры Фармакологии и фармации  
614068, Пермский государственный нацио-  
нальный исследовательский университет  
ул. Букирева, 10а, г. Пермь,  
Российская Федерация, [semerada@mail.ru](mailto:semerada@mail.ru)

#### **About the authors**

Titova Tatiana Alekseevna  
Student, Perm State National Research  
University, 614068, Perm, 10a Bukireva St.,  
[tanya.titova88@gmail.com](mailto:tanya.titova88@gmail.com)

Larisa Georgievna Kiseleva  
Candidate of Pharmaceutical Sciences,  
Assistant Professor of the Department  
of Pharmacology and Pharmacy  
614068, Perm State National Research  
University, Ul. Bukireva St. 10a, Perm,  
Russian Federation, [semerada@mail.ru](mailto:semerada@mail.ru)

## СИНТЕЗ ГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (МУНТ-ОН) И ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТОК, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ЭТИХ НАНОТРУБКАХ

*Трушина У.А.<sup>1</sup>, Смоленцева О.М.<sup>1</sup>, Максимова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Шкляева Е.В.<sup>1</sup>, Абашев Г.Г.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup> «Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН» – филиал

Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, Пермь, Россия

<sup>3</sup> «Институт технической химии УрО РАН» – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, Пермь, Россия

При обработке многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) сильными окислителями получены нанотрубки, функционализированные гидроксильными группами (МУНТ-ОН). На основе МУНТ-ОН и бактериальных клеток с нитрилгидратазной и амидазной активностью приготовлены иммобилизованные биокатализаторы трансформации нитрилов и амидов карбоновых кислот. Клетки бактерий штаммов *Rhodococcus ruber* gt1 и *Alcaligenes faecalis* 2, обладающих активностью нитрилгидратазы и амидазы соответственно, были адсорбированы на углеродных наноматериалах. Определено, что величина адсорбции клеток *R. ruber* gt1 превышала таковую клеток *A. faecalis* 2 в два раза и достигала 22 мг сухих клеток/г нанотрубок. Ферментативная активность иммобилизованных клеток *R. ruber* gt1 при трансформации акрилонитрила в акриламид составляла 96% от исходной, тогда как *A. faecalis* 2 при гидролизе акриламида в акриловую кислоту – 45% от исходной. Показано, что гидроксильированные углеродные нанотрубки могут являться эффективным носителем для каталитически активных бактериальных клеток и имеют перспективу использования в нанобиокатализе.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, функционализация УНТ, бактерии, нанобиокатализ, ферментативная активность, адсорбция

## SYNTHESIS OF HYDROXYLATED MULTIWALLED CARBON NANOTUBES (MWCNTs-OH) AND INVESTIGATION OF THE ENZYMATIC ACTIVITY OF BACTERIAL CELLS ADSORBED ON THESE NANOTUBES

*Ulyana A. Trushina.<sup>1</sup>, Olesya M. Smolentseva<sup>1</sup>, Yulia G. Maksimova<sup>1,2</sup>, Elena V. Shklyaeva<sup>1</sup>, Georgii G. Abashev<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, 614990 Russia

<sup>2</sup> Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms UB RAS, Perm, Russia

<sup>3</sup> Institute of Technical Chemistry UB RAS, Perm, Russia

Treatment of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) with strong oxidizing agents generated nanotubes functionalized with hydroxyl groups (MWCNTs-OH). Immobilized biocatalysts for transformation of carboxylic acid nitriles and amides have been prepared based on MWCNTs-OH and bacterial cells with nitrile hydratase and amidase activity. *Rhodococcus ruber* gt1 and *Alcaligenes*

*faecalis* 2 bacterial cells with nitrile hydratase and amidase activity, respectively, were adsorbed on carbon nanomaterials. It was determined that the adsorption value of *R. ruber* gt1 cells exceeded that of *A. faecalis* 2 cells by two times and reached 22 mg of dry cells/g of nanotubes. The enzymatic activity of immobilized *R. ruber* gt1 cells during the transformation of acrylonitrile into acrylamide was 96% of the initial one, while that of *A. faecalis* 2 during the hydrolysis of acrylamide into acrylic acid was 45% of the initial one. It has been shown that hydroxylated carbon nanotubes can be an effective carrier for catalytically active bacterial cells and are promising for use in nanobiocatalysis.

**Key words:** carbon nanotubes, functionalization of CNTs, bacteria, nanobiocatalysis, enzymatic activity, adsorption

Биокатализ – активно развивающийся способ синтеза органических веществ, востребованных в различных областях промышленности, сельском хозяйстве, фармацевтике, энергетике. Биокаталитические реакции задействованы для получения биотоплива, в органическом синтезе, биосенсорных технологиях, микробных топливных элементах, и основаны на функционировании ферментов или целых клеток, содержащих необходимые ферменты. Интерес к использованию биологических катализаторов возрастает из-за их специфичности, высокой регио-, хемо- и стереоселективности, меньшего потребления энергии и более мягких условий реакции, а также повышенного выхода продуктов по сравнению с химическими аналогами [1,2]. Тем не менее, применение ферментов в свободной/растворимой форме часто ограничено из-за низкой каталитической эффективности, нестабильности и сложности извлечения продуктов из реакционной среды в технологических условиях. Иммунизация биокатализаторов позволяет достичь большего выхода продукта и использовать биокатализатор многократно и долговременно [3]. Нанобиокатализ – новое направление биокатализа, которое объединяет использование биологической составляющей (ферментов, клеток с ферментативной активностью) и наноматериалов как носителей этих биологических элементов. Нанобиокатализ позволяет объединить преимущества иммобилизованных биокатализаторов и особые физико-механические свойства наноструктур [4,5].

Широчайший диапазон свойств углеродных нанотрубок (УНТ) обусловлен многообразием их типов, характеризующихся числом слоев, геометрическими размерами, хиральностью, а также типом включений в полость трубок и функциональными группами, привитыми на поверхность трубок. По мере накопления результатов теоретического и экспериментального изучения свойств УНТ расширяется сфера их возможных приложений за счет использования в оптике, микро- и наномеханике, материаловедении, биологии и медицине [6]. Rege *et al.* [7] впервые создали и исследовали уникальные биокаталитические материалы – композиты из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и полимеров, содержащих ферменты. Авторы предположили, что включение в полимерную матрицу нанотрубок с их чрезвычайно высоким значением соотношения ‘поверхность-объем’, приведет к длительному удерживанию фермента. Исследуя биокаталитическую активность и стойкость к выщелачиванию трёх типов образцов полимерных пленок, содержащих химотрипсин (“полимер-химотрипсин”, “полимер-графит-химотрипсин” и “полимер-ОУНТ-химотрипсин”), авторы показали, что, как и ожидалось, образцы, не содержащие нанотрубок, показали низкую активность из-за заметного выщелачивания. В присутствии нанотрубок активность пленок через 48 часов увеличивалась.

Как указано во многих обзорах, в составе композиционных материалов, включающих углеродные нанотрубки, целесообразнее использовать уже функционализированные углеродные нанотрубки. Это связано с тем, что наличие функциональных групп на стенках трубок способствует их более равномерному распределению в объеме дисперсионной среды. В результате появляется возможность снизить количество добавляемых углеродных нанотрубок

при сохранении требуемого эффекта, что делает их применение экономически оправданным. Получение функционализированных углеродных нанотрубок напрямую в процессе синтеза является крайне затруднительным, поэтому при создании материалов с улучшенными поверхностными и объемными свойствами наиболее предпочтительным и удобным методом является постобработка углеродных нанотрубок с целью модификации их боковых и концевых участков. Наиболее эффективной в этом случае является химическая функционализация, которая подразумевает ковалентное химическое присоединение к нанотрубкам функциональных групп, обеспечивающих необходимые свойства [8–9]. Существует два основных подхода к изменению поверхности УНТ для придания необходимых свойств: ковалентное присоединение функциональных групп и нековалентное удерживание химических соединений поверхностью УНТ за счет сил Ван-дер-Ваальса, электростатического или  $\pi$ -электронного взаимодействия.

Наиболее широко применяемым методом функционализации является обработка УНТ сильными окислителями. В качестве окисляющих реагентов чаще всего используют кислородсодержащие кислоты и их смеси на их основе:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Обработка кислотами обычно представляет собой многочасовой (до 24 ч) процесс, осуществляемый при кипячении реакционной массы. После такой функционализации на поверхности идентифицируются в основном гидроксильные, лактонные и карбоксильные группы [6, 9]. Характер и количество формирующихся на поверхности нанотрубок функциональных групп зависят от природы окислителя и условий процесса [10]. Было показано, что соотношение ‘количество кислородсодержащих функциональных групп – изменение свойств’ при функционализации в большей мере обусловлено не природой окислителя, а морфологией углеродных нанотрубок. В целом, окисление может являться как отдельным способом функционализации, так и разновидностью пре-функционализации перед вторичными превращениями или модифицированием поверхности УНТ [11].

Для проведения запланированных биологических испытаний нами были получены окисленные МУНТ, содержащие гидроксильные группы на боковых поверхностях трубок (Схема 1).

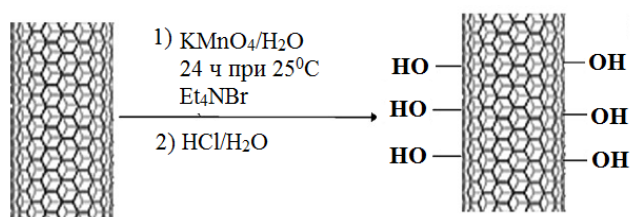


Схема 1. Получение гидроксидированных многослойных нанотрубок

Методика получения трубок [12]. 2 г МУНТ и 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  вносили в колбу и обрабатывали смесь ультразвуком в течение 10 минут, затем добавляли в колбу раствор 0,2 г  $\text{Et}_4\text{NBr}$  в 10 мл воды, 10 мл  $\text{AcOH}$  и раствор 0,25 г  $\text{KMnO}_4$  в 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Полученную реакционную массу интенсивно перемешивали в течение 24 часов при  $25^\circ\text{C}$ , после чего промывали  $\text{HCl}$ , фильтровали через капроновый фильтр, промывая полученные трубки метанолом. Выполнен анализ на остаточное содержание марганца. Для дальнейшей работы были использованы трубки с содержанием остаточного марганца  $1.7 \times 10^{-3}\%$ . Анализ выполнен атомно-эмиссионным методом доцентом КАХ ПГНИУ к.х.н. Л.И. Тороповым.

Иммобилизованные биокатализаторы трансформации нитрилов карбоновых кислот до соответствующих амидов и гидролиза амидов до карбоновых кислот были приготовлены адсорбцией на МУНТ-ОН клеток бактериальных штаммов *Rhodococcus ruber* gt1 и *Alcaligenes*

*faecalis* 2, обладающих активной нитрилгидратазой и амидазой соответственно. Определена величина адсорбции клеток на углеродных наноматериалах. Гидрофобные клетки родококков более эффективно адсорбировались на МУНТ-ОН, и величина адсорбции достигала 22 мг сухих клеток на 1 г носителя. Проводили ферментативную реакцию с субстратом акрилонитрилом и акриламидом. Для этого к иммобилизованным клеткам *R. ruber* gt1 в 5 мл калий-фосфатного буфера (рН 7) добавили 200 мкл 98% акрилонитрила, реакцию проводили с перемешиванием при 25°C и остановили добавлением 50 мкл конц. HCl. Реакционную смесь центрифугировали 10 мин при 14000 об/мин, отделили надосадочную жидкость и концентрацию продуктов реакции определили методом ВЭЖХ на хроматографе Infinity II JC 1260 (Agilent, Германия) с колонкой Synergi 4u Hydro–RP 80A (250 × 4.6 мм). В качестве подвижной фазы использовали 25 mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, скорость потока составляла 0,500 мл/мин при 25°C, детекцию проводили при длине волны 200 нм. К иммобилизованным клеткам *A. faecalis* 2 в 4,5 мл калий-фосфатного буфера (рН 7) добавили 0,5 мл 1 М акриламида, реакцию проводили 1 ч, останавливали добавлением конц. HCl. Далее определяли концентрацию продукта реакции, как описано выше. Удельную ферментативную активность выражали как количество продукта реакции в мкмоль, образованного мг клеток в мин. Установлено, что нитрилгидратазная активность адсорбированных клеток *R. ruber* gt1 сохранялась по сравнению с нативными клетками, а амидазная активность иммобилизованных клеток *A. faecalis* 2 снижалась на 55% (табл.). Ранее нами была показана более высокая степень агрегации клеток родококков с немодифицированными МУНТ, однако, нитрилгидратазная активность сохранялась в большей степени при адсорбции на МУНТ-ОН [13].

Таблица 1

*Ферментативная активность бактериальных клеток, адсорбированных на МУНТ-ОН*

Штамм	Фермент	Величина адсорбции клеток, мг/г	Активность клеточной суспензии, мкмоль/мг/мин	Активность иммобилизованных клеток, мкмоль/мг/мин	Сохранение активности, %
<i>R. ruber</i> gt1	Нитрил-гидратаза	21,83±0,63	46,67	44,84±1,47	96
<i>A. faecalis</i> 2	Амидаза	11,61±0,78	0,58	0,26±0,01	45

Таким образом, более гидрофобные клетки родококков не теряют нитрилгидратазной активности при взаимодействии с МУНТ-ОН, тогда как при адсорбции клеток алкалигенеса отмечается снижение их амидазной активности. Данный факт может быть связан как с особенностями транспорта субстратов и продуктов через мембрану бактериальной клетки, так и со снижением жизнеспособности менее устойчивых грамотрицательных клеток *A. faecalis* 2 при взаимодействии с гидроксильрованными углеродными нанотрубками.

### Библиографический список

1. Ishige T., Honda K., Shimizu S. Whole organism biocatalysis // *Current Opinion in Chemical Biology*. 2005. Vol. 9. P. 174–180.
2. Chapman J., Ismail A.E., Dinu C.Z. Industrial Applications of Enzymes: Recent Advances, Techniques, and Outlooks // *Catalysts*. 2018. Vol. 8, N. 6. P. 238.
3. Eş I. Principles, techniques, and applications of biocatalyst immobilization for industrial application / I. Eş, J.D.G. Vieira, A.C. Amaral // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2015. Vol. 99. P. 2065–2082.
4. Bilal M., Nguyen T.A., Iqbal H.M.N. Multifunctional carbon nanotubes and their derived nanoconstructs for enzyme immobilization – A paradigm shift in biocatalyst design // *Coordination Chemistry Reviews*. 2020. Vol. 422. 213475.
5. Singh N., Dhanya B.S., Verma M.L. Nano-immobilized biocatalysts and their potential biotechnological applications in bioenergy production // *Materials Science for Energy Technologies*. 2020. Vol. 3. P. 808-824.
6. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И., Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // *Успехи химии*. 2010. Т. 79, № 11. С. 1027-1064
7. K. Rege, N.R. Raravikar, D.-Y. Kim, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, J. S. Dordick Enzyme–Polymer–Single Walled Carbon Nanotube Composites as Biocatalytic Films // *Nano Letters*. 2003. Vol. 3, N 6. P. 829-832.
8. А.Н. Морозов, А.Ю. Крюков, А.В. Колесников, А.В. Десятов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т.30, № 1. С. 63-65.
9. Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев, Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М. Издательский дом «Спектр», 2013. 152 с.
10. J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Journal of Physical Chemistry B*. 2003. Vol. 107. P. 3712–3718.
11. W. Zhou, Y.H. Ooi, R. Russo P. Papanek, D.E. Luzzi, J.E. Fischer, M.J. Bronikowski, P.A. Willis, R.E. Smalley, Structural Characterization and Diameter-dependent Oxidative Stability of Single Wall Carbon Nanotubes Synthesized by the Catalytic Decomposition of CO // *Chemical Physics Letters*. 2001. Vol. 350. P. 6 – 14.
12. Kim M., Hong J., Hong C.K., Shim S.E. Preparation of silica-layered multi-walled carbon nanotubes activated by grafting of poly (4-vinylpyridine) // *Synthetic metals*. 2009. Vol. 159, N 1-2. P. 62-68.
13. Максимова Ю.Г., Никулин С.М., Осовецкий Б.М., Демаков В.А. Гетерогенный биокатализатор на основе клеток нитрилгидролизующих бактерий и многослойных углеродных нанотрубок для трансформации нитрилов и амидов // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2017. Т. 53, № 5. С. 462–469.

### Об авторах

Трушина Ульяна Андреевна  
магистрант, 2 год обучения, Пермский  
государственный национальный  
исследовательский университет,  
614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
ulyasha-solnce@yandex.ru

### About authors

Ulyana Andreevna Trushina  
Master's Degree Student, 2nd year of study,  
Perm State University, 614068, 15, Bukirev  
Str., Perm, Russia, ulyasha-solnce@yandex.ru



Смоленцева Олеся Максимовна  
студент бакалавриата, 3 год обучения,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614068,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
lesyaoppp@gmail.com

Максимова Юлия Геннадьевна  
профессор, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,  
15, maks@iegm.ru

Шкляева Елена Викторовна  
доцент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, sheklvik@gmail.com

Абашев Георгий Георгиевич  
доктор химических наук, ведущий научный  
сотрудник, Институт технической химии  
ИТХ УрО РАН, 614013, г. Пермь,  
ул. Академика королева 3, gabashev@psu.ru

Olesya Maksimovna Smolentseva  
Undergraduate Student, 3rd year of study,  
Perm State University, 614068, 15, Bukirev  
Str., Perm, Russia, lesyaoppp@gmail.com

Yuliya Gennadievna Maksimova  
Professor, Perm State University, 614068,  
15, Bukirev Str., Perm, maks@iegm.ru

Elena Victorovna Shklyueva  
assistant professor, Perm State University,  
614068, 15, Bukirev Str., Perm, Russia,  
sheklvik@gmail.com

Georgii Georgievich Abashev  
doctor of chemical sciences, leading scientific  
researcher, Institute of Technical Chemistry,  
UB RAS, 3, Academic Korolev Str., 614013,  
Perm, Russia, gabashev@psu.ru

## АНАЛИЗ АССОРТИМЕНТА НАРКОТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

*Хабибова М.Р.<sup>1</sup>, Мезенцева Е.С.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь, Россия

<sup>2</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Авторами проведен анализ зарегистрированного и фактического ассортимента наркотических средств в аптечной организации и организации оптовой торговли. Статья представляет собой продолжение цикла публикаций, посвященных изучению опиодного кризиса (эпидемии) США и вероятности повторения его в РФ.

**Ключевые слова:** наркотические средства, опиодный кризис (эпидемия), ассортимент лекарственных средств

## THE ANALYSIS OF THE ASSORTMENT OF NARCOTIC MEDICINES

*Marta R. Khabibova<sup>1</sup>, Ekaterina S. Mezentseva<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Perm State Pharmaceutical Academy, Perm, Russia

<sup>2</sup> Perm State University, Perm, Russia

The authors analyzed the registered and actual assortment of narcotic medicines in the pharmacy and wholesale. The article is a continuation of a series of publications devoted to the study of the US opioid crisis (epidemic) and the likelihood of its recurrence in the Russia.

**Key words:** narcotic medicines, opioid crisis (epidemic), assortment of medicines

Наркотические средства играют важную роль в лечении многих заболеваний, сопровождающихся болевым синдромом. Поэтому укомплектованность аптечных организаций и организаций оптовой торговли наркотическими средствами является необходимым условием для обеспечения качественного медицинского обслуживания населения. Анализ ассортимента наркотических средств является важным инструментом, помогающим поддерживать и контролировать необходимый ассортимент лекарственных средств в аптечных организациях и организациях оптовой торговли.

**Целью** нашей работой являлся анализ зарегистрированного и фактического ассортимента наркотических средств в аптечной организации и организации оптовой торговли.

**Материалы и методы:** Изучение фактического ассортимента проведено в аптеке ГУП УР «Аптеки Удмуртии» и организации оптовой торговли, расположенной в Калининградской области.

Анализ зарегистрированных наркотических средств проводился по данным Государственного реестра РФ.

Исследование проводилось с помощью аналитического метода, сравнительного анализа, метода группировки.

## Результаты и их обсуждение.

В настоящее время, при лечении хронической боли у взрослых пациентов, которые требуют паллиативной медицинской помощи, используется алгоритм обезболивания в виде «3-ступенчатой лестницы» (рис. 1) [1], который представлен в современных клинических рекомендациях. В последнем обновлении рекомендаций Всемирной организации здравоохранения от 2018 года, этот алгоритм рассматривается как обучающий инструмент.



Рис. 1. «Лестница обезболивания» Всемирной организации здравоохранения

Ранее, в 2012 году, исследовательский отдел европейской ассоциации паллиативной помощи провел научную оценку рекомендаций ВОЗ по использованию опиоидов в лечении онкологической боли, основываясь на системе GRADE, и опубликовал свои рекомендации [2]. В этих рекомендациях были уточнены некоторые положения фармакотерапии онкологической боли, в том числе, что пациенты с тяжелым болевым синдромом могут сразу же потребовать сильных опиоидных анальгетиков, и не обязательно проходить все три ступени «лестницы» последовательно.

Ранее проведенный нами анализ происходящей в наши дни опиоидной эпидемии США, ее причин и последствий, показал относительную легкодоступность опиоидных препаратов в США, как в медицинских организациях – центрах боли, так и в аптечных организациях [3].

Анализ ассортимента наркотических средств, зарегистрированных в США, показал значительное разнообразие (табл.1) [4].

Под лекарственным препаратом мы понимаем лекарственное средство в определенной лекарственной форме, определенной дозировки, определенного производителя (например, Butrans (МНН – бупренорфин) пластырь, пролонгированного действия 5 мкг/ч, производитель США).

Таблица 1

Ассортимент наркотических средств, зарегистрированных в США

Показатели	Количество
Международные непатентованные названия	40
Лекарственные препараты	1185
Торговые наименования	195
Страны-производители	18

Как видно из табл. 1, на фармацевтическом рынке США представлено значительное число наркотических средств.

Анализ ассортимента наркотических средств, зарегистрированных в РФ, представлен в табл. 2.

Таблица 2

*Ассортимент наркотических средств, зарегистрированных в РФ*

Показатели	Количество
Международные непатентованные названия	9
Лекарственные препараты	60
Торговые наименования	17
Страны-производители	7

Анализ включил комбинированные лекарственные препараты, содержащие малое количество наркотических средств. Так среди 17 торговых наименований лекарственных препаратов 9 являются комбинированными ЛП, содержащими малое количество наркотических средств. Таким образом, фактическое количество торговых наименований наркотических средств в РФ можно приравнять к числу международных непатентованных названий.

Сравнительный анализ ассортимента наркотических средств, зарегистрированных в США и РФ, показывал большую разницу в количестве, как международных непатентованных наименований, так и самих лекарственных препаратов, с разнообразными лекарственными формами и дозировками. Данная разница объясняется различиями в законодательстве, регулирующем оборот наркотических средств в других странах.

Анализ ассортимента наркотических средств в организации оптовой торговли (табл. 3) позволил установить, что весь ассортимент в организации сгруппирован в два сектора: коммерческий (реализация лекарственных препаратов в аптечные организации) и паллиативный (отпуск препаратов для пациентов, требующих паллиативной помощи).

Таблица 3

*Анализ ассортимента наркотических средств в организации оптовой торговли лекарственными средствами*

Показатели	Коммерческая реализация (количество)	Паллиативный отпуск (количество)
Международные непатентованные названия	5	2
Торговые наименования	5	2
Лекарственные препараты	9	6
Страны-производители	1 (РФ)	1 (РФ)

Как видно из табл. 3, имеющиеся в организации оптовой торговли лекарственные препараты были поставлены единственным производителем – ФГУП Московский эндокринный завод.

Анализ фактического ассортимента наркотических средств аптечной организации на примере ГУП УР «Аптеки Удмуртии» представлен в табл. 4.

Таблица 4

*Анализ ассортимента наркотических средств в аптечной организации*

Показатели	Количество
Международные непатентованные названия	2
Торговые наименования	2
Лекарственные препараты	5

Информации о стране-производителе предоставлено не было.

Был проведен сравнительный анализ ассортимента наркотических средств аптечной организации и организации оптовой торговли по отношению к количеству зарегистрированных препаратов. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Из таблицы 5 видно, что глубина ассортимента наркотических средств, как в аптечной организации, так и в организации оптовой торговли, незначительна.

Стоит отметить, что ассортимент изучаемой нами аптечной организации в числовых показателях равен ассортименту лекарственных препаратов, отпускаемых организации оптовой торговли для паллиативной помощи.

Таблица 5

*Сравнительный анализ ассортимента наркотических средств*

Показатели	Организация оптовой торговли		Аптечная организация
	Коммерческий отпуск, %	Паллиативная помощь, %	
Международные непатентованные названия	55,56%	22,22%	22,22%
Торговые наименования	29,41%	11,76%	11,76%
Лекарственные препараты	15%	10%	8,33%

Остается неизученным вопрос о достаточности имеющегося ассортимента наркотических средств для оказания качественной лекарственной помощи населению. По нашему мнению, показатели ассортимента наркотических средств для паллиативной помощи низок, хотя именно эта категория пациентов нуждается в разнообразных обезболивающих.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов*

**Библиографический список**

1. World Health Organization. Cancer pain relief. Geneva, WHO. – 1986. – 74 P. – URL: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/43944> (дата обращения: 09.05.2023).
2. Caraceni, A. Use of Opioid Analgesics in the Treatment of Cancer Pain: Evidence-based Recommendations from the EAPC / A. Caraceni, G. Hanks, S. Kaasa, M.I. Bennett, C. Brunelli, N. Cherny, O. Dale, F. De Conno, M. Fallon, M. Hanna, D.F. Haugen, G. Juhl, S. King, P. Klepstad, E.A. Laugsand, M. Maltoni, S. Mercadante, M. Nabal, A. Pigni, L. Radbruch, C. Reid, P. Sjogren, P.C. Stone, D. Tassinari, G. Zeppetella; European Palliative Care Research Collaborative (EPCRC); European Association for Palliative Care (EAPC). – Текст : электронный // Lancet Oncology. – 2012. – №13. – P.58–68 <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22300860/> (дата обращения: 09.05.2023). – Режим доступа: The National Center for Biotechnology Information //
3. Хабибова, М.Р. История опиоидной эпидемии в США / М.Р. Хабибова, Е.С. Мезенцева. – Текст : электронный // Ремедиум. – 2023. – №1. – С.86-91. <https://elibrary.ru/item.asp?id=50389145> (дата обращения: 09.05.2023). – Режим доступа: Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU //

4. Хабибова М.Р. Изучение ассортимента зарегистрированных лекарственных препаратов, содержащих наркотические средства // Актуальные проблемы современной медицины и фармации-2023: Сборник тезисов докладов LXXVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых / под ред. С.П. Рубникова, В.А. Филонюка. – Минск: БГМУ, 2023 – С.552. – ISBN 978-985– 21-1258-1. – Текст : непосредственный.

#### **Об авторах**

Хабибова Марта Ринатовна  
студент, Пермская государственная  
фармацевтическая академия,  
614990, г. Пермь, ул. Полевая, д. 2.  
hab.marta56@gmail.com

Мезенцева Екатерина Сергеевна  
кандидат фармацевтических наук, доцент,  
Пермская государственная  
фармацевтическая академия, 614990,  
г. Пермь, ул. Полевая, д. 2.  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
Ekaterina.vorozhtsova@yandex.ru

#### **About the authors**

Khabibova Marta Rinatovna  
student, 614990, Perm State Pharmaceutical  
Academy, 2, Polevaya, Perm, Russia  
hab.marta56@gmail.com

Mezentseva Ekaterina Sergeevna  
candidate of pharmaceutical sciences, associate  
professor, 614990, Perm State Pharmaceutical  
Academy, 2, Polevaya, Perm, Russia  
Perm State University, 614097,  
15, Bukireva, Perm, Russia  
Ekaterina.vorozhtsova@yandex.ru

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКТАМЕТИЛЕНДИСЕЛЕНАДИТИАФУЛЬВАЛЕНА (OM-STF)

*Халаетеева О.Ф.<sup>1</sup>, Дмитриев М.В.<sup>1,2</sup>, Шкляева Е.В.<sup>1</sup>, Абашев Г.Г.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

<sup>2</sup> Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,  
Пермь, Россия

Синтезированы 4,5,6,7-тетрагидро-1,3-бензотиаселенол-2-тион и его кислородное производное, кросс-сочетанием которых получен соответствующий 4,5-дизамещенный симметричный диселенадитиафульвален (OM-STF). Методом ЦВА выполнено исследование его электрохимического поведения, определены значения энергий граничных орбиталей и значение электрохимической ширины запрещенной зоны. Показано, что синтезированный гетероцикл электрохимически устойчив и обладает узкой шириной запрещенной зоны (1.77 эВ).

**Ключевые слова:** 4,5,6,7-тетрагидро-1,3-бензотиаселенол-2-тион, тетрахалькогенафульвален, кросс-сочетание, электрохимическое окисление

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF OCTAMETHYLENEDISELENADITHIAFULVALENE (OM-STF)

*Olga F. Khalafeeva<sup>1</sup>, Maksim V. Dmitriev<sup>1,2</sup>, Elena V. Shklyueva<sup>1</sup>, Georgiy G. Abashev<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, 614990 Russia

<sup>2</sup> Institute of Technical Chemistry UB RAS, Perm, Russia

4,5,6,7-Tetrahydro-1,3-benzothiaselenol-2-thione and its oxygen derivative have been synthesized and cross-coupled to give the corresponding 4,5-disubstituted symmetrical diselenadithiafulvalene (OM-STF). The CVA method was used to study its electrochemical behavior to determine the energies of the frontier orbitals and the value of the electrochemical band gap. It was shown that the synthesized heterocycle is electrochemically stable and has a narrow band gap of 1.77 eV.

**Key words:** 4,5,6,7-tetrahydro-1,3-benzothiaselenole-2-thione, tetrachalcogenafulvalene, cross-coupling, electrochemical oxidation

Интенсивному исследованию замещенных тетрахалькогенофульваленов (TTF, TSF, TTeF) способствовало обоснование в 1964 г. предположения о возможности существования органических проводящих и сверхпроводящих соединений [1-2]. В результате в уже в 1970 г. был разработан и выполнен синтез незамещенного тетратиафульвалена (ТТФ) [3], в 1973 г. – синтез электропроводящего комплекса ‘тетратиафульвален–тетрацианохинодиметан’ (TCNQ), проявляющего ярко-выраженную анизотропию проводимости [4], а в 1978 г. были успешно синтезированы первые сверхпроводящие комплексы и соли замещенного тетраселенафульвалена (TSF). При охлаждении соли (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> до 1.2 К под давлением 8 кбар эта соль Бехгарда становилась сверхпроводящей; аналогичная соль с анионом ClO<sub>4</sub> становилась сверхпроводящей уже при атмосферном давлении [5]. Параллельно с интенсивным развитием химии замещенных тетратиафульваленов бурными темпами шло развитие синтетической химии их гетероаналогов – тетрахалькогенафульваленов (селенафульваленов и теллурафульва-

ленов), их комплексов и солей. В работе [6] подробно рассмотрены методы получения тетраселенафульваленов, а также фульваленов, в которых в одной 1,3-дихалькогеноновой части находят атомы селена, а в другой – атомы серы (рис. 1).

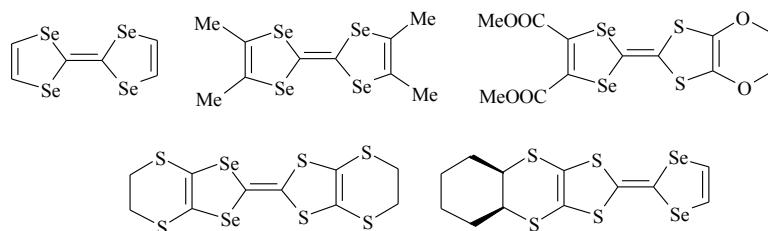


Рис. 1. Примеры тетрахалькогенафульваленов, включающих атомы селена

В литературе описано немного примеров получения и изучения свойств тетрахалькогенафульваленов, в которых пятичленный цикл содержит одновременно атомы серы и селена в положении 1,3 (рис. 2) [7-10].

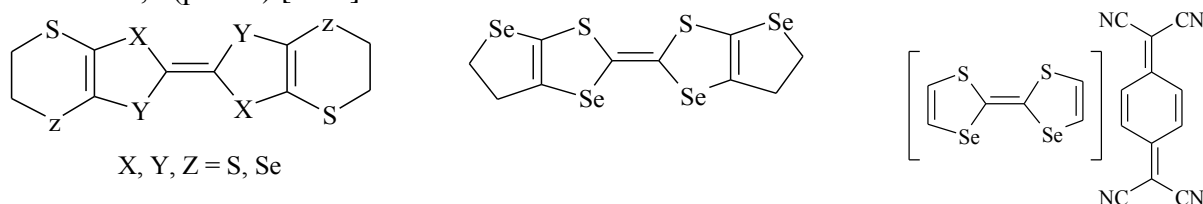


Рис. 2. Примеры синтезированных селена- и сера-содержащих фульваленов

Незамещенный диселенадитиафульвален (STF) был получен в 1975 г. позже – его высоко проводящая соль с тетрацианохинодимером (TCNQ) [9-10]. Проводимость этой соли оказалась близкой к проводимости солей TTF-TCNQ и TSF-TCNQ и составила приблизительно  $500 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Методы получения селен-содержащих фульваленов ещё более сложны, чем методы синтеза TTF. Скорее всего, именно с этим связано существование не очень большого количества работ, основная задача которых – синтез и исследование химических и физико-химических свойств этих соединений.

Симметричный 4,5-дизамещенный диселенадитиафульвален [4,5,6,7-тетрагидро-2-(4,5,6,7-тетрагидро-1,3-бензотиаселенол-2-илиден)-1,3-бензотиаселенол] (OM-STF) 1a-b (рис. 3) был синтезирован ещё в 1976 г. [11], но его физико-химические характеристики не были подробно исследованы. Нами был повторен этот синтез (Схема 1), во-первых, для получения данных о физико-химических характеристиках, которые в настоящее время не описаны, а во-вторых для сравнения физико-химических свойств этого гетероцикла со свойствами получаемых нами в настоящее время несимметричных моноселен-содержащих тетратиафульваленов 2-3 (рис. 3), содержащих S-защитные группы, позволяющие в дальнейшем вводить в структуру соединения другие  $\pi$ -насыщенные гетероциклические фрагменты. Присутствие в системе циклогексанового цикла облегчает растворимость соединения.

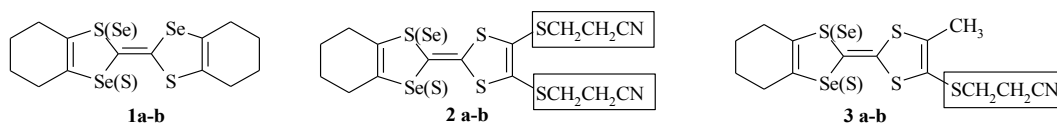


Рис. 3. Несимметричные моноселен-содержащие тетратиафульвалены

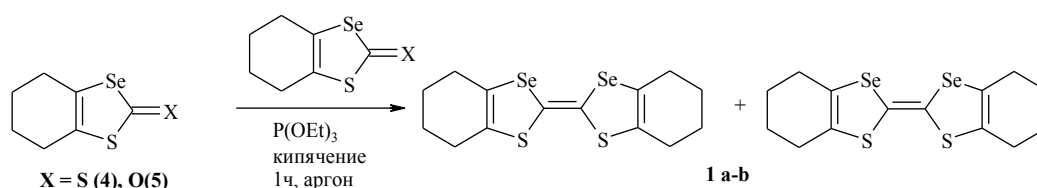


Схема 1. Получение диселенадитиафульваленов 1 a-b (OM-STF)



Для выполнения реакции кросс-сочетания нами были синтезированы 4,5,6,7-тетрагидро-1,3-бензотиаселенол-2-тион **4** и 4,5,6,7-тетрагидро-1,3-бензотиаселенол-2-тион **5** (Схема 2). Синтез 4,5-тетраметилен-1-селена-3-тиол-2-тиона **4** выполнен Г.Г. Абашевым по методу, описанному в [11].

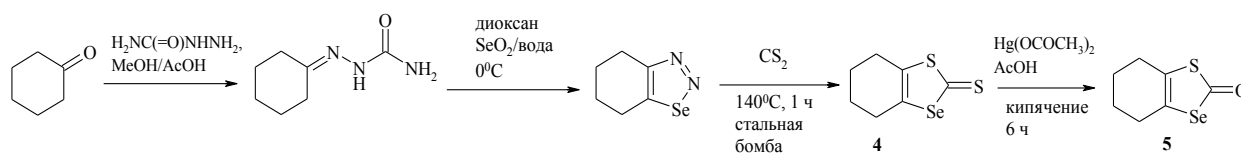


Схема 2. Синтез исходных соединений для получения ОМ-STF.

Реакцией 4,5,6,7-тетрагидро-1,3-бензотиаселенол-2-тиона **4** с ацетатом ртути в среде уксусной кислоты (схема 2) был получен ранее не описанный 4,5,6,7-тетрагидро-1,3-бензотиаселенол-2-он **5** [12]:

(4): спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (Bruker AvanceNeo III HD, 400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J, Гц): 1.81 м (4H,  $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Se}-$ ), 2.44.м (2H,  $\text{SCH}_2/\text{SeCH}_2$ ), 2.51.м (2H,  $\text{SeCH}_2/\text{SCH}_2$ ). В работе[11] спектр этого соединения описан как 1.8-2.2 м (4 H), 2.3-2.9 м (4 H); ИК спектр (Spectrum Two FTIR,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1062 (C=S).  $T_{\text{пл}} = 89-90^\circ\text{C}$  (циклогексан);

(5): спектр  $^1\text{H}$  ЯМР Bruker AvanceNeo III HD, 400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J, Гц): 1.82 м (4H,  $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Se}-$ ), 2.35.м (2H,  $\text{SCH}_2/\text{SeCH}_2$ ), 2.48.м (2H,  $\text{SeCH}_2/\text{SCH}_2$ ); ИК спектр (Spectrum Two FTIR,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1644 (C=O), 1692 (C=O).  $T_{\text{пл}} = 90-92^\circ\text{C}$  (гексан).

Гетероцикл **5** представляет собой светло-жёлтое кристаллическое вещество, очищенное перекристаллизацией из гексана. Определена кристаллическая структура этого гетероцикла (рис. 4, CCDC 2266027; DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2g1zn5).

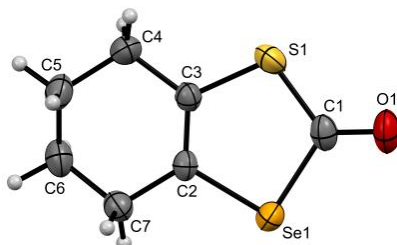


Рис. 4. Структура соединения **5** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 30% вероятности.

Показано, что соединение **5** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе триклинной сингонии. Независимая часть элементарной ячейки содержит две кристаллографически независимые молекулы (на рис. 4 изображена только одна из них). Обе молекулы разупорядочены: в результате разворота молекулы на  $180^\circ$  вдоль связи C=O атомы серы и селена частично меняются местами (на рисунке минорная компонента разупорядочения не изображена). Молекулы гетероцикла **5** приблизительно плоские за исключением атомов C5 и C6 (C5A и C6A для второй независимой молекулы), выходящих из плоскости в противоположные стороны. Сильные межмолекулярные укороченные контакты в кристалле отсутствуют. Рентгеноструктурный анализ выполнен доцентом КОХ ПГНИУ к.х.н. М.В. Дмитриевым на монокристалльном дифрактометре Xcalibur Ruby (Agilent Technologies) с CCD-детектором (MoK $\alpha$ -излучение, 295(2) К,  $\omega$ -сканирование с шагом  $1^\circ$ ). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [13]. Структура расшифрована с помощью программы SHELXS [14] и уточнена полноматричным МНК по F2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [15] с графическим интерфейсом OLEX2 [16]. Атомы водорода включены в уточнение в модели наездника. Соединение AGG-R-76: триклинная сингония, пространственная группа P-1,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{OSSe}$ , M

219.15,  $a$  7.7352(11) Å,  $b$  8.3586(12) Å,  $c$  12.9306(17) Å,  $\alpha$  102.786(11)°,  $\beta$  90.248(11)°,  $\gamma$  96.418(11)°,  $V$  809.8(2) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4,  $d_{\text{выч}}$  1.797 г/см<sup>3</sup>,  $\mu$  4.821 мм–1. Окончательные параметры уточнения:  $R_1$  0.0431 [для 2290 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR_2$  0.1062 (для всех 3754 независимых отражений),  $R_{\text{int}}$  0.0281),  $S$  1.005

Кипячением эквимолекулярной смеси 4,5,6,7-тетрагидро-1,3-бензотиаселенол-2-тиона 4 с 4,5,6,7-тетрагидро-1,3-бензотиаселенол-2-оном 5 и триэтилфосфитом в среде бензола в течение 1 ч в атмосфере аргона был получен соответствующий симметричный диселенадитиафульвален 1 в виде смеси двух плохо разделяемых геометрических изомеров (схема 1). Для получения STF нами были исследованы три варианта кросс-сочетания – 4+4, 5+5 и 4+5. Наиболее продуктивным подходом оказалось использование в реакции эквимолекулярной смеси гетероциклов 4 и 5. В этом случае выход оказался наиболее высоким и составил 35%.

Соединение 1 выделено как медленно кристаллизующееся вещество красного цвета. Подтверждением образования тетрахалькогенафульваленовой структуры служит несколько факторов: 1) соединение дает положительную пробу с конц. азотной кислотой на присутствие тетрахалькогенафульваленового фрагмента, происходит окрашивание пробы в сине-зеленый цвет; 2) в ИК спектре соединения 1 нет полос валентных колебаний C=S и C=O, характерных для исходных соединений; 3) при исследовании электрохимического поведения этого соединения методом ЦВА найдено, что на ЦВА кривой появляются две обратимые редокс-волны, что является отличительной характеристикой процесса электрохимического окисления тетрахалькогенафульваленов – образование катион-радикала и дикатиона и их последовательное восстановление (рис. 5 и 6). ЯМР спектры OM-STF(1): спектр <sup>1</sup>H ЯМР (Bruker AvanceNeo III HD, 400 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J, Гц): 1.82 м (4H, -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Se-), 2.43 м (2H, SCH<sub>2</sub>/SeCH<sub>2</sub>), 2.51 м (2H, SeCH<sub>2</sub>/SCH<sub>2</sub>); спектр <sup>13</sup>C ЯМР (Bruker AvanceNeo III HD, 100 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., 30°C): 22.4, 25.6, 27.2, 29.37, 71, 137.9, 140.1

Изучены электрохимические свойства полученного OM-STF 1. Измерения выполнены на потенциостате «Potentiostat/Galvanostat/ZRA Interface 1000» в трехэлектродной ячейке (WE – стеклоуглеродный электрод, SE – Pt, RE – Ag|AgCl) при  $t_{\text{rt}}$  в CH<sub>3</sub>CN; фоновый электролит Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>,  $C_{\text{фон}}$  = 0.1 моль/л,  $C_{\text{в-ва}}$  = 1×10<sup>-3</sup> моль/л,  $V_{\text{scan}}$  = 50 мВ с<sup>-1</sup>. Вид циклических вольт-амперограмм показан на рис. 5 а–б.

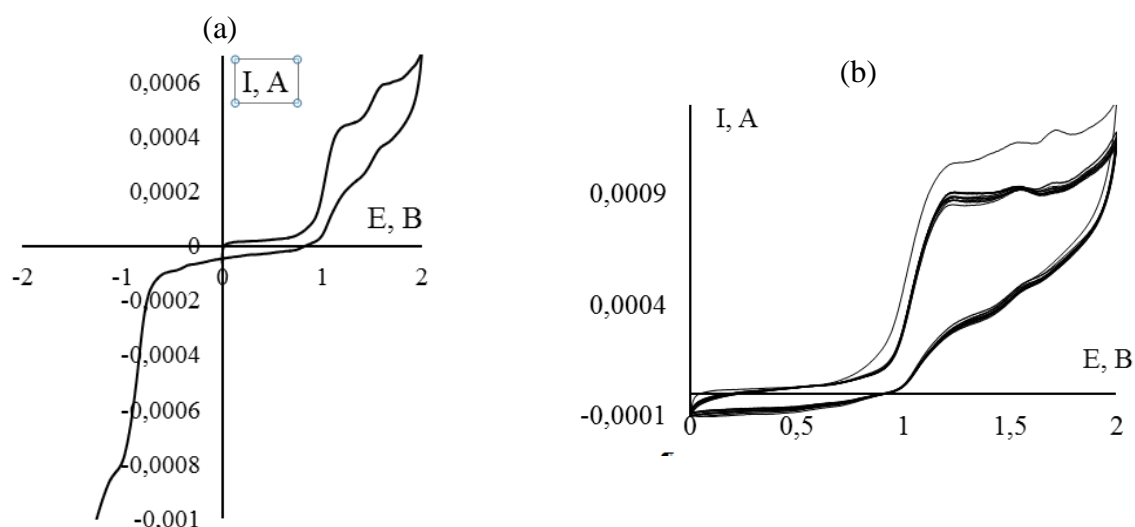


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы DSDTF 1 (а) – первый цикл ЦВА в интервале -2В+2В; (б) – 5 циклов в анодной области в интервале 0-5 В.

Потенциал редокс-пары ‘начало окисления / начало восстановления’ ( $E_{ox}^{onset}/E_{red}^{onset}$ ) составил 0.87В / – 0.67В. На ЦВА кривых четко выделяют два обратимых пика окисления, относящиеся к образованию катион-радикала и дикатиона, и соответствующие им пики восстановления:  $E_{ox}^1/E_{red}^1 = 1.12В / 0.98В$ ,  $E_{ox}^2/E_{red}^2 = 1.76 В / 1.48В$ . Используя формулы 1-3 [17] были получены значения энергий граничных орбиталей, а также значение электрохимической ширины запрещенной зоны:  $E_{HOMO} = -5.32$  эВ,  $E_{LUMO} = -3.55$  эВ,  $E_g^{el} = 1.77$  эВ. Значения потенциалов начала окисления и начала восстановления ферроцена относительно используемого хлорсеребряного электрода получены экспериментально и составили соответственно 0.35 В и 0.58 В.

$$E_{HOMO} = e[E_{ox}^{onset} vs Ag/AgCl - E_{ox}^{onset} Fc vs Ag/AgCl + 4.8] \text{ эВ} \quad (1)$$

$$E_{LUMO} = e[E_{red}^{onset} vs Ag/AgCl - E_{red}^{onset} Fc vs Ag/AgCl + 4.8] \text{ эВ} \quad (2)$$

$$E_g^{el} = |E_{HOMO} - E_{LUMO}| \quad (3)$$

4.8 эВ - энергетический уровень перехода  $Fc/Fc^+$  по отношению к вакууму [17]

Можно сделать вывод, что полученный диселенадитиафульвален МО-STF **1** – это электрохимически устойчивое соединение, которое может быть отнесено к узкозонным органическим полупроводникам.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Little W.A. Possibility of synthesizing an organic superconductor // Physical review. 1964. Vol. 134. A1416-A.
2. Shchegolev I.F. Electric and Magnetic Properties of Linear Conducting Chains // Physica Status Solidi (a) 1972. Vol. 12, N 1. P. 9-45.
3. Wudl F., Smith G.M., Hufnagel E.J. Bis-1,3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation // Journal of the Chemical Society D. 1970. Vol. 21. P. 1453-1454.
4. Ferraris J., Cowan D.O., Walatka V.V., Perlstein J.H. Electron-transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex // Journal of the American Chemical Society. 1973. Vol. 95, N 3. P. 948.
5. Andersen J.R., Bechgaard K., Jacobsen C.S., Rindorf G., Soling H., Thorup N. The crystal and molecular structure of the organic conductor 2,3,6,7-tetramethyl-1,4,5,8-tetraselenafulvalenium 2,5-dimethyl-7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethanide (TMTSF-DMTCNQ // Acta Crystallographica. 1978. Vol. B34. P. 1901-1905.
6. Makhaeva N.A., Amosova S.V., Potapov V.A. Recent Advances in Design and Synthesis of Diselenafulvenes, Tetraselenafulvalenes, and Their Tellurium Analogs and Application for Materials Sciences. Molecules 2022, 27, 5613.
7. Takimiya K., Jigami T., Kawashima M., Kodani M., Aso Y., Otsubo T. Synthetic Procedure for Various Selenium-Containing Electron Donors of the Bis(Ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) Type // The Journal of Organic Chemistry. 2002. Vol. 67, N 12. P. 4218-4227.
8. Kodani M., Murakami S., Jigami T., Takimiya K., Aso Y., Otsubo T. Bis(ethylenethio)tetraselenafulvalene and related hybrid diselenadithiafulvalenes as novel electron donors forming highly conductive complexes with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane // Heterocycles. 2001. Vol. 54. N 1. P. 225-235.

9. Engler E.M., Patel V.V. Synthesis of cis-and trans-diselenadithiafulvalene and its highly conducting charge-transfer salt with tetracyano-p-quinodimethane // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1975. Vol. 16. P. 671-672.
10. Lakshmikantham V., Cava M.P. Synthesis of sym-(E/Z)-diselenadithiafulvalene // *The Journal of Organic Chemistry*. 1980. Vol.45, N 13. P. 2632-2636.
11. Wheland R.C., Gillson J.L., Synthesis of Electrically Conductive Organic Solids // *Journal of the American Chemical Society*. 1976, Vol. 98, N 13. P. 3916-3925
12. Varma K.S., Bury A., Harris N.J., Underhill A.E. Improved Synthesis of Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF):  $\pi$ -Donor for Synthetic Metals // *Synthesis*. Vol. 1987, N 9. P.837–838.
13. CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, 2022, Version 1.171.42.74a.
14. Sheldrick G.M. A Short History of SHELX // *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. 2008, A64. P. 112–122.
15. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallographica. Section. C: Structural Chemistry*. 2015. Vol 71. P.3–8.
16. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *Journal of Applied Crystallography*. 2009. Vol. 42. P. 339–341.
17. Tamilivan V., Song M., Kang J-W., Hyun M. H. Facile synthesis of 1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,5-di(2-thienyl)pyrrole-based narrow band gap small molecules for solar cell applications // *Synthetic Metals*. 2013. Vol. 176. P. 96–103.

#### Об авторах

#### About authors

Халafeeva Ольга Фанисовна  
магистрант 2 года, Пермский национальный  
исследовательский университет,  
614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15, olia.khalafieieva@mail.ru

Olga Fanisovna Khalafeeva  
undergraduate 2nd year, Perm State University,  
614068, 15, Bukirev Str., Perm, Russia  
olia.khalafieieva@mail.ru

Дмитриев Максим Викторович  
доцент, к.х.н., Пермский национальный  
исследовательский университет,  
614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
maxperm@yandex.ru

Maksim Victorovich Dmitriev  
candidate of chemical sciences, assistant  
professor, Perm State University, 614068,  
15, Bukirev Str., Perm, Russia,  
maxperm@yandex.ru

Шкляева Елена Викторовна  
доцент, к.х.н., Пермский национальный  
исследовательский университет,  
614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
sheklvik@gmail.com

Elena Viktorovna Shklyueva  
candidate of chemical sciences,  
assistant professor, Perm State University,  
614068, 15, Bukirev Str., Perm, Russia,  
sheklvik@gmail.com

Абашев Георгий Георгиевич  
доктор химических наук, ведущий научный  
сотрудник, «Институт технической химии  
ИТХ УрО РАН», 614013, г. Пермь,  
ул. Академика Королева 3, gabashev@psu.ru

Georgiy Georgievich Abashev  
doctor of chemical sciences, leading scientific  
researcher, Institute of Technical Chemistry,  
UB RAS, 3, Academic Korolev Str., 614013,  
Perm, Russia, gabashev@psu.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ЗОЛЯ $V_2O_5 \cdot nH_2O$

*Хеин Мьят Лвин, Яровая О.В.*

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

В этой статье описаны некоторые свойства  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  и способ его получения. Возможная концентрация золя составляет от 0,3 до 1,6 процента. Содержание частиц и диапазон pH, которые сохраняют стабильность золя, подчиняются правилу диаграммы Пурбе. Максимальная оптическая плотность золь при различных концентрациях составляет 378 нм, а диапазон pH, при котором золи сохраняют стабильность, составляет от 2,35 до 4,5.

**Ключевые слова:**  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , Диаграмма Пурбе, оптическая плотность, pH.

## STUDY ON THE PREPARATION AND PROPERTIES OF $V_2O_5 \cdot nH_2O$ SOL

*Hein M. Lwin, Oksana V. Yarovaya*

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this paper described some properties of  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  and its method of preparation. Possible concentration of sol line between 0.3 to 1.6 percent. The content of particle and the range of pH that keep sol stability obey the rule of Pourbaix diagram. The maximum optical density of sols at different concentration is 378 nm and the range of pH which keep the stability of sols is 2.35 to 4.5.

**Keywords:**  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , Pourbaix diagram, optical density, pH.

В данной работе изучались агрегативно устойчивые золи  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , которые были получены термолизом порошков  $V_2O_5$  в растворах перекиси водорода в мольном соотношении избытка 1:30. pH золь составляет около 2,45. Реакцию проводили в круглодонной колбе с помощью холодильника. Диапазон концентраций золя, сохраняющих стабильность золя около двух недель, составляет от 0,3 до 1,6 мас.%. При содержании менее 0,3 мас.% система находится в виде раствора с выпадением осадка, а выше 1,6% происходит экстремальная экзотермическая реакция и образуется гель. По литературным данным [1 – 4] стадию реакции можно кратко записать в виде схемы [1]:

Важным параметром является содержание твердой фазы в золях. Поэтому для анализа фактического содержания частиц  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  в дисперсии при синтезе  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  проводили фильтрацию, а полученный фильтрат анализировали титрованием. На рис. 1 и 2 показана зависимость процента существования частиц  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  и процента потерь массы прекурсора  $V_2O_5$  от количества использованного в процессе синтеза  $V_2O_5$ . Концентрация частиц  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  увеличивалась с увеличением концентрации ванадия (V), и можно обнаружить, что эта зависимость правильно подчиняется диаграмме Пурбе (рис. 3). Максимальную оптическую плотность золя анализируют с помощью спектрофотометра LEKI SS2110UV. Для нахождения максимального спектра адсорбции золи разбавляли с тем же значением pH, и было обнаружено, что при 378 нм наблюдается максимальный спектр адсорбции (рис. 2б). Увеличение

оптической плотности при увеличении концентрации однозначно подчиняется закону Бера-Ламберта-Бугера. (рис. 3а).

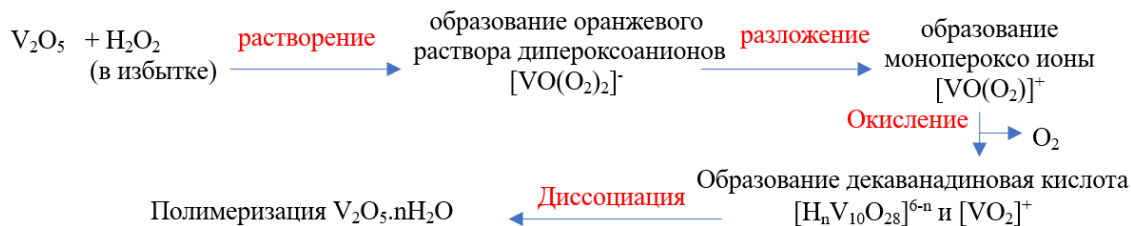


Схема 1. Реакционная стадия синтеза золя  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

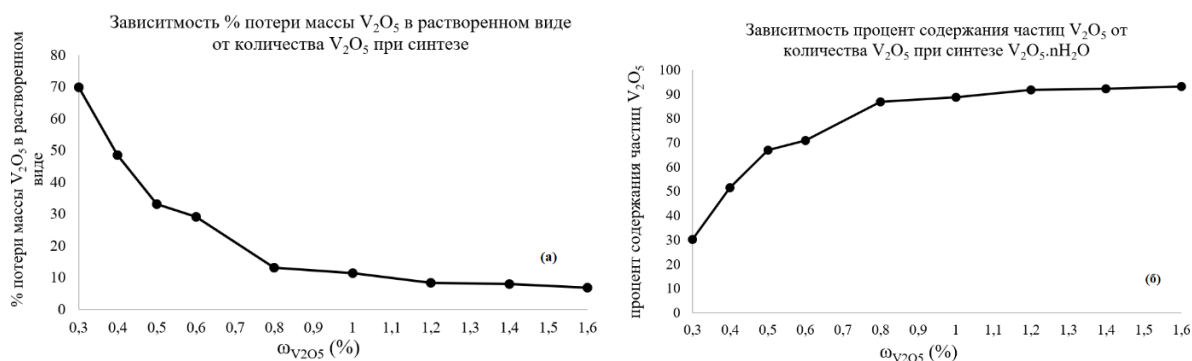


Рис. 1. Зависимость % потери массы  $\text{V}_2\text{O}_5$  в растворенной форме (а) и процентного содержания частиц (б) от количества  $\text{V}_2\text{O}_5$  в процессе синтеза

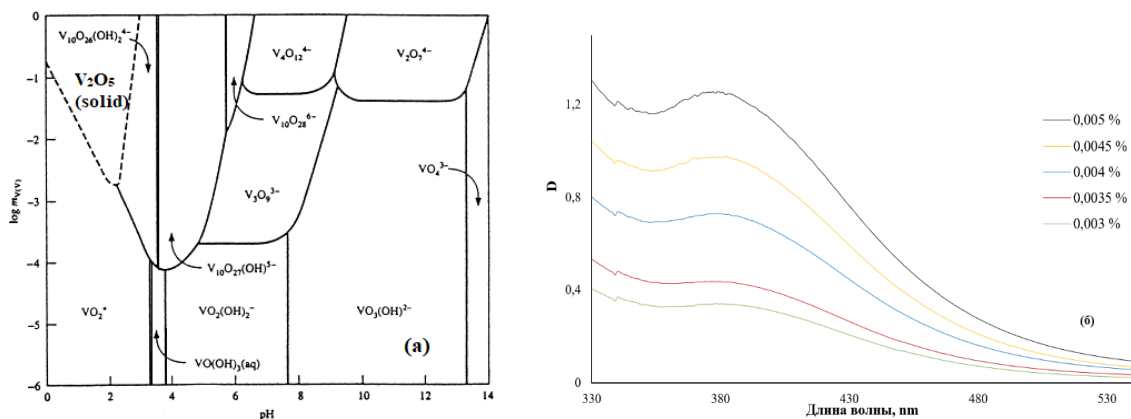


Рис. 2. Диаграмма Пурбе для ванадия (V), отражающая состав ванадия (V) в зависимости от pH и концентрации при 25 °С (а) Спектры адсорбции образцов золь с концентрациями от 0,003 до 0,005 мас. %, который был разбавлен от исходной концентрации 1% (б)

Для изучения диапазона pH, сохраняющего устойчивость золя, его необходимо разбавлять из-за высокой концентрации золя и высокой оптической плотности. Для анализа золя на оптическую плотность в пределах одного значения золь, имеющий общую концентрацию 1% масс., разбавляли тем же числом pH в 20 раз до 0,05% масс. Начальный pH золя 2,45. Диапазон pH, при котором золи сохраняют стабильность, составляет от 2,35 до 4,5. При снижении pH частицы выпадали в осадок, а затем растворялись. При повышении pH в первую очередь увеличивается оптическая плотность, что связано с упрочнением образующегося комплекса. При дальнейшем повышении pH оптическая плотность раствора снижается в результате распада комплекса и при дальнейшем увеличении pH происходит частичное растворение наночастиц с желтой окраской.

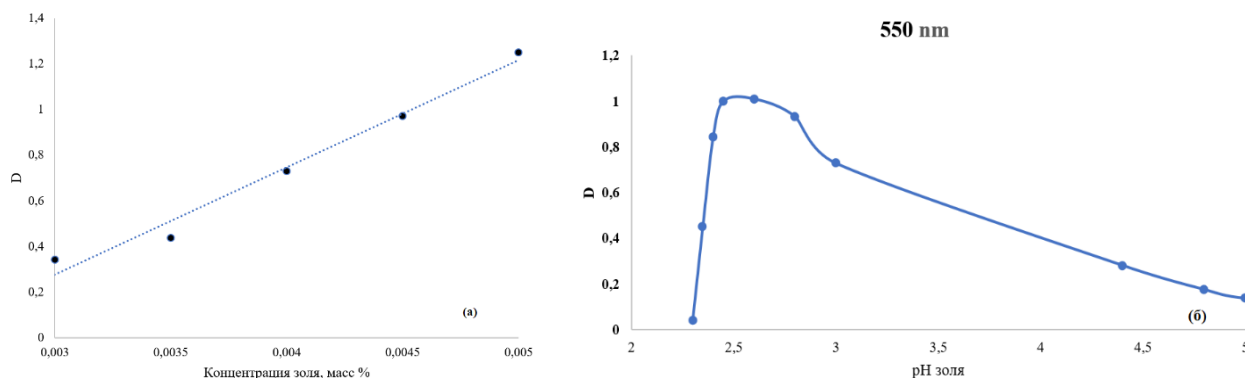


Рис. 3. Оптическая плотность образцов в зависимости от различных концентраций раствора при максимальной длине волны 378 нм (а) Оптическая плотность раствора (масс. % = 0,05%, разбавленного от исходной концентрации 1% масс., исходный pH = 2,45) в зависимости от pH при длине волны 550 нм

В заключение в данной работе изучены некоторые свойства агрегативно стабильного золя  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , получаемого термолизом порошков  $V_2O_5$  в растворах пероксида водорода для дальнейшего использования в различных областях, таких как хранение энергии, катализ, сенсоры и электроника.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Библиографический список

1. N. Wang. S., Magdassi, D. Mandler, Y. Long. Simple sol–gel process and one step annealing of vanadium dioxide thin films: Synthesis and thermochromic properties. // Thin Solid Films. – 2013 – Vol. 534 – P. 594 – 598. [doi: 10.1016/j.tsf.2013.01.074]
2. Huali Wang, Xuanxuan Bi, Ying Bai. Open-Structured  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  Nanoflakes as Highly Reversible Cathode Material for Monovalent and Multivalent Intercalation Batteries. // Advance energy materials. – 2017 – Vol. 7 – Issue14 – 1602720p. [doi: 10.1002/aenm.201602720]
3. Bruno Alonso. Jacques Livage Synthesis of Vanadium Oxide Gels from Peroxovanadic Acid Solutions: A 51V NMR Study // Journal of Solid-State Chemistry -1999. -Vol. 148 – P.16 – 19. [doi:10.1006/jssc.1999.8283]
4. Orhan Özdemir, F. Pınar Gökdemir, U. Deneb Menda. Nano- crystal  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  sol-gel film made by dip coating. // 2nd International Advances in Applied Physics and Materials Congress AIP Conf. Proc. 1476. – 2012. – P. 233 – 240. [doi: 10,1063/1.4751601]

### Об авторах

Хеин Мьят Лвин  
аспирант, Российский химико-  
технологический университет имени  
Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва,  
Миусская пл., д. 9.  
heinmyatlwin2468@gmail.com

### About the authors

Hein Myat Lwin  
graduate student, 125047, D.I Mendeleev  
University of Chemical Technology of Russia,  
Miusskaya Square, 9, Moscow, Russia,  
heinmyatlwin2468@gmail.com

Яровая Оксана Викторовна  
кандидат химических наук, доцент,  
Российский химико-технологический  
университет имени Д. И. Менделеева,  
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.  
iarovaia.o.v@muctr.ru

Yarovaya Oksana Viktorovna  
candidate of chemical sciences,  
associate professor, 125047,  
D.I Mendeleev University of Chemical  
Technology of Russia, Miusskaya Square, 9,  
Moscow, Russia, iarovaia.o.v@muctr.ru



## СИНТЕЗ 1-{4-[2,5-ДИ(2-ТИЕНИЛ)-1H-ПИРРОЛ-1-ИЛ]ФЕНИЛ}-3-ФЕНИЛПРОПАН-1,3-ДИОНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ

*Хмелева П.Д.<sup>1</sup>, Бакиев А.Н.<sup>1,2</sup>, Шаврина Т.В.<sup>1</sup>, Шкляева Е.В.<sup>1</sup>, Абашев Г.Г.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup> Филиал ФГБУН ПФИЦ УрО РАН «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук», Пермь, Россия

Описан синтез нового 1,3-дикетона, включающего 2,5-ди(2-тиенил)пиррольный фрагмент, исследованы его оптические и электрохимические свойства.

**Ключевые слова:** 1,3-дикетон, 2,5-ди(2-тиенил)пиррол, электрохимическое окисление, ширина запрещенной зоны.

## SYNTHESIS OF 1-{4-[2,5-DI(2-THIENYL)-1H-PYRROL-1-YL]PHENYL}-3-PHENYLPROPAN-1,3-DIONE AND INVESTIGATION OF ITS ELECTRICHEMICAL BEHAVIOR

*Polina D. Khmelyeva<sup>1</sup>, Artur N. Bakiev<sup>1,2</sup>, Tatyana V. Shavrina<sup>1</sup>, Elena V. Shklyayeva<sup>1</sup>, Georgiy G. Abashev<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, Russia

<sup>2</sup> Institute of Technical Chemistry, Ural Branch Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

Here we present the synthesis of new 1,3-diketone, which incorporates a 2,5-di(2-thienyl)pyrrole moiety and the investigation of its optic and electrochemical properties.

**Key words:** 1,3-diketones, 2,5-di(2-thienyl)pyrrole, electrochemical oxidation, forbidden band gap width.

Доступность, стабильность, уникальные свойства 1,3-дикетонов сделали эти соединения перспективными для использования в различных областях как фундаментальной, так и медицинской и промышленной химии. Высокая реакционная способность 1,3-дикетонов интенсивно используется для создания на их основе самых разнообразных по своему строению органических соединений [1]. Неослабевающий интерес к ароматическим β-дикетонам (диароилметанам) проявляют исследователи, работающие в различных областях медицинской химии, химии металлокомплексов, химии материалов. Так у борфторидных комплексов диароилметанов (дифторбор-β-дикетонатов) [2] обнаружена интенсивная флуоресценция в области 400–500 нм с высоким квантовым выходом до 68%. Авторы рассматривают изученные комплексы в качестве перспективных соединений для использования во флуоресцентных и электролюминесцентных материалах. Дифторбор-β-дикетонаты активно используются для получения замещенных гетероциклических соединений, в частности пиразолов [3] и пиридазинов [4-5], таким образом введя в структуру β-дикетона необходимый заместитель, можно получить соответствующий дифторбор-β-дикетонат и далее гетероцикл, содержащие нужный заместитель, который может изменить оптические и электрохимические свойства синтезируемого со-

единения в нужном направлении. С другой стороны, известно, N-замещенный 2,5-дитиенилпиррол (SNS) находит широкое применение в синтезе соединений, потенциально применимых в химии материалов, в частности для создания электропроводящих соединений, а также для получения полимерных соединений с использованием электрохимической полимеризации [6-8]. То есть, вводя в структуру 1,3-дикетона SNS-фрагмент, можно получить дифторбор-β-дикетонат, обладающий сильными флуоресцентными свойствами и одновременно возможностью электрохимически полимеризоваться.

Исходным соединением для получения целевого SNS-содержащего дибензоилметана служил 1,4-ди(2-тиенил)бутан-1,4-дион **2**, синтезированный прямым ацилированием тиафена сукцинилхлоридом **1** в среде хлористого метилена при температуре 15-20°C, катализатор – AlCl<sub>3</sub> [9] (схема 1). Сукцинилхлорид получен взаимодействием ангидрида янтарной кислоты в избытке тионилхлорида в присутствии хлорида цинка [10]. Достоинство такого метода синтеза 1,4-дикетона **2** состоит в возможности получения большого количества продукта. Однако при этом получается очень загрязнённый продукт, который очищают многократной перекристаллизацией из этанола.

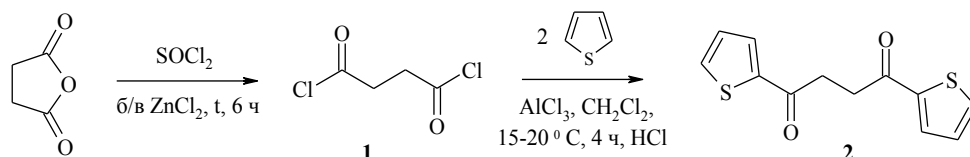


Схема 1. Получение 1,4-ди(2-тиенил)бутан-1,4-диона **2**

Для получения SNS-содержащего метилкетона **4** использована реакция Паалы-Кнорра (схема 2). Далее конденсацией Кляйзена полученный метилкетон **4** был превращен в целевой 1,3-дикетон **5**, содержащий SNS-фрагмент (схема 2). Для проведения этой реакции были использованы разные реакционные условия, представленные в таблице 1.

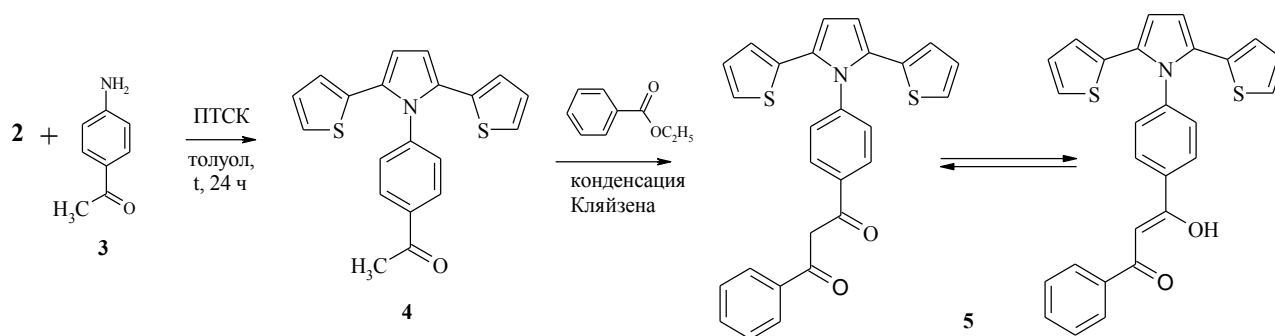


Схема 2. Получение SNS-содержащих метилкетона **4** и 1,3-дикетона **5**

Таблица 1

Оптимизация условий получения 1-{4-[2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррол-1-ил]фенил}-3-фенилпропан-1,3-диона **5**

N	Соотношение метилкетон/этилбензоат	основание	растворитель	время, ч	t, °C	выход
1	1 : 3	CH <sub>3</sub> ONa	ДМСО	4	80	следовое кол-во
2	1 : 1.6	CH <sub>3</sub> ONa	ксилол	5	120	следовое кол-во
3	1 : 4	NaNH <sub>2</sub>	бензол (Ar)	10	80	следовое кол-во
4	1 : 1.2	NaH	ТГФ (Ar)	24	80	55%

Протестированы несколько вариантов условий проведения реакции Кляйзена (табл. 1), наиболее удачным подходом оказалось использование сухого тетрагидрофурана как растворителя, гидрида натрия как основания в инертной атмосфере аргона [11-12]. Полученный дикетон **5** представляет медленно-кристаллизующееся светло-желтое аморфное соединение, строение которого доказано с использованием ИК-,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии.

Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение синтезированного дикетона **5** в сравнении с исходным кетоном **4**. На рис. 1 представлено наложение первых циклов синтезированных соединений, видно, что интенсивность тока в случае метилкетона **4** значительно выше, что объясняется более низкой электроотрицательностью заместителя ацетильной группы в сравнении с электроотрицательностью дикетонного остатка в соединении **5**. Понижение электронной плотности на SNS-фрагменте приводит и к тому, что в случае полимеризации метилкетона **4** на рабочем электроде образуется плотная темно-синяя электрохимически устойчивая пленка олигомера, не растворимая в ацетонитриле. Во втором случае пленка практически не образуется.

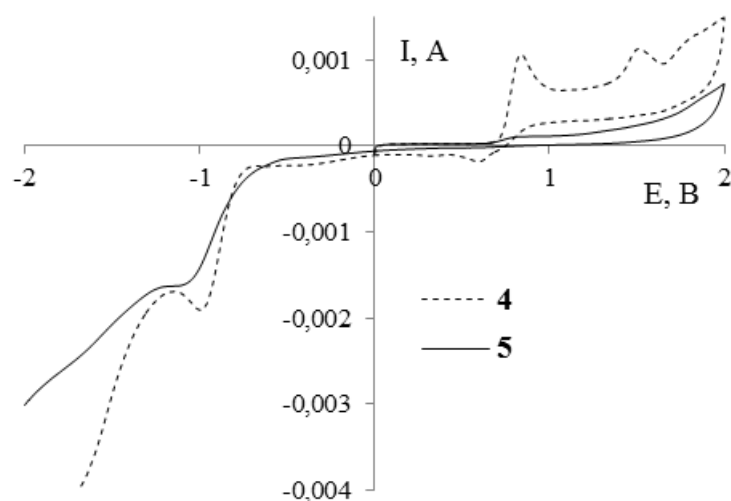


Рис. 1. Сравнение циклических вольтамперограмм метилкетона **4** (пунктирная линия) и дикетона **5** (сплошная линия): *p*-ль MeCN; WE - Si(C), RE - Ag/AgCl, SE - Pt,  $C = 1 \cdot 10^{-3}$  мол/л;  $C_{\text{фонов}} = 0.1$  мол/л; фоновый электролит -  $\text{Et}_4\text{ClO}_4$ ;  $V_{\text{scan}} = 50$  мВ/с, 1-й цикл из 3х

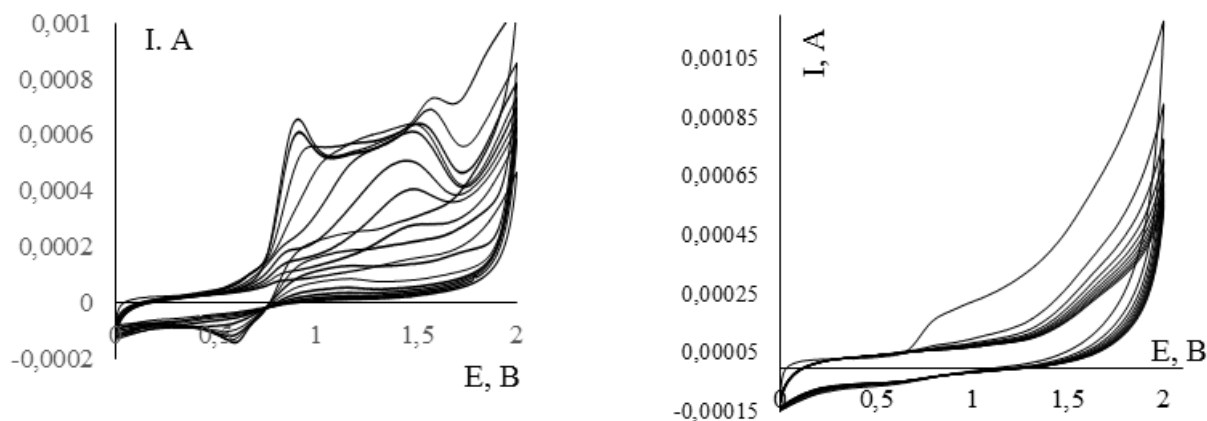


Рис. 2. (а, в). Кривые электрополимеризации в условиях ЦВА, полученные для соединений **4** (а) и **5** (в): *p*-ль MeCN; WE - Si(C), RE - Ag/AgCl, SE - Pt,  $C = 1 \cdot 10^{-3}$  мол/л;  $C_{\text{фонов}} = 0.1$  мол/л; фоновый электролит -  $\text{Et}_4\text{ClO}_4$ ;  $V_{\text{scan}} = 100$  мВ/с, 20 циклов

В табл. 2 приведены данные этих измерений, значения энергий граничных орбиталей, а также значения ширины запрещенной зоны кетонов **4** и **5**, рассчитанные на основе этих данных. В каждом случае выполнено измерение электрохимических характеристик растворов ферроцена в тех же условиях, что и электрохимические измерения исследуемых соединений. Для метилкетона **4** потенциалы начала окисления ( $E_{ox}^{onset}$ ) и начала восстановления ( $E_{red}^{onset}$ ) ферроцена составили соответственно,  $E_{ox}^{onset} / E_{red}^{onset}$ : 0.32 В / 0.54 В, для дикетона **5** – 0.36 В / 0.56 В. Введение 1,3-дикетонового фрагмента приводит ещё и к тому, что из-за его более сильных электроноакцепторных свойств происходит наиболее эффективный внутримолекулярный перенос заряда, что находит своё отражение в более низком значении электрохимической ширины запрещенной зоны (табл. 2).

Таблица 2

Данные э/х измерений N-замещенных 2,5-дитиенилпирролов **4** и **5**

	$E_{ox}^1$ , В	$E_{red}^1$ , В	$E_{ox}^2$ , В	$E_{ox}^{onset}$ , В	$E_{red}^{onset}$ , В	HOMO*, эВ	LUMO**, эВ	$E_g^{el}$ , эВ
4	0,84	0,63	1,53	0,74	- 0,67	- 5,22	- 3,59	1,63
5	0,79	-	-	0,66	- 0,64	- 5,1	- 3,6	1,5

\* $E_{HOMO} = e[E_{ox}^{onset} vs Ag/AgCl - E_{ox}^{onset} Fc vs Ag/AgCl = + 4.8***) \text{ эВ};$

\*\* $E_{LUMO} = e[E_{ox}^{onset} vs Ag/AgCl - E_{ox}^{onset} Fc vs Ag/AgCl = + 4.8);$

\*\*\*4.8 эВ - энергетический уровень перехода Fc/Fc<sup>+</sup> по отношению к вакууму [12]

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43- 590014 урал\_a.

### Библиографический список

1. Шокова Э.А., Ким Д.К., Ковалев В.В. 1,3-дикетоны. Синтез и свойства // Журнал органической химии. 2015. Т. 51, № 6. С. 773-847.
2. Wang D.J., Xu B.P., Wei X.H., Zheng J. Preparation and spectroscopic properties of some new diarylmethanoboron difluoride derivatives // Journal of Fluorine Chemistry. 2012. Vol. 140. P. 49-53.
3. Дорохов В.А., Кравцов И.В., Беляков П.А., Баранин С.В. Синтез 5-ароилметилпиразолов и их гидразонов из дифторборных хелатов ароилацетонов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2006. № 5. С. 867-871.
4. Дорохов В.А., Кравцов И.В., Беляков П.А., Баранин С.В. Синтез производных пиразоло [1,5-с]пиримидина из дифторборных хелатов ароилацетонов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2007. № 5. – С. 992-995.
5. Кравцов И.В., Беляков П.А., Баранин С.В., Дорохов В.А. Синтез 3-арилазо-1Н-пиридазин-4-онов из дифторборных хелатов 1,3-дикетонов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2007. № 8. С. 1502-1506.
6. Абашев Г.Г., Бушуева А.Ю., Шкляева Е.В. N-Замещенные 2,5-ди(2-тиенил)пирролы: применение, получение, свойства и электрохимическая полимеризация (Обзор) // Химия гетероциклических соединений. 2011. Т. 254, №. 2. С. 167-197.
7. Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. Handbook of conducting polymers (2nd Edition). New York, Marcel Dekker, 1998. 1073 p.
8. Naarmann H. Polymers, Electrically Conducting» in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Wiley-VCH, 2000.

9. Nakazaki J., Chung I., Matsushita M. M., Sugawara T., Watanabe R., Izuoka, Y. Kawada A. Design and preparation of pyrrole-based spin-polarized donors // Journal of Materials Chemistry. 2003. Vol. 13, No. 5. P. 1011-1022.
10. Laosooksathit S., Ternai P.C., Ternai B., Dechaboony J. Optimization and scale up (stage 1) of the synthesis of a medicinal compound //The Journal of KMITNB. 2003. Vol. 13, No. 3. P. 29-36.
11. Jiang X, Liu X., Jiang Y., Quan Y., Cheng Y., Zhu C. Fluorescence Study of Chiral  $\beta$ -Ketoiminate-Based Newly Synthesized Boron Hybrid Polymers // Macromolecular Chemistry and Physics, 2014. Vol. 215, N 4. P. 358-364.
12. Tamilivan V., Song M., Kang J-W., Hyun M. H. Facile synthesis of 1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,5-di(2-thienyl)pyrrole-based narrow band gap small molecules for solar cell applications // Synthetic Metals. 2013. Vol. 176. P. 96–103

### Об авторах

### About authors

Хмелева Полина Дмитриевна  
 Специалист, 5 год обучения, Пермский  
 национальный исследовательский  
 университет, 614068, г. Пермь,  
 ул. Букирева, 15, pverholanceva@gmail.com

Polina Dmitrievna Khmelyeva  
 5<sup>th</sup> year student (specialist programme), Perm  
 State University, 614068, 15, Bukirev Str.,  
 Perm, Russia, pverholanceva@gmail.com

Бакиев Артур Наилевич  
 кандидат химических наук, научный  
 сотрудник, Институт технической химии  
 УрО РАН, 614013, г. Пермь, ул. Академика  
 Королева 3, artur.bakiev\_91@mail.ru

Artur Nailevich Bakiev  
 candidate of chemical sciences, scientific  
 researcher, Institute of Technical Chemistry,  
 UB RAS, 3, Academic Korolev Str., 614013,  
 Perm, Russia, artur.bakiev\_91@mail.ru

Шаврина Татьяна Владимировна  
 старший преподаватель, Пермский  
 национальный исследовательский  
 университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,  
 15, Tvshavrina\_53@mail.ru

Tatyana Vladimirovna Shavrina  
 Senior lecturer, Perm State University, 614068,  
 15, Bukirev Str., Perm, Russia,  
 Tvshavrina\_53@mail.ru

Шкляева Елена Викторовна  
 доцент, Пермский национальный  
 исследовательский университет,  
 614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
 sheklvik@gmail.com

Elena Victorovna Shklyaeva  
 assistant professor, Perm State University,  
 614068, 15, Bukirev Str., Perm, Russia,  
 sheklvik@gmail.com

Абашев Георгий Георгиевич  
 доктор химических наук, ведущий научный  
 сотрудник, Институт технической химии  
 ИТХ УрО РАН, 614013, г. Пермь,  
 ул. Академика королева 3, gabashev@psu.ru

Georgiy Georgievich Abashev  
 doctor of chemical sciences, leading scientific  
 researcher, Institute of Technical Chemistry,  
 UB RAS, 3, Academic Korolev Str., 614013,  
 Perm, Russia, gabashev@psu.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ХОЛОДНОГО ПОКРЫТИЯ СТЕКЛОТАРЫ

*Четверухина Е.А., Пономарев Д.А., Красновских М.П., Мокрушин И.Г.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В данной статье сравниваются физико-химические и потребительские характеристики коммерческих композиций холодного покрытия стеклотары Gelltex-500 и Mirraccoat RP-40: устойчивость концентратов покрытий к низким температурам, pH водных эмульсий покрытий, краевой угол смачивания стеклянной поверхности водной эмульсией покрытия.

**Ключевые слова:** стеклянная тара, покрытия, эмульсия, краевой угол смачивания

## STUDY OF COLD END COATING COMPOSITIONS FOR GLASS CONTAINERS

*Ekaterina A. Chetverukhina, Daniil A. Ponomarev, Marina P. Krasnovskikh*

Perm State University, Perm, Russia

This article compares the physicochemical and consumer characteristics of commercial compositions of cold coating of glass containers Gelltex-500 and Mirraccoat RP-40 are compared: the resistance of coating concentrates to low temperatures, the pH of aqueous emulsions of coatings, the edge angle of wetting the glass surface with an aqueous coating emulsion.

**Key words:** glass containers, coatings, emulsion, wetting angle

Стеклянные контейнеры часто подвергаются воздействию механических факторов, таких как царапины, сколы и другие повреждения, которые снижают их долговечность и ухудшают внешний вид. Для упрочнения стеклотары используются специальные покрытия [1], которые должны защищать бутылки от повреждений, в том числе, при контакте друг с другом на линиях розлива, при хранении и транспортировке. Покрытия наносятся на поверхность стеклотары в виде эмульсий или растворов. Температура бутылок в момент нанесения покрытия составляет 65-180°C [2]. После испарения воды бутылка покрывается тонкой защитной пленкой.

Изучение физико-химических характеристик коммерческих покрытий необходимо для разработки новых составов с улучшенными свойствами. В данной работе исследовали коммерчески выпускаемые продукты Gelltex-500 (Россия) [3] и Mirraccoat RP-40 (США) [4]. В процессе исследования проверялись устойчивость концентратов к заморозке, устойчивость эмульсий в дистиллированной и хозяйственно-питьевой воде при разных объемных разбавлениях, значения pH водных эмульсий и угол смачивания стеклянной поверхности эмульсией или раствором покрытия.

Устойчивость эмульсии или раствора фиксировали визуально: эмульсия или раствор должны были быть однородными в течение 24 ч, без образования включений, хлопьев или сгустков. Для определения устойчивости концентратов к низким температурам образцы охлаждались в морозильной камере до  $t = -10^{\circ}\text{C}$  до полного затвердевания, затем выдерживались при комнатной температуре до достижения исходного состояния. Если после размораживания

внешний вид и консистенция концентрата отличались от исходного состояния, то состав считался неустойчивым к заморозке (результаты представлены в табл. 1). Угол смачивания определяли на стеклянной поверхности с помощью прибора для измерения краевого угла смачивания Kruss DSA25. Низкие значения краевого угла смачивания говорят о том, что эмульсии или растворы способны лучше распределяться по поверхности стекла, обеспечивая более равномерное покрытие. Концентрацию ионов водорода водных эмульсий или растворов определялся с помощью pH-метра. Эмульсии или растворы были приготовлены на дистиллированной и хозяйственно-питьевой воде.

Изучение устойчивости композиций холодного покрытия к низким температурам позволяет оценить возможность их транспортировки в холодное время года. Эти данные позволяют выбрать оптимальные условия хранения и использования покрытий, а также убедиться в том, что они сохраняют свои свойства и функциональные характеристики после размораживания.

Таблица 1

*Определение устойчивости концентратов к низким температурам*

Композиция	Основа	Внешний вид	Устойчивость к низким температурам
Gelltex-500	Раствор модифицированных полиоксиэтиленовых восков в воде	Прозрачная бесцветная жидкость	Устойчива, после размораживания внешний вид концентрата не изменился
Mirracoat RP-40	Восковая эмульсия	Мутная желтоватая подвижная жидкость	Неустойчива, концентрат приобрел гелеобразную консистенцию

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что покрытие Gelltex-500 более устойчиво к низким температурам, чем покрытие Mirracoat RP-40. Таким образом, покрытие Gelltex-500 может перевозиться зимой и храниться в неотапливаемых помещениях без риска потери свойств.

Растворы композиции Gelltex-500 при разных разбавлениях однородны, прозрачны и устойчивы, эмульсии композиции Mirracoat RP-40 при разных разбавлениях однородны, прозрачны, с легкой опалесценцией.

В таблице представлены результаты определения кислотности или щелочности покрытий. Если эмульсия или раствор покрытия имеет излишне кислую среду, это может привести к коррозии стальных элементов. Щелочная среда может привести к раздражению кожи рабочих, контактирующих с покрытием.

Таблица 2

*pH эмульсий или растворов коммерческих покрытий*

Композиция	1:50		1:100		1:150		1:200	
	H <sub>2</sub> O <sub>дис</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>хп</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>дис</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>хп</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>дис</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>хп</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>дис</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>хп</sub>
Gelltex-500	3,35	3,54	3,35	3,58	3,44	3,66	3,53	3,74
Gelltex-500 (после заморозки)	3,46	3,60	3,48	3,63	3,58	3,71	3,66	3,80
Mirracoat RP-40	9,34	9,52	9,42	9,38	9,12	9,28	8,78	9,19

Композиция Mirracoat RP-40 имеет значительно более высокое значение pH, чем Gelltex-500, вследствие различия в составе. Значение pH эмульсии Gelltex-500 после цикла заморозки-разморозки практически не изменилось, что говорит о стойкости данной композиции к низким температурам.

Оптимальный угол, при котором покрытие наиболее эффективно смачивает поверхность, зависит от условий эксплуатации и требований к качеству покрытий [5]. В общем случае, более низкие значения краевого угла смачивания указывают на лучшее покрывающие свойства составов, так как они способны лучше распределяться по поверхности стекла и заполнять поры, обеспечивая более равномерное пленкообразование (табл. 3).

Таблица 3

*Краевой угол смачивания стекла эмульсией или раствором покрытия при разбавлении 1:100*

Название композиции	Значение краевого угла смачивания
Gelltex-500	47,75
Mirracoat RP-40	41,27

Полученные данные указывают на то, что в случае покрытия Mirracoat RP-40 угол ниже, чем у Gelltex-500, что свидетельствует о лучшей способности покрытия Mirracoat RP-40 к смачиванию поверхности стекла. Поскольку Mirracoat RP-40 представляет собой восковую эмульсию, то в составе этого покрытия, вероятно, содержатся эмульгаторы, которые обеспечивают эффективное смачивание и распределение основы по стеклянной поверхности [6].

Таким образом, установлено, что композиция холодного покрытия Gelltex-500 является стойкой к воздействию низких температур, в отличие от композиции Mirracoat RP-40, что является преимуществом в условиях холодного климата. Mirracoat RP-40 характеризуется меньшим значением угла смачивания поверхности стекла по сравнению с Gelltex-500. Результаты данного исследования могут быть использованы для дальнейших разработок новых композиций холодного покрытия.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Динефф Д. Покрытия для стеклотары // Стеклопакет. — 2008. — № 2. — С.12-13.
2. Glass Surface Treatments: Commercial Processes Used in Glass Manufacture. [Электронный ресурс] — URL: [https://www.lehigh.edu/imi/teched/GlassProcess/Lectures/Lecture10\\_Pantano\\_Surface\\_Treatments.pdf](https://www.lehigh.edu/imi/teched/GlassProcess/Lectures/Lecture10_Pantano_Surface_Treatments.pdf) (дата обращения: 10.05.2023)
3. Композиция холодного покрытия Gelltex-500 [Электронный ресурс] — URL: <https://nppsintez.com/product/produkty-dlya-steklotarnoy-promyshlennosti/kompoziciya-holodnogo-pokrytiya-gelltex-500/> (дата обращения: 10.05.2023)
4. Композиция холодного покрытия Mirracoat RP-40 [Электронный ресурс] — URL: <https://www.arkema.com/japan/en/products/product/organicperoxide/glass-coating/tegoglasrp40/> (дата обращения: 10.05.2023)
5. Geotti-Bianchini F. & Preo, M. Analysis of polyethylene-based cold end coatings on glass containers with contact angle and IR spectroscopy // Glastech Ber Glass Sci Technol — 1999 — С. 341-351.



6. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. Влияние смесей поверхностно-активных веществ на смачивание // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. — 2000. — Т. 41. — №. 3. — С. 199-201.

### Об авторах

Четверухина Екатерина Андреевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, Россия, г. Пермь,  
ул. Букирева, 10а, echetverukhina@mail.ru

Пономарев Даниил Андреевич  
аспирант, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, Россия, г. Пермь,  
ул. Букирева, 10а,  
ponomarev1006@gmail.com

Красновских Марина Павловна  
кандидат технических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614068,  
Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 10а,  
krasnovskih@yandex.ru

Мокрушин Иван Геннадьевич  
кандидат химических наук, доцент, Перм-  
ский государственный национальный иссле-  
довательский университет, 614068, Россия,  
г. Пермь, ул. Букирева, 10а,  
mig@psu.ru

### About the authors

Ekaterina Andreevna Chetverukhina  
student, 614068, Perm State University,  
10a, Bukireva, Perm, Russia,  
echetverukhina@mail.ru

Daniil Andreevich Ponomarev  
graduate student, 614068, Perm State  
University, 10a, Bukireva, Perm, Russia,  
ponomarev1006@gmail.com

Marina Pavlovna Krasnovskikh  
candidate of technical sciences, assistant  
professor, 614068, Perm State University,  
10a, Bukireva, Perm, Russia,  
krasnovskih@yandex.ru

Ivan Gennadevich Mokrushin  
candidate of chemical sciences, associate Pro-  
fessor, Russia, Perm State National Research  
University, Perm, 614068, 10a, Bukireva, 10,  
mig@psu.ru

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЗАМЕЩЁННЫХ  
1-(ИМИНО)-2-ЦИАНО-4-((3-ЦИАНО-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОБЕНЗО[b]ТИОФЕН-2-  
ИЛ)АМИНО)-1-ЭТОКСИ-6-ОКСОГЕКСА-2,4-ДИЕН-3-ОЛАТОВ КАЛИЯ**

*Шалаев Н.Е.<sup>1</sup>, Липин Д.В.<sup>2</sup>, Махмудов Р.Р.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО ПГНИУ, Лицей с углубленным изучением отдельных учебных предметов,  
Пермь, Российская Федерация;

<sup>2</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,  
Российская Федерация.

Новые соединения, замещенные 3-циано-5-((3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-2-ил)амино)-2-этокси-7-оксо-1-гепта-1,5-диен-4-олатами калия, были созданы путем дециклизации. Исследование было проведено на анальгетическую активность и острой токсичность полученных соединений, и некоторые из них проявили антиноцицептивную активность на уровне или выше, чем у метамизола натрия – препарата, с которым проводилось сравнение.

**Ключевые слова:** фураноны, тιοфены Гевальда, 2,4-диоксобутановые кислоты, 3-(тиофен-2-ил)имино-3Н-фуран-2-оны, анальгетическая активность.

**SYNTHESIS AND STUDY OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF SUBSTITUTED 1-  
(IMINO)-2-QIANO-4-((3-QIANO-4,5,6,7-TETRAHYDROBENZO[b]THIOPHEN-2-  
IL)AMINO)-1-ETHOXY-6-OXOHX-2,4-DIEN-3-OHOLATE OF PALE**

*Nikita E. Shalaev<sup>1</sup>, Dmitry V. Lipin<sup>2</sup>, Ramiz R. Makhmudov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Perm State National Research University, Lyceum with Advanced Studies of Individual  
Academic Subjects, Perm, Russian Federation;

<sup>2</sup> Perm State National Research University, Perm, Russian Federation.

Novel compounds substituted with 3-cyano-5-((3-cyano-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophen-2-yl)amino)-2-ethoxy-7-oxo-1-hepta-1,5-diene-4-olates of potassium were created by decyclization. The analgesic activity and acute toxicity of the obtained compounds were investigated and some of them exhibited antinociceptive activity at or above that of sodium metamizole, the drug to which the comparison was made.

**Keywords:** furanones, Gewald thiophenes, 2,4-dioxobutanoic acids, 3-(thiophen-2-yl)imino-3H-furan-2-ones, analgesic activity.

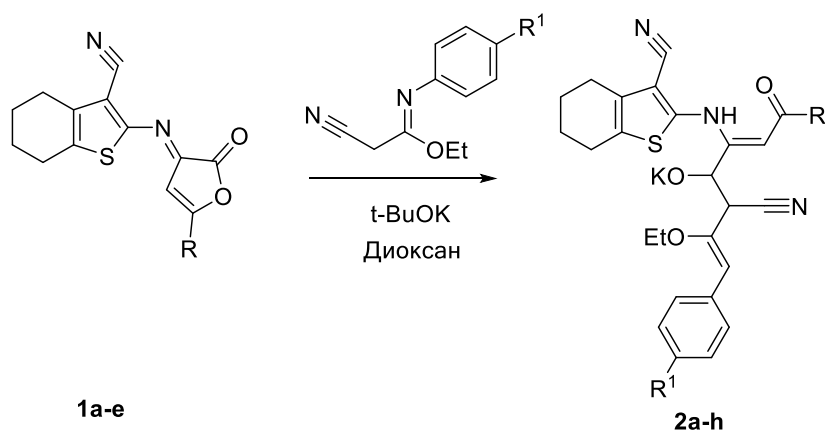
Наличие электрофильных и нуклеофильных центров в молекуле 3-иминофуран-2(3Н)-онов дает возможность получать разнообразные гетероциклические и ациклические соединения, обладающие биологической активностью [1], при реакции с моно- и бифункциональными реагентами. Эти структуры отличаются высокой реакционной способностью, многообразием, простотой синтеза и доступностью начальных материалов, что способствует углубленному изучению их биологических свойств.

Эта работа направлена на создание новых биологически активных соединений на основе замещенных 3-иминофуран-2(3H)-онов в реакциях с производными этил-2-циано-N-арилацетимидата и проверку их острой токсичности, а также на проведение скрининга на наличие анальгетической активности.

### Материалы и методы

При помощи дециклизации были получены новые соединения – замещённые 3-циано-5-((3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-ил)амино)-2-этокси-7-оксо-1-гепта-1,5-диен-4-олаты калия (**схема 1**).

Замещенные 2-((2-оксо-5-фуран-3(2H)-илиден)амино)-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбонитрилы (0,1 ммоль) растворяют в диоксане, затем к раствору добавляют *t*-BuOK (0,1 ммоль) и соответствующий нитрил (0,1 ммоль), реакция протекает без нагревания в течение ночи.



*Схема 1.* 1, 2: R = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me(**a**), -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br(**b**), 3,4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>- (**c**), 2-НПК- (**d**), -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F (**e**),  
R<sup>1</sup> = H;  
R = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(**f**), -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F(**g**), -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br(**h**), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>;

**Исследование острой токсичности.** Определение острой токсичности соединений **2a-h** проводили согласно «Руководству по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ» [2] с определением LD<sub>50</sub>. Острую токсичность изучали на белых мышах массой 20—21 г. При сортировке животных учитывали отсутствие статистически достоверного отклонения по массе. Каждая группа содержала по 12 животных.

Исследуемые вещества вводили внутрибрюшинно в 2% ной крахмальной слизи в диапазоне от 100 до 1500 мг/кг.

**Исследование анальгетической (антиноцицептивной) активности соединений 2a-h** проводили на белых нелинейных мышах (самках) массой 18–22 г методом термического раздражения «горячая пластина» [3]. Для оценки болевой чувствительности использовали прибор (анальгезиметр) EH-01 Orchid Scientific (Индия).

Исследуемые вещества вводили внутрибрюшинно в концентрации 50 мг/кг в виде взвеси в 2%-ном крахмальном растворе за 30 мин до помещения животных на нагретую до 54,5°C металлическую пластину. В опытах использовали животных с исходным латентным действием оборонительного рефлекса не более 40 с. Показателем ноцицепции служила длительность пребывания животного на горячей пластине до появления поведенческого ответа на ноцицептивную стимуляцию (облизывания задних лап, прыжков, отдергивания задних лап), измеряемая в секундах. Каждое соединение испытывали на 6 животных. Результаты оцени-

вали по увеличению времени наступления оборонительного рефлекса по сравнению с исходными данными. Эффект оценивали через 0,5, 1 и 2 ч после введения соединений. Контрольной группе животных вводили 2%-ный крахмальный раствор, в качестве препарата сравнения использовали коммерчески доступную субстанцию метамизола натрия (ООО «Фармхимкомплект») в дозе 93 мг/кг, соответствующей  $ED_{50}$  по тесту «горячая пластина». Статистическую обработку экспериментального материала проводили с использованием критериев достоверности Фишера–Стьюдента. Эффект считали достоверным при  $p < 0.05$  [4].

### Результаты и их обсуждение

Установлено, что замещённые 3-циано-5-((3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-ил)амино)-2-этокси-7-оксо-1-гепта-1,5-диен-4-олаты калия **2a-h** обладают выраженной анальгетической активностью, превосходящей активность метамизола натрия. Исследование острой токсичности соединений **2a-h** показало, что её значения ( $LD_{50}$ ) составляют  $> 1500$  мг/кг. Полученные данные по анальгетической активности и острой токсичности соединений **2a-h** представлены в таблице (табл. 1).

Таблица 1

*Анальгетическая активность и острая токсичность соединений 2a–ha*

Соединение	$LD_{50}$ мг/кг	Доза, мг/кг	Латентный период оборонительного рефлекса (120 мин), с
2a	$> 1500$	50	$19.80 \pm 0.97$
2b	$> 1500$	50	$22.60 \pm 2.59$
2c	$> 1500$	50	$21.80 \pm 0.73$
2d	$> 1500$	50	$19.60 \pm 0.68$
2e	$> 1500$	50	$19.30 \pm 0.54$
2f	$> 1500$	50	$21.20 \pm 0.86$
2g	$> 1500$	50	$19.60 \pm 0.43$
2h	$> 1500$	50	$20.50 \pm 0.74$
Метамизол натрия	250	93( $ED_{50}$ )	$16.60 \pm 3.40$ $p < 0.1$
Диклофенак натрия	74	10	$26.20 \pm 0.96$
Контроль	–	50	$10.08 \pm 0.30$

<sup>a</sup> Достоверность различий по сравнению с контролем  $p < 0.05$ .

### Выводы

Были синтезированы новые соединения – замещённые калиевыми солями 3-циано-5-((3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-ил)амино)-2-этокси-7-оксо-1-гепта-1,5-диен-4-олами при использовании дециклизации.

Результаты экспериментов, направленных на оценку анальгетической активности, показали, что все 8 соединений, подвергнутых испытаниям в дозе 50 мг/кг, способны увеличить время болевого оборонительного рефлекса у мышей более, чем метамизол натрия. Наиболее эффективными оказались соединения 2b, 2c и 2f, показавшие соответственно 21.20–22.60 секунды времени действия.

Полученные в процессе реализации проекта, отнесены к категории V класса практически низкотоксичных препаратов, что указывает на их перспективность в будущем использовании.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### **Библиографический список**

1. Duvauchelle V., Meffre P., Benfodda Z. // Eur. J. Org. Chem. – 2022. – Vol. 238. – P. 114502. [doi: 10.1016/j.ejmech.2022.114502]
2. Миронов А.Н. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных веществ. М.: Гриф и К, 2012. Ч. 1.
3. Eddy N. B., Leimbach D., Pharmacol J. // Exp. Ther. – 1953. – Vol. 107. – iss. 3. – P. 385–393
4. Беленький М.Л. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.: Медгиз, 1963. С. 146

### **Об авторах**

Шалаев Никита Евгеньевич  
Ученик, Лицей с углубленным изучением  
отдельных учебных предметов, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
ShalaevE@mail.ru

Липин Дмитрий Владимирович  
Студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, dima.lipin.00@mail.ru

Махмудов Рамиз Рагибович  
Кандидат фармацевтических наук,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, bav@psu.ru

### **About the authors**

Shalaev Nikita Evgenievich  
Pupil, Lyceum with Advanced Studies  
in Individual Academic Subjects,  
15 Bukireva St., Perm, 614097,  
ShalaevE@mail.ru

Lipin Dmitry Vladimirovich  
Student, Perm State National Research  
University, 15 Bukireva St., Perm, 614097,  
dima.lipin.00@mail.ru

Makhmudov Ramiz Ragibovich  
D. in Pharmacy, Perm State National Research  
University, 15, Bukireva St., Perm, 614097,  
bav@psu.ru

**ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ  
АНТИПИРИН – АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА  
В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ВЫСАЛИВАТЕЛЕЙ**

*Шмелькова Л.Д., Аликина Е.Н.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Изучено извлечение ионов лантана в системе антипирин – ацетилсалициловая кислота – вода в присутствии неорганических соединений (HCl, NaOH) и высаливателей (NaCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Изучено влияние концентраций антипирина и ацетилсалициловой кислоты на извлечение ионов лантана. Определены условия максимальной экстракции лантана. Показана эффективность экстракции лантана в системе с антипирином в присутствии гидроксида натрия.

**Ключевые слова:** расслаивающаяся система, экстракция, лантан, антипирин, ацетилсалициловая кислота.

**THE LANTHANUM ION EXTRACTION IN THE STRATIFIED SYSTEM ANTIPYRINE –  
ACETYLSALICYLIC ACID – WATER IN THE PRESENCE OF VARIOUS  
SALTING-OUT AGENTS**

*Lyudmila D. Shmelkova, Ekaterina N. Alikina*

Perm State University, Perm, Russia

The lanthanum ions extraction in the system antipyrine – acetylsalicylic acid – water in the presence of inorganic compounds (HCl, NaOH) and salting-out agents (NaCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was studied. The effect of the antipyrine and acetylsalicylic acid concentrations on the lanthanum ions extraction were studied. Conditions of lanthanum maximum extraction were found. The effectiveness of lanthanum extraction in the system with antipyrine in the presence of sodium hydroxide was shown.

**Key words:** stratified system, extraction, lanthanum, antipyrine, acetylsalicylic acid.

Экстракция является распространенным методом разделения и концентрирования в лабораторной практике и технологических процессах. Привычными методами экстракции являются методы с использованием токсичных органических растворителей, например, ДАМ и ряда его гомологов. Для осуществления безопасных условий проведения лабораторных работ перспективным является направление изучения экстракционных систем без органического растворителя, например, расслаивание водных растворов антипирина при добавлении пирокатахина, бензойной, салициловой и других кислот. Применение таких систем позволяет отказаться от органических растворителей в качестве дополнительного источника материальных затрат, упростить технику работы с экстракционными системами [1]. Экстракция на основе антипирина и его производных используется достаточно обширно для выделения редкоземельных элементов [2–7].

В работе представлены результаты по экстракции ионов лантана из его соли  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в расслаивающейся системе антипирин (АП) – ацетилсалициловая кислота (АСК) – вода в присутствии неорганических соединений: щелочей, кислот и различных высаливателей.

Экстракцию ионов лантана проводили в градуированных пробирках с притертыми пробками, помещая в них соответствующие навески антипирина, ацетилсалициловой кислоты. Создавали необходимую кислотность введением соответствующих количеств растворов  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$ , вводили дополнительно необходимое количество раствора соли лантана, навеску неорганического высаливателя, доводили объем системы до 10 мл. Пробирки помещали на водяную баню, нагревали в течение 15-20 мин до полного разделения фаз. Определение ионов лантана проводили комплексонометрически в обеих фазах. Нижняя органическая фаза имела светло-желтый цвет и содержала большую часть экстрагируемого комплекса.

Исследование экстракции ионов  $\text{La}^{3+}$  0,01 моль/л в расслаивающейся системе антипирин – ацетилсалициловая кислота – вода в присутствии  $\text{HCl}$  показало, что извлечение  $\text{La}^{3+}$  составляет не более 15% (рис. 1).

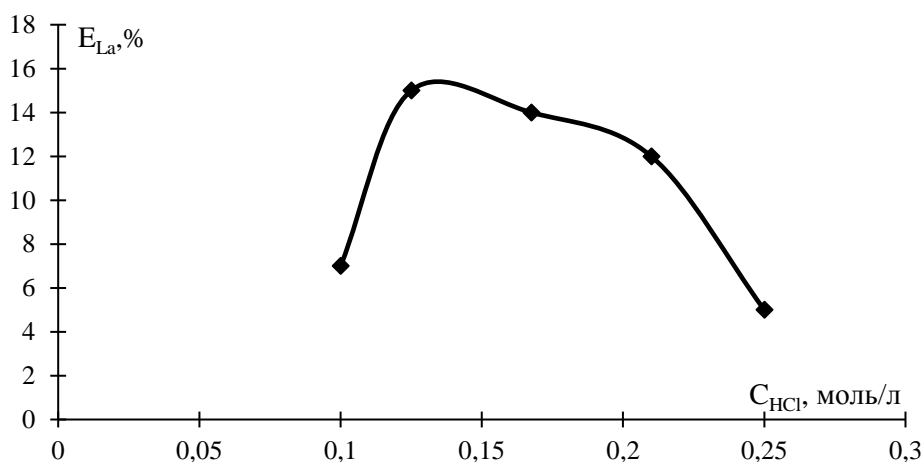


Рис. 1. Зависимость степени извлечения  $\text{La}$  в расслаивающейся системе АП – АСК –  $\text{HCl}$  – вода от концентрации  $\text{HCl}$ ;  
 $C_{\text{La}} = 0,01$  моль/л;  $C_{\text{АП}} = C_{\text{АСК}} = 0,25$  моль/л;  $V_{\text{общ}} = 10$  мл

При введении в систему антипирин – ацетилсалициловая кислота –  $\text{HCl}$  – вода неорганического высаливателя  $\text{NaCl}$  с концентрацией соляной кислоты, равной 0,125 моль/л, степень извлечения лантана возрастает до 28% (рис. 2).

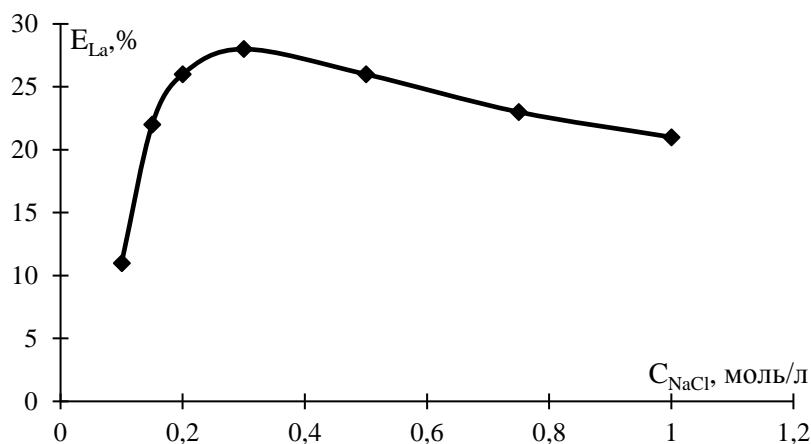


Рис. 2. Зависимость степени извлечения  $\text{La}$  в расслаивающейся системе АП – АСК –  $\text{HCl}$  –  $\text{NaCl}$  – вода от концентрации  $\text{NaCl}$ ;  
 $C_{\text{La}} = 0,01$  моль/л;  $C_{\text{АП}} = C_{\text{АСК}} = 0,25$  моль/л;  $C_{\text{HCl}} = 0,125$  моль/л;  $V_{\text{общ}} = 10$  мл

При добавлении в систему антипирин – ацетилсалициловая кислота – HCl – вода неорганического высаливателя  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с той же концентрацией HCl степень извлечения лантана достигает показателя в 33% (рис. 3).

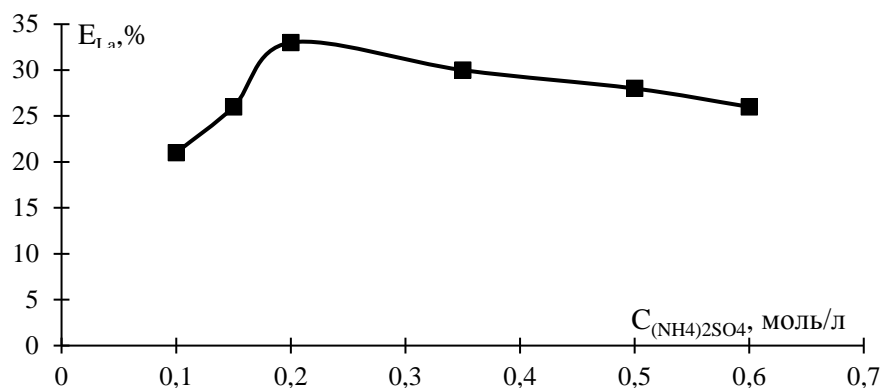


Рис. 3. Зависимость степени извлечения La в расслаивающейся системе АП – АСК – HCl –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – вода от концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $C_{\text{La}} = 0,01$  моль/л;  $C_{\text{АП}} = C_{\text{АСК}} = 0,25$  моль/л;  $C_{\text{HCl}} = 0,125$  моль/л;  $V_{\text{общ}} = 10$  мл

Исследование распределения ионов  $\text{La}^{3+}$  0,01 моль/л в расслаивающейся системе антипирин – ацетилсалициловая кислота – вода показало, что извлечение  $\text{La}^{3+}$  при замене соляной кислоты на гидроксид натрия повышается до 48% при концентрации NaOH, равной 0,1 моль/л (рис. 4).

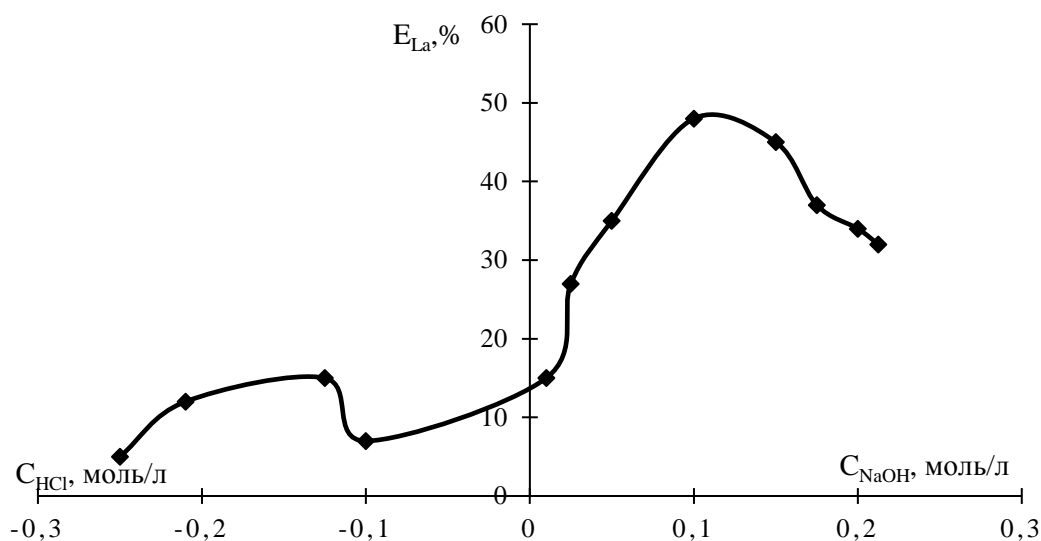


Рис. 4. Зависимость степени извлечения La в расслаивающейся системе АП – АСК – HCl (NaOH) – вода от концентрации HCl или NaOH;  $C_{\text{La}} = 0,01$  моль/л;  $C_{\text{АП}} = C_{\text{АСК}} = 0,25$  моль/л;  $V_{\text{общ}} = 10$  мл

При введении в систему антипирин – ацетилсалициловая кислота – NaOH – вода неорганического высаливателя  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , с различным диапазоном концентраций, степень извлечения лантана достигает пика в 65% при концентрации сульфата аммония, равной 0,05 моль/л (рис. 5).



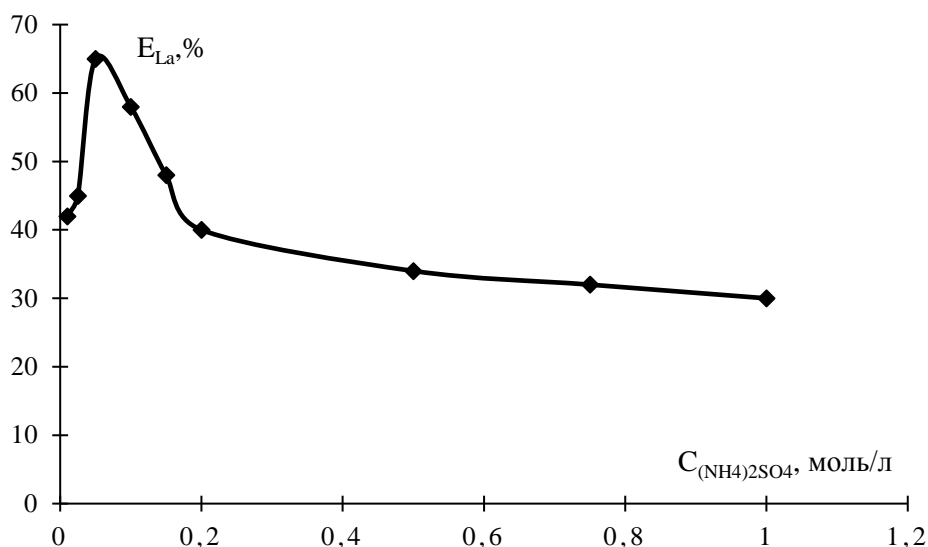


Рис. 5. Зависимость степени извлечения  $La$  в расслаивающейся системе АП – АСК – NaOH –  $(NH_4)_2SO_4$  – вода от концентрации  $(NH_4)_2SO_4$ ;  $C_{La} = 0,01$  моль/л;  $C_{АП} = C_{АСК} = 0,25$  моль/л;  $C_{NaOH} = 0,1$  моль/л;  $V_{общ} = 10$  мл

В дальнейшем проводили исследования с расслаивающейся системой антипирин – ацетилсалициловая кислота – NaOH –  $(NH_4)_2SO_4$  – вода. При увеличении концентрации АП (с учетом того, что концентрация ацетилсалициловой кислоты осталась прежней) степень извлечения лантана возросла до 96% (рис. 6).

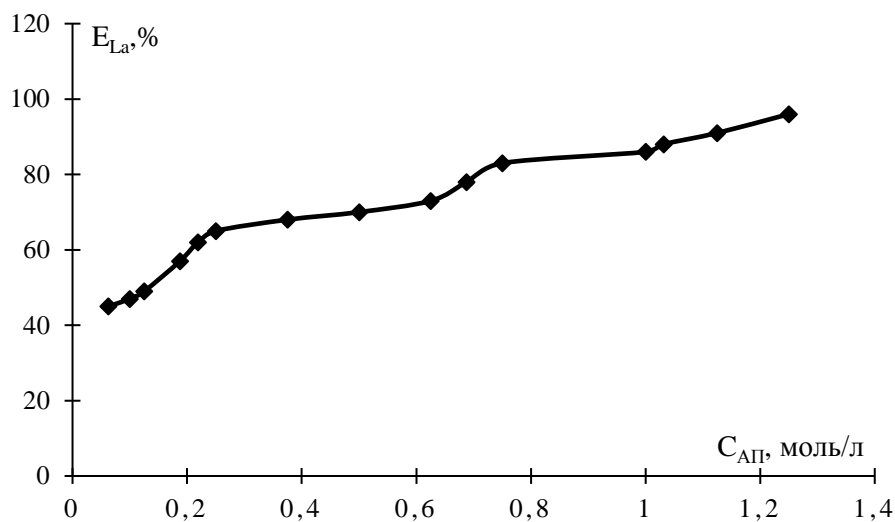


Рис. 6. Зависимость степени извлечения  $La$  в расслаивающейся системе АП – АСК – NaOH –  $(NH_4)_2SO_4$  – вода от концентрации АП;  $C_{La} = 0,01$  моль/л;  $C_{АСК} = 0,25$  моль/л;  $C_{NaOH} = 0,1$  моль/л;  $C_{(NH_4)_2SO_4} = 0,05$  моль/л;  $V_{общ} = 10$  мл

При изменении концентрации ацетилсалициловой кислоты в расслаивающейся системе антипирин – ацетилсалициловая кислота – NaOH –  $(NH_4)_2SO_4$  – вода при постоянном значении концентрации антипирина, равной 0,5 моль/л, максимальное значение степени извлечения лантана составило 80% (рис. 7).

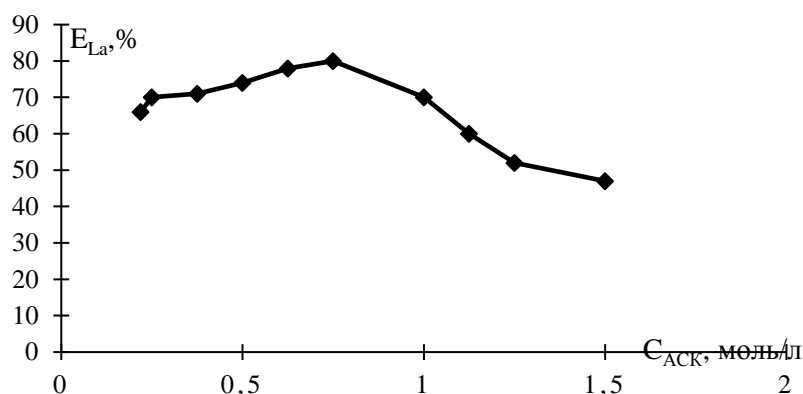


Рис. 7. Зависимость степени извлечения La в расслаивающейся системе АП – АСК – NaOH –  $(NH_4)_2SO_4$  – вода от концентрации АСК;  
 $C_{La} = 0,01$  моль/л;  $C_{АП} = 0,5$  моль/л;  $C_{NaOH} = 0,1$  моль/л;  
 $C_{(NH_4)_2SO_4} = 0,05$  моль/л;  $V_{общ} = 10$  мл

Представленные результаты по экстракции лантана доказывают, что введение неорганических, хорошо растворимых в воде, высаливателей приводит к увеличению степени извлечения.

Таким образом, в системе АП – АСК – NaOH –  $(NH_4)_2SO_4$  – вода максимальная экстракция ионов лантана составляет 96% при  $C_{АП} = 1,25$  моль/л,  $C_{АСК} = 0,25$  моль/л,  $C_{NaOH} = 0,1$  моль/л и 0,05 моль/л  $(NH_4)_2SO_4$ .

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Дегтев М.И., Аликина Е.Н., Порошина Н.В. Экстракционные возможности новых расслаивающихся систем без органического растворителя // Вестник ПГУ. Химия. 2011. №1. [Электронный ресурс]. 2023. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ekstraktsionnye-vozmozhnosti-novyh-rasslaivayuschih-sistem-bez-organicheskogo-rastvoritelya> (дата обращения: 02.05.2023).
2. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л. Н. Комиссарова. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.
3. Дегтев М.И. Водные расслаивающиеся системы на основе антипирина, его производных и органических кислот для экстракции катионов металлов / М.И. Дегтев, В.Н. Стрельников, А.А. Юминова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2022. – 224 с. – [Электронный ресурс]. 2023. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48724797> (дата обращения: 02.05.2023).
4. Волкова К.А. Исследование экстракции катионов индия (III) и скандия (III) из водных расслаивающихся систем, содержащих гомологи ДАМ и органические кислоты / К.А. Волкова, М.И. Дегтев, А.П. Медведев // Современные аспекты химии : материалы V молодежной школы-конференции, Пермь, 16-18 мая 2018 года / Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2018. – с. 21-24. – [Электронный ресурс]. 2023. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36571630> (дата обращения: 02.05.2023).
5. Заболотных С.А., Желнина В.О., Денисова С.А. [и др.] Использование расслаивающейся системы вода – антипирин – алкилбензолсульфоокислота для экстракции ионов металлов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2017. – Т. 10. – № 4. – с.

536-544. – [Электронный ресурс]. 2023. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32698540> (дата обращения: 02.05.2023).

6. Коваль М.А. Экстракция ионов самария (III) в расслаивающейся системе с участием антипирина и салициловой кислоты / М.А. Коваль, М. И. Дегтев // Современные аспекты химии: материалы V молодежной школы-конференции, Пермь, 16-18 мая 2018 года / Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2018. – с. 41-43. – [Электронный ресурс]. 2023. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36571647> (дата обращения: 02.05.2023).
7. Беляева П.С., Дегтев М.И., Кнутов Д.С., Мельников П.В. Расслаивающаяся система антипирин – бензойная кислота – вода в экстракции макроколичеств самария (III) // Современные аспекты химии : материалы VIII молодежной школы-конференции, Пермь, 13-15 мая 2021 года. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2021. – с. 10-13. – [Электронный ресурс]. 2023. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=46493178> (дата обращения: 02.05.2023).

### Об авторах

Шмелькова Людмила Дмитриевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, [Mila\\_Shmel@mail.ru](mailto:Mila_Shmel@mail.ru)

Аликина Екатерина Николаевна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[alikina-en@yandex.ru](mailto:alikina-en@yandex.ru)

### About the authors

Lyudmila Dmitrievna Shmelkova  
student, 614097, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
[Mila\\_Shmel@mail.ru](mailto:Mila_Shmel@mail.ru)

Ekaterina Nikolaevna Alikina  
candidate of chemical sciences,  
associate professor, 614097,  
Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia, [alikina-en@yandex.ru](mailto:alikina-en@yandex.ru)

## ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЦИНКА (II) В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ АМИДОПИРИН – ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА – ВОДА

*Шутова А.С., Аликина Е.Н.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Работа посвящена исследованию экстракции ионов цинка (II) амидопирином из кислых и щелочных водных растворов. В качестве органической кислоты были использованы бензойная и 2,4-дихлорбензойная кислота. Определены оптимальные концентрационные условия для извлечения ионов: меди в системе амидопирин – бензойная кислота – вода; цинка в системе амидопирин – 2,4-дихлорбензойная кислота – вода.

**Ключевые слова:** экстракция, амидопирин, бензойная кислота, 2,4-дихлорбензойная кислота

## EXTRACTION OF ZINC(II) IONS IN SEPARATION SYSTEMS AMIDOPYRINE – ORGANIC ACID – WATER

*Anastasia S. Shutova, Ekaterina N. Alikina*

Perm State University, Perm, Russia

The work is devoted to the study of the extraction of zinc (II) ions by amidopyrine from acidic and alkaline aqueous solutions. Benzoic and 2,4-dichlorobenzoic acid were used as organic acids. The optimal concentration conditions for the extraction of ions were determined: copper in the system amidopyrine – benzoic acid – water; zinc in the system amidopyrine – 2,4-dichlorobenzoic acid – water.

**Key words:** extraction, amidopyrine, benzoic acid, 2,4-dichlorobenzoic acid

В современном мире большое значение уделяется антропогенному влиянию при проведении исследований в разных областях химии: аналитическая, физическая, органическая химия и пр. Перед учеными всего мира встает вопрос уменьшения влияния вредных веществ на окружающий мир. Экстракционные методы анализа также подверглись изменению. С недавних времен в практику начали вводить системы без органического растворителя. Большинство из последних имеют высокую токсичность и способность к возгоранию, поэтому встает логичный вопрос поиска веществ, способных вызывать расслоение системы на две фазы.

Существуют два типа систем без органического растворителя: в первом случае расслоение происходит за счет протолитического взаимодействия органической кислоты и органического основания; во втором же случае расслоение вызвано высаливанием органического компонента электролитом из гомогенного водного раствора [1]. Согласно исследованию [2], подобные системы практически аналогичны экстракционным системам с использованием органического растворителя. В отличие от этих систем, реагенты являются твердыми веществами, менее токсичными и доступными, что упрощает и делает безопасным использование экстракционного метода.

Нами была исследована система, где причиной расслаивания является протолитическое взаимодействие компонентов. В качестве органического основания было предложено аминпроизводное пиразолонов – амидопирин (АмП). В роли органических кислот были использованы бензойная кислота (БК) и 2,4-дихлорбензойная кислота (ДХБ). Для подкисления водной

среды была использована минеральная кислота – соляная кислота (HCl). Для смещения pH в сторону больших значений использовали гидроксид натрия (NaOH).

Для оценки перспективности использования экстракционной системы АмП – БК – вода для извлечения ионов цинка было изучено распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль этих ионов между водной и органическими фазами. В градуированные пробирки на 20 мл с притертыми пробками помещали компоненты системы и нагревали при 60-80°C. Распределение Zn между водной и органической фазами определяли комплексонометрически [3].

Нами было замечено, что наибольшая степень извлечения достигается при концентрациях  $C_{БК} = 0,4$  и  $C_{АмП} = 0,03$  моль/л и при  $pH > 7$  при концентрации 0,03 моль/л NaOH (рис. 1), когда как в кислых растворах извлечение намного меньше.

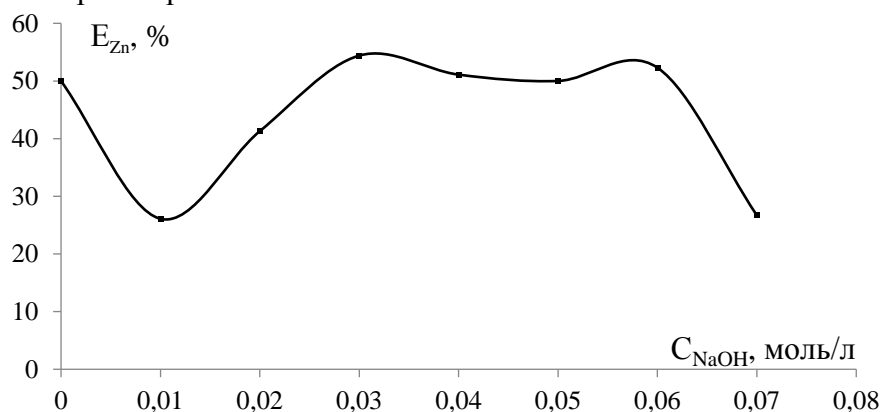


Рис. 1. Распределение ионов цинка в системе АмП – БК – NaOH –  $H_2O$  в зависимости от кислотности среды ( $C_{АмП} = 0,3$  моль/л,  $C_{БК} = 0,4$  моль/л,  $C_{Zn} = 0,010$  моль/л,  $V_{общ} = 10$  мл)

Как видно из рис. 1, образование и экстракция экстрагируемого комплекса меди происходит в узком интервале концентрации NaOH (0,02 – 0,06 моль/л). С увеличением концентрации щелочи дальше 0,06 моль/л происходит разрушение комплекса, что приводит к понижению степени извлечения с 54,4% до 26,7%.

Следующим нашим шагом было исследование влияние концентрации органического основания и органической кислоты на распределение ионов цинка в системе АмП – БК –  $H_2O$  при постоянной концентрации NaOH, равной 0,03 моль/л (рис. 2, рис. 3).

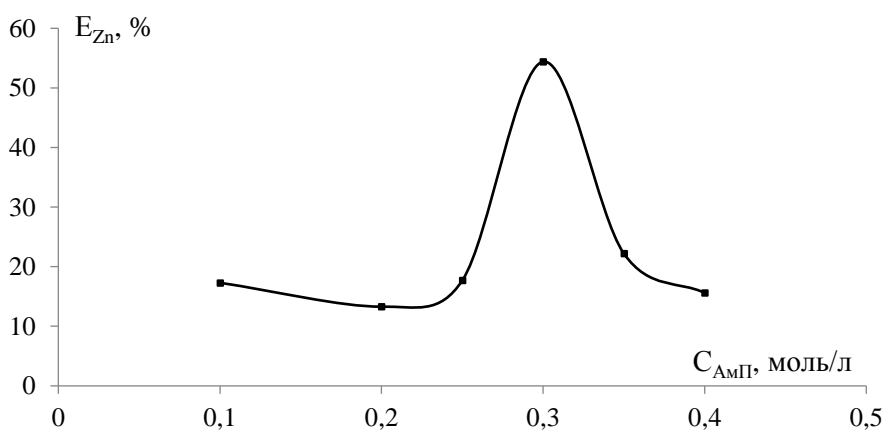


Рис. 2. Распределение ионов цинка в системе АмП – БК – NaOH –  $H_2O$  в зависимости от концентрации амидопирина ( $C_{БК} = 0,4$  моль/л,  $C_{NaOH} = 0,03$  моль/л,  $C_{Zn} = 0,010$  моль/л,  $V_{общ} = 10$  мл)

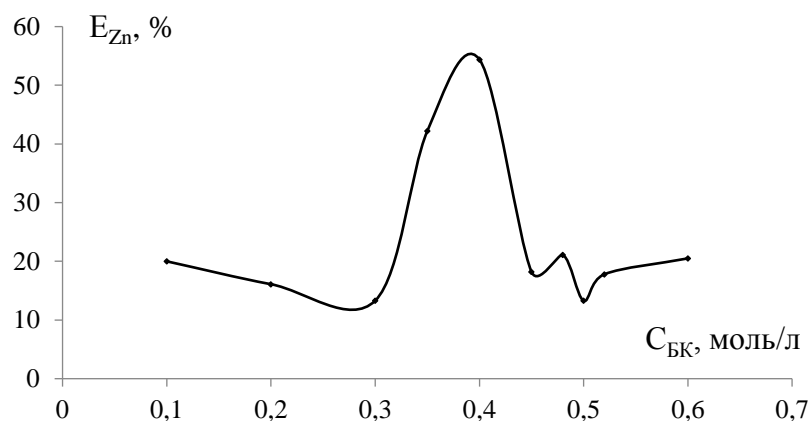


Рис. 3. Распределение ионов цинка в системе АмП – БК – NaOH – H<sub>2</sub>O в зависимости от концентрации бензойной кислоты ( $C_{АмП} = 0,3$  моль/л,  $C_{NaOH} = 0,03$  моль/л,  $C_{Zn} = 0,010$  моль/л,  $V_{общ} = 10$  мл)

Как видно из рис. 2 и рис. 3, наибольшее извлечение ионов цинка достигается при начальных концентрациях амидопирина ( $C_{АмП} = 0,3$  моль/л) и бензойной кислоты ( $C_{БК} = 0,4$  моль/л). Уменьшение или увеличение концентраций компонентов в дальнейшем ведет к распаду комплексного соединения с цинком, что и приводит к понижению извлечения нужного металла.

Для повышения степени извлечения нами было взято активное производное бензойной кислоты – 2,4-дихлорбензойная кислота в концентрации 0,1 моль/л. После расслаивания водной системы образуется микрофаза желтого цвета в объеме 1 мл. И действительно, в системе АмП – ДХБ – NaOH – H<sub>2</sub>O извлечение ионов цинка резко возрастает (рис. 4).

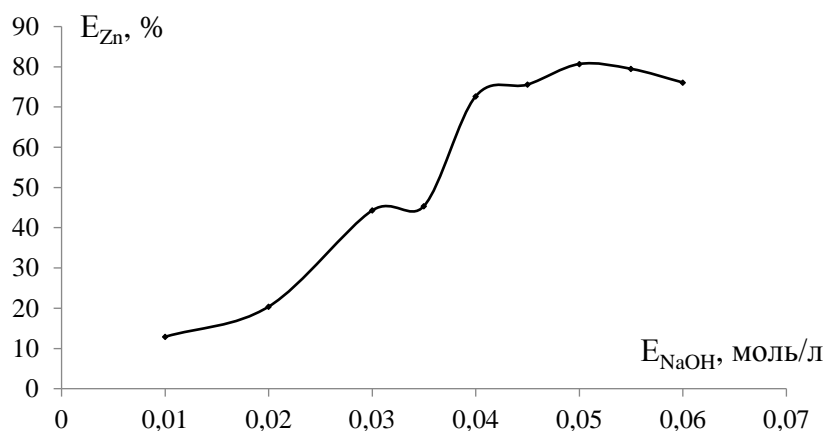


Рис. 4. Распределение ионов цинка в системе АмП – ДХБ – NaOH – H<sub>2</sub>O в зависимости от кислотности среды ( $C_{АмП} = 0,3$  моль/л,  $C_{ДХБ} = 0,1$  моль/л,  $C_{Zn} = 0,010$  моль/л,  $V_{общ} = 10$  мл)

Как видно из рис. 4, максимальное извлечение ионов цинка смещается в сторону больших концентраций NaOH (0,035-0,06 моль/л). Благодаря замене органической кислоты на более активную, степень извлечения возросла с 54,4% до 80,7%. Стоит отметить, что в отличие от системы с бензойной кислотой, микрофаза в которой растворяется в небольшом избытке подкисленной воды, микрофаза в системе АмП – ДХБ – вода не до конца растворяется при тех же условиях, что делает ее менее удобной для использования в экстракции, хоть и извлечение больше.

Увеличение концентрации 2,4-дихлорбензойной кислоты приводит не только к уменьшению степени извлечения, но и к образованию нерастворимого осадка в микрофазе.

Далее нами была рассмотрено распределение ионов цинка в системе АмП – ДХБ – вода при концентрации NaOH, равной 0,05 моль/л и концентрации 2,4-дихлорбензойной кислоты, равной 0,1 моль/л, в зависимости от концентрации амидопирина (рис. 5).

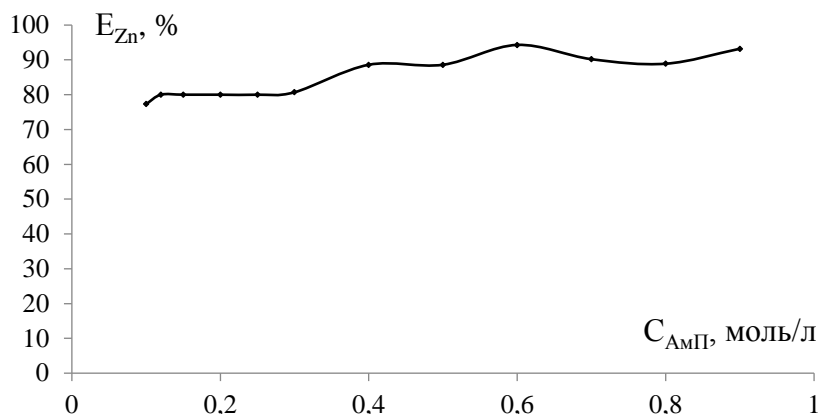


Рис. 5. Распределение ионов цинка в системе АмП – ДХБ – NaOH – H<sub>2</sub>O в зависимости от концентрации амидопирина ( $C_{ДХБ} = 0,1$  моль/л,  $C_{NaOH} = 0,05$  моль/л,  $C_{Zn} = 0,010$  моль/л,  $V_{общ} = 10$  мл)

Как видно из рис. 5, максимальное извлечение ионов цинка достигается при больших концентрациях амидопирина и находится в диапазоне 0,55-0,65 моль/л. Максимальное извлечение цинка равно 94,3% при концентрации амидопирина, равной 0,6 моль/л.

Увеличение концентрации амидопирина способствует не только увеличению объема органической фазы, но и увеличению времени расслаивания. Возрастание извлечения ионов цинка с ростом концентрации амидопирина указывает на то, что он входит в состав экстрагируемого соединения цинка.

Нами также была предпринята попытка добавления различных неорганических высаливателей при постоянных концентрациях компонентов:  $C_{ДХБ} = 0,1$  моль/л,  $C_{NaOH} = 0,05$  моль/л – в зависимости от концентрации амидопирина в максимальных точках извлечения (0,55, 0,6, 0,65 моль/л) (рис. 6).

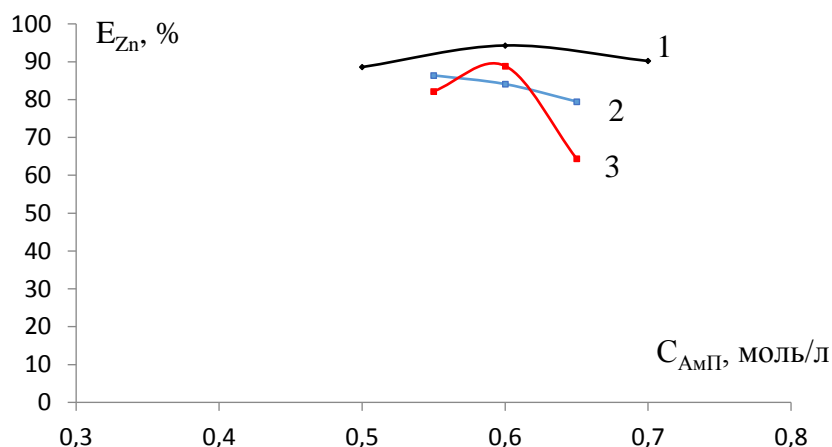


Рис. 6. Распределение ионов цинка в системе АмП – ДХБ – NaOH – H<sub>2</sub>O в зависимости от концентрации амидопирина ( $C_{ДХБ} = 0,1$  моль/л,  $C_{NaOH} = 0,05$  моль/л,  $C_{Zn} = 0,010$  моль/л,  $V_{общ} = 10$  мл); 1 – без высаливателя, 2 – KBr, 3 – KI

При введении в систему I-ионов образовывалась третья фаза объемом в 1-2 капли, степень извлечения падала до 88%. Бромид-ионы также способствуют понижению извлечения цинка до 86%.

Нами также было рассмотрено введение NH<sub>4</sub>SCN в качестве комплексообразователя в систему АмП – ДХБ – NaOH – вода для извлечения ионов цинка (рис. 7).

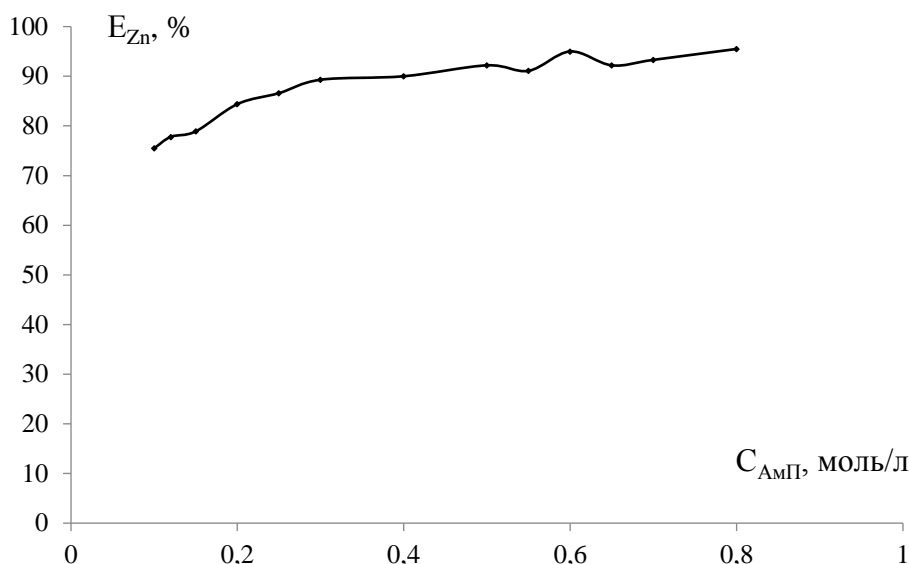


Рис. 7. Зависимость степени извлечения ионов цинка от концентрации АмП в системе АмП – ДБХ – NaOH – вода ( $C_{ДБХ} = 0,1$  моль/л,  $C_{NaOH} = 0,05$  моль/л,  $C_{NH_4SCN} = 0,1$  моль/л  $C_{Zn} = 0,010$  моль/л,  $V_{общ} = 10$  мл)

Введение 0,1 моль/л  $NH_4SCN$  повышает степень извлечения цинка до 95% при концентрации амидопирина, равной 0,6 моль/л. Такое различие обуславливается различием в устойчивости роданид- и галогенид-комплексов, первые наиболее устойчивые. При увеличении концентрации  $NH_4SCN$  выпадает нерастворимый осадок в микрофазе.

В результате работы нами были исследованы две системы без органического растворителя для извлечения ионов цинка: амидопирин – бензойная кислота – вода и амидопирин – 2,4-дихлорбензойная кислота – вода. Установлены оптимальные условия для извлечения ионов металла. В первой системе при концентрациях  $C_{NaOH} = 0,03$  моль/л,  $C_{АмП} = 0,3$  моль/л,  $C_{БК} = 0,4$  моль/л извлечение цинка составляет 54,4%. В системе АмП – ДХБ – вода при концентрационных условиях  $C_{NaOH} = 0,05$  моль/л,  $C_{АмП} = 0,6$  моль/л,  $C_{ДХБ} = 0,1$  моль/л и  $C_{NH_4SCN} = 0,1$  моль/л степень извлечения составила 95%.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Петров Борис Иосифович, Калиткин Константин Владимирович, Наземцева Ксения Александровна Экстракционная система без органического растворителя вода антипирин сульфосалициловая кислота // Известия АлтГУ. 2013. № 3 (79). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ekstraktsionnaya-sistema-bez-organicheskogo-rastvoritelya-voda-antipirin-sulfosalitsilovaya-kislota> (дата обращения: 07.05.2023).
2. Дёгтев М.И., Аликина Е.Н., Аминджанов А.А., Попова О.Н. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – новый тип экстракции макроимикроколичеств ионов металлов // ДАН РТ. 2012. №8. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rasslaivayuschiesya-sistemy-bez-organicheskogo-rastvoritelya-novyy-tip-ekstraksii-makroi-mikrokolichestv-ionov-metallov> (дата обращения: 07.05.2023).
3. Аликина Е.Н. / Аналитическая химия. Количественный анализ: учебное пособие / Е.Н. Аликина; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Пермь, 2021. – 252 с.: ил.



### **Об авторах**

Шутова Анастасия Сергеевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614990, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15,  
siestamikk@gmail.com

Аликина Екатерина Николаевна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный научный  
исследовательский университет, 614990,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
alikina-en@yandex.ru.

### **About of authors**

Anastasia Sergeevna Shutova  
student, 614990, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
siestamikk@gmail.com.

Ekaterina Nikolaevna Alikina  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, 614990, Perm State University,  
15, Bukireva, Perm, Russia,  
alikina-en@yandex.ru.

## БИЗНЕС-ПЛАНИРОВАНИЕ ДЕТСКОЙ АПТЕКИ

*Югова С.В., Киселева Л.Г.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В статье приведены определение бизнес-плана, обоснован выбор формата аптеки. Перечислены факторы, оказывающие влияние на открытие аптек подобного формата. Охарактеризована внешняя и внутренняя среда вновь открываемой аптеки. Определены необходимые ресурсы для ее функционирования. Рассчитаны показатели эффективности проекта и определены возможные риски при его реализации.

**Ключевые слова:** бизнес-план, детская аптека, показатели эффективности

## BUSINESS-PLANNING A CHILDREN'S PHARMACY

*Svetlana V. Yugova, Larisa G. Kiseleva*

Perm State University, Perm, Russia

The article provides a definition of a business plan, justifies the choice of pharmacy format. The factors influencing the opening of pharmacies of this format are listed. The external and internal environment of the newly opened pharmacy is characterized. The necessary resources for its functioning are determined. Project efficiency indicators are calculated and possible risks in its implementation are identified.

**Keywords:** business plan, children's pharmacy, performance indicators

Бизнес-план – это план предпринимательской деятельности. При разработке нового проекта бизнес-план помогает детально проработать все аспекты деятельности создаваемой организации и избежать опасных ошибок и рисков при реализации проекта [1, 2]. Особенно это важно в такой сфере деятельности, как фармацевтическая, чем и определяется актуальность темы данной статьи.

Целью проведенного исследования выступала выработка рекомендаций по разработке бизнес-плана специализированной аптеки. В качестве задач исследования, вытекающих из цели, ставилось: изучить и обобщить данные литературы в сфере бизнес-планирования; осуществить разработку бизнес-плана детской аптеки; оценить эффективность разработанного бизнес-плана. Исследование проводилось с помощью следующих методов: контентный анализ, методы сравнения, аналитической группировки, экономико-математические, нормативные методы и другие.

Новизна заключается в разработке рекомендаций, направленных на разработку бизнес-плана специализированной аптеки. Областью применения выступает практика работы аптечных организаций в сфере бизнес-планирования новых форматов аптек.

В Пермском крае насчитывается 1219 аптек, из них более 600 аптечных организаций находится в городе Перми. Число жителей в пересчете на одну аптечную организацию в Пермском крае составляет 2097 человек [3].

В основном в крае и городе Перми представлены аптеки, входящие в систему сетей:

- «Планета здоровья»;
- «Аптека от склада»;
- «Апрель»;
- «Фармаимпекс»;
- «Аптека 59»;
- «Пермфармация» и других.

В аптеках всех сетей г. Перми представлен широкий ассортимент товаров в широком диапазоне цен. Ассортимент крупных аптек насчитывает тысячи наименований различных лекарственных препаратов (ЛП) и других товаров аптечного ассортимента.

Выбор специализированной детской аптеки был обусловлен следующим. В Перми есть аптеки с отделами товаров для детей, вместе с тем, широта и полнота детских товаров явно недостаточна. Между тем детские товары являются востребованной категорией, которая имеет высокую социальную значимость и дает достаточную доходность торгующей организации.

Основные функции вновь открываемой аптеки данного формата:

1. Продажа детских лекарственных препаратов;
2. Продажа средств личной гигиены, медицинских изделий, различных аппаратов для детей;
3. Консультация и информирование посетителей аптеки относительно приёма детских препаратов, их хранения, их эффекта и влияния на организм ребенка;
4. Оказание первой медицинской помощи в случае необходимости;
5. Взвешивание и измерение роста детей;
6. Оказание консультативных услуг педиатра.

На предварительном этапе проведен STEP анализ окружающей среды и конкурентов. Установлено, что на создание и дальнейшее развитие детской аптеки существенно влияют, во-первых, социальные факторы, такие как: показатель рождаемости в регионе, повышение образовательного уровня, поскольку рост числа образованных людей повышает спрос на качественные товары и качественное обслуживание клиентов. Во-вторых, экономический фактор: при изменении покупательской способности, высокой конкуренции или росте цен стране может страдать новый бизнес (угроза закрытия). В-третьих, технические (технологические) факторы, которые подразумевают рост числа новых препаратов и новых лекарственных форм с развитием научно-технического процесса в стране и в мире, совершенствование Интернет-технологий. Также влияют такие политические факторы как стабильность политической и экономической ситуации в стране, поддержка малого бизнеса со стороны государства и органов власти, что также может влиять на деятельность новой аптечной организации нестандартного формата.

При анализе основных конкурентов, установлено, что в «Планете здоровья» и «Пермфармации» большая часть ассортимента направлена на взрослых людей. Везде примерно одинаковый уровень цен. Вновь открываемая аптека более конкурентоспособна, чем аналогичные аптечные организации по следующим показателям: широта ассортимента, доступные цены, предоставление дополнительных услуг, а также полнота консультационной информации. Услуги педиатра во вновь открываемой аптеке можно считать уникальным торговым предложением.

Далее разработана организационная часть бизнес-плана. Вначале проработана организационная структура управления: она линейная – самая простая и удобная на начальном этапе развития организации.

Поскольку аптека будет открыта в центральном районе города с хорошей проходимостью, предполагается массовый подход к формированию ассортимента. В этом случае акцент при формировании списка товаров ставится на товары, востребованные разными группами покупателей. Ассортимент будет дополнен наиболее популярными среди родителей товарами. Это позволит удовлетворить запросы максимального количества посетителей. Ассортимент товаров перечислен в работе. Расчет потенциального объема продаж показал, что аптека может получать не менее 900,0 тыс. руб. в месяц. Ценовая политика будет осуществляться на основе ежедневного мониторинга цен конкурентов и гибкого ценообразования: цены будут формироваться в пределах  $\pm 3-5,0\%$  на дорогие товары, и  $\pm 10,0\%$  на товары средней и низкой ценовой категории.

Была разработана также финансовая часть бизнес-плана. Вначале определены необходимые средства. Для открытия этого формата аптечной организации требуется около 2,0 млн. руб., из них 1400,0 тыс. руб. являются заемными средствами. Заемные средства планируется использовать для ремонта помещения, закупки оборудования и мебели, а также товаров для аптеки. Первоначальные затраты составят 1745,0 тыс. руб. Аптека будет иметь численность работников до 15 человек, то есть относится к микропредприятиям. Налоговый режим – упрощенная система налогообложения, ставка налога 6,0% от дохода (выручки).

Сформирована таблица денежных потоков, на основании которых произведен расчет эффективности проекта. Показатели свидетельствуют об эффективности проекта: чистая приведенная стоимость (NPV) больше нуля, индекс доходности – больше единицы, срок окупаемости составит около 10 месяцев.

И, наконец, были сформулированы риски проекта с учетом вероятности их наступления, меры по недопущению рискованной ситуации, а также меры по уменьшению потерь в случае рискованной ситуации. Риски могут быть, как внешние, так и внутренние, а также их вероятность для аптеки может быть разной, как высокой (в основном это внутренние риски), а также низкой и средней (внешние риски). По каждому виду риска разработаны меры профилактики и меры снижения потерь, если рискованная ситуация все-таки произойдет. Например, средний риск, связанный с поставками некачественного товара, предлагается профилактировать ведением адекватной договорной деятельности, а также жестким контролем договорных условий, в частности, сроков поставок, соответствия поставляемых товаров заявкам аптеки и прочее. Такой внутренний риск, как нарушение фармацевтического порядка, который высоковероятен, предлагается нивелировать за счет разработки и ознакомления работников с такими локальными актами аптеки, как стандарты обслуживания, должностные инструкции, СОП. Кроме того, разработаны и меры снижения потерь, если рискованная ситуация будет иметь место. Например, формирование страхового запаса товаров на случай потери поставщика или формирование фондов для поощрения наставников, которые призваны помогать новым сотрудникам аптеки адаптироваться к работе в данном коллективе.

Таким образом, цель исследования была достигнута – разработан бизнес-план детской аптеки.

### Библиографический список

1. Станиславчик Е.Н. Бизнес-план: Управление инвестиционными проектами / Е.Н. Станиславчик. — М.: Ось-89, 2018. — 128 с. — с : ил., табл. — ISBN 967-5-9342-856-3. — Текст: непосредственный
2. Ковалева Л.В. *Планирование деятельности аптечной организации в современных условиях.* — Текст: электронный — 2022. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/planirovanie-deyatelnosti-aptechnoy-organizatsii-v-sovremennykh-usloviyah> (дата обращения: 20.04.2023).

3. Пермь стала лидером по числу аптек – Текст: электронный – 2022. – URL: <https://www.newsko.ru/news/nk-2189646.html>[www.e-xecutive.ru/wiki/index.php](http://www.e-xecutive.ru/wiki/index.php) (дата обращения: 18.04.2023).

#### **Об авторах**

Югова Светлана Винеровна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, г. Пермь,  
ул. Букирева, 10а,  
[svetlanka\\_khabibullina@mail.ru](mailto:svetlanka_khabibullina@mail.ru)

Киселева Лариса Георгиевна  
кандидат фармацевтических наук, доцент  
кафедры Фармакологии и фармации  
614068, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, ул. Букирева, 10а, г. Пермь,  
Российская Федерация, [semerada@mail.ru](mailto:semerada@mail.ru)

#### **About the authors**

Yugova Svetlana Vinerina  
Student, Perm State National Research  
University, 10a Bukireva St., Perm, 614068,  
[svetlanka\\_khabibullina@mail.ru](mailto:svetlanka_khabibullina@mail.ru)

Larisa Georgievna Kiseleva  
Candidate of Pharmaceutical Sciences,  
Assistant Professor of the Department  
of Pharmacology and Pharmacy 614068,  
Perm State National Research University  
Ul. Bukireva St. 10a, Perm,  
Russian Federation, [semerada@mail.ru](mailto:semerada@mail.ru)

## ФТОРФОСФАТЫ АММОНИЯ: СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Ярковая Д.А.<sup>1</sup>, Пинегина О.А.<sup>1</sup>, Мокрушин И.Г.<sup>1</sup>, Козен А.Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия;

<sup>2</sup> Пермский филиал АО "Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)» (АО РНЦ ПХ ПФ), Пермь, Россия

Изучение методов синтеза и свойств новых электролитов остаётся актуальной задачей. В работе предложен новый способ синтеза чистых солей аммония с гексафторфосфат и трис(пентафторэтил)трифторфосфат анионами общей формулы  $[(C_4H_9)_3NCH_3]^+[PF_{6-n}(C_2F_5)_n]^-$ , где  $n=0, 3$ , метатезисом анионов. Структура и чистота продуктов подтверждена спектроскопией ядерного магнитного резонанса. Исследована термическая стабильность соединений. Показано, что фторфосфат, содержащий перфторированные радикалы, обладает низкой температурой плавления и широким интервалом жидкого состояния. Обе соли обладают крайне низкой относительной летучестью при температурах до 300°C.

**Ключевые слова:** трис(перфторэтил)трифторфосфаты, гексафторфосфаты, соли четвертичного аммония, ионные жидкости, синхронный термический анализ.

## AMMONIUM FLUOROPHOSPHATES: SYNTHESIS AND THERMAL PROPERTIES

*Diana A. Yarkovaya<sup>1</sup>, Olga A. Pinegina<sup>1</sup>, Ivan G. Mokrushin<sup>1</sup>, Arkadii L. Kozen<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, Russia

<sup>2</sup> Head of the Scientific Department, Perm Branch of JSC "Russian Scientific Center "Applied Chemistry (GIPH)", Perm, Russia

The study of synthesis methods and properties of new electrolytes remains an urgent task. The paper proposes a new method for the synthesis of pure ammonium salts with hexafluorophosphate and tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate anions of the general formula  $[(C_4H_9)_3NCH_3]^+[PF_{6-n}(C_2F_5)_n]^-$ , where  $n=0, 3$ , by anion metathesis. The structure and purity of the products are confirmed by nuclear magnetic resonance spectroscopy. The thermal stability of the compounds is investigated. It is shown that fluorophosphate containing perfluorinated radicals has a low melting point and a wide range of liquid state. Both salts have extremely low volatility at temperatures up to 300°C.

**Key words:** tris(perfluoroethyl)trifluorophosphates, hexafluorophosphates, quaternary ammonium salts, ionic liquids, thermal analysis.

С каждым годом возрастает интерес к ионным жидкостям (ИЖ) — солям, состоящим из катионов и анионов и имеющим относительно низкие температуры плавления. Этот класс соединений находит применение во многих областях, включая промышленность, медицину и сельское хозяйство [1-2]. В научных кругах продолжается поиск новых ионных жидкостей с

улучшенными характеристиками и низким влиянием на окружающую среду. ИЖ можно отнести к классу «дизайнерских» соединений [3], сочетанием тех или иных катионов и анионов можно получать вещества, перспективные для применения в различных сферах. Например, в качестве растворителей, проводящих солей в конденсаторах и аккумуляторах, сред для проведения реакций, катализаторов и др. [4].

Одним из наиболее изученных анионов для дизайна ионных жидкостей является гексафторфосфат. Гексафторфосфаты обладают значительным преимуществом перед тетрафторборатными солями  $\text{BF}_4^-$  или алюминатными солями  $\text{AlCl}_4^-$  в качестве ионных жидкостей, благодаря своей гидрофобности [5]. Например, в процессах экстракции щелочных и щелочноземельных металлов наиболее часто используется гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия  $\text{BMIMPF}_6$  в сочетании с органическими реагентами в водной среде [6].

В литературе упоминаются методы синтеза гексафторфосфата трибутилметиламмония  $\text{TBMAPF}_6$ , например, в патенте [7] описан способ получения взаимодействием бромида трибутилметиламмония и смеси гексафторфосфата натрия с гексафторфосфорной кислотой в метаноле и с последующей концентрацией в токе азота, в статье [8] описан способ получения  $\text{TBMAPF}_6$  обменной реакцией водного раствора  $\text{NaPF}_6$  с трибутилметиламмоний хлоридом в присутствии эквимольного количества соли серебра (I).

Гексафторфосфат анион обладает рядом преимуществ: высокой растворимостью, химической и термической стабильностью, а также низкой токсичностью. Однако, ионные жидкости на базе гексафторфосфата имеют свои недостатки – высокие температуры плавления и низкую гидролитическую устойчивость. Необходимо исследовать пути модификации свойств данного аниона, например, введением перфторэтильных радикалов. В качестве потенциальной замены гексафторфосфат аниону рассматривается слабо координирующий трис(перфторэтил)трифторфосфат анион, который способствует снижению температуры плавления ионных жидкостей, повышает гидрофобность и устойчивость к гидролизу [9].

Был проведен поиск литературы в базах SciFinder, Reaxys, Google Scholar, по результатам которого упоминаний о термической стабильности и летучести описываемых соединений не выявлено.

Термическое поведение образцов и физико-химические превращения анализировались на приборе синхронного термического анализа Netsch STA449 F1 Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 443 Aeolos. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  получены на спектрометре Bruker Avance III HD 400 с рабочей частотой 400 МГц в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС.

Для синтеза аммониевых ионных соединений на базе гексафторфосфат и трис(пентафторэтил)трифторфосфат аниона, смешивали эквимольное количество водных растворов калиевой соли, содержащей желаемый анион, и трибутилметиламмоний иодида, в соответствии со схемой 1. Полученные соединения промывали несколько раз деионизированной водой до отрицательной реакции на галогенид-ион. Остатки воды удаляли при пониженном давлении.

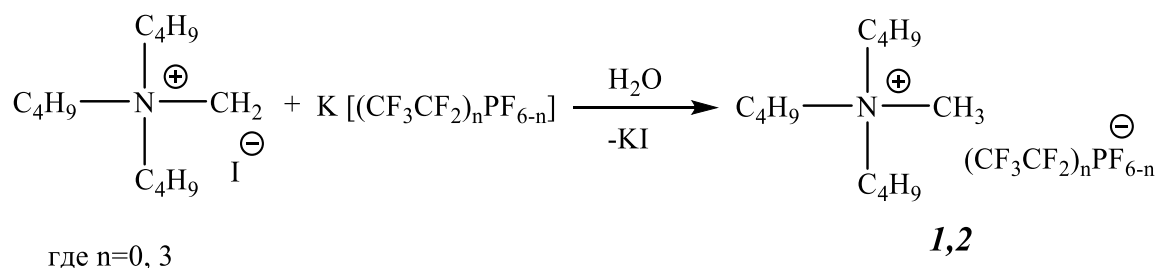


Схема 1. Синтез фторфосфатов трибутилметиламмония

Трибутилметиламмоний гексафторфосфат **1** (TBMAFPF<sub>6</sub>) представляет собой белое порошкообразное вещество с температурой плавления 130°C. Трибутилметиламмоний трифтортрис(перфторэтил)фосфат **2** (TBMAFAP-3) представляет собой прозрачную жидкость при комнатной температуре с температурой плавления 18°C.

Трибутилметиламмоний гексафторфосфат **1**: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 3.24 (s, CH<sub>3</sub>), 3.23 – 3.15 (m, 3CH<sub>2</sub>), 1.61 (m, J = 11.8, 10.0, 6.3 Hz, 3CH<sub>2</sub>), 1.32 (h, J = 7.4 Hz, 3CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, J = 7.3 Hz, 3CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ -70.27 (d, J=711.1 Hz). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ -144.16 (sep, J=711.2 Hz).

Трибутилметиламмоний трифтортрис(перфторэтил)фосфат **2**: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 3.24 – 3.15 (m, 3CH<sub>2</sub>), 2.94 (s, CH<sub>3</sub>), 1.61 (m, J = 11.9, 8.1, 6.0 Hz, 3CH<sub>2</sub>), 1.32 (m, J = 7.4 Hz, 3CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, 3CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ -42.61 – -45.67 (dm, PF), -79.38 – -79.67 (m, CF<sub>3</sub>), -81.10 (m, J = 14.2, 6.5 Hz, 2CF<sub>3</sub>), -85.79 – -88.69 (dm, 2PF), -115.13 – -116.30 (m, 3CF<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ -137.57 – -158.58 (m).

Для определения термического поведения были использованы методы синхронного термического анализа (СТА), результаты приведены на рис. 1 и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), результаты приведены на рис. 2.

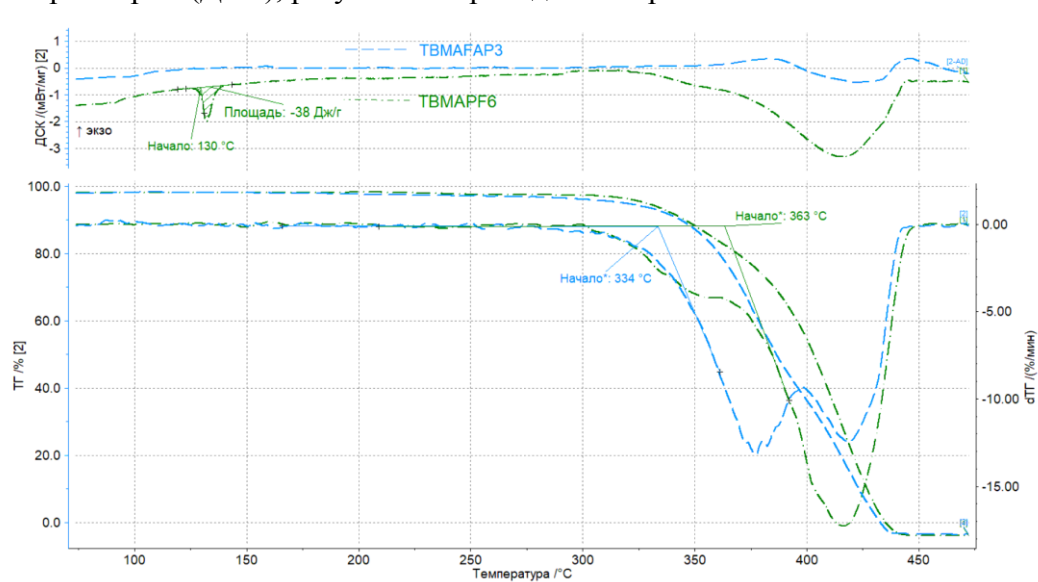


Рис. 1. Кривые синхронного термического анализа соединений **1,2**

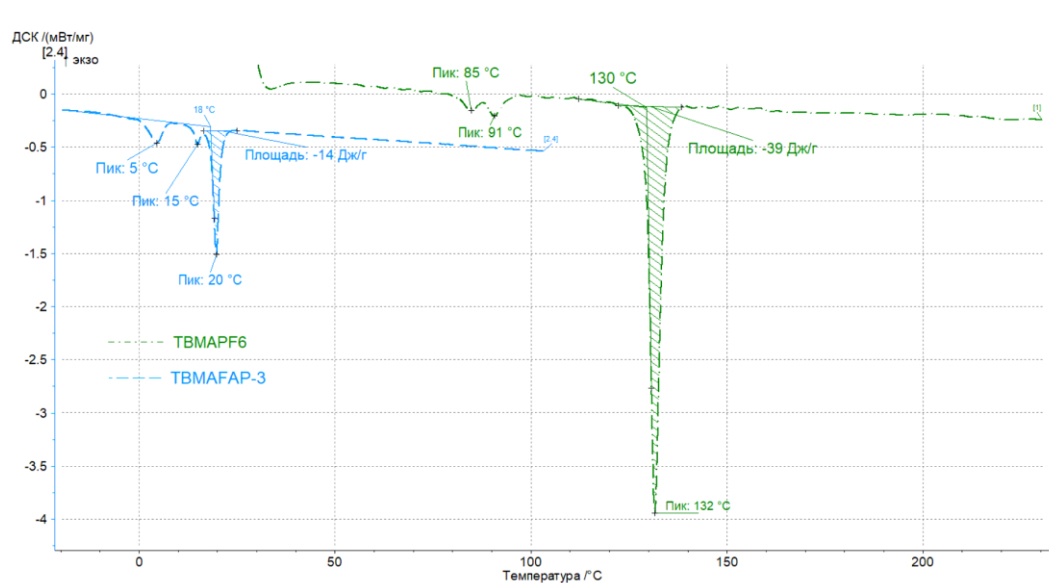


Рис. 2. Кривые дифференциально сканирующей калориметрии соединений **1,2**



Соединение **1** (**ТВМАРФ<sub>6</sub>**) плавится при температуре 130°C, энтальпия плавления составляет 39 Дж/г. Разложение образца начинается при температуре выше 360°C, однако выше 300 °C наблюдается значительное испарение образца. Интервал жидкого состояния от плавления до начала разложения составил 230 градусов. Соединение **2** (**ТВМАФАР-3**) плавится при температуре 18°C, энтальпия плавления составляет 14 Дж/г, образец стабилен до 330°C. Интервал жидкого состояния составил порядка 310 градусов. Для обоих образцов обнаружены два эндотермических эффекта перед плавлением, вероятно, связанные с изменением в кристаллических решётках.

Термический анализ расплавов в условиях работы прибора СТА (калиброванный тигель, постоянный поток сухих продувочных газов) позволяет установить сравнительную летучесть, которая определяет скорость испарения исследуемого вещества, по углу наклона кривой ДТГ, представляющей собой скорость потери массы. Обнаружено, что летучесть обоих соединений крайне низкая до 300°C, при повышении температуры соединение **1** **ТВМАФАР-3** и соединение **2** **ТВМАРФ<sub>6</sub>** начинают интенсивно испаряться.

По результатам проделанной работы можно заключить, что замена гексафторфосфат аниона на трис(пентафторэтил)трифторфосфат снижает термическую стабильность ионной жидкости при сохранении низкого давления насыщенных паров и летучести. Соединение **2** имеет температуру плавления более чем на 100 градусов ниже, чем соединение **1**, что объясняется снижением эффективности упаковки в кристаллической решетке солей четвертичного аммония, её прочности за счёт сочетания относительно большого катиона с низкой симметрией с большим несимметричным анионом с эффективным распределением заряда, что подтверждает выводы, полученные в других исследованиях [10].

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Palomar J, Gonzalez-Miquel, M., Bedia, J., Rodriguez, F. Task-specific ionic liquids for efficient ammonia absorption // Separation and purification technology. – 2011. – Vol. 82. – P. 43-52.
2. Santos C. S., Murthy S., Baker A., Castner E. Communication: X-ray scattering from ionic liquids with pyrrolidinium cations // The Journal of chemical physics. – 2011. – Vol. 134. – iss. 12. – P. 1-4.
3. Rogers R.D., Voth G.A. Ionic liquids //Accounts of chemical research. – 2007. – Vol. 40. – iss. 11. – P. 1077-1078.
4. Liu C.Z., Wang, F., Stiles A.R., Guo C. Ionic liquids for biofuel production: opportunities and challenges // Applied energy. – 2012. – Vol. 92. – P. 406-414.
5. Журавлев, О.Е. Термическая стабильность гексафторфосфатов и галогенидов четвертичного аммония / О.Е. Журавлев, В.М. Никольский, Л.И. Ворончихина // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 6. – С. 881-887.
6. Visser A.E., Swatloski R.P. // Separ. Sci. Technol. – 2001. – V. 36. – P. 785–804.
7. Hirohisa K., Masahide W., Shinji H., Tetsuro N., Yasuki T., Kenji A. Method of purifying quaternary alkylammonium salt and quaternary alkylammonium salt. WO, 2003. Patent WO2003095414A1.
8. Thielemann G., Spange S. Polarity of tetraalkylammonium-based ionic liquids and related low temperature molten salts // New Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 41. – iss. 16. – P. 8561-8567.

9. Föhrenbacher S.A., Krahfuss M.J., Zapf L., Friedrich A., Ignat'ev N.V., Finze M., Radius U. Tris (pentafluoroethyl) difluorophosphorane: A Versatile Fluoride Acceptor for Transition Metal Chemistry // Chemistry–A European Journal. – 2021. – Vol. 27. – iss. 10. – P. 3504-3516.
10. Zhou Z.B., Matsumoto H., Tatsumi K. Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyltrifluoroborates // Chemistry–A European Journal. – 2005. – Vol. 11. – iss. 2. – P. 752-766.

### Об авторах

Ярковая Диана Андреевна  
бакалавр, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, Россия, г. Пермь,  
ул. Букирева, dianayark@gmail.com

Пинегина Ольга Александровна  
магистр, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, Россия, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, pinegina.olga1@yandex.ru

Мокрушин Иван Геннадьевич  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
mig@psu.ru

Козен Аркадий Леонидович  
начальник научной части, Пермский филиал  
АО "Российский научный центр  
«Прикладная химия (ГИПХ)» (АО РНЦ ПХ  
ПФ), 614034, г. Пермь, ул. Воронежская, 41,  
kozen.a@yandex.ru

### About the authors

Yarkovaya Diana Andreevna  
bachelor, Perm State National Research  
University, 614097, Russia, Perm,  
st. Bukirev, dianayark@gmail.com

Pinegina Olga Alexandrovna  
master, Perm State National Research  
University, 614097, Russia, Perm,  
st. Bukirev, 15, pinegina.olga1@yandex.ru

Mokrushin Ivan Gennadevich  
candidate of chemical sciences, associate  
Professor, Russia, Perm State National  
Research University, Perm, 614097,  
ul. Bukireva, 15, mig@psu.ru

Kozen Arkady Leonidovich  
head of the scientific Department, Perm Branch  
of JSC "Russian Scientific Center "Applied  
Chemistry (GIPH)" (JSC RSC PH PF), 614034,  
41 Voronezhskaya str., Perm, Russia,  
kozen.a@yandex.ru

*Научное издание*

## **Современные аспекты химии**

Сборник статей X молодежной школы-конференции

Издается в авторской редакции  
Компьютерная верстка: *Н. А. Ожегов*

---

Объем данных 4,45 Мб  
Подписано к использованию 31.08.2023

---

Размещено в открытом доступе  
на сайте [www.psu.ru](http://www.psu.ru)  
в разделе НАУКА / Электронные публикации  
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Управление издательской деятельности  
Пермского государственного  
национального исследовательского университета  
614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15