

НИКУРАШИНА НАТАЛИЯ ИВАНОВНА (1916–1985): к 90-летию со дня рождения

К.К. Ильин, С.И. Синегубова

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Доктор химических наук профессор Наталья Ивановна Никурашина – известный ученый в области физико-химического анализа и гетерогенных равновесий. Основная область ее научных интересов – физико-химический анализ гетерогенных конденсированных состояний многокомпонентных систем. Научные труды, посвященные исследованию жидкофазных равновесий в тройных и четверных системах, изучению кристаллизации монотектики, явлению высаливания, разработке оригинальных методов исследования, принесли ей не только известность среди многочисленных отечественных ученых, но и признание зарубежных исследователей. Они представляют собой тщательно продуманные, исключительно целенаправленные исследования экспериментального и теоретического плана, носящие фундаментальный характер и имеющие большое значение для развития теории фазовых равновесий.

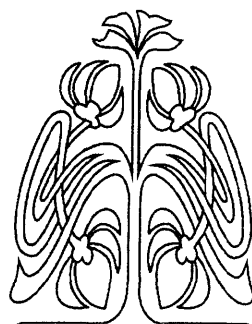
Nikurashina Natalia Ivanovna (1916–1985): on her 90th Birthday

K.K. Ilin, S.I. Sinegubova

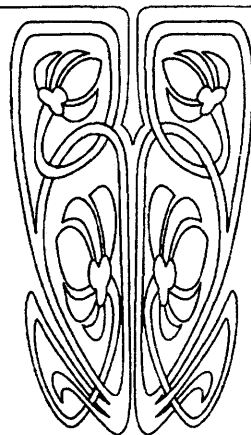
Professor Dr Chem. Sci. Natalia Ivanovna Nikurashina is a noted scientist in the field of physicochemical analysis and heterogeneous equilibria. The main field of her research interests is physicochemical analysis of heterogeneous condensed states of multicomponent systems. Her scholarly works devoted to liquid-phase equilibria in ternary and quaternary systems, monotectic crystallization, salting-out phenomenon, original research methods have brought fame to her among foreign as well as domestic scientists. They are well thought-out, extremely purposeful investigations, both experimental and theoretical, of fundamental nature and great importance for further progress of the phase equilibria theory.

Наталья Ивановна Никурашина родилась 15 августа 1916 года на станции Шихраны (Чувашия) в семье учителей. Семья некоторое время жила в Самаре, затем в Камышине и с 1930 года в Саратове. Здесь, в Саратове, Наталья Ивановна окончила семилетнюю школу и в 1932 году поступила в Саратовский индустриальный техникум. В 1937 году она с отличием закончила его, получив специальность электротехника, и в этом же году стала студенткой I курса химического факультета Саратовского госуниверситета.

В 1941 году студенты IV курса химического факультета СГУ Н.И. Никурашина, С.Б. Пиркес, В.П. Рождественский и Е.П. Корчагина были направлены на производственную практику в Ленинград. Великая Отечественная война прервала ее и студенты вернулись в Саратов. В августе 1941 года они досрочно получили дипломы об окончании химического факультета Саратовского университета. Молодой специалист Н.И. Никурашина была направлена на завод оборонного значения (почтовый ящик № 572). После окончания войны, в 1946 году, Наталья Ивановна поступила работать младшим научным сотрудником в отдел коллоидной химии Научно-исследовательского института химии СГУ. В 1947 году она стала аспиранткой кафедры коллоидной химии. В аспирантуре раскрылась ее любовь к иностранным языкам. Она хорошо знала два языка – английский и немецкий. Эти знания пригодились ей при переводе ряда научных статей и большой монографии У. Льюиса и др. «Химия коллоидных



УНИВЕРСИТЕТСКАЯ
ЛЕТОПИСЬ





Н.И. Никурашина



Обсуждение научной литературы в лаборатории физико-химического анализа химического факультета СГУ;
доцент Н.И. Никурашина (третья справа), профессор Р.В. Мерцлин (слева). 1969



Обсуждение результатов хоздоговорной работы, выполняемой сотрудниками кафедры неорганической химии химического факультета СГУ и Саратовского химкомбината. 1983



Коллектив лаборатории физико-химического анализа гомогенных и гетерогенных систем химического факультета СГУ, возглавляемый профессором Н.И. Никурашиной. 1983



и аморфных веществ”, изданной в издательстве “Иностранная литература” в 1948 году. Экспериментальные работы, выполненные ею в аспирантские годы, не подтвердили теоретические воззрения ее научного руководителя профессора С.А. Гликмана, и Наталия Ивановна окончила аспирантуру без защиты диссертации.

В 1951 году в возрасте 35 лет она сделала решительный шаг в своей судьбе, полностью сменив область научных интересов. Н.И. Никурашина стала ассистентом открывшейся на химическом факультете новой кафедры – кафедры физико-химического анализа, которой заведовал заслуженный деятель науки РСФСР доктор химических наук, профессор Р.В. Мерцлин. Наталия Ивановна успешно овладела новым спецкурсом “Гетерогенные равновесия в двух-, трех- и четырехкомпонентных системах”, новым методом исследования фазовых равновесий – методом сечений Р.В. Мерцлина. В эти годы ассистент Никурашина под руководством профессора Мерцлина начала глубокое и разностороннее изучение равновесия двух жидких фаз в тройных системах, при этом особое внимание она уделяла системам со сложным взаимодействием компонентов. Многолетняя работа в области фазовых равновесий завершилась защитой кандидатской диссертации “Исследование равновесия двух жидких фаз в трехкомпонентных системах” на заседании ученого совета Казанского государственного университета в 1964 году. Результатом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований явилось издание в соавторстве с профессором Р.В. Мерцлиным двух оригинальных учебных пособий по физико-химическому анализу: “Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем” (1969), “Гетерогенные равновесия” (1971). С 1965 года Н.И. Никурашина и Р.В. Мерцлин начали систематические исследования равновесий двух и трех жидких фаз в четверных системах в политермическом режиме, позволившие предложить модельные диаграммы состояний ряда четырехкомпонентных систем экстракционного типа. Эти работы стали основой экспериментального открытия нового класса критических явлений – критических явлений высшего (третьего) порядка,

предсказанных теоретически Ван-дер-Ваальсом и Констаммом еще в 1912 году.

После смерти Р.В. Мерцлина в 1971 году доцент Н.И. Никурашина стала заведующей кафедрой неорганической химии и научным руководителем лаборатории физико-химического анализа. В 1972 году она успешно защитила докторскую диссертацию на тему “Применение геометрического метода к исследованию конденсированных состояний многокомпонентных систем” на ученом совете Казахского государственного университета (г. Алма-Ата), а в 1975 году Н.И. Никурашина была утверждена в ученом звании профессора. Она стала на химфаке СГУ первой женщиной-профессором, доктором химических наук.

Свои глубокие знания Наталия Ивановна щедро передавала ученикам – студентам, аспирантам, сотрудникам. Большое влияние на них оказывали ее увлеченность наукой, талант незаурядного лектора. Она была научным руководителем девяти диссертационных работ. В Саратовском университете под руководством профессоров Никурашиной и Мерцлина выросло новое поколение ученых – специалистов в области физико-химического анализа: кандидаты химических наук Л.А. Камаевская, Г.М. Остапенко, К.К. Ильин, Г.И. Харитонов, А.И. Гей, С.И. Синегубова, Н.И. Брагин, Н.В. Варламов, Л.М. Кузнецова, Е.И. Хомяков. Наталия Ивановна неоднократно выезжала с лекциями и консультациями по теории фазовых равновесий и методам их исследования в научные коллективы Казахского, Башкирского, Пермского университетов, Самарского политехнического института.

Н.И. Никурашина – автор более 200 научных трудов, которые получили широкое признание отечественных и зарубежных ученых. В частности, исследования критических явлений высшего (третьего) порядка были отмечены в трудах видных американских ученых (1973–1984), докладах на 10-й Международной конференции по статистической физике (г. Мехико, 1981) и на симпозиуме по критическим точкам многокомпонентных жидких систем (г. Атланта, США, 1981), на который Наталия Ивановна получила приглашение от президента физико-химического общества США профессора Б. Видома.



Профессор Н.И. Никурашина вела большую общественную работу. Она возглавляла методическую комиссию химического факультета, была членом методического совета университета, заместителем председателя специализированного ученого совета по защите кандидатских диссертаций, активным лектором общества “Знание”. Под ее редакцией вышло несколько учебно-методических пособий для студентов I, IV курсов и учащихся подготовительного отделения.

За успешную работу и подготовку молодых специалистов Наталия Ивановна неоднократно отмечалась почетными грамотами и благодарностями. Она была награждена медалями “За доблестный труд в годы Великой Отечественной войны” и “За доблестный труд в ознаменование 100-летия В.И. Ленина”, знаком “Победитель соцсоревнования”, знаком “Отличник Министерства среднего специального и высшего образования РСФСР”.

Наталия Ивановна пользовалась большим уважением и авторитетом среди студентов и сотрудников. Ей были присущи необыкновенное обаяние и скромность, доброжелательность и внимательное отношение к людям. Эти качества сочетались с требовательностью и принципиальностью. Она имела разносторонние знания и интересы: любила историю, литературу, живопись, театр, кино. Очень ценила в человеке чувство юмора и сама обладала им в полной мере, часто употребляла в разговоре добрую шутку и острое слово.

Наталия Ивановна Никурашина ушла из жизни 28 мая 1985 года. Ее нет среди нас, но она жива в трудах своих учеников и последователей, в сердцах и благодарной памяти всех знавших ее людей.

Основные труды Н.И. Никурашиной

1. О способе и законах образования равновесия четырех жидких фаз в конденсированных четырехкомпонентных системах / Соавт. Р.В. Мерцлин // Журн. общ. химии. 1959. Т.29, №8. С.2479–2480.

2. О температурной зависимости равновесия трех жидких фаз в четырехкомпонентных системах / Соавт. Р.В. Мерцлин, Г.С. Радышевская // Журн. общ. химии. 1962. Т.32, №3. С.673–676.

3. О необходимом и достаточном признаке установления равновесия жидких фаз в тройных системах / Соавт. Р.В. Мерцлин // Журн. физ. химии. 1963. Т.37, №8. С.1841–1845.

4. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем / Соавт. Р.В. Мерцлин. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 122 с.

5. Гетерогенные равновесия / Соавт. Р.В. Мерцлин. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1971. Ч.1. 197 с.

6. Приложение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. VIII. Высаливание водно-пропанольных и водно-метанольных смесей карбонатом калия / Соавт. К.К. Ильин // Журн. физ. химии. 1972. Т.46, №3. С.660–666.

7. О линии критических точек в четверной системе вода–н.пропиловый спирт–н.гептан–хлорид калия / Соавт. С.И. Синегубова // Журн. физ. химии. 1977. Т.51, №7. С.1820–1822.

8. Политермическое исследование равновесия трех жидких фаз в четверной системе вода–бензол–ацетонитрил–н.гексан / Соавт. С.И. Синегубова // Журн. физ. химии. 1977. Т.51, №8. С.2104–2105.

9. Изучение высаливания в трехкомпонентной системе вода–н.пропиловый спирт–хлорид калия политермическим методом / Соавт. С.И. Синегубова // Журн. общ. химии. 1977. Т.47, №3. С.525–528.

10. О некоторых политермах и критических явлениях трехфазного жидкого состояния в многокомпонентных системах / Соавт. Т.М. Варламова, С.И. Синегубова, Г.И. Харитонова // Химическая термодинамика и термохимия. М.: Наука, 1979. С.115–117.

11. Изучение диаграммы состояния системы диметилформамид–ацетонитрил–иодид натрия при 25°C / Соавт. Т.М. Варламова, К.К. Ильин, А.Г. Демахин // Журн. физ. химии. 1979. Т.53, №10. С.2654–2657.

12. Политермическое исследование равновесия трех жидких фаз в четверной системе вода–бензол–ацетонитрил–н.пентан / Соавт. С.И. Синегубова // Химическая термодинамика и термохимия. М.: Наука, 1979. С.111–114.

13. Изучение фазовых равновесий тройной системы вода–пиридин–хлорид калия в интервале температур 0–160° / Соавт. К.К. Ильин // Журн. прикл. химии. 1980. Т.53, №10. С.2211–2215.

14. Влияние компонентов – гомологов и изомеров на взаимную растворимость в тройных системах с одним бинарным расслоением // Соавт. С.И. Синегубова, Л.А. Камаевская, Г.Б. Непомник // Журн. физ. химии. 1981. Т.55, №10. С.2693–2697.

15. Безмашинный программированный контроль за самостоятельной подготовкой студентов к семинарским и лабораторным занятиям по химии / Соавт. К.К. Ильин // Самостоятельная работа студентов в вузе. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1982. С.99–102.

16. Изучение диаграммы растворимости тройной системы иодид калия–N,N-диметилформамид–ацетонитрил при 25°C / Соавт. Т.М. Варламова, К.К. Ильин, А.Г. Демахин // Журн. физ. химии. 1984. Т.58, №11. С.2730–2735.



Литература о научной деятельности Н.И. Никурашиной

1. *Френсис А.* Равновесие жидкость–жидкость: Пер. с англ. / Под ред. Д.С. Циклиса. М.: Химия, 1969. 239 с. (С. 63, 231, 232)*.
2. *Widom B.* Tricritical points in three- and four-component fluid mixtures // *J. Phys. Chem.* 1973. V.77. №18. P.2196–2200**.
3. *Griffiths R.B.* Thermodynamic model for tricritical points in ternary and quaternary fluid mixtures // *J. Chem. Phys.* 1974. V.60, №1. P.195–206**.
4. *Николаев А.В., Яковлев И.И.* Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975. 191 с. (С. 93, 115, 186)*.
5. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с. (С. 439, 442, 443)*.
6. *Fox R.J.* Tricritical phenomena in ternary and quaternary fluid mixtures // *J. Chem. Phys.* 1978. V.69, №5. P.2231–2242**.
7. *Bocko P.* The equilibrium of three liquid phases upon approach to the tricritical point in water–acetonitrile–benzene–n-hexane mixtures // *Physica*. 1980. V.103A, №1,2. P.140–171**.
8. *Kaufman M., Griffiths R.B.* Thermodynamic model for tricritical mixtures with application to ammonium sulfate+water+ethanol+benzene // *J. Chem. Phys.* 1982. V.76, №3. P.1508–1524**.
9. *Chrapec J., Rzoska S., Ziolo J.* The tricritical point in an ethanediol-nitroethane-cyclohexane-methanol solution // *Phase Transit.* 1983. V.4, №1. P.73–80**.
10. *Phase Transitions and Critical Phenomena* / Eds. C. Domb, J.L. Lebowitz. London etc.: Academic Press, 1984. V.9. P.1–231 (P. 6, 192)*.
11. *Ильин К.К., Сиванова О.В.* Развитие теории гетерогенных равновесий в трудах профессоров Р.В. Мерцли-на и Н.И. Никурашиной // *Мировоззрение и научное познание: Методол. пробл. в тр. ученых СГУ: Сб. ст. Сара-тов: Изд-во Сарат. ун-та, 1991. С.94–99.*
12. *Ильин К.К.* Развитие физико-химического анали-за в Саратовском университете // *Химические науки – 99: Сб. науч. тр. Саратов: Изд-во ГосУНЦ “Колледж”, 1999. Вып.1. С.55–62*.*
13. *Ильин К.К.* Физико-химический анализ много-компонентных систем: К 50-летию учебно-научного на-правления в СГУ // *Изв. Сарат. ун-та. Новая серия.* 2002. Т.2, вып.1. С.95–100*.
14. *Ильин К.К., Трубецков Д.И.* Мерцлин Роман Вик-торович: К 100-летию со дня рождения // *Изв. Сарат. ун-та. Новая серия.* 2003. Т.3, вып.1. С.14–22*.

* О работах Н.И. Никурашиной.

** Ссылки на работы Н.И. Никурашиной.

ХИМИЯ

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013–16–14+544.344.3]

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ НИТРАТ НАТРИЯ – ВОДА – АЦЕТОНИТРИЛ

В.Ф. Курский, Д.Г. Черкасов, К.К. Ильин

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

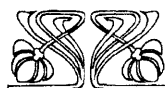
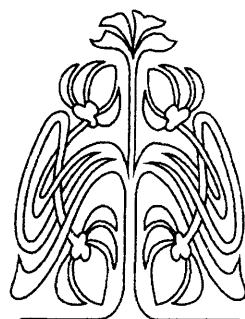
Визуально-политермическим методом в интервале $-5...+80^{\circ}\text{C}$ изучены фазовые равновесия и критические явления в тройной системе *нитрат натрия – вода – ацетонитрил*, где составляющая *двойная жидкостная система* характеризуется расслаиванием с верхней критической температурой растворения. Рассчитаны коэффициенты распределения ацетонитрила между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах. Коэффициент распределения возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта высаливания ацетонитрила из водных растворов нитратом натрия. Построенные изотермы фазовых состояний системы подтвердили фрагмент обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель* с высаливанием.

Topological Transformation of the Phase Diagram of the Ternary Sodium Nitrate – Water – Acetonitrile System

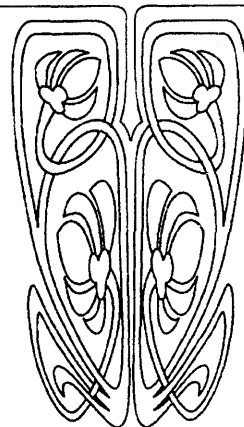
V.F. Kursky, D.G. Cherkasov, K.K. Ilin

Phase equilibria and critical phenomena in the ternary sodium nitrate – water – acetonitrile system, where the constituent binary liquid system is characterized by phase separation with an upper critical solution temperature, were studied by means of the visual-polythermal method within $-5...+80^{\circ}\text{C}$. The distribution coefficient of acetonitrile between the aqueous and organic phases at the monotectic state was calculated at a number of temperatures. This coefficient increases with temperature, which means that acetonitrile is stronger salted-out from aqueous solutions by sodium nitrate. Isotherms of phase states of the system have been plotted and confirmed the fragment of the generalized scheme of topological transformation of the phase diagrams of ternary systems *salt – binary solvent* with salting-out.

Изучение влияния солей на растворимость неэлектролитов в воде имеет большое значение для развития теории всаливания-высаливания и разработки практических рекомендаций при проведении процессов селективной экстракции и ректификации. Влияние различных солей, в том числе нитратов, на расслаивание водно-ацетонитрильных смесей при 25°C изучено в работах [1–4]. Нитраты натрия и аммония [4] авторы отнесли к эффективным солям, вызывающим расслаивание этих смесей, а нитраты лития и калия [3, 4] – к неэффективным, т.е. не вызывающим расслаивания. В работе [5] обсуждено влияние нитратов натрия, калия и серебра на изменение верхней критической температуры растворения (ВКТР) двойной системы *вода – ацетонитрил* [6, 7]. Обнаружено [5], что введение нитратов натрия и калия приводит к повышению ВКТР этой двойной системы, а введение нитрата серебра – к её понижению. Однако авторы [1–4, 5] не изучили полные изотермические фазовые диаграммы тройных систем *нитрат щелочного металла – вода – ацетонитрил*



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





и не выявили влияния температуры на изменение топологической структуры этих диаграмм.

Наиболее полно в широком интервале температур исследованы фазовые равновесия, критические явления и топологическая трансформация фазовых диаграмм для тройных систем *нитрат калия (цезия) – вода – ацетонитрил* [7, 8]. Результаты указанных работ подтвердили предложенную ранее [9] обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель* с высаливанием. Эта схема является общей для случаев, когда составляющая *двойная жидкостная система* характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения, с верхней критической температурой растворения или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Настоящая работа посвящена изучению фазового поведения тройной системы *нитрат натрия – вода – ацетонитрил* в интервале $-5...+80^{\circ}\text{C}$ и выявлению картины топологической трансформации её фазовой диаграммы с изменением температуры.

Используемые в работе вещества подвергали тщательной очистке. Воду получали на бидистилляторе DEM-20 “MERA-POLNA” ($n_D^{20} = 1.3330$). Препарат ацетонитрила квалификации “ч.” (Реахим, Харьковский завод химреактивов, Украина) сначала осушали при кипячении над оксидом фосфора (V) в течение двух часов, затем два часа кипятили над прокаленным карбонатом калия для удаления следов фосфорной кислоты. Фильтрат ацетонитрила перегоняли на установке с елочным дефлегматором высотой 0.3 м. Для работы отбирали фракцию с температурой кипения $81.3\text{--}81.9^{\circ}\text{C}$ и хранили её над молекулярными ситами $4\text{\AA}$. Методом ГЖХ (хроматограф ЛХМ-80) определили, что содержание ацетонитрила в образце составляет 99.7 мас.% ($n_D^{20} = 1.3441$). Растворители идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления (n_D^{20}) и плотности; их физические константы совпали в пределах погрешности измерений со справочными данными [10, 11]. Нитрат натрия квалификации “ч.д.а.” (Реахим, содержание основного вещества 99.8 мас.%) сначала растирали

в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния, затем сушили на воздухе при 150°C и досушивали в вакууме при 100°C над оксидом фосфора (V) до постоянной массы. Отсутствие влаги контролировали термогравиметрическим анализом (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey OD-102). Подготовленный к работе препарат соли хранили над прокаленным CaCl_2 в эксикаторе.

Политермическое исследование фазовых равновесий в тройной системе *нитрат натрия – вода – ацетонитрил* проводили визуально-политермическим методом [12]. Методика эксперимента заключалась в следующем. Смеси трех компонентов готовили взвешиванием на аналитических весах в ампулах из термостойкого стекла объемом 6 мл таким образом, чтобы их составы изменялись по выбранным сечениям концентрационного треугольника. Ампулы со смесями запаивали и поочередно помещали в термостатируемый химический стакан объемом 800 мл. В качестве теплоносителя применяли воду, ниже 0°C – водный раствор хлорида натрия. Температуры фазовых переходов определяли путем последовательного нагревания и охлаждения каждой смеси при периодическом встряхивании ампулы, отмечая визуальное образование или исчезновение жидкой или твердой фазы. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Признаком установления равновесия в гетерогенной смеси была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода. Равновесную твердую фазу идентифицировали методами термического и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2) анализов.

Составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости, определяли методом отношения объемов фаз [13]. Подбирали смесь компонентов, характеризующуюся критической опалесценцией и равенством объемов жидких фаз вблизи ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$) температуры фазового перехода. Растворы с критической опалесценцией исследовали в градуированных ампулах; погрешность измерения объемов фаз составляла около 5%.



По результатам исследования для каждого сечения строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного из компонентов в смесях всех компонентов системы (политермы). Используя полученные политермы фазовых состояний, методом графической интерполяции определяли составы смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, и строили изотермические фазовые диаграммы тройной системы. Относительная погрешность определения этих составов была ± 0.5 – 1.0% .

В состав изучаемой тройной системы NaNO_3 – H_2O – CH_3CN входят три двойные системы. В системе H_2O – CH_3CN при -9.8°C осуществляется инвариантное монокристическое равновесие, твердой фазой которого является лед; область расслаивания характеризуется ВКТР, равной -1.1°C , а содержание ацетонитрила в критическом растворе составляет 56.43 мас.% [7]. Диаграмма растворимости системы NaNO_3 – H_2O характеризуется эвтектическим равновесием при -17.4°C , твердыми фазами которого являются лед и нитрат натрия [14]. Эта соль хорошо растворима в воде и имеет положительный температурный коэффициент растворимости [15]. Растворимость NaNO_3 в ацетонитриле очень мала и при 25°C составляет 0.025 мас.% [5]. Сведения по политермическому исследованию растворимости NaNO_3 в ацетонитриле нами не обнаружены; можно предположить, что его растворимость изменяется с температурой незначительно.

В исследуемой тройной системе NaNO_3 – H_2O – CH_3CN политермически изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по одиннадцати сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов сечений I–X характеризовались переменным содержанием NaNO_3 и постоянным соотношением масс ацетонитрила и воды: 12:88 (I), 25:75 (II), 32:68 (III), 41:59 (IV), 50:50 (V), 60:40 (VI), 70:30 (VII), 80:20 (VIII), 91:9 (IX), 95:5 (X). Смеси компонентов по сечению XI характеризовались переменным содержанием CH_3CN и постоянным отношением масс соли и воды – 61:39. Для всех сечений были построены политермы фазовых состояний системы (рисунки не приводятся).

Найдена зависимость состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры в интервале $-1.1 \dots +88.5^\circ\text{C}$. С этой целью исследовали смеси компонентов семи дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс ацетонитрила и воды. Зависимости содержания нитрата натрия и ацетонитрила в критическом растворе от температуры представлены на рис.1. Видно, что критические кривые начинаются при -1.1°C в точке, отвечающей составу критического раствора двойной системы H_2O – CH_3CN [7]. С повышением температуры содержание NaNO_3 в критическом растворе монотонно возрастает (рис.1, а), а содержание CH_3CN в интервале $-1.1 \dots +10.0^\circ\text{C}$ немного увеличивается, а затем уменьшается (рис.1, б).

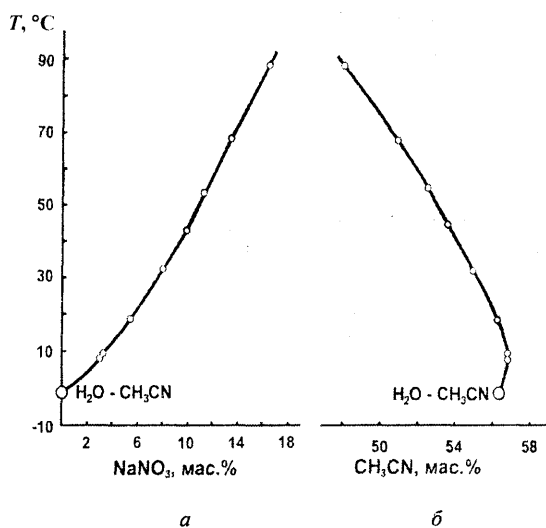


Рис.1. Зависимости содержания нитрата натрия (а) и ацетонитрила (б) в критическом растворе от температуры в системе нитрат натрия – вода – ацетонитрил

Известно [5], что NaNO_3 в водно-ацетонитрильных смесях подвергается гомоселективной сольватации, т.е. катион и анион соли гидратируются. Из рис.1, а видно, что введение данной соли в смесь критического состава двойной системы вода – ацетонитрил приводит к повышению ВКТР этой системы. Наши результаты подтвердили вывод из работы [5] о том, что соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, обладают высаливающим действием и повышают ВКТР двойных систем.



Политермы фазовых состояний и критические кривые (рис.1) использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 2 изображены изотермы фазовых состояний при 80.0, 50.0, 25.0, 5.0, -1.1, -5.0°C, позволившие выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с понижением температуры.

Изотермы при 80.0, 50.0, 25.0 и 5.0°C аналогичны (рис.2). К монотектическому треугольнику l_1+l_2+S с двух сторон примыкают поля насыщенных растворов l_2+S и l_1+S (l_1 – органическая фаза, l_2 – водная фаза, S – твердая фаза, отвечающая по составу нитрату натрия); к третьей стороне примыкает поле

расслоения l_1+l_2 , имеющее критическую точку K . По мере понижения температуры от 80.0 до 5.0°C поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника H_2O-CH_3CN и при -1.1°C своей критической точкой K касается этой стороны в точке, отвечающей составу критической точки растворимости двойной системы вода – ацетонитрил. Изотерма при -5.0°C отвечает высаливанию гетерогенной системы. На диаграммах при -1.1 и -5.0°C существует новое поле насыщенных растворов l_2+S_1 , где S_1 – лед. Результаты определения растворимости компонентов системы приведены в табл.1 (данные о растворимости $NaNO_3$ в воде взяты из справочника [15]).

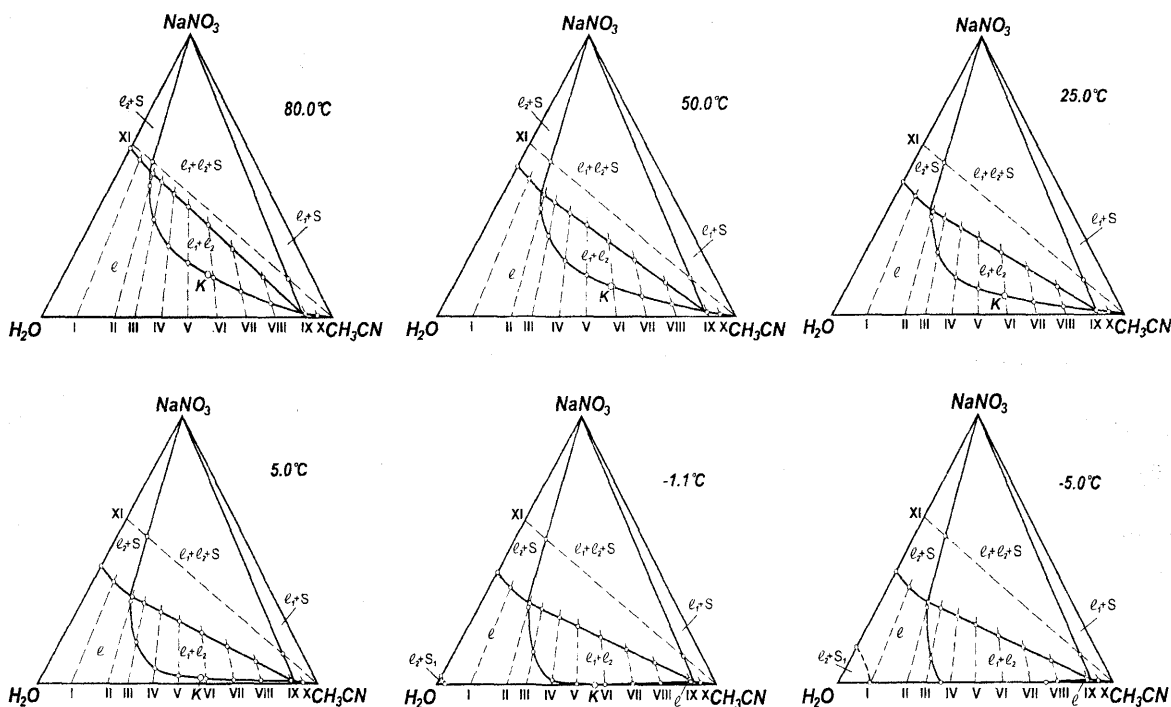


Рис.2. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил при 80.0, 50.0, 25.0, 5.0, -1.1, -5.0°C

Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси является коэффициент распределения K_p , характеризующий распределение органического растворителя между жидкими фазами монотектического равновесия. Коэффициент распределения рассчитывали как отношение концентрации ацетонитрила в органической и водной фазах монотектики при данной температуре. Составы жидких фаз монотектического состояния (табл.2) на-

ходили графически из изотермических фазовых диаграмм (см. рис.2). С повышением температуры коэффициент распределения K_p возрастает (табл. 2), что свидетельствует об усилении эффекта высаливания ацетонитрила из водных растворов нитратом натрия. Очевидно, это связано с разрушением водородных связей между водой и ацетонитрилом, существование которых установлено в работах [16, 17], и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе (табл. 2).



Таблица 1

Растворимость компонентов тройной системы
нитрат натрия – вода – ацетонитрил

T, °C	Состав насыщенного раствора, мас. %					
	NaNO ₃	H ₂ O	CH ₃ CN	NaNO ₃	H ₂ O	CH ₃ CN
-5.0	41.0	59.0	0.0	0.0	24.2	75.8
	35.2	57.0	7.8	0.4	19.9	79.7
	27.6	54.3	18.1	0.9	8.9	90.2
	8.9	61.9	29.2	0.6	5.0	94.4
	0.0	62.7	37.3			
-1.1	42.0	58.0	0.0	0.00*	43.57*	56.43*
	36.2	56.1	7.7	0.1	40.0	59.9
	28.8	53.4	17.8	0.3	29.9	69.8
	12.1	59.8	28.1	0.8	19.8	79.4
	1.7	58.0	40.3	0.9	8.9	90.2
5.0	0.1	49.9	50.0	0.7	5.0	94.3
	43.5	56.5	0.0	2.2*	41.0*	56.8*
	37.8	54.7	7.5	2.0	39.2	58.8
	30.5	52.1	17.4	1.4	29.6	69.0
	15.4	57.5	27.1	1.3	19.7	79.0
25.0	5.6	55.7	38.7	1.0	8.9	90.1
	3.0	48.5	48.5	0.7	5.0	94.3
	47.6	52.4	0.0	6.7*	37.7*	55.6*
	42.6	50.5	6.9	6.6	37.4	56.0
	35.0	48.8	16.2	4.4	28.7	66.9
50.0	22.4	52.8	24.8	2.7	19.5	77.8
	13.2	51.2	35.6	1.4	8.9	89.7
	9.2	45.4	45.4	0.8	5.0	94.2
	52.8	47.2	0.0	10.7*	36.5*	52.8*
	48.5	45.3	6.2	10.6	35.7	53.7
80.0	38.0	46.5	15.5	7.1	27.9	65.0
	28.4	48.7	22.9	4.4	19.1	76.5
	19.7	47.4	32.9	1.5	8.9	89.6
	14.6	42.7	42.7	0.8	5.0	94.2
	59.7	40.3	0.0	15.2*	35.6*	49.2*
	55.6	39.1	5.3	14.3	34.3	51.4
	46.3	40.3	13.4	9.3	27.2	63.5
	34.4	44.6	21.0	5.1	19.0	75.9
	25.3	44.1	30.6	1.6	8.9	89.5
	19.4	40.3	40.3	0.9	5.0	94.1

* Критическая точка растворимости.

Таблица 2

Составы жидких фаз монотектического равновесия
и коэффициенты распределения K_p ацетонитрила
в тройной системе нитрат натрия – вода – ацетонитрил

Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым NaNO ₃ , мас. %						T, °C	K _p
Водная фаза			Органическая фаза				
NaNO ₃	H ₂ O	CH ₃ CN	NaNO ₃	H ₂ O	CH ₃ CN		
29.9	52.9	17.2	0.9	7.7	91.4	-5.0	5.3
30.7	52.5	16.8	1.0	7.7	91.3	-1.1	5.4
32.8	51.0	16.2	1.1	8.1	90.8	5.0	5.6
37.6	47.9	14.5	1.3	9.1	89.6	25.0	6.2
43.6	43.7	12.7	1.8	9.5	88.7	50.0	7.0
51.7	37.4	10.9	1.9	10.0	88.1	80.0	8.1

Таким образом, результаты исследования топологической трансформации диаграммы растворимости системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил, в которую входит двойная жидкостная система с ВКТР, при изменении температуры (см. рис. 2) подтвердили фрагмент обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с высаливанием [9].

Библиографический список

1. Renard J., Oberg A. Ternary systems: water-acetonitrile-salts // J. Chem. Eng. Data. 1965. V.10, №2. P.152–155.
2. Renard J., Heichelhein H. Ternary systems: water-acetonitrile-salts // J. Chem. Eng. Data. 1966. V.11, №2. P.169–171.
3. Renard J., Heichelhein H. Ternary systems: water-acetonitrile-salts // J. Chem. Eng. Data. 1967. V.12, №1. P.33–36.
4. Renard J., Heichelhein H. Ternary systems: water-acetonitrile-salts // J. Chem. Eng. Data. 1968. V.13, №4. P.485–488.
5. Moolel M., Schneider H. Phase separation phenomena in ternary systems and selective solvation // Z. Phys. Chem. (Frankfurt / Main). 1971. Bd.74, №3–6. S.237–247.
6. Schneider G. Druckeinfluss auf die Entmischung Fluessiger Systeme. III. Das 4-Phasengleichgewicht Fluessig – Fluessig – Fest – Fest im System Acetonitril-H₂O bei -24.2°C und 1240 bar // Z. Phys. Chem. (Frankfurt / Main). 1964. Bd.41, №5–6. S.327–338.
7. Ilin K.K., Cherkasov D.G. Solubility diagram of the ternary H₂O (I,cr)+KNO₃ (cr,II) +CH₃CN (I) system in the temperature range from 268 K to 353 K // ELDATA: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data. 1996. V.2, №4. P.193–202.
8. Черкасов Д.Г., Ткаченко Н.В., Быкова О.В., Курский В.Ф. Фазовое поведение тройной системы нитрат цезия-вода-ацетонитрил в интервале температур -5–120°C // Физико-химический анализ жидкофазных систем: Тез. докл. междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2003. С.128.
9. Ильин К.К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2000. 48 с.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики. библиография: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 543 с.
11. Химическая энциклопедия / Ред. И.И. Кнунянц. М.: Сов. энцикл., 1988–1998. Т.1–5.
12. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
13. Трейбал Р. Жидкостная экстракция: Пер. с англ. М.: Химия, 1966. 724 с.
14. Киргинцев А.П., Трушников А.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Химия, 1972. С.148.
15. Справочник по растворимости: Бинарные системы / Под ред. В.В.Кафарова.М.: JL: АН СССР, 1961. Т.1, кн.1. 860с.
16. Голишиникова Л.Я., Карякин А.В. Изучение межмолекулярных взаимодействий в растворах воды в ацетонитриле в присутствии солей // Журн. физ. химии. 1970. Т.44, №4. С.997–1003.
17. Куликова Э.П., Вукс М.Ф. Расслоение в системах ацетонитрил-вода и ацетонитрил-тяжелая вода // Вестн. ЛГУ. Физика и химия. 1978. №4, вып.1. С.140–141.

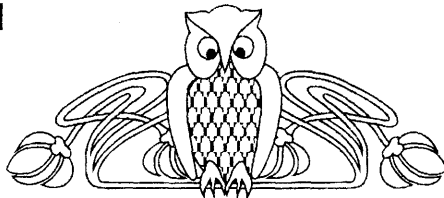


УДК 541.6

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ВОДА – ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Ю.Б. Монахова, С.П. Муштакова

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: MushtakovaSP@info.sgu.ru



Проведен квантовохимический расчет характеристик молекул алифатических спиртов и воды, а также их соединений. Показано, что эти вещества представляют собой сильноассоциированные жидкости определенной структуры. Рассмотрено строение водно-спиртовых ассоциатов с различным соотношением компонентов. Обнаружена корреляция свойств в зависимости от длины углеводородного радикала.

Установлены линейные зависимости растворимости йода в спиртах от максимумов межслойных расстояний. Уравнения прямых использованы для теоретической оценки растворимости йода в алифатических спиртах.

A Quantum-Chemical Investigation of Water – Monatomic Alcohols System

Y.B. Monahova, S.P. Mushtakova

A quantum-chemical calculation of characteristics of aliphatic alcohols and water molecules as well as their compounds is carried out. It's shown that these substances are the strongly associated liquids of definite structure. The structure of water-alcohol associates with different ratios of components is considered. The correlation of properties depending on the length of hydrocarbon radical is revealed. The linear dependence of iodine solubility on maximums of interlayer distance is established. The straight-line equations are used for theoretical estimation of iodine solubility in aliphatic alcohols.

К настоящему времени накоплено достаточно сведений о свойствах разнообразных растворителей и растворов. Одними из наиболее изученных являются водные растворы одноатомных спиртов [1–4].

Индивидуальные спирты и вода представляют собой типичные ассоциированные жидкости, в которых практически все ОН-группы молекул соединены межмолекулярными водородными связями. Известно, что алифатические спирты растворяются в воде в значительных количествах, благодаря образованию прочных водородных связей с ее молекулами. Представляет интерес выяснить, каким образом разрушается сетка водородных связей, составляющая основу структуры жидкой воды, в условиях конкуренции за эти связи между молекулами воды и спиртов.

Исследования показывают, что при добавлении определенных количеств спирта к воде наблюдается стабилизация раствора, которая обуславливается в основном ассо-

циацией частиц, а также переходом менее упорядоченных структур в более упорядоченные. **Целью работы** явилось квантовохимическое и экспериментальное исследование структуры водно-спиртовых растворов, а также изучение ее влияния на взаимодействие алифатических спиртов с йодом.

Все квантовохимические расчеты выполнены для модельных систем методами *ab initio* и DFT, а также различными полуэмпирическими всевалентными методами. Полуэмпирический метод PM3 наиболее точно соответствовал экспериментальным данным, поэтому все последующие расчеты были выполнены именно этим методом.

Строение водно-спиртовых растворов в значительной мере определяется структурой воды и спиртов, а также особенностями взаимодействия между компонентами в растворе. Целесообразно рассмотреть строение молекул воды и спиртов, распределение в них электронной плотности, а также структуру этих жидкостей.

В молекуле воды электрические заряды расположены в вершинах тетраэдра, что связано с распределением электронной плотности на четырех гибридных sp^3 орбиталях. В молекулах спиртов атомы углерода находятся в состоянии sp^3 гибридизации. Атом кислорода обладает двумя неподеленными электронными парами, что обуславливает возможность образования межмолекулярных связей. В табл.1 представлены основные расчетные характеристики молекул воды и спиртов с различной длиной углеводородного радикала, показана значительная полярность исследуемых объектов и тетраэдрическое окружение атомов кислорода и углерода.

Жидкая вода характеризуется значительными силами межмолекулярного взаимодействия, приводящего к ассоциации и особой структуре. Каждая молекула воды соединена тремя водородными связями с соседними молекулами, как показано на рис. 1.



Таблица 1

Основные характеристики молекул алифатических спиртов и воды (метод РМЗ)

Вещество Свойство	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	n-C ₃ H ₇ OH	изо-C ₃ H ₇ OH	n-C ₄ H ₉ OH	Трет-C ₄ H ₉ OH
l (O–H), Å	0,951	0,949	0,947	0,947	0,948	0,947	0,948
l (C–O), Å		1,395	1,410	1,409	1,417	1,409	1,424
∠ COH (∠ HOH)	107,7	107,5	106,6	106,5	106,6	106,5	106,4
q(O)	–0,359	–0,309	–0,312	–0,311	–0,312	–0,311	–0,307
q(H)	0,179	0,181	0,183	0,184	0,185	0,184	0,185
μ, Д	1,739	1,487	1,449	1,425	1,526	1,417	1,539
ΔH _{обр} , ккал/моль	–53,5	–52,0	–57,0	–62,4	–64,1	–67,7	–71,5
–E _{полн} , ккал/моль	7493	10934	14382	17831	17833	21279	21283
УФ λ, нм	124	229	209	195	189	189	180

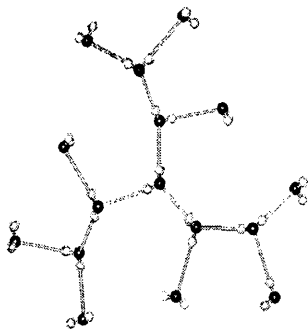


Рис.1. Структура жидкой воды

Нами был проведен расчет такой структуры (табл.2). По данным рентгенографических исследований [2], максимальные концентрации молекул относительно выбранной центральной молекулы существуют приблизительно на расстояниях 2,80; 4,56; 6,62 Å, что хорошо согласуется с тетраэдральной конфигурацией жидкой воды и с результатами расчетов. Энергия водородной связи (5 ккал/моль) сопоставима с известными литературными данными [1].

Таблица 2

Основные характеристики структуры жидкой воды

Основные показатели	Расчет (метод РМЗ)	Данные работы [2]
1-й слой R, Å	2,73	2,80
2-й слой R, Å	4,54	4,56
3-й слой R, Å	6,66	6,62
μ, Д	1,409	–
ΔH _{обр} , ккал/моль	–935,1	–
–E _{полн} , ккал/моль	119963	–
УФ λ, нм	130 124	126 124
E _{св} , ккал/моль	5	4,5

На основании исследования жидких одноатомных спиртов установлено, что молекулы спирта ассоциированы за счет водородных связей в цепочки с неплоским расположением атомов (рис.2). Основные характеристики таких систем для спиртов с различной длиной углеводородного радикала даны в табл.3. Из полученных данных следует, что длина межмолекулярной связи составляет

Таблица 3

Основные параметры цепочечных ассоциатов одноатомных спиртов (метод РМЗ)

Свойство R	–CH ₃	–C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	трет-C ₄ H ₉
l (O–H), Å	2,727	2,757	2,640	2,727	2,736	2,746
∠ H–O–R	93,6	92,4	106,2	91,8	94,1	89,7
∠ R–O–H	107,7	106,9	106,7	106,3	106,7	107,5
μ, Д	4,611	5,665	5,788	3,006	5,563	5,139
ΔH _{обр} , ккал/моль	–214,7	–236,8	–256,7	–271,2	–282,1	–300,4
–E _{полн} , ккал/моль	43744	57539	71331	71346	85129	85147
УФ λ, нм	205	186	182	175	168	165
E _{св} , ккал/моль	2	2	2	4	3	4

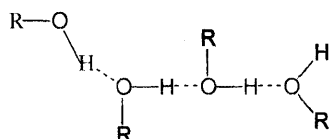


Рис.2. Модель строения цепочки молекул одноатомного спирта

2,6–2,8 Å, при образовании водородных связей происходит увеличение дипольного момента по сравнению с индивидуальными молекулами спирта, энергия водородной связи составляет 2–4 ккал/моль, что меньше соответствующего значения для жидкой воды.

Кроме цепочечных одноатомные спирты могут образовывать циклические ассоциаты: циклические тримеры и тетрамеры для метанола и димеры для других спиртов (рис.3).

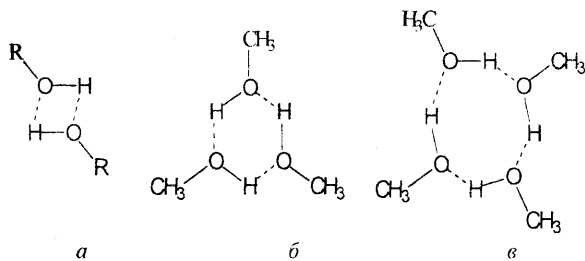


Рис.3. Циклические ассоциаты одноатомных спиртов:
а – димер; б – тример; в – тетрамер

Нами проведено квантовохимическое исследование таких структур. Как следует из данных табл. 4, 5, циклические ассоциаты являются неустойчивыми структурами с небольшими значениями дипольных моментов и энергий водородных связей.

Таблица 4

Основные параметры циклических димеров одноатомных спиртов (см. рис. 3, а)

Свойство \ R	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	трет- C ₄ H ₉
l(O...H), Å	2,734	2,726	2,726	2,782	2,721	2,852
∠R-O...H	91,2	91,6	91,8	99,9	92,0	101,8
∠H...O-H	67,4	67,8	67,4	58,0	68,1	56,6
μ, Д	0,016	0,005	0,008	0,605	0,005	0,058
ΔH _{обр} , ккал/моль	-105,4	-115,6	-126,4	-130,1	-137,2	-145,0
-E _{полн} , ккал/моль	21870	28767	35664	35667	42561	42568
E _{св} , ккал/моль	1	2	1	1	2	1

Таблица 5

Характеристики циклических ассоциатов для метанола

Структура	Рис. 3, б	Рис. 3, в
l(O...H), Å	2,585	2,513
∠H-O...H	107,0	117,6
∠O...H-O	141,8	145,6
μ, Д	0,788	0,008
ΔH _{обр} , ккал/моль	-161,2	-218,2
-E _{полн} , ккал/моль	32808	43748
УФ λ, нм	196	188
E _{св} , ккал/моль	2	3

Жидкая вода состоит из областей определенного строения, называемых глобулами. При добавлении спирта сначала заполняются пустоты между глобулами, что приводит к их стабилизации, а затем молекулы спирта начинают конкурировать за водородные связи внутри глобул. При концентрациях спирта

больше 30 мас.% происходит разрушение структуры воды [3–4]. При этом гидрофильные группы спиртов могут замещать молекулы воды в локальных образованиях. Исходя из этого, нами была предложена одна из возможных структур водно-спиртовых растворов и проведен расчет такой структуры для различных спиртов (рис. 4, табл.6).

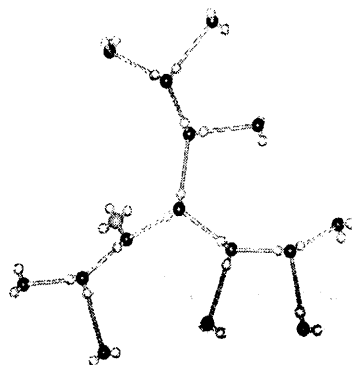


Рис.4. Структура водно-метанольного ассоциата



Таблица 6

Основные характеристики структуры водно-спиртовых ассоциатов

Свойство \ R	-CH ₃	-C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	трет- C ₄ H ₉
1-й слой R, Å	2,65	2,72	2,73	2,64	2,90	2,81
2-й слой R, Å	4,24	4,69	4,77	4,83	4,81	4,82
3-й слой R, Å	6,34	6,58	6,76	6,88	6,81	6,86
μ, Д	1,672	0,874	1,916	3,547	1,087	2,118
ΔH _{обр} , ккал/моль	-853,2	-872,0	-865,2	-873,7	-881,1	-893,0
-E _{полн} , ккал/моль	115885	119347	122783	122792	126242	126254
УФ λ, нм	183	171	167	167	166	156
E _{св} , ккал/моль	3	4	3	4	4	4

Особенно легко в структуру воды внедряются небольшие по размеру молекулы метанола, которые, попадая в локальные молекулярные образования, сохраняют пространственное расположение молекул воды. Это подтверждает тот факт, что (по данным расчета) при добавлении метилового спирта к воде наблюдается уменьшение межслойных расстояний по сравнению с теми же значениями для воды. С возрастанием алкильного радикала происходит постепенное увеличение межслойных расстояний, что доказывает разрушающее воздействие более объемных молекул спирта, которое сопровождается более существенными перестройками пространственного расположения молекул в локальных образованиях воды.

На рис.5 приведены карты распределения молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) молекул воды и метилового спирта, которые визуализируют неподеленные электронные пары атомов кислорода и области положительного заряда. При образовании водородных связей область отрицательного потенциала на атомах кислорода уменьшается или исчезает совсем, что также подтверждает наличие сильного взаимодействия между молекулами.

Для экспериментального доказательства разрушения спиртами структуры воды были сняты спектры водных растворов пропилового и изопропилового спиртов в УФ-диапазоне. Максимум поглощения индивидуальных спиртов находится при $\lambda = 215\text{--}220$ нм. При

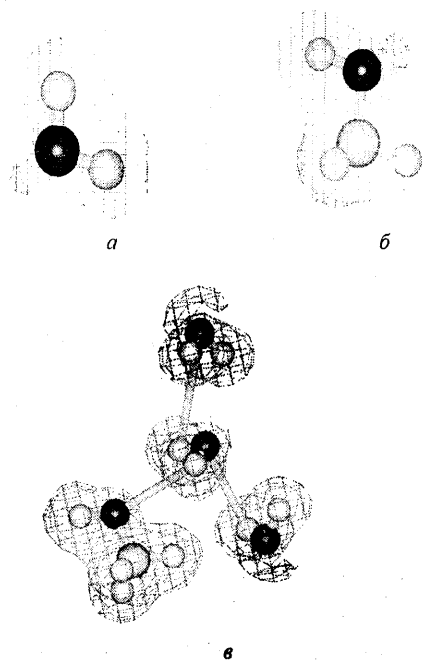


Рис.5. МЭСП молекул метилового спирта (а), воды (б) и водно-спиртового ассоциата (в)

постепенном увеличении содержания воды наблюдается гипсохромный сдвиг сначала до $\lambda = 202\text{--}206$ нм, а затем в область вакуумного УФ.

Также была исследована система *пропанол-1* – вода – йод, в спектрах были обнаружены максимумы поглощения при $\lambda = 287$ нм и $\lambda = 361$ нм, интенсивность которых возрастала при увеличении концентрации йода. Эти полосы были отнесены к полосам переноса заряда в комплексах *пропанол-йод* и *вода-йод*.



Экспериментальные данные подтверждены квантовохимическим расчетом УФ спектров водно-спиртовых систем с различным содержанием компонентов (табл. 7).

Расчеты показывают, что в УФ-спектрах водно-спиртовых растворов с возрастанием концентрации спирта наблюдается постепенный переход от тетраэдрической структуры воды к линейной, характерной для спиртов.

На практике при работе со спиртами невозможно добиться полного отсутствия в них воды вследствие образования азеотропных смесей. Присутствие небольших количеств воды будет оказывать влияние на различные свойства спиртов. Мы оценили это влияние на примере растворимости йода в алифатических спиртах. Как известно, она связана с возникновением комплексов с переносом заряда между спиртами и йодом. Для их образования необходимо разорвать довольно сильные водородные связи между молекулами спирта и воды. Именно эти процессы ограничивают сольватацию йода. Найдена корреляция между максимумами межслойных расстояний и растворимостью йода в спиртах. Полученные зависимости приведены на рис. 6.

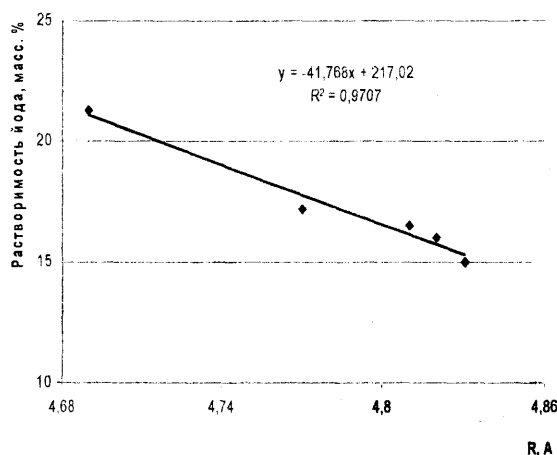
Для проверки адекватности данных корреляций в уравнения прямых были подставлены расчетные значения межслойных расстояний для системы вода-бутанол-1 и вычислена растворимость йода в этом спирте. Полученные значения совпадают с экспериментальными в пределах погрешности (табл. 8).

Уравнения прямых можно использовать для приблизительной оценки растворяющей способности алифатических спиртов. Так, для метанола она оказалась равной 27–29 мас.%, что больше чем для других спиртов.

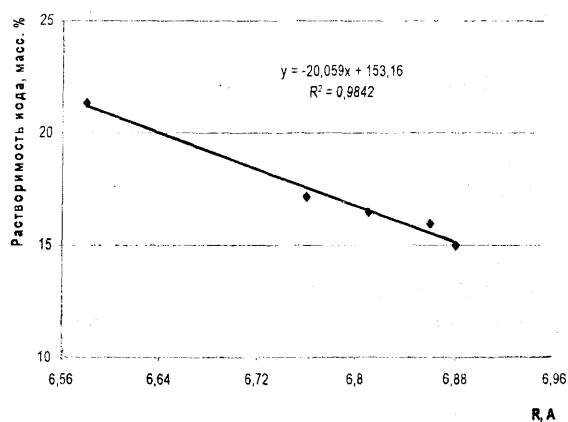
Таблица 7

Теоретические УФ-спектры водно-спиртовых ассоциатов с различным содержанием воды ($\lambda_{\max}$, нм)

Состав \ R	-CH ₃	n-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇
ROH	229	195	189
ROH 3H ₂ O	208	188	184
ROH 4H ₂ O	192	186	181
ROH 6H ₂ O	184	170	169
ROH 14H ₂ O	180	166	167
ROH 105H ₂ O	127	–	–
H ₂ O	124		



а



б

Рис. 6. Зависимость растворимости йода от межслойных расстояний: а – до 2-го слоя; б – до 3-го слоя

Таблица 8

Растворимость йода в алифатических спиртах

Спирт	Растворимость йода, мас. %	
	Эксперимент	Расчет
Метанол	–	27–29
Этанол	21,3	–
Пропанол-1	17,2	–
Пропанол-2	15,0	–
Трет. бутанол	16,0	–
Бутанол-1	16,5	16–17

Библиографический список

1. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., 1984.
2. Лященко А.К., Дунашев В.С. Комплементарная организация структуры воды // Журн. структ. химии. 2003. Т. 44, №5. С. 906–915.
3. Корсунковский В.И., Наберухин Ю.И. Микрогетерогенное строение водных растворов неэлектролитов. Исследование методом дифракции рентгеновских лучей // Журн. структ. химии. 1977. Т. 18, №3. С. 587–603.
4. Радченко И.В., Шестаковский Ф.К. Рассеяние рентгеновских лучей смесями метанола с водой // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29, вып. 8. С. 1458–1458.



УДК 546

ОБЩИЙ ИНВАРИАНТ СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Л.М. Вдовина

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: tov99@rambler.ru

Статья посвящена систематизации и структурированию содержания курса неорганической химии для высших учебных заведений. Автор предлагает полную схему изучения фактического материала курса неорганической химии.

General Invariant of Contents of Inorganic Chemistry

L.M. Vdovina

The article is dedicated to systematization and structuring of content of college inorganic chemistry course. Author introduced comprehend scheme for studying the facts of inorganic chemistry.

*Памяти моего любимого учителя химии
Михаила Ивановича Быстрова*

Михаил Иванович Быстров (1899–1988) в 40–50-х годах работал учителем химии в СЖШ №1 города Саратова. Это был большой широкоплечий человек, прошедший войну, но не разучившийся мягко, по-доброму улыбаться. Он учил детей замечательному предмету – химии. Благодаря ему, химия становилась для учеников страной чудес, увлекательных и занимательных превращений. Мудро, ненавязчиво заставлял их всматриваться в глубины этого сложного предмета и делать выводы. Михаил Иванович демонстрировал множество опытов и давал возможность ученикам проделывать их, приучая к точности и аккуратности. Мы старались учиться только на «пятерки» и с удивительным рвением посещали химический кружок, где не только ставили многочисленные опыты, но и оформляли фотоальбомы, журналы, готовили химические вечера. Помимо «мокрых» опытов, мы делали «бенгальские огни», сжигали «несгораемые» платки, получали «фараоновых змей», осаждали «золото» и серебрили монеты. И никаких «опасных ЧП» не происходило!

Многие выпускники СШ №1 закончили химический факультет Саратовского госуниверситета и достигли значительных высот в науке и на производстве. К их числу отно-



сятся доктора химических наук Р.К. Чернова (Терехова), Л.Г. Тебелев, В.М. Быстров (старший сын Михаила Ивановича); кандидаты химических наук С.С. Шамина (Хейловская), А.И. Гей (Крупчик), Л.М. Вдовина (Дворникова); кандидат технических наук М.М. Быстров (младший сын Михаила Ивановича); научные работники и химики-технологи О.В. Зоркина, Л.К. Павлова, Н.Н. Алакина, И.А. Рябская, Э.С. Арянова (Виллем), И.А. Гужвина (Додонова), А.Н. Семенова, Г.С. Стряпшина, В. Бритова, К.С. Быстрова (Лурье), Т.И. Братанова (Романова).

В одном из школьных сочинений я, будучи невообразимым дилетантом и мечтателем, написала, что, если когда-нибудь открою новый химический элемент, обязательно назову его именем своего школьного учителя. Совершить это открытие мне не удалось, но, вспоминая стремление Михаила Ивановича облегчить нам путь познания сложнейшей науки, я составила инвариант содержания неорганической химии.

В условиях постоянного роста объема научной информации и, следовательно, объема учебного материала по химии настойчиво выдвигается требование структурирования содержания неорганической химии, изучающей огромное число химических элементов, простых веществ и сложных соединений, и разработки локальных инвариантов, на базе которых возможно изменение подхода к изучению этой дисциплины [1].

Инвариант – это система знаний, обусловленная определенной структурой и состоящая из некоторого числа элементов, связанных между собой неизменными отношениями, не зависящими от условий преобразования, от логики построения методической системы изложения. Принципы инвариантности, по мнению Е. Вигнера [2], должны давать возможность установления новых со-



отношений между событиями на основании знания уже установленных соотношений.

Предпосылками для построения инварианта стали современные требования к обучению, системно-структурный подход к познанию явлений природы, современная логика, научная методология познания, научный базис неорганической химии, ее понятийный аппарат, опыт научного прогнозирования, структурирования и моделирования.

Предлагаемый инвариант характеризуется объективностью, доказательностью, доступностью, системностью, целостностью, принципом сохранения отношений [3] в разных условиях обучения, многоуровневым характером его содержания.

Общий инвариант неорганической химии включает фундаментальные химические понятия: «химический элемент»; «простое вещество»; «химическое соединение»; «состав», «строение», «свойства»; «способы получения»; «применение». Он имеет сложную структуру, представленную пятью блоками (локальными инвариантами) (рис.1).

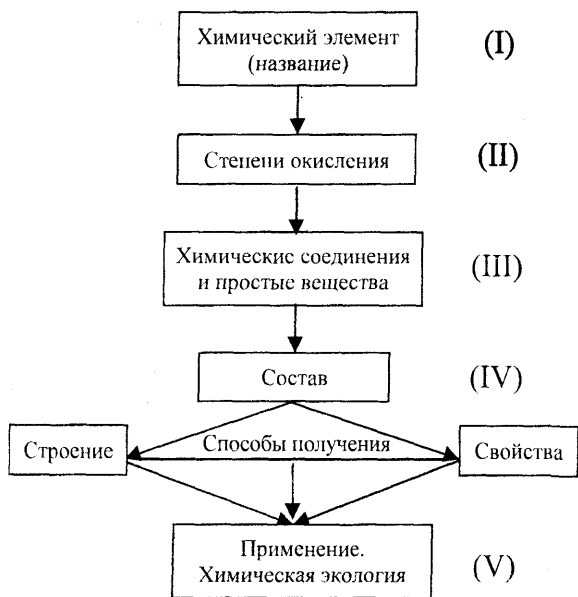


Рис.1. Общий инвариант содержания неорганической химии

Каждый локальный инвариант может быть развернут. Так, блок «Химический элемент» содержит важнейшие характеристики элемента и в развернутом виде представлен на рис.2. В соответствии с положением элементов в периодической системе для них указываются:

- n_1 – порядковый номер элемента в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева;
- A_r – относительная атомная масса элемента;
- n_2 – номер периода и число электронных уровней в атоме элемента;
- n_3 – номер группы в периодической системе и число электронов на внешнем электронном уровне.

Этот блок содержит информацию об истории открытия элемента и развитии представлений о нем и его соединениях, а также сведения о нахождении соединений элемента в природе.

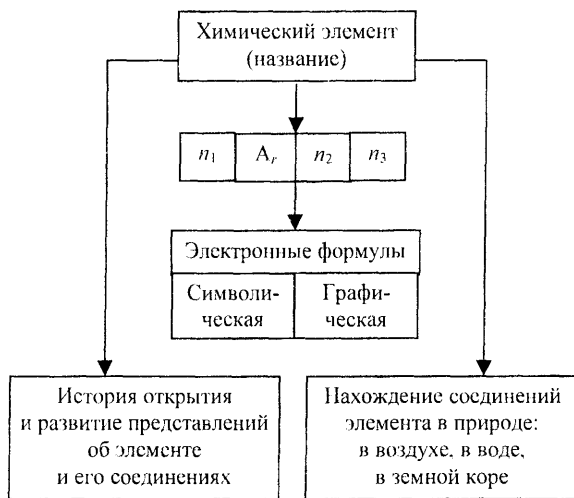


Рис.2. Локальный инвариант «Химический элемент» (блок I)

Используя электронные формулы атома, можно составить ряд возможных степеней окисления для данного элемента и перейти к блоку II «Степени окисления элементов» (рис. 3). Например, для водорода этот ряд имеет вид: $-1, 0, +1$; для кислорода: $-2, -1, 0, +1, +2$; для азота: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5$ и т.д.

Степени окисления элементов											
-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Гидриды неметаллов и их производные				Простые вещества	Кислородные соединения металлов, неметаллов и их производные						

Окислительные свойства усиливаются →
← Восстановительные свойства усиливаются

Рис.3. Локальный инвариант «Степени окисления» (блок II)



При оценке соотношений в блоке II легко установить две противоположные тенденции: окислительные свойства соединений усиливаются с увеличением степени окисления атома; восстановительные свойства в этом направлении ослабевают, а усиливаются в противоположном направлении, особенно с переходом в область отрицательных значений степеней окисления.

Если говорить точнее об окислительно-восстановительных свойствах, то необходимо учитывать два фактора: ёмкость окислителя и восстановителя, с одной стороны, и активность окислителя и восстановителя, с другой стороны. Их ёмкость их определяется суммой электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем. Активность окислителя и восстановителя определяется наименьшим числом электронов, принимающих участие в процессе.

Блок III «Химические соединения и простые вещества» несет большую смысловую нагрузку, поэтому может быть разбит на несколько подсистем, представленных в виде табл. 1–3.

В табл.1 представлены гидриды неметаллов и металлов и их производные, начиная с аммиака. Гидриды неметаллов при взаимодействии с водой образуют различные продукты: гидроксид аммония – основание, вода – амфолит, раствор фтороводорода – кислота. В этом горизонтальном ряду свойства производных изменяются от основных до кислотных. Восстановителями в этом ряду являются отрицательно заряженные атомы неметаллов, восстановительные свойства которых в этом ряду ослабевают. Если продолжить вертикальный столбец $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$, то можно сказать, что сверху вниз в этом столбце усиливаются восстановительные свойства галогенид-ионов в связи с увеличением их радиуса и кислотные свойства гидридов в связи с ростом длины связи $\text{H} - \text{Hal}$. Эта же тенденция сохраняется и у других гидридов неметаллов.

Гидриды металлов существенно отличаются по своим свойствам от гидридов неметаллов. Восстановительными свойствами в них обладают отрицательно заряженные ионы водорода, поэтому их производными являются гидроксиды металлов:

Таблица 1

Водородные соединения неметаллов и металлов

Степени окисления металлов и неметаллов						
–4	–3	–2	–1	+1	+2	+3
Гидриды неметаллов и их производные				Гидриды металлов и их производные		
CH_4	NH_3	H_2O	HF	LiH	BeH_2	BH_3
–	NH_4OH	–	p-p кислоты	LiOH	$\text{Be}(\text{OH})_2$	H_3BO_3
–	NH_4An	–	KF	LiAn	$\text{Be}(\text{An})_2$	$\text{B}(\text{An})_3$ K_3BO_3

Таблица 2

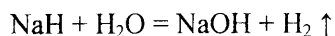
Кислородсодержащие соединения металлов

Степени окисления металлов						
+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Основные оксиды		Амфотерные оксиды		Кислотные оксиды		
Основания		Амфолиты		Кислоты		
Соли						

Таблица 3

Кислородсодержащие соединения неметаллов

Кислородсодержащие соединения неметаллов и их производные							
0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Простые вещества	Несолеобразующие оксиды		Кислотные оксиды				
	–		Кислоты				
	–		Соли				



В горизонтальном ряду у гидроксидов металлов основные свойства ослабевают с увеличением степени окисления металла.

В табл.2 представлен ряд возможных степеней окисления для типичных и переходных металлов. Важнейшими производными металлов являются кислородсодержащие соединения: оксиды – гидроксиды – соли. Оксиды металлов классифицируются как основные, амфотерные и кислотные. Им соответствуют гидроксиды: основания, амфолиты и кислоты. Следующий ряд производных – соли. Причем амфолиты образуют два вида солей. В первых из них металл является катионом, а во вторых – металл входит в состав аниона.



В табл.3 представлены кислородсодержащие соединения неметаллов и их производные. Как правило, низким степеням окисления неметаллов (+1, +2) соответствуют несоединяющиеся оксиды. С возрастанием степени окисления увеличивается кислотность оксидов неметаллов, при взаимодействии их с водой образуются все более сильные кислоты, которые вместе с тем обладают высокой окислительной емкостью и являются сильными окислителями (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 и т.д.). Высокой окислительной способностью могут обладать и их соли.

Для изучения бинарных соединений целесообразно, проведя самостоятельный литературный поиск, составить три таблицы.

В первой из них по горизонтали располагаются изучаемые металлы, а по вертикали – исследуемые неметаллы; во второй по горизонтали – изучаемые металлы, по вертикали – исследуемые металлы; в третьей по горизонтали – изучаемые неметаллы, по вертикали – исследуемые неметаллы.

Образующиеся при пересечении горизонтальных и вертикальных линий клетки таблицы заполняются соответственно: формулами бинарных соединений металлов и неметаллов (оксидов, гидридов и солей); формулами интерметаллических соединений стехиометрического и нестехиометрического состава; формулами интерметаллических соединений.

При заполнении таких таблиц могут быть обнаружены новые интересные закономерности, поскольку многие элементы образуют между собой соединения различного состава, например SCl_2 , SCl_4 , NO , N_2O , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 и т.д. Эта работа может быть полезной также в плане постановки задач литературного синтеза и практического эксперимента.

Блок IV «Состав. Строение. Свойства» имеет сложную структуру (рис.4). Это очень важный локальный инвариант, позволяющий грамотно и полно охарактеризовать любое вещество. Состав отражается химической формулой, строение – указанием типа химических связей в нем; кристаллической структуры в твердом состоянии. Физические свойства – константами, которые отличают данное вещество от других. Химические свойст-

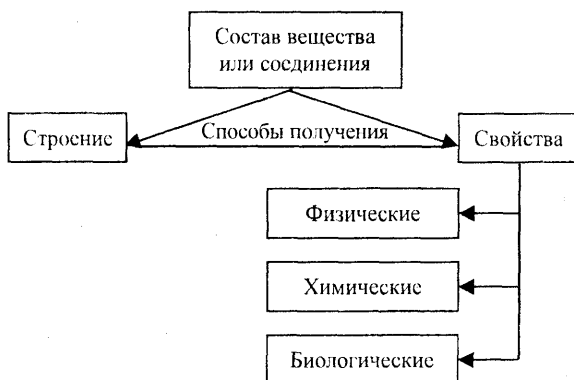


Рис. 4. Локальный инвариант «Характеристика простого вещества или сложного соединения» (блок IV)

ва определяются взаимодействием с другими веществами: окислительно-восстановительными реакциями, реакциями с простыми веществами – металлами и неметаллами, водой, щелочами, кислотами, солями и т.д. Очень важно здесь и рассмотрение биологических свойств соединений, заключающихся во влиянии изучаемого соединения на живые организмы и растения.

В этот известный в химии «классический треугольник» логично включается элемент «Способы получения». Это связано с зависимостью строения и свойств соединения от способа его получения. Недаром в настоящее время одной из важнейших задач химии является получение веществ с заранее заданными структурой и функциональными свойствами.

Блок V «Применение» логически связан с характеристиками вещества и его свойств. На рис.5 представлен развернутый локальный инвариант «Применение. Химическая экология».

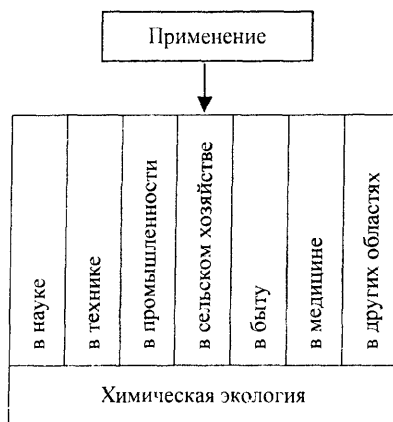


Рис.5. Локальный инвариант «Применение и химическая экология» (блок V)



Таким образом, на базе инварианта содержания неорганической химии возможны:

а) перспективное видение основной системы знаний;

б) существенные следствия относительно подачи и организации учебного материала;

в) организация познавательной деятельности по выявлению важнейших компонентов знаний и установлению внутри- и межпредметных связей на основе самостоятельного целеполагания;

г) использование графического изображения инварианта в качестве модели, с помощью которой можно получить новые данные об объекте;

д) использование этой модели в качестве наглядной опоры для системного усвоения главного и его деталей, для организации творческой деятельности по умножению подобных моделей.

Общий инвариант неорганической химии и его развернутые блоки позволяют логически, творчески подходить к изучению очень многообразного материала неорганической химии. Он обеспечивает системно-структурный подход к организации содержания и обучению этой сложной химической дисциплине.

Библиографический список

1. Вдовина Л.М., Кузнецова Н.Е. Методические рекомендации по структурированию содержания курса неорганической химии способом укрупнения дидактических единиц // Методические рекомендации по подготовке студентов-химиков педвузов к профессиональной деятельности. М.: Изд-во МГПИ им. В.И. Ленина, 1988. С.16–27.
2. Вигнер Е. События, законы природы, принципы инвариантности // Успехи физических наук. 1965. Т.85, вып.4. С.727–736.
3. Овчинников Н.Ф. Принципы сохранения. М.: Наука, 1966.

НАНОТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МЕЛАНЖ-КСЕРОГЕЛЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ТЕСТ-СИСТЕМ

Л.М. Козлова, Р.К. Чернова

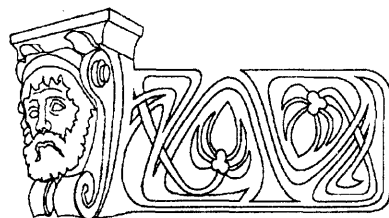
Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: ChernovaRK@info.sgu.ru

Рассмотрена меланж-гель технология получения ксерогелей кремниевой кислоты (КГ), модифицированных органическими реагентами (ОР). Технология основана на выделении мицеллярной фазы неионных ПАВ с ОР и нанесении её на поверхность КГ. Выявлены основные закономерности получения матрицы-основы и мицеллярной экстракции органических реагентов. Созданы новые тест-системы с улучшенными аналитическими характеристиками для анализа природных и промышленных объектов.

Nanotechnologies of Obtaining Silicon-containing Mélange Xerogels for the Design of New Test Systems

L.M. Kozlova, R.K. Chernova

A *mélange* gel technology of obtaining xerogels of silicic acid modified with organic reactants has been designed. The technology is based on the extraction of micellar phase of non-ionic surfactants with organic reactants and its deposition on the surface of xerogels. The main principles of obtaining a master matrix and micellar extraction of organic reactants were discovered. The new test systems featuring improved analytical characteristics were developed. The test systems were applied to the analysis of natural and industrial objects.



В последние годы для проведения экспресс-анализов широко применяют тест-системы на основе ксерогелей кремниевой кислоты, модифицированных органическими реагентами [1]. Описано несколько способов их получения: иммобилизацией органических реагентов на ксерогеле, основанной на введении реагентов на одной из стадий золь-гель процесса [2], или импрегнированием (сорбцией) органических реагентов из органических (водно-органических) сред на ксерогелях [3]. Недостатком первого способа являются высокая стоимость исходных продуктов (тетраэтоксисилана) и жесткие требования к чистоте препаратов; второй способ применим в основном для водонерастворимых органических соединений.



Нами разработана и апробирована новая меланж-гель технология получения аналитически значимых ксерогелей, модифицированных органическими реагентами [4]. Она основана на выделении и нанесении мицеллярной фазы неионных ПАВ, содержащей ОР, на поверхность ксерогеля, полученного из дешёвых и доступных природных и промышленных материалов. Такой способ получения модифицированных ксерогелей отличается *универсальностью*: применим для большинства ОР независимо от их растворимости в воде, строения и степени гидрофобности; *экспрессностью*, *простотой* и *экономичностью*. Способ не требует дорогостоящего оборудования и не содержит длительных операций предварительной очистки или синтеза.

Технология получения меланж-ксерогелей трёхстадийна (рис.1):

1 стадия – получение матрицы-основы: ксерогеля кремниевой кислоты;

2 стадия – мицеллярная экстракция ОР в фазу нПАВ;

3 стадия – нанесение мицеллярной фазы на поверхность ксерогеля.

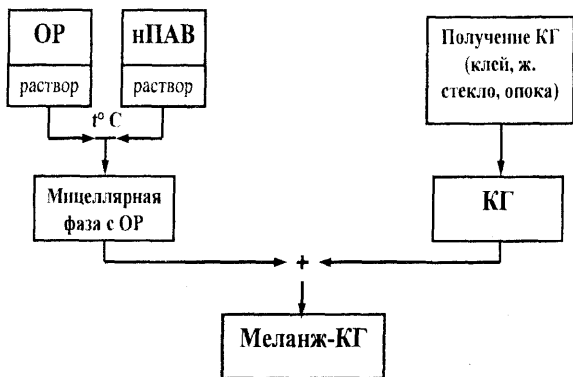


Рис.1. Схема меланж-гель процесса

Для получения матрицы-основы применялись силикатный клей, жидкое стекло и опока (табл.1).

Таблица 1

Химический состав силикатного клея, жидкого стекла и опоки

Компонент	Содержание, %			Компонент (опока)	Содержание, n·103%
	Силикатный клей	Жидкое стекло	Опока		
SiO ₂	29,7±0,1	29,7±0,1	87,7±1,1	Mn	10–30
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	0,30±0,01	0,30±0,1	2,10±0,10	Cr	4–10
CaO	0,00	0,12±0,01	0,64±0,10	Ni	1–2
MgO	–	–	0,53±0,09	V	1–10
Na ₂ O+K ₂ O	11,4±0,3 (Na ₂ O)	2,6 (Na ₂ O)	1,26±0,09	Cu	1–2
SO ₃	0,12±0,01	11,4±0,3	0,84±0,07	Co	1–2

Представленные в табл.1 данные свидетельствуют о наличии в составе исходных веществ ионов металлов (Fe (III), Al (III), Co (II), Ni (II) и др.), оказывающих мешающее действие при создании тест-систем. В связи с этим одной из стадий синтеза (рис.2) является обработка геля раствором комплексона III с последующей отмыжкой его избытка и удаления образовавшихся комплексонатов сопутствующих металлов [4].

Технологию получения КГ варьируют согласно схемам, представленным на рис.2. При этом образуются белые порошкообразные ксерогели, основные характеристики которых представлены в табл.2.

Из табл.2 следует, что полученные результаты достаточно хорошо коррелируют с известными литературными данными для других кремнийсодержащих сорбентов. Данные табл.2 также свидетельствуют о том, что КГ, полученный по схеме № 1 (рис.2), отли-

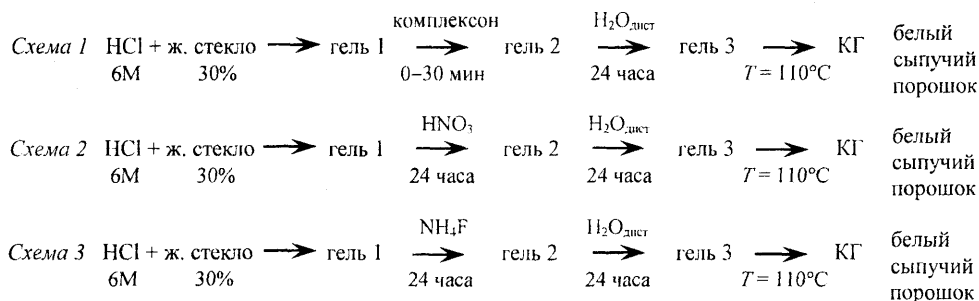
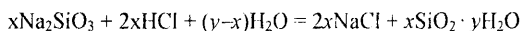


Рис.2. Схемы получения ксерогелей из жидкого стекла



Таблица 2

Физико-химические характеристики синтезированных ксерогелей

Адсорбент	Истинная удельная масса (<i>d</i>), г/см ³	Кажущаяся удельная масса (<i>δ</i>), г/см ³	Насыпная масса (<i>Δ</i>), г/см ³	Пористость (<i>P_A</i>), %	Суммарный объём пор (<i>V_{сумм}</i>), см ³
Ксерогель (схема 1)	1,91±0,21	0,77±0,08	0,45±0,03	60±3	0,78±0,02
Ксерогель (схема 2)	1,82±0,05	0,64±0,04	0,47±0,01	65±2	1,01±0,03
Ксерогель (схема 3)	1,75±0,09	0,56±0,04	0,49±0,01	68±4	1,23±0,02
Литературные данные (силикагели и КГ из ТЭОС)	2,21–2,25	0,59–1,60	0,28–0,51	43–80	0,07–1,88

чается от КГ, полученных по схемам № 2 и № 3, более высокими значениями истинной и кажущейся удельных масс, более низкими значениями насыпной массы, суммарного объёма пор и пористости. Следовательно, КГ, полученный по схеме № 1, является более плотным материалом с наименьшей пористостью. Как показали дальнейшие исследования, именно на такой матрице-основе происходит наиболее полное закрепление органического реагента.

Одной из основных стадий меланж-гель процесса является мицеллярная экстракция органических реагентов в фазу неионных ПАВ (нПАВ). В качестве нПАВ нами были апробированы препараты различных типов: оксиэтилированные производные: спиртов (синтанола ДТ-7, ДС-10; ОС-20), фенолов (ОП-7, ОП-10), проксанолы, проксамины и другие (табл.3). Выбор препаратов нПАВ обусловлен их хорошей растворимостью в воде, способностью к более быстрому по сравнению с другими представителями формированию фаз при нагревании, компактностью, высокой вязкостью мицеллярных фаз и доступностью препаратов.

В связи с практическим отсутствием информации об извлечении различных классов органических реагентов в мицеллярную фазу нПАВ нами было проведено исследование возможности мицеллярной экстракции более 100 ОР различных классов (табл.4).

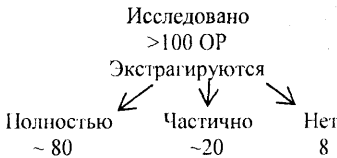
Таблица 3

Условия образования мицеллярной фазы неионных ПАВ

нПАВ	Формула	ККМ	<i>T_{пом}</i> , °С	<i>V_{н.ф.}</i> [*] , мл
<i>Оксиэтилированные производные спиртов</i> $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$				
Синтанол ДС-10	$n = 10-18, m = 8-10$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	66–70	2,0
ОС-2	$n = 18, m = 20$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	85–88	1,2
<i>Оксиэтилированные производные алкилфенолов</i> $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$				
ОП-7	$n = 8-10, m = 6-7$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	86–88	1,0
ОП-10	$n = 8-10, m = 10-12$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	93–95	1,2
<i>Блоксополимеры оксидов этилена и пропилена</i>				
<i>Проксанолы</i> $CH_2-O-(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH$ $CH_2-O-(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH$				
Проксанол-305	$n = 48, m = 24$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	80–83	2,2
Проксанол-186	$n = 61, m = 31$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	72–77	0,7
<i>Проксамины</i> $-CH_2-N \begin{matrix} \nearrow O-(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH \\ \searrow O-(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH \end{matrix}$				
Проксамин-385	$n = 86, m = 66$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	100	0,9

Таблица 4

Мицеллярная экстракция органических реагентов в фазу ОП-10



ОР	Всего	Полностью	Частично	Нет
Сульфоталеиновые красители	8	5	3	–
Триоксифлуороны	9	7	2	–
Аминопикариновые кислоты	6	3	3	–
Моноазосоединения	22	14	4	3
Бисазосоединения	5	–	2	3
Ализарины	6	4	2	–
ФКК	6	3	3	–
Прочие реагенты	46	40	4	2

Установлена универсальная способность большинства ОР экстрагироваться в мицеллярную фазу нПАВ: из более 100 исследованных ОР полностью экстрагируются ~75–80%, частично ~15–18% и лишь ограничен-



ное число (~3–5%) не экстрагируются совсем (некоторые моно- и бисазосоединения, например фосфоназо, карбоксиарсеназо и др.).

Изучены основные факторы, влияющие на мицеллярную экстракцию ОР. Установлено, что эффективность экстракции ОР в фазу нПАВ определяется:

- введением в систему сильных электролитов (благодаря их хорошей деградирующей способности они понижают растворимость и, следовательно, температуру помутнения нПАВ, способствуют более быстрому формированию мицеллярной фазы и более полному выделению ОР: степень извлечения (R) и коэффициент распределения (D) при введении электролитов увеличивается практически на порядок (табл.5);

Таблица 5

Коэффициенты распределения D и степень извлечения R метилового оранжевого и хромазурол S в системе вода–электролит–ОП-7 ($n = 1-3$)

Электр-ролит, 0,25 М	D		R , %	
	Метил-овый	Хрома-зурол S	Метил-овый	Хрома-зурол S
–	19,3 ± 1,0	17,0 ± 1,1	86,1 ± 3,0	41,5 ± 1,2
NaNO ₃	38,2 ± 1,5	36,1 ± 1,1	95,3 ± 1,0	65,3 ± 1,0
NaBr	41,1 ± 1,2	38,8 ± 1,6	95,5 ± 3,5	67,0 ± 2,8
NaCl	62,5 ± 2,4	43,6 ± 2,0	95,8 ± 4,2	69,6 ± 1,5
Na ₂ SO ₄	110,2 ± 5,2	60,2 ± 3,1	98,8 ± 0,9	79,1 ± 1,0

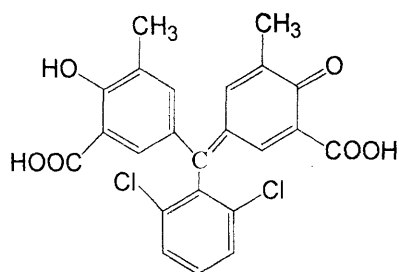
- зарядом частицы ОР, экстрагируемой в мицеллярную фазу нПАВ (чем меньше заряд частицы, тем выше количественные характеристики мицеллярной экстракции) (табл.6). Из данных табл.6 следует, что с возрастанием заряда частицы ХАС коэффициент распределения уменьшается более чем на порядок. Следовательно, открывается возможность выбора оптимальных условий экстракции в мицеллярную фазу нПАВ отдельных наиболее реакционноспособных форм ОР;

Таблица 6

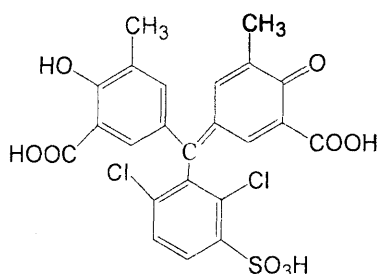
Количественные характеристики мицеллярной экстракции различных форм хромазурол S

Характеристики экстракции	Формы реагента			
	H ₃ R [–]	H ₂ R ^{2–}	HR ^{3–}	R ^{4–}
Коэффициент распределения (D)	83,5	29,5	13,9	7,1
Степень извлечения (R), %	83,1	63,4	45,0	24,8

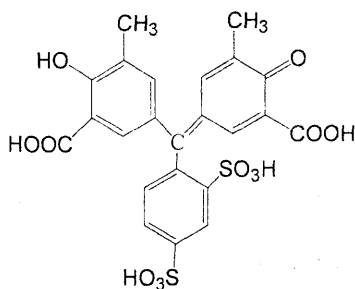
- гидрофобными свойствами ОР, определяющимися, например, в случае реагентов фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда (ФКК), сольватацией заместителей. Так, в ряду ФКК



Хромоксан чисто голубой Б (ХЧБ)



Хромазурол S (ХАЗ)



Сульфохром (СХ)

гидрофобность реагентов убывает с введением в третье бензольное кольцо молекулы гидрофильного заместителя – сульфогруппы. При этом коэффициент распределения мицеллярной экстракции для реагентов данного ряда резко уменьшается:

$$D_{\text{ХЧБ}} = 132 > D_{\text{ХАЗ}} = 84 > D_{\text{СХ}} = 36.$$

Следовательно, чем выше гидрофобность ОР, тем лучше он экстрагируется в фазу нПАВ.

Установленные закономерности мицеллярной экстракции ОР хорошо сочетаются с законами классического варианта экстракции.



Заключительной стадией получения меланж-ксерогелей является механическое нанесение выделенной мицелярной фазы нПАВ, обогащённой ОР, на поверхность предварительно полученного КГ. Блок-схема разработки оптимальных условий получения меланж-ксерогелей, согласно предлагаемому способу, представлена на рис. 3. Из схемы следует, что эффективность зависит от $C_{нПАВ}$; $C_{ОР}$; $C_{соли}$; pH; $m_{кг}$; $m_{кг}:m_{м.ф.}$; $T_{высуш.}$ и других факторов. В результате проведённых исследований были найдены оптимальные условия получения меланж-ксерогелей.

В оптимальных условиях были получены меланж-ксерогели, модифицированные

различными органическими реагентами, независимо от их растворимости в воде, класса соединений и структуры. На их основе получены новые тест-системы в виде индикаторных порошков и индикаторных трубок, применённые для тест-определения ионов металлов (табл.7).

Сравнение полученных тест-систем с известными (табл.8) свидетельствует о преимуществе систем на основе меланж-ксерогелей: наблюдается расширение диапазона определяемых соединений (Al (III), Fe (III), Cu (II), Co (II) с хромазуролом S) или понижение НГОС (Be (II) с ХЧБ, Cu (II) с ХАС и другие).

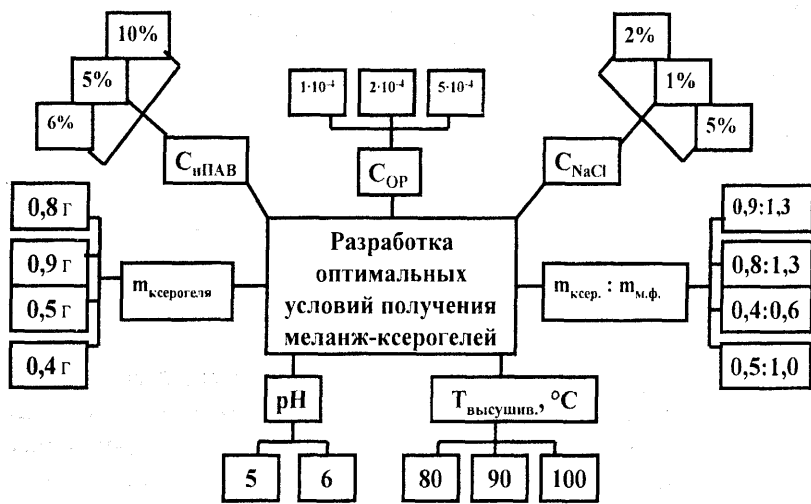


Рис. 3. Блок-схема выбора оптимальных условий получения меланж-ксерогелей

Таблица 7

Новые тест-системы на основе меланж-ксерогелей с мицелярно-иммобилизованными ОР

Ион металла	Иммобилизованный реагент	Условия определения	НГОС, мг/л	ДОС, мг/л
Be (II)	Хромазурол S	Индикаторные трубки, порошки; pH 5, ОП-10	0,05	0,05–90
	Хромоксан чисто голубой Б	Индикаторные порошки; pH 5	0,009	0,009–90
	Сульфохром	Индикаторные порошки; pH 5–6	0,09	0,09–90
Al (III)	Хромазурол S	Индикаторные порошки, трубки; pH 5, ОП-10	0,3	0,3–300
	Хромоксан чисто голубой Б	Индикаторные порошки; pH 5	0,003	0,003–30
	Сульфохром	Индикаторные порошки; pH 5	0,027	0,027–27
Fe(III)	Хромазурол S	Индикаторные порошки; pH 3	0,6	0,6–300
Co(II)	Хромазурол S	Индикаторные порошки; pH 6	6,0	6,0–300
Cu(II)	Хромазурол S	Индикаторные порошки, трубки; pH 5–6	0,6	0,6–640
	Ксиленовый оранжевый	Индикаторные порошки; pH 6	0,6	0,6–300
Cd (II)	Бромпирогалловый красный	Индикаторные порошки; pH 5	0,1	0,1–100
Pb (II)	ГОЦАХ	Индикаторные порошки; HCl	0,1	0,1 – 100
La (II)	Арсеназо III	Индикаторные порошки, трубки; pH 3	0,15	0,15–150



Таблица 8

Сравнительная характеристика некоторых полученных и известных тест-систем на основе ксерогелей

Ион металла	Иммобилизованный органический реагент	Вариант тест-метода	Условия определения	ДОС, мг/л	НГОС, мг/л	Объекты
Be (II)	Хромазурол S*	ИП	pH 4.4	0.0018–450	0.0018	Водопроводная вода, водные вытяжки почв
		ИТ	pH 4.4	0.018–450	0.018	
	nXЧБ	ИП	pH 5.0	0.009–90	0.009	Воды
	Хромазурол S	ИТ	pH 5.0	1–150	1	То же
Al (III)	Хромазурол S*	ИП	pH 6.0	0.027–270	0.027	Водопроводная вода, водные вытяжки почв, растения
		ИТ	pH 6.0	0.27–270	0.27	
	Сульфохром	ИП	pH 5.0	0.027–27	0.027	Воды
	Хромазурол S	ИТ	pH 5.0	0.3–300	0.3	Воды, вытяжки почв
Fe (III)	Хромазурол S*	ИП	pH 3.0	0.0112–1120	0.0112	Водопроводная вода, водные вытяжки почв, растения
		ИТ	pH 3.0	0.112–2800	0.112	
	Хромазурол S	ИП	pH 3.0	0.6–300	0.6	Воды
	Ксиленоловый оранжевый	ИТ	pH 3.0	5–50	5	То же
Fe (II)	Хромазурол S*	ИП	pH 3.0	0.0112–1120	0.0112	Водопроводная вода, водные вытяжки почв
		ИТ	pH 3.0	0.112–2800	0.112	
	2,6-дихлориндофенол	ИП	pH 3–4	0.05–2.0	0.05	Воды
		ИТ	pH 3–4	0.1–3.0	0.1	То же

* Сорбенты на основе меланж-ксерогелей.

На основе полученных тест-систем разработаны методики тест-определения некоторых элементов в природных и промышленных объектах (водах, вытяжках из почв), а также методики определения валового содержания и отдельных форм свинца в загрязнённых почвах патогенных территорий (табл. 9).

Таблица 9

Результаты анализа проб почв на свинец тест- и спектрофотометрическим методами (мг/кг)

Тест-метод	Спектрофотометрический метод
40	43,2 ± 3,1
50	49,4 ± 2,2
60	58,1 ± 6,0
100	108,4 ± 4,2
95	98,2 ± 7,3
20	18,4 ± 2,2

Таким образом, в результате проведённых исследований разработана новая технология получения кремнийсодержащих ме-

ланж-ксерогелей с различными органическими реагентами, позволяющая создать новые высокоэффективные тест-системы для анализа природных и промышленных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракт № 02.513.11.3028).

Библиографический список

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Эдиториал УРСС, 2002. 304 с.
2. Моросанова Е.И. Нековалентно иммобилизованные на кремнезёмах аналитические реагенты для концентрирования, разделения и определения неорганических и органических соединений: Дис. ... д-ра хим. наук. М., 2001. 440 с.
3. Запорожец О.А., Иванько Л.С., Марченко И.В., Сухан В.В. Определение циркония иммобилизованным на силикагеле морином // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, №6. С.602–606.
4. Способ получения ксерогеля кремниевой кислоты, модифицированного хромазуролом С: Заявка 2004108171/15 Российская Федерация: МПК⁷ C01B33/16, B01J20/30, 20/10. / Чернова Р.К., Козлова Л.М., Мызникова И.В.; приоритет от 22.03.2004.

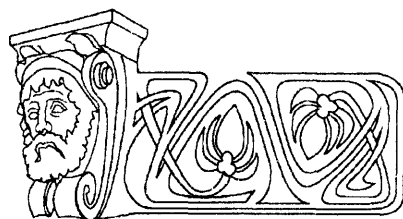


УДК 541.1

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

П.А. Музалёв, О.С. Драгункина, С.В. Жучкова, В.А. Решетов

Саратовский государственный университет,
кафедра физической химии
E-mail: DragunkinaOS@rambler.ru



Целью нашей работы являлось установление новых связей известных энергетических характеристик с эксплуатационными параметрами. Установлена симбатная степенная зависимость между убылью удельной энтальпии образования твёрдых материалов и удельной энергией кристаллической решётки, что позволяет использовать $E_{кр.реш.}$ (уд.) в качестве одной из характеристических функций процесса прогнозирования и оптимизации их эксплуатационных свойств. Показано, что зависимость убыли удельной энтальпии образования твёрдых материалов от удельной теплоёмкости имеет экстремальный характер с максимумом по величине C_p в области 0,6–1,0 Дж/(г·К). Экспериментально было подтверждено существование такой зависимости на примере получения эпоксидного композита, что позволяет осуществлять прогнозирование и по величине C_p .

A Correlation between Energetic Parameters and Performance of Some Solid Materials

P.A. Muzalev, O.S. Dragunkina, S.V. Zhuchkova, V.A. Reshetov

The work was aimed at establishing new correlations between some known energetic characteristics of several materials and their performance. A symbatic power dependence between the specific formation enthalpy decrement of some solid materials and the specific energy of their crystal lattice has been found, which enables E (cr.lat.) (spec.) to be used as a characteristic function for the prediction and performance optimization process.

The correlation between the specific formation enthalpy decrement of solid materials and their specific heat capacity was shown to have a maximum within 0.6–1.0 J/(g·K). This correlation was confirmed experimentally with some epoxide component as an example, which allows prediction by C_p to be performed as well.

Разработка новых способов прогнозирования и оптимизации эксплуатационных свойств твердых материалов (в том числе композиционных) является первостепенной задачей современного материаловедения.

В последних опубликованных работах кафедры физической химии Саратовского госуниверситета изложены концептуальные положения о связи главной характеристической функции процесса получения твёрдых материалов ($-\Delta H_{обр.}$) с физико-химическими параметрами плотности, удельной теплоёмкости, удельного объёма и наиболее важными эксплуатационными показателями: пределом прочности при сжатии и растяжении,

твёрдости по Бринеллю, скорости распространения звука, объёмным электрическим сопротивлением, температурным коэффициентом линейного расширения, коэффициентом теплопроводности, показателем преломления. При этом выявлена чёткая симбатная связь между этой функцией и указанными эксплуатационными параметрами. В продолжение этих работ представлялось целесообразно осуществить теоретический и экспериментальный поиск новых функций состояния и их связей с важнейшими эксплуатационными параметрами.

Целью нашей работы являлось установление новых связей известных энергетических характеристик с эксплуатационными параметрами.

Доказано, что различия в расчётных величинах энергии кристаллической решётки по формулам Борна, Ферсмана и Капустинского являются не существенными, т.е. в принципе любая из этих формул может быть использована при расчетах $E_{кр.реш.}$

Между мольной и удельной величинами энергии кристаллической решётки наблюдается линейная зависимость, а следовательно, в целях прогнозирования можно использовать как мольные, так и удельные значения $E_{кр.реш.}$

С целью расширения возможностей прогнозирования нами была исследована зависимость функции убыли удельной энтальпии образования от удельной энергии кристаллической решётки (рис.1).

Видно, что указанная зависимость является симбатной, степенной. Следовательно, величину удельной энергии кристаллической решётки однозначно можно рекомендовать к применению в целях оптимизации свойств твёрдых материалов.

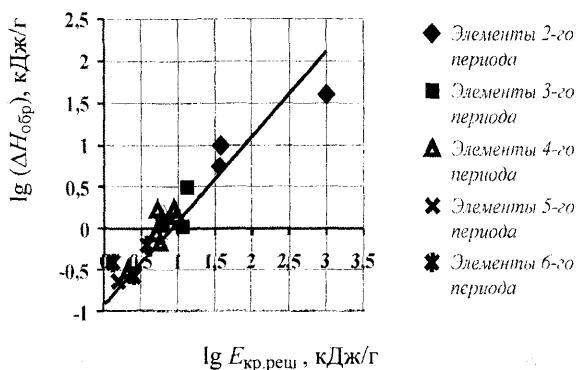


Рис.1. Зависимость убыли удельной энтальпии образования элементов ($-\Delta H_{\text{обр}}$) от удельной энергии их кристаллической решетки

Обнаружена теоретическая взаимосвязь величины убыли удельной энтальпии образования твёрдых материалов и удельной теплоемкости, как важнейших физико-химических показателей, определяющих свойства твёрдых материалов (рис.2).

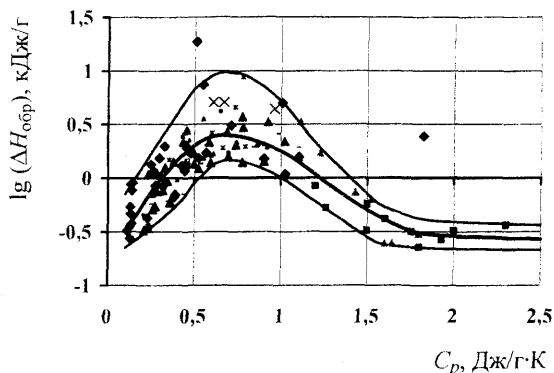


Рис.2. Зависимость удельной энтальпии образования различных классов твёрдых материалов от удельной теплоёмкости

Из рисунка видно, что зависимости являются экстремальными с максимумом в области C_p 0,6–1,0 Дж/(г·К). Это означает, что при указанных значениях C_p теоретически все эксплуатационные показатели твёрдых материалов выйдут на предельно высокий уровень и многофункциональность.

Существование данной экстремальной зависимости ($-\Delta H_{\text{обр}}$) от C_p экспериментально было доказано методом дифференциально-

интегральной сканирующей калориметрии на примере эпоксидного композиционного материала с ультрадисперсным наполнителем из карбонильного Ni. Эта зависимость (рис.3) действительно имеет экстремум в области $C_p = (0,8-1,0) \text{ Дж/(г·К)}$, что подтверждает наши теоретические положения. Таким образом, по величине C_p можно осуществлять оптимизацию свойств композиционных материалов.

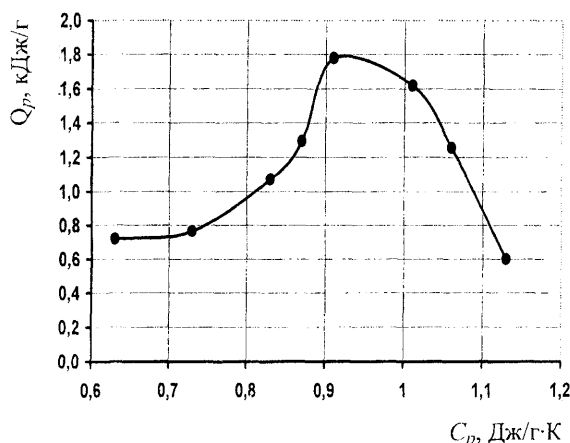


Рис.3. Зависимость площади удельного теплового эффекта процесса получения эпоксидно-металлических композитов от удельной теплоёмкости

Результаты

1. Установлена симбатная степенная зависимость между убылью удельной энтальпии образования твёрдых материалов и удельной энергией кристаллической решётки, что позволяет использовать $E_{\text{кр.реш}}(\text{уд.})$ в качестве одной из характеристических функций процесса прогнозирования и оптимизации их эксплуатационных свойств.

2. Показано, что зависимость убыли удельной энтальпии образования твёрдых материалов от удельной теплоёмкости имеет экстремальный характер с максимумом по величине C_p в области 0,6–1,0 Дж/(г·К). Экспериментально было подтверждено существование такой зависимости на примере получения эпоксидного композита, что позволяет осуществлять прогнозирование и по величине C_p .

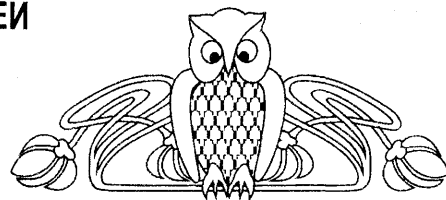


УДК 543.4

ИОННЫЕ АССОЦИАТЫ ХАЛЬКОГЕНПИРИЛОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

Р.К. Чернова, Н.И. Ястребова, М.А. Иванова

Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: ChernovaRK@info.sgu.ru



Изучено взаимодействие катионных халькогенпирилоцианиновых красителей – хлоридов 2,6-дифенил-4-(4-диметиламино-стирил)-пирилия и -тиопирилия – с неорганическими анионами в водной среде, определены спектрофотометрические характеристики и константы устойчивости образующихся ассоциатов. Высказаны предположения о причинах различий во взаимодействии кислород- и серусодержащих красителей с анионами.

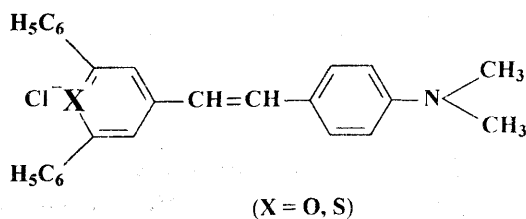
Ionic Associates of Halcogenpyrilocyanic Dyes with Inorganic Anions

R.K. Chernova, N.I. Yastrebova, M.A. Ivanova

The interaction of cationic halcogenpyrilocyanic dyes, 2,6-diphenyl-4-(4-dimethylaminostyryl)pyrylium and -thiapyrylium chlorides, with inorganic ions in aqueous solutions was studied. The spectrophotometric characteristics and stability constants of the resulting ion pairs were determined. The causes of the differences in interaction of the oxygen- and sulfur-containing dyes with the anions are hypothesized.

Катионные органические реагенты (трифенилметановые, тиазиновые, цианиновые и другие) широко применяются в аналитической химии в основном для экстракционно-фотометрического определения анионов [1, 2]. Некоторые катионные цианиновые красители при взаимодействии с анионами в водных средах способны существенно изменять электронные спектры поглощения [3]. Такие реакции изучены весьма мало, хотя они представляют интерес как с точки зрения теории образования ионных пар, так и в плане аналитического применения.

Целью данной работы явилось изучение взаимодействия представителей несимметричных халькогенпирилоцианиновых красителей – хлоридов 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)пирилия (RO) и -тиопирилия (RS)



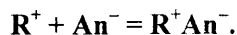
с неорганическими анионами в водной среде, определение физико-химических характеристик образующихся ионных пар.

Реагенты синтезировали по методикам [4, 5] конденсацией п-диметилбензальдегида и 4-метил-2,6-дифенилпирилий (-тиопирилий) хлорида в среде безводного уксусного ангидрида при нагревании. Образовавшуюся хлоридную соль осаждали диэтиловым эфиром и очищали путем переосаждения эфиром из хлороформа. Продукты реакции – интенсивно окрашенные соединения, плохо растворимые в воде и достаточно хорошо в полярных органических растворителях.

Исходные 10^{-3} М этанольные растворы реагентов и водные растворы неорганических солей (х.ч.) готовили по точным навескам.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Hewlett Parcard HP 8452A и SPECORD M40. Измерение оптической плотности для расчета констант устойчивости ассоциатов проводили на КФК-3 ($l = 1$ см).

Реакция ассоциации с неорганическими анионами (An^-) протекает по уравнению



Состав ассоциатов определяли методом молярных отношений, константы устойчивости – по кривой насыщения или методом Бабко (в случае малопрочных ассоциатов) [6]. При проведении расчетов учитывали, что исходные хлоридные соли в разбавленных водных растворах полностью диссоциированы [7].

Расчет геометрических параметров гетероароматических колец проводили по программе Hyper Chem.

Электронные спектры поглощения RO и RS в присутствии неорганических анионов представлены на рис. 1, 2. Спектры поглощения катионов реагентов (рис. 1, 2, кривая 1)

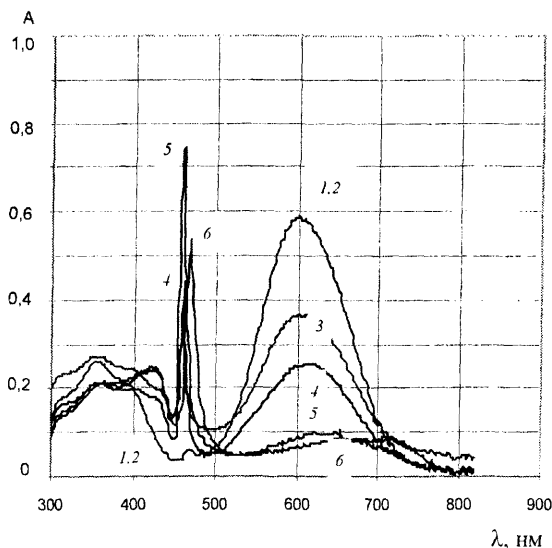


Рис. 1. Электронные спектры поглощения $1,0 \cdot 10^{-5}$ М раствора **RO** (1) в присутствии неорганических анионов (десятикратный избыток): 2 – хлорид, 3 – тиоцианат, 4 – нитрат, 5 – перхлорат, 6 – иодид

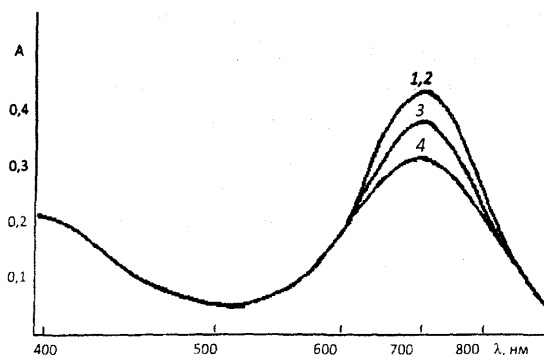


Рис. 2. Электронные спектры поглощения $2,3 \cdot 10^{-5}$ М раствора **RS** (1) в присутствии неорганических анионов (десятикратный избыток): 2 – хлорид, бромид, нитрат, 3 – иодид, тиоцианат; 4 – перхлорат (SPECORD-M40)

характеризуются интенсивной длинноволновой полосой: $\lambda_{\max}(\text{RO}) = 600$ нм, $\lambda_{\max}(\text{RS}) = 647$ нм. Взаимодействие **RO** с анионами протекает во времени и сопровождается возникновением новых хорошо разрешенных полос в области 457–468 нм с одновременным уменьшением интенсивности длинноволнового максимума реагента (рис.1). Следует отметить, что интенсивность новых полос существенно зависит от природы аниона (табл.1). Установлено, что смещение полосы поглощения **RO** в коротковолновую область в присутствии анионов связано с образованием ионных пар с молярными отношениями компонентов $\text{RO}^+ : \text{An}^- = 1 : 1$. Рассчитанные значения $\epsilon_{\text{мол}}$ ионных пар и констант устойчивости приведены в табл.1.

Таблица 1

Характеристики ионных ассоциатов

Анион	$\lambda_{\text{макс}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$K_{\text{ст}}$	Термохимический радиус аниона, Å [14]
ReO_4^-	463	3,13	$8,2 \cdot 10^6$	0,280
IO_4^-	462	3,04	$8,1 \cdot 10^6$	0,249
ClO_4^-	460	3,00	$1,3 \cdot 10^6$	0,236
ClO_3^-	460	3,08	$7,9 \cdot 10^2$	0,200
BrO_3^-	458	3,38	$1,2 \cdot 10^3$	0,191
IO_3^-	462	–	–	0,182
NO_3^-	459	3,17	$2,2 \cdot 10^3$	0,189
CNS^-	468	2,30	$1,8 \cdot 10^5$	0,195
I^-	468	3,56	$5,4 \cdot 10^5$	0,216*
Br^-	460	3,26	$1,1 \cdot 10^3$	0,195*
Cl^-	457	2,64	$9,9 \cdot 10^2$	0,181*
HCO_3^-	–	–	–	0,158

* Радиусы ионов по Полингу.

Для реагента **RS** слабое взаимодействие (уменьшение интенсивности длинноволновой полосы поглощения) наблюдается только с крупными гидрофобными анионами ClO_4^- , IO_4^- , I^- , CNS^- . Спектральные изменения настолько незначительны, что определение состава и констант устойчивости оказалось невозможным.

Для объяснения возможных причин различного характера взаимодействия кислород- и серусодержащих аналогов можно высказать два предположения.

В зависимости от степени гидратации ионов в растворе ассоциация противоположно заряженных ионов может сопровождаться образованием контактных, сольваторразделенных или внешнесферных (рыхлых) ионных пар [8–10] или она может отсутствовать вовсе. Самые значительные изменения в спектрах поглощения реагентов наблюдаются в случае образования контактных ионных пар. Исходя из этого, можно предположить, что тиопирилевым красителем гидратирован в большей степени, чем пирилевым, что может быть обусловлено разной степенью локализации положительного заряда в катионах реагентов [11].

Второе предположение связано с размерами полости гетероароматического кольца. В аналитической химии широкое применение нашли макроциклические соединения (например, краунэфир), молекулы которых содержат полость определенных размеров [12, 13]. В зависимости от размеров полости и наличия в ней различных гетероатомов та-



кие соединения способны образовывать комплексы с ионами металлов, с нейтральными молекулами (например, комплексы типа «хозяин – гость») либо с анионами. Размер полости должен соответствовать размеру определяемого иона или молекулы. Расчеты, проведенные с использованием программы Hyper Chem (табл.2), показали, что введение гетероатома в бензольное кольцо взамен одного из атомов углерода приводит к искажению правильного шестиугольника бензольного кольца и к изменению размера внутренней полости цикла (рис. 3, 4). Диаметр внутренней полости пирилиевого кольца оказался равным 1,4 нм, а тиопирилиевого – 1,2 нм. Таким образом, атом кислорода кислородсодержащих анионов может относительно легко проникнуть в полость пирилиевого кольца и практически не может войти в тиопирилиевое кольцо. Ионные пары такого типа (с проникновением в полость катиона) называются проникающими ионными парами. Наличием

тесного контакта между противоионами в такой паре можно объяснить высокую устойчивость некоторых ионных ассоциатов **RO**.

Влияния природы аниона на устойчивость образующихся ассоциатов обычно объясняют с точки зрения сольватации иона: чем больше значение отношения заряда иона к его радиусу, тем выше энергия гидратации и тем меньше склонность к ассоциации с противоионами в растворе. В ряду однозарядных анионов энергия гидратации уменьшается с ростом радиуса аниона. Действительно, самое высокое значение константы устойчивости наблюдается для ассоциата **RO** с самым крупным анионом ReO_4^- (0,280 Å), и практически не образуются ассоциаты с маленькими анионами типа HCO_3^- (0,158 Å). Можно отметить явно выраженную корреляцию между $K_{\text{уст}}$ и термодимическими радиусами ионов (см. табл.1) в рядах:



Однако эта зависимость не соблюдается для других видов анионов типа EO_3^- (ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , NO_3^-) и CNS^- . Возможно, в этом случае проявляется влияние геометрии аниона.

Анионы типа EO_4^- , как правило, имеют тетраэдрическое строение [15]. Такое строение благоприятно для образования контактной пары, поскольку один из атомов кислорода может беспрепятственно проникнуть в полость кольца, при этом не возникает пространственных затруднений со стороны других кислородных атомов. Анионы типа EO_3^- , (ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-) в растворах имеют пирамидальное строение (тригональная пирамида), которое вызывает пространственные затруднения при образовании ионной пары. Ион NO_3^- имеет строение плоского треугольника с валентным углом $\text{O} - \text{N} - \text{O} = 120^\circ$ (благоприятно для взаимодействия).

Отличается анион SCN^- , он имеет линейное строение. Константа устойчивости ассоциата **RO** с этим анионом имеет неожиданно высокое значение. Эффективные заряды атомов: N (−0,4826), C (+0,1936), S (−0,7108) [16]. Из распределения заряда в анионе $^{\delta-}\text{S} - \text{C} \equiv \text{N}^{\delta-}$ следует, что SCN^- -ионы могут образовывать связи через S и N, однако преобладает координация через N.

Таблица 2

Геометрические параметры
гетероароматических катионов

Гетероатом X	O	S
Длина связи C – X, Å	1,496	1,770
Длина связи C – C	1,400	1,402
Угол C – X – C, °	118	111

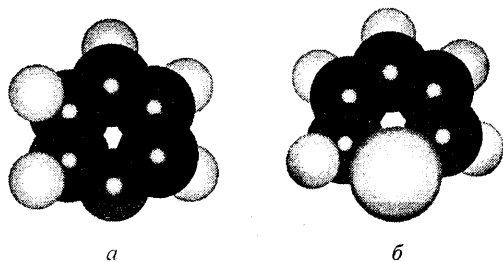


Рис. 3. Модели пирилиевого (а) и тиопирилиевого (б) колец, полученные с помощью программы Hyper Chem

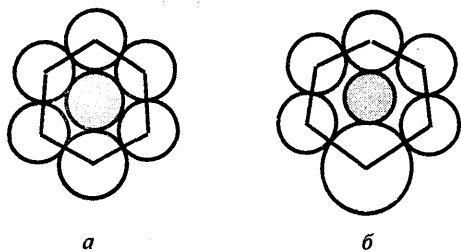


Рис. 4. Схематичное изображение пирилиевого (а) и тиопирилиевого (б) колец



Размеры атома азота позволяют проникнуть иону в полость гетероцикла, что может способствовать образованию контактной ионной пары.

Вероятнее всего, образование ионных пар в водных растворах обусловлено совместным действием всех вышеперечисленных факторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 04-03-33077).

Библиографический список

1. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М.: Наука, 1970. 220 с.
2. Уильямс У.Дж. Определение анионов: Справочник. М.: Химия, 1982. 624 с.
3. Чернова Р.К., Ястребова Н.И., Иванова М.А. Ассоциаты 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)пирилия хлорида с галогенид-ионами: физико-химические характеристики и аналитическое применение // Журн. аналит. химии. 2006. Т.61, №3. С.249–254.
4. Пат. 2030414 РФ, МКИ С07В309/34, G01N21/78. 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)пирилий хлорид в качестве реагента для количественного фотометрического определения анионных поверхностно-активных веществ / Р.К. Чернова, Н.И. Ястребова, А.Н. Панкратов и др. (РФ) // Бюл. изобр. 1995. №7.
5. А.с. 508518 СССР, МКИ С09В23/14. Хлорид 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)пирилия для крашения, термо- и светостабилизации полиамидных волокон и способ его получения / В.Г. Харченко, Л.И. Пелюх, М.Е. Станкевич (РФ) // Бюл. изобр. 1977. №12.
6. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
7. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминисцентные свойства полиметиновых красителей // Успехи химии. 1991. Т.60, №8. С.1708–1743.
8. Ионная сольватация / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перелыгин и др. М.: Наука, 1987. 320 с.
9. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
10. Ионы и ионные пары в органических реакциях. М.: Мир, 1975. 424 с.
11. Ястребова Н.И. Электростатические и гидрофобные факторы в образовании и экстракции ионных ассоциатов анионных поверхностно-активных веществ с некоторыми реагентами пирилиевого и тиопирилиевого рядов: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1994. 221 с.
12. Синтез макроциклических соединений / К.Б. Яцимирский, А.Г. Кольчинский, В.В. Павлищук и др. Киев: Наук. думка, 1987. 280 с.
13. Назаренко А.Ю., Сухан В.В., Тимошенко В.М., Калинин В.И. Экстракция комплексов серебра с бензодитиакраунэфирами и анионами красителей // Журн. неорг. химии. 1990. Т.35, вып.11. С.2971–2976.
14. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
15. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. 678 с.
16. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Келлера, В.В. Скопенко. Киев: Вища школа, 1981. 360 с.

УДК 547.876

РЕАКЦИИ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ТИОКАРБАМИДАМИ И РОДСТВЕННЫМИ СИСТЕМАМИ

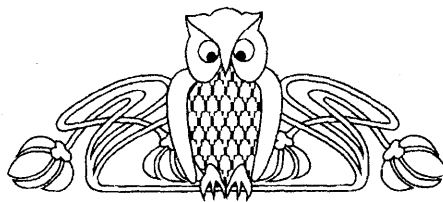
И.Н. Клочкова, А.А. Аниськов, И.И. Воронов,
А.А. Французов, А.А. Сазонов*

Саратовский государственный университет,
кафедра органической и биоорганической химии

* ЗАО «Нита-Фарм»

E-mail: irvik@sgu.ru

*E-mail: Sazonovaa@chem.sgu.ru



Показаны пути синтеза гидрированных азинов и азолов, содержащих два и более гетероатомов, при взаимодействии карбонильных соединений различных рядов с тиюкарбамидами и их производными в условиях основного и кислотного катализа.

Представлены теоретические и препаративные аспекты реакций образования функционально замещенных дигидропиримидинов, дигидротиазинов, пиразолинов, тиапирролинов и тиадиазолинов.

Reactions of Cyclocondensation of Carbonyl Compounds with Thiocarbamides and Related Systems

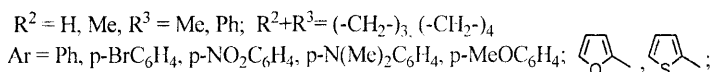
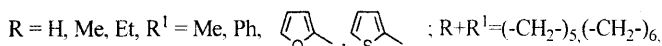
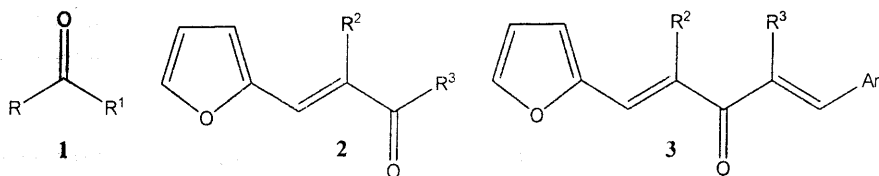
I.N. Klochkova, A.A. Aniskov, I.I. Voronov, A.A. Frantsuzov, A.A. Sazonov

Paths of synthesis of the hydrogenated azines and the azoles containing two and more heteroatoms at interaction of carbonyl compounds of various lines with thiocarbamides and their derivatives in conditions of the basic and acid catalysis are shown. Are presented theoretical and preparative aspects of reactions of formation of functionally substituted dihydropyridines, hexahydrochinazolines, dihydrothiazolines, pyrazolines, thiazolines and thiadiazolines.

Тиокарбамиды являются нуклеофильными реагентами с большими синтетическими возможностями, например в синтезе гидрированных азинов и азолов, представля-

ющих интерес как биологически активные вещества широкого спектра действия [1–5].

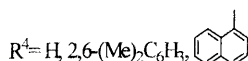
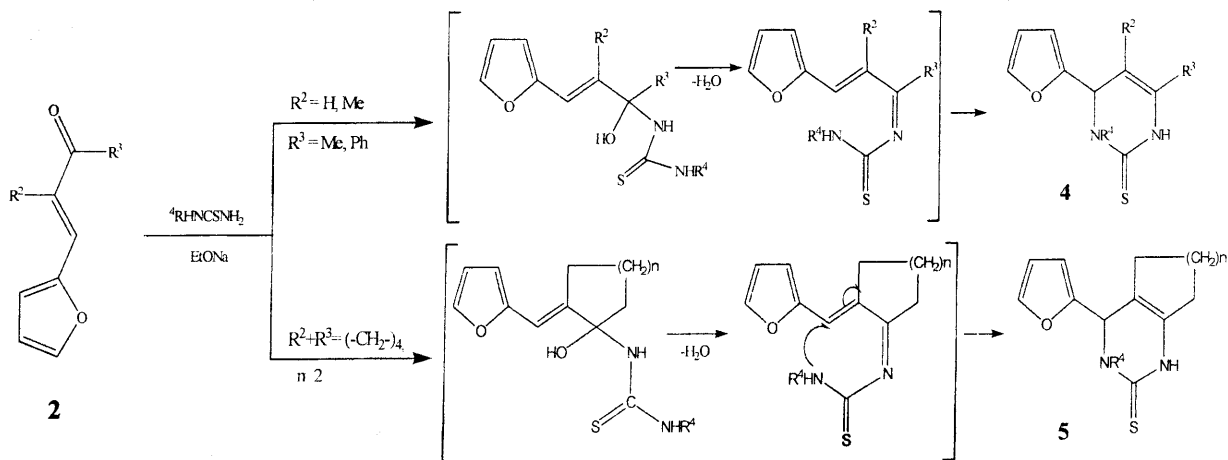
Нами изучены реакции циклоконденсации насыщенных и α,β -непредельных карбонильных соединений с тиокарбамидами, тиосемикарбазидами, гуанидином. В качестве объектов гетероциклизации использовались алифатические, ароматические и гетероциклические карбонильные соединения, а также фурфурилиден(арилиден)кетоны циклического и ациклического строения, легко получаемые методом восстановительного аминирования фурфурола в условиях каталитического или гидридного восстановления [6, 7]:



Азациклизация кетонов **2, 3**, осуществляемая в присутствии этилата натрия, приводит к образованию фурил-, фурфурилидензамещенных дигидропиримидинтионов **4, 5** и соответствующих гексагидрохиназолинов **6, 7** [8].

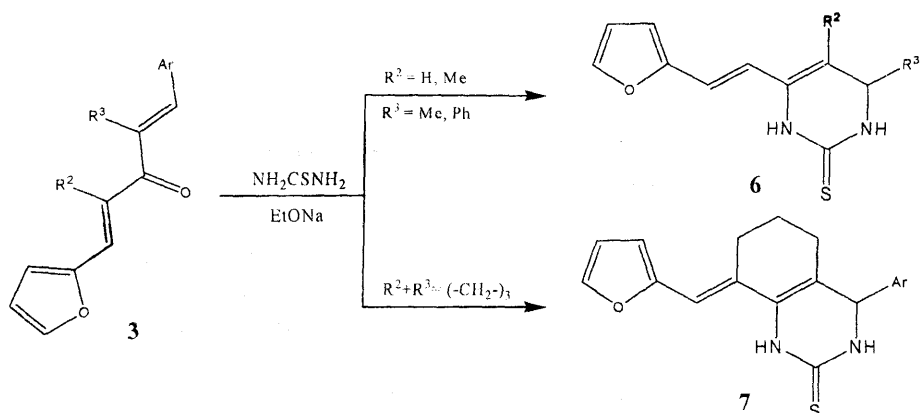
Поскольку основной катализ способствует депротонированию тиомочевины, весь-

ма вероятно, что активированный реагент атакует углеродный атом карбонильной группы аналогично другим азотистым нуклеофилам с последующим внутримолекулярным присоединением согласно приведенным схемам:





Аналогично осуществляется гетероциклизация диенонов **3**:



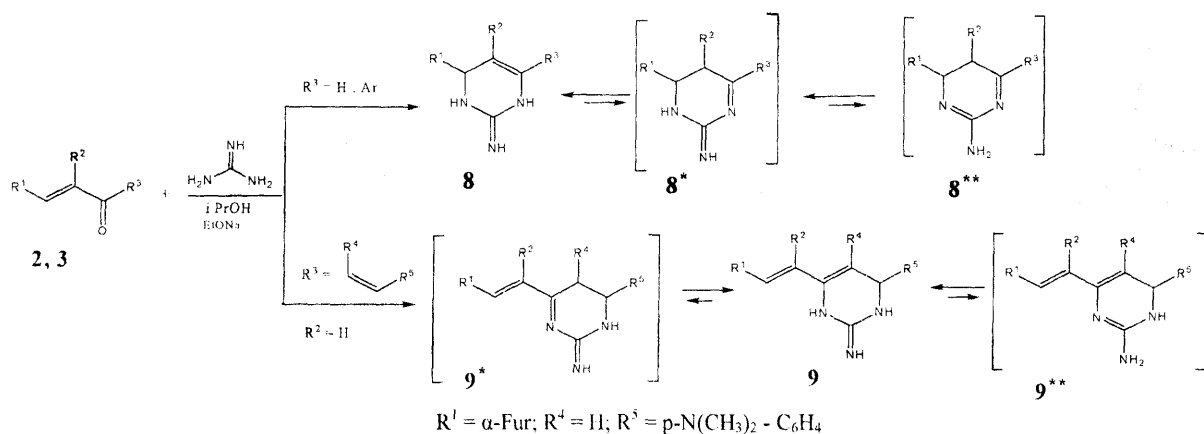
Ациклическое строение субстратов благоприятствует нуклеофильной атаке и приводит к увеличению выхода продуктов азаетероциклизации – от 45–48% для гексагидрохиназолинтионов **5**, **7** до 63–73% для дигидропиримидинов **4**, **6**, что соответствует прогнозу на основе оценки электростатического потенциала реакционных центров и оптимизации геометрии субстратов, свидетельствующей о нарушении копланарности в системе сопряженных связей ациклических субстратов. Вопрос о направлении азациклизации при использовании несимметричных субстратов был решен на основании анализа спектров ПМР продуктов реакции, расчетных данных, показавших энергетическое преимущество интермедиатов с участием бензильденевого реакционного центра и литературных аналогий [9].

В ИК-спектрах соединений **4–7** наблюдаются полосы поглощения в области валентных колебаний тиокарбонильной (1180–1210 cm^{-1}) и амидной (3240–3400 cm^{-1}) групп. В спектрах ПМР характеристическими явля-

ются сигналы метинового протона гетерокольца, геминального атому азота (4.80–5.10 м.д.), а также сигналы подвижных атомов водорода гетерокольца (8.75–9.20 м.д.), что доказывает преимущественное существование тиокарбонильной таутомерной формы гетероциклов **4–7** и позволяет отнести их к классу циклических тиомочевин.

Таким образом, нами показана возможность получения фурил(фурфурилиден)замещенных циклических тиокарбамидов дигидропиримидинового и гексагидрохиназолинового рядов на основе фурановых халконов и разработаны препаративные методики циклоконденсации последних с тиомочевинами.

При кипячении спиртовых растворов фурфурилиденкетонс с гуанидином в присутствии основания (30% раствор NaOH, триэтил-амин, этилат натрия) образуются 2-иминодигидропиримидины **8** и 2-иминогексагидрохиназолины **9**. Наилучшие результаты наблюдаются при использовании этилата натрия. Выход целевых продуктов в этом случае достигает 68–72% [10, 11]:





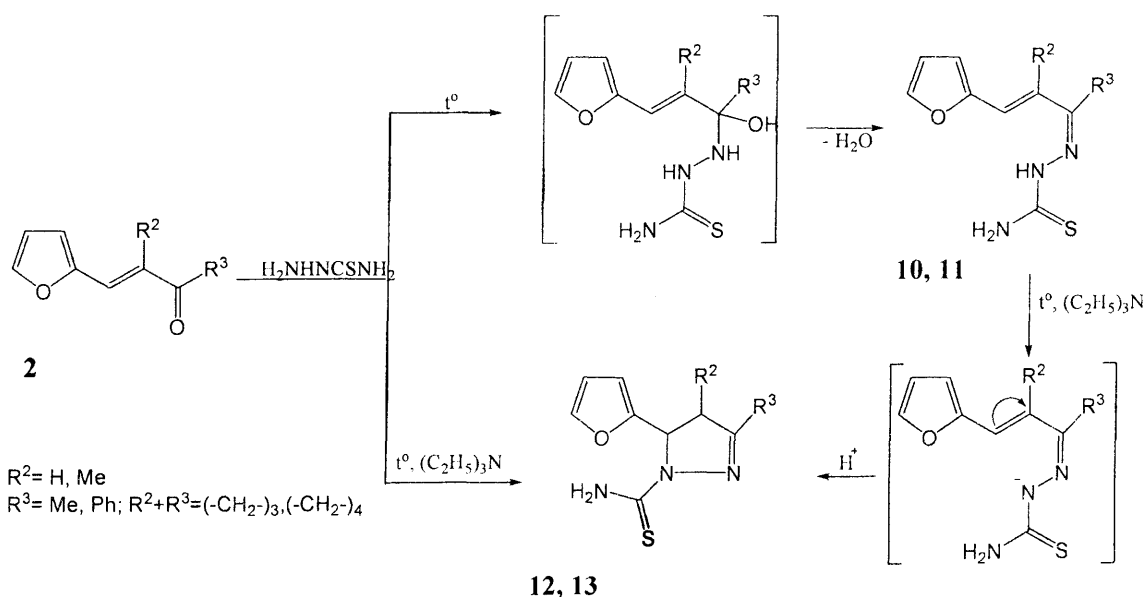
Отнесение к преимущественной таутомерной форме сделано на основании сравнительного анализа спектральных характеристик. Характеристичным для всех дигидропиримидин-2-иминов **8** и гексагидрохиназолин-2-иминов **9** является наличие отдельных сигналов протонов при атомах азота. Подвижные протоны гетерокольца резонируют в сильном поле (δ 1.98–2.21 м.д.), имидный протон дает сигнал в слабом поле (δ 7.60–7.91 м.д.), что является спектральным доказательством преимущественного существования енаминной **8**, **9**, а не иминной **8***, **9*** таутомерной формы и позволяет классифицировать полученные соединения как 2-иминодигидропиримидины и 2-иминогексагидрохиназолины. В ИК-спектрах гетероциклов **8**, **9** наблюдаются полосы поглощения высокой и средней интенсивности в области валентных колебаний вторичной аминогруппы ($3419\text{--}3249\text{ см}^{-1}$) и отсутствует поглощение, связанное с валентными колебаниями группы NH_2 (две полосы νNH_2 в высокочастотной области спектра), что свидетельствует о существовании этих соединений в твердом состоянии исключительно в енаминной форме с экзоциклической кратной связью и исключает существование таутоме-

ров с внутрициклической связью $\text{C}=\text{N}$ (**8***, **8****, **9***, **9****, **9*****).

Таким образом, нами разработана методика получения фурил- и фурфурилензамещенных 2-иминодигидропиримидинов и 2-иминогексагидрохиназолинов.

Циклоконденсация халконов с тиосемикарбазидами в зависимости от условий приводит к получению гетероциклических продуктов разных типов, содержащих два и более атомов азота. Наличие функционального замещения в молекулах этих гетероциклов определяет их высокую реакционную способность, а введение фармакофорных фрагментов расширяет границы медико-биологических возможностей.

При кипячении кетонов **2** с тиосемикарбазидом в спиртовом растворе в течение 3–5 ч при температуре $75\text{--}80^\circ\text{C}$ без активации реагента образуются соответствующие тиокарбазоны **10**, **11** с выходами до 84%, которые выкристаллизовываются из раствора при охлаждении реакционной смеси. При более длительном (12–15 ч) кипячении в изопропиловом спирте в присутствии триэтиламина происходит азациклизация с образованием N-тиокарбамоилпиразолинов **12**, **13** с выходами 45–65%:



В случае фурфурилен(арилен)кетонов **3** препаративно выделить продукты азациклизации не удалось вследствие сильного осмоления реакционных смесей при длительном нагревании.

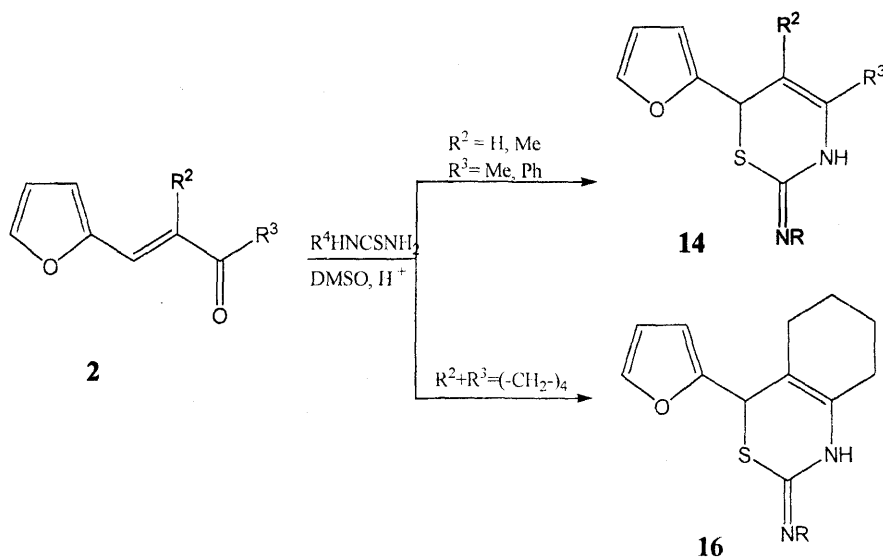
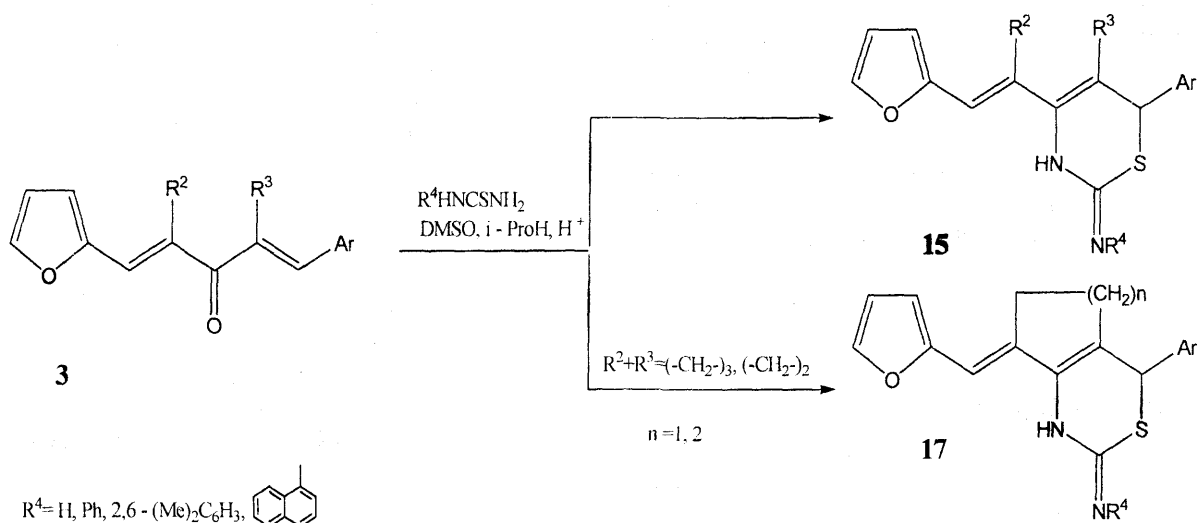
Состав и строение карбазонов **10**, **11** и пиразолинов **12**, **13** подтверждены данными элементного анализа ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C -спектроскопии [12]. В спектрах ПМР характеристичными являются сигналы протонов тио-



карбамидного фрагмента, дающие отдельные сигналы для первичной (9.32–10.55 м.д.) и вторичной (1.8–2.0 м.д.) тиамидных групп. В спектрах ЯМР ^{13}C характерным является сигнал α -углеродного атома боковой цепи относительно фуранового цикла. В пиразолинах этот атом является насыщенным и дает резонансный сигнал в сильном поле (51.6–53.9 м.д.), тогда как в тиакарбазах sp^2 -гибридизованные α, β -углеродные атомы боковой цепи резонируют в области (115–156 м.д.).

Таким образом, установлено, что циклоконденсация фурфурилиденкетон с тиосемикарбазидами в присутствии органического основания приводит к образованию фурфурилидензамещенных N-карбамоилпиразолинов.

Взаимодействие кетон **2**, **3** с тиакарбазидами в кислых средах осуществляется с участием сернистого нуклеофильного центра [13, 14], что приводит к образованию производных дигидро-1,3-тиазинового ряда с выходами 45–68% для продуктов ациклического строения **14**, **15** и 25–32% для соединений **16**, **17**:



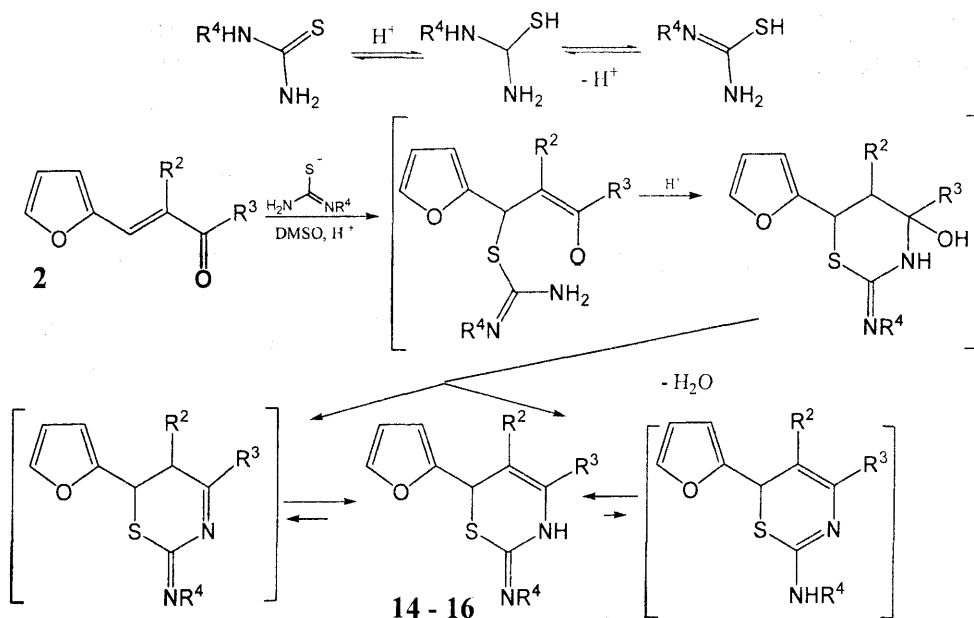
Образование продукта гетероциклизации при взаимодействии с сопряженными субстратами бинуклеофильных реагентов разной природы может протекать по различ-

ным схемам, включающим поэтапное или синхронное нуклеофильное взаимодействие азотистого и сернистого нуклеофилов с реакционными центрами субстрата.

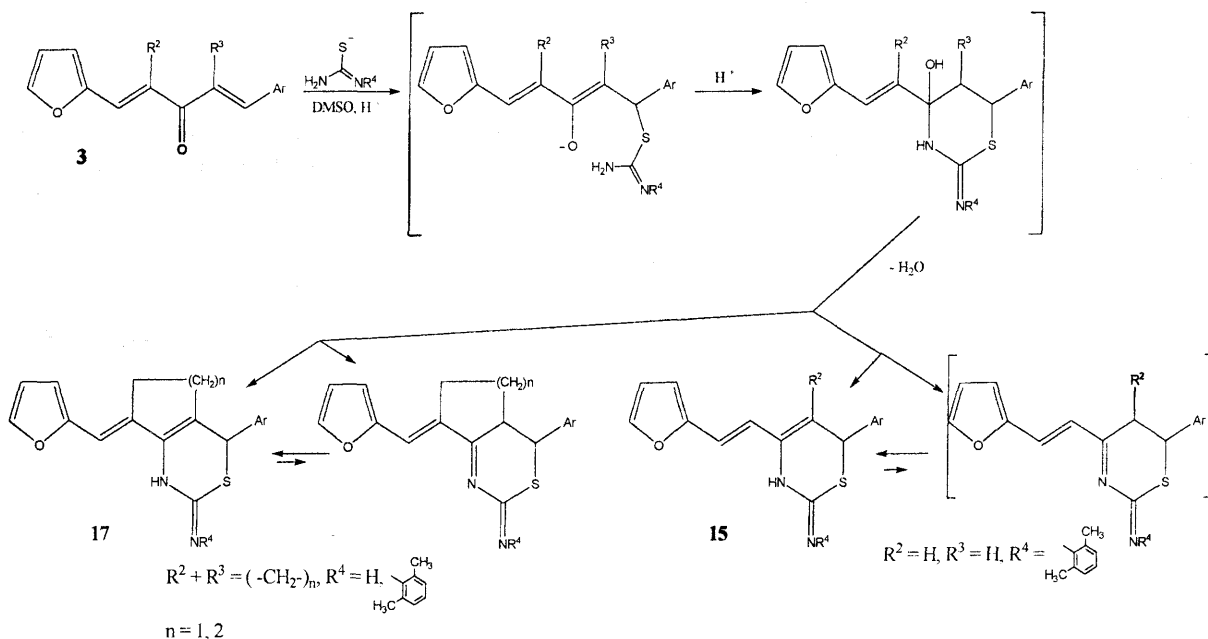


Наиболее вероятным, на наш взгляд, является присоединение тиолят-аниона к сопряженной кратной связи халкона и атака

карбонильного атома углерода азотистым нуклеофильным центром реагента согласно представленным ниже схемам:



Аналогично для дифурфурилен(арилиден)кетонов **3** циклоконденсация может осуществляться по двум направлениям:



Строение гетероциклических продуктов **15–17**, а следовательно, и схема гетероциклизации установлены на основе данных спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C .

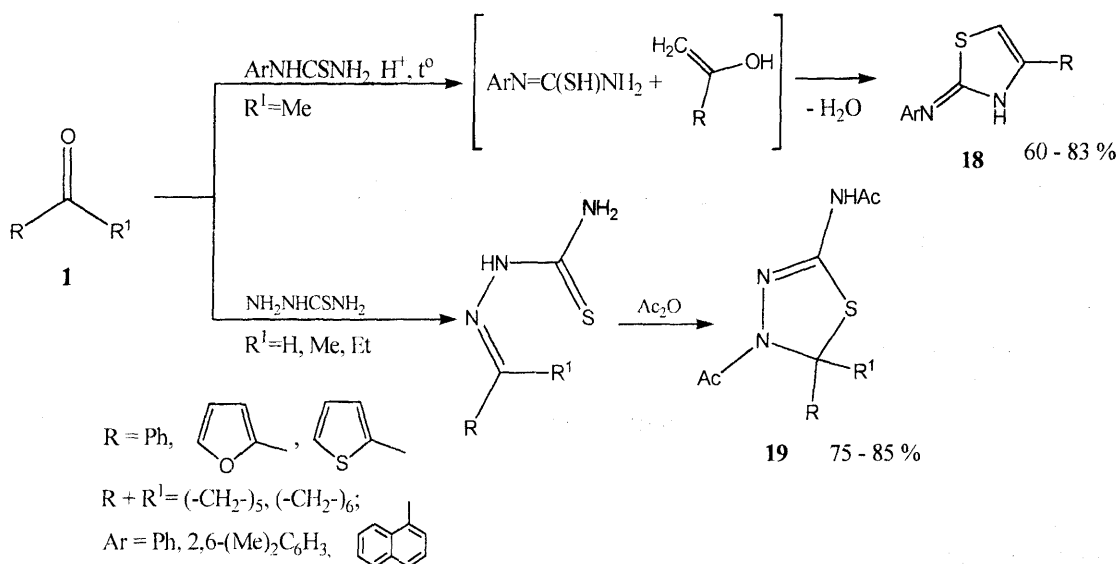
Так, в спектрах ЯМР ^{13}C 2-иминодигидротиозинов **14–17** имеются характеристические сигналы sp^3 -гибридизованных атомов углерода гетерокольца, находящихся в α -по-



ложении к атому серы в области 35.3–39.2 м.д. Соответствующие сигналы атомов углерода в циклических мочевилах **4**, **5** находятся в интервале 50.3–57.5 м.д. Наличие в спектрах ПМР N-замещенных иминотиазинов сигнала подвижного атома водорода, исчезающего при добавлении D₂O, в интервале 2.0–2.2 м.д. свидетельствует о преимущественном существовании дигидротиазинов **14–17** в енаминной, а не иминной форме. Наличие двух отдельных сигналов групп NH с химическими сдвигами 9.2, 2.0 м.д. од-

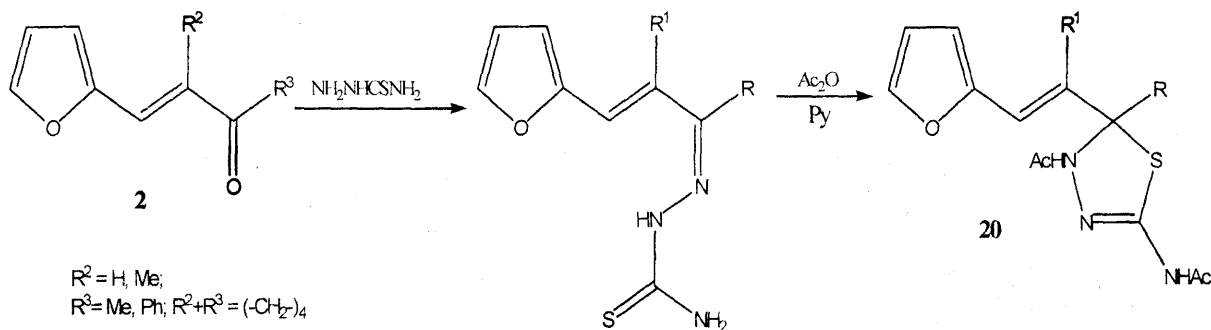
нозначно подтверждает экзоциклический характер иминной связи, что соответствует структурам **14–17**.

Нами изучены реакции циклоконденсации семикарбазонов карбонильных соединений **1** и **2** в кислых средах. Модификация метода [15, 16] позволило расширить препаративные возможности реакции, что привело к увеличению выхода целевых продуктов и получению неизвестных ранее тиапибролинов **18** и тиадиазолинов **19** [17]:



Установлено, что гетероциклизация тиосемикарбазонов α,β -непредельных кетонов фуранового ряда осуществляется с сохране-

нием кратной связи и приводит к образованию 2-фурфуридентиадизолинов **20**:



Состав и структура гетероциклов **18–20** подтверждена данными элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии.

Таким образом, показана возможность селективного формирования дигидропиридинового, гексагидрохиназинового, ди-

гидротиазинового, пиразолинового, тиазолинового и тиадиазолинового циклов при взаимодействии карбонильных соединений различных рядов с тиокарбамидами и их производными.



Библиографический список

1. Klochkova I.N., Semenova N.N. Perhydroazoles and perhydroazoles: Synthesis and Applications (review) // Selected Method for Synthesis and Modification of Heterocycles / Ed. V.G. Kartsev. M.: IBS Press, 2002. V.1. P.189–208.
2. Ключкова И.Н. Химия гидрированных азолов и азинов. Саратов: Научная книга, 2006.
3. Сазонов А.А., Французов А.А., Ключкова И.Н. Новые гетероциклические соединения в качестве химических регуляторов растительного морфогенеза // Вестн. СГАУ. 2005. №2. С.24–26.
4. Ключкова И.Н., Семенова Н.Н., Сазонов А.А. Синтез и биологическая активность функционально замещенных гетероциклических соединений пергидроазиновых и -азоловых рядов // Азотсодержащие гетероциклы и алкалоиды / Под ред. В.Г. Карцева, Г.А. Толстикова. М.: Иридий-Пресс, 2001. Т.1. С.435–439.
5. Ключкова И.Н., Семенова Н.Н., Сафонова А.А. Поиск потенциальных ингибиторов холинэстеразы среди функционально замещенных пирролидинов и пиперазинов // Хим.-фарм. журн. 1999. №12. С.12–15.
6. Ключкова И.Н. Восстановительное аминирование аминоксофуранов – перспективный метод синтеза гидрированных азолов и азинов // Изв. Сарат. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2005. Т.5, вып.1. С.19–25.
7. Ключкова И.Н., Сазонов А.А. 2-(п-Бромбензиден)-6-фурфуриден-циклогексанон и 4-(п-бромфенил)-8-фурфуриден-3,4,5,6,7,8-гексагидро-2-(1H)-хиназолинтион // Кислород и серусодержащие гетероциклы / Под ред. В.Г. Карцева. М.: IBS Press, 2003. Т.2. С.288–289.
8. Ключкова И.Н., Сазонов А.А. Реакция оксо- и аминифуранов с (тио)карбамидами // Кислород и серусодержащие гетероциклы / Под ред. В.Г. Карцева. М.: IBS Press, 2003. Т.2. С.107–110.
9. Кривенько А.П., Запара А.Г., Иванников А.В., Ключкова И.Н. Фурфуриденцикланоны в реакциях с гидразинами // ХГС. 2000. №4. С.471–474.
10. Сазонов А.А., Ключкова И.Н. Фурфуриден(арилиден) кетоны в синтезе циклических карбамидов // Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов: Сб. науч. тр. / Под ред. А.П. Кривенько. Саратов: Научная книга, 2004. С.254–256.
11. Ключкова И.Н., Сазонов А.А. Направленный синтез практически полезных пергидроазолов и -азинов на основе фурановых веществ // Достижения и перспективы химической науки: Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань, 2003. Т.1. С.407.
12. Сазонов А.А. Синтез функционально замещенных гидрированных азинов и азолов на основе фурановых веществ: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2005.
13. Ключкова И.Н., Сазонов А.А. Синтез соединений 1,3,5-гексагидротриазинового и 1,3,5-тетрагидротиадиазинового рядов с использованием (тио)карбамидов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. №3. С.106–108.
14. Сазонов А.А., Французов А.А., Ключкова И.Н. О взаимодействии фурфуриденкетонс с тиокарбамидами // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. №3. С.127–128.
15. Бакибаев А.А., Яговкин А.Ю., Вострецов С.Н. Методы синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений с использованием мочевины и родственных соединений // Успехи химии. 1998. Т.67, №4. С.333–352.
16. Andreas S., Schmitz E., Sceboth H. 4-Acyl-2-acylamino-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazole durch Acylierung von Thiosemicarbazonen // J. Pract. Chem. 1986. Bd.328. S.205–214.
17. Аниськов А.А., Воронов И.И. Синтез соединений тиапиразолинового и тиадиазолинового рядов с использованием тиокарбамидов // Материалы Междунар. конф. студ. и асп. по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006». М.: Изд-во Моск. ун-та, 2006. С.128.



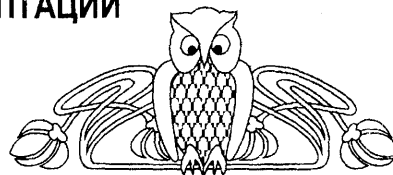
БИОЛОГИЯ

УДК 577.1:591.1

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КРОВИ САМОК БЕЛЫХ КРЫС НА ФОНЕ ТОКСИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНАМИ КАДМИЯ И В РАЗЛИЧНЫЕ ПЕРИОДЫ АДАПТАЦИИ

Е.В. Степанова, И.К. Миронова, В.В. Игнатов

Саратовский государственный университет,
кафедра биохимии и биофизики.
E-mail: Stepanova_evbio@mail.ru



В статье рассматриваются изменения некоторых физико-химических показателей крови самок белых крыс на фоне токсического воздействия ионами кадмия и в различные периоды адаптации. Показано, что при интоксикации кадмием происходит увеличение концентрации малонового диальдегида (МДА), снижение уровня церулоплазмينا и изменение показателей импеданса цельной крови. По прошествии 4 и 8 дней адаптации имелась тенденция к приближению некоторых из показателей к контрольным значениям, указывая на то, что адаптационные реакции, протекающие в организме обеспечивают функциональное единство и адекватность его ответов на внешние неблагоприятные воздействия.

Research of Some Physico-Chemical Parameters of White Female Rats Blood at Toxic Effect of Cadmium Ions and in Different Adaptation Periods

E.V. Stepanova, I.K. Mironova, V.V. Ignatov

In article are considered changes of some physical and chemical parameters of blood white female rats on at toxic influence by ions of cadmium and during the various periods of adaptation. It is shown, that at an intoxication cadmium occurs increase in concentration malone dialdehyds (МДА), decrease in a level ceryloplasmin and change of parameters of an impedance of integral blood. After 4 and 8 days of adaptation there was a tendency to approach of some of parameters to control values, specifying that the adaptable reactions proceeding in an organism provide functional unity and adequacy of its answers to external adverse influences.

Сопrotивляемость организма влиянию неблагоприятных факторов во многом определяется состоянием физиологических систем. Биологический смысл и характер таких реакций заключается в мобилизации функциональных резервов организма, необходимых для поддержания гомеостаза. Конечный результат мобилизации адаптационных механизмов – приспособление организма к новым условиям внешней и внутренней среды. Адаптационные возможности организма представляют собой одно из фундаментальных его свойств и все чаще рассматриваются в качестве интегрального критерия здоровья, которые отражают степень его динамического

равновесия со средой. Перекисное окисление липидов (ПОЛ) и его продукты, выступая в роли «первичных медиаторов» стресса [1] или «SOS-ответа» [2], представляют один из наиболее ранних регуляторных адаптационных механизмов.

Целью данного исследования явилось изучение процессов перекисного окисления липидов, антиоксидантной защиты (АОЗ) и импеданса в крови самок крыс на фоне токсического воздействия ионами кадмия и в различные периоды адаптации.

Исследования проводились на самках беспородных белых крыс ($n = 40$), средней массы 200–250 г, получавших внутривенно $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в дозе 2 мг/кг в течение 10 дней. Животные были разделены на 4 группы. Первую группу составили самки, которых забивали через сутки после последнего введения. Вторую и третью группу самок декапитировали на 4-й и 8-й день соответственно после последнего введения токсиканта. Вторая и третья экспериментальные группы были сформированы для изучения адаптационных механизмов организма самок к токсическому агенту. Контрольную группу составили животные, которым вводили 1 мл 0,9%-ного NaCl и забивали через сутки после последнего введения.

Оценку интенсивности перекисного окисления липидов проводили регистрируя количество малонового диальдегида в эритроцитах и сыворотке, о возможных нарушениях в структуре мембран судили по изменению величины суммарного сопротивления электрическому току, в интервале частот от 20 Гц до 1 МГц. Состояние антиоксидантной системы (АОС) сыворотки характеризовалось изменением уровня церулоплазмينا.



Ранее рядом авторов [3, 4] было выявлено, что острое и хроническое воздействие ионов кадмия снижает активность антиоксидантной системы, приводит к образованию свободных радикалов и усилению процессов перекисного окисления липидов, нарушая клеточный метаболизм.

Нами установлено увеличение интенсивности процессов ПОЛ и снижение АОЗ в сыворотке и эритроцитах, что возможно свидетельствует о нарушении прооксидантно-антиоксидантного статуса организма. Это нарушение является ранним универсальным неспецифическим звеном патогенеза многих заболеваний. И его оценка может быть рекомендована в качестве одного из методов мониторинга состояния здоровья человека и животного.

Так, нами было обнаружено резкое увеличение содержания МДА в эритроцитах – в 3,6 раза ($p < 0,001$) – и постепенное увеличение его в сыворотке у животных 1-й группы по сравнению с контролем (табл. 1). Резкое увеличение уровня МДА в мембранах эритроцитов на фоне введения ионов кадмия обусловлено интенсификацией здесь процессов ПОЛ, активацией процессов свободнорадикального окисления с последующим повреждением био-молекул и развитием оксидативного стресса [5]. Ионы кадмия могут накапливаться в эритроцитах, вызывать в последующем их лизис с выходом гемоглобина в кровяное русло [6], который является мощным прооксидантом.

Таблица 1

Содержание малонового диальдегида в эритроцитах и сыворотке у самок белых крыс на фоне воздействия ионами кадмия

Показатели	Контроль	1 группа	2 группа	3 группа
МДА-эритроцитов, $\mu\text{моль/л}$	$1,1 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,4$ *	$1,1 \pm 0,2$ $p_{1-2} < 0,003$	$1,3 \pm 0,3$ $p_{1-3} < 0,002$
МДА-сыворотки, $\mu\text{моль/л}$	$0,9 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,3$ ♦	$5,6 \pm 1,9$ • $p_{1-2} < 0,05$	$2,7 \pm 0,4$ ** $p_{2-3} < 0,05$ $p_{1-3} < 0,05$

* – $p < 0,001$; ** – $p < 0,002$; ♦ – $p < 0,02$; • – $p < 0,05$ – достоверно по отношению к контролю; p_{1-2} – достоверность различий между 1 и 2 группами; p_{2-3} – достоверность различий между 2 и 3 группами; p_{1-3} – достоверность различий между 1 и 3 группами.

К 4 и 8 дням адаптации (2, 3 группы) данный показатель в эритроцитах приближался к контрольным значениям, а в сыворотке продолжал расти, увеличившись во 2-й группе в 6,6 раза и в 3-й – в 3,2 раза по сравнению с контролем. Это, вероятно, обусловлено поступлением продуктов ПОЛ из поврежденных тканей, а также низким уровнем церулоплазмينا (табл. 2), который является здесь одним из главных антиоксидантов. Возвращение уровня МДА в эритроцитах практически к контрольным значениям можно объяснить тем, что в эритроцитах более мощная АОЗ, чем в сыворотке, и тем, что эритроциты являются быстро обновляющимися компонентами крови [7].

Таблица 2

Уровень церулоплазмينا в сыворотке крови у самок белых крыс на фоне воздействия ионами кадмия в различные периоды адаптации

Показатель	Контроль	1 группа	2 группа	3 группа
Церулоплазмин сыворотки, мг/л	$400,9 \pm 47,7$	$221,1 \pm 30,4$ * ($p < 0,01$)	$173,9 \pm 12,9$ * ($p < 0,02$)	$168,9 \pm 17,2$ * ($p < 0,001$)

* – достоверность по отношению к контролю.

Понижение уровня церулоплазмينا в сыворотке объясняется тем, что ионы кадмия могут вступать в конкурентные взаимоотношения с ионами меди, железа, цинка, вытесняя их из белков, ферментов, гемоглобина. Поскольку церулоплазмин является медьсодержащим белком и основным органом его синтеза является печень, то вероятно, что после поступления ионов кадмия в клетки печени происходит вытеснение ионов меди в церулоплазмине ионами кадмия, о чем свидетельствует снижение его уровня в сыворотке [8].

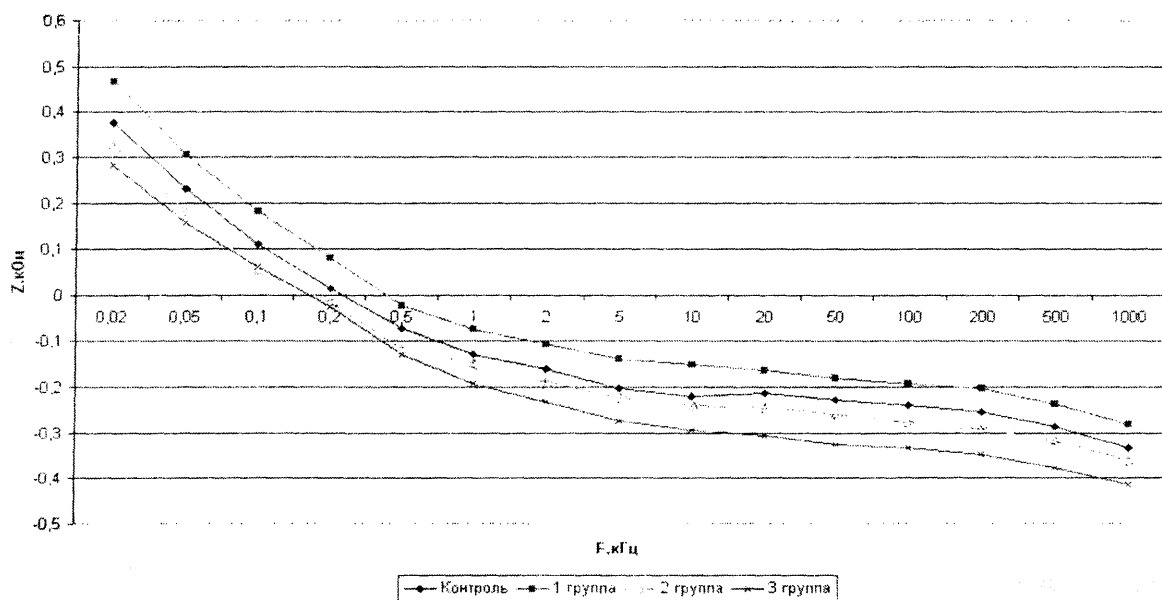
Токсическое воздействие продуктов перекисного окисления липидов вызывает дезинтеграцию мембранных структур и макромолекул, нарушает работу транспортных АТФ-аз, тем самым приводит к изменению ионного состава клеток. Известно, что состояние мембран обуславливают электрические показатели клеток, такие как электропроводность и импеданс, имеющие в норме постоянные значения. Импеданс включает омическое и емкостное сопротивление. На



рисунке представлена логарифмическая кривая изменения импеданса цельной крови у четырех исследуемых групп животных.

Можно отметить, что введение кадмия опытной группе животных приводит к достоверному увеличению значений импеданса по сравнению с контрольной группой как в низкочастотной области, так и в высокочастотной. Как правило, это происходит при изменении емкости клеток за счет их набухания, причиной которого являются нарушения

транспортной функции мембран. В группе животных, прошедших временную адаптацию, значения величины импеданса приближаются к контрольным, а в низкочастотной области становятся ниже их. По-видимому, с течением времени ионный баланс клеток восстанавливается, но токсическое действие кадмия приводит к прогрессирующим изменениям физико-химических свойств мембранных структур и, как следствие, – увеличению электропроводности.



Зависимость изменения импеданса цельной крови от частоты электрического тока: * – достоверность различий между контрольной и 1-й группами; • – достоверность различий между контрольной и 3-й группами

Таким образом, исходя из полученных результатов, можно заключить, что адаптация самок белых крыс к воздействию кадмия происходит через расходование и мобилизацию функциональных резервов организма, приводя его в состояние стабильного функционирования.

Библиографический список

1. Барабой В.А. Механизмы стресса и перекисное окисление липидов // Успехи совр. биологии. 1991. Т.111, вып.6. С.323–331.
2. Benamira M., Marnett L.J. The lipid peroxidation product 4-hydroxynonenal is a potent inducer of the SOS response // Mutat Res. 1992. V.293. P.1–10.
3. El-Maraghy S.A., Gad M.Z., Fahim A.T., Hamdy M.A. Effect of cadmium and aluminium intake on the antioxidant status and lipid peroxidation in rat tissues // J. Biochem. Mol. Toxicol. 2001. V.15, №4. P.207–214.
4. Kjellstrom T. Cadmium and Health // Toxicology. 1986. №4. P.7–17.
5. Wagener F.A.D.T.G.A., Eggert A., Boerman O.C. et al. Heme is potent inducer of inflammation in mice and is counteracted by heme oxygenase // Blood. 2001. №6. P.1802–1811.
6. Sarkar S., Yadav P., Bhatnagar D. Lipid peroxidative damage on cadmium exposure and alterations in antioxidant system in rat erythrocytes // Biometals. 1998. №6. P.153–157.
7. Kostic M.M., Ognjanovich B., Dimitrijevic S. et al. Cadmium-induced changes of antioxidant and metabolic status in red blood cells of rat: in vivo effects // Eur. J. Haematol. 1993. V.51, №2. P.86–92.
8. Алексеева Н.М. Изменение активности церулоплазмينا в сыворотке крови под воздействием различных факторов // Гигиена и санитария. 1991. №8. С.70–71.

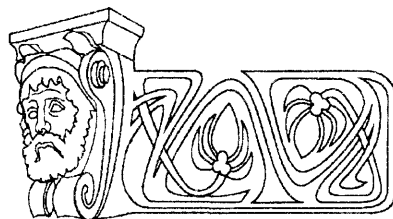


УДК 612.171.18: 599.323.4

ВЛИЯНИЕ КАСТРАЦИИ НА СОДЕРЖАНИЕ ОКСИДА АЗОТА В КРОВИ У ЗДОРОВЫХ И ГИПЕРТЕНЗИВНЫХ САМОК КРЫС В УСЛОВИЯХ ПОКОЯ И СТРЕССА

О.В. Семячкина-Глушковская, Т.Г. Анищенко, Т.А. Синдякова,
А.Г. Степанова, Т.А. Русяева

Саратовский государственный университет,
кафедра физиологии человека и животных
E-mail: glushkovskaya@mail.ru



Изучалось содержание оксида азота (NO) в крови у здоровых и гипертензивных самок крыс в условиях дефицита эстрогенов в покое и при стрессе. Показано, что на фоне пониженной базальной и стрессорной секреции NO у гипертензивных самок по сравнению со здоровыми женскими особями у первых отмечается более существенное влияние кастрации на снижение продукции NO в покое и при стрессе, что подтверждает NO-зависимые механизмы кардиопротекторных эффектов эстрогенов.

Effect of Castration on the Nitric Oxide Content in Blood in Healthy and Hypertensive Female Rats at Rest and Stress

O.V. Semyachkina-Glushkovskaya, T.G. Anishchenko,
T.A. Sindyakova, A.G. Stepanova, T.A. Rusyayeva

We studied the nitric oxide availability in blood in healthy and hypertensive female rats under deficient of estrogens under rest and stress conditions. We found that the basal and stress NO levels were lower in hypertensive vs. healthy female rats. Moreover, castration was accompanied by more significant decrease in basal and stress NO content in blood in hypertensive compared with healthy rats. These results confirm hypothesis that NO plays important role in cardioprotective influences of estrogens.

Известно, что средняя продолжительность жизни, отражающая эффективность работы адаптивных систем, у мужчин меньше, чем у женщин. Данный феномен в значительной степени связывают с более высокой склонностью мужчин к развитию кардиоваскулярных заболеваний стрессорного генеза. Действительно, в наших исследованиях мы показали, что развитие эссенциальной гипертонии протекает тяжелее у самцов, чем у самок. При этом у гипертензивных самок отмечалось ослабление, а у гипертензивных самцов усиление гемодинамических эффектов стресса по сравнению со здоровыми животными [1]. Вполне очевидно, что причины, обуславливающие половые различия в кардиоваскулярной адаптации к негативным воздействиям, скрываются в различных звеньях регуляции сердечно-сосудистой активности. Так, нами было показано, что различная

стресс-реактивность сердечно-сосудистой системы (ССС) у мужских и женских особей ассоциируется с половыми особенностями в центральных [2–4] и периферических [5, 6] звеньях кардиососудистой регуляции.

Особую роль в обеспечении кардиоваскулярной стресс-устойчивости отводят NO. Оксид азота, обладая стресс-лимитирующими свойствами, подавляет токсичное действие стрессорных гормонов, сдерживает гиперактивацию адренергических и холинергических влияний, оказывает вазорелаксирующее эффекты и тем самым способствует сердечно-сосудистой протекции в период негативных воздействий. Действительно, в наших опытах была обнаружена зависимость между содержанием NO в крови и степенью развития гипертонии у особей разного пола [7, 8], а также между дефицитом NO и кардиоваскулярной стресс-реактивностью [9, 10].

Существуют убедительные доказательства того, что в качестве ключевого фактора, обеспечивающего повышенную стресс-устойчивость CCC в женском организме, по сравнению с мужским, выступают эстрогены, кардиопротекторные эффекты которых в значительной степени реализуются за счет их стимулирующего влияния на активность вазорелаксирующих факторов.

В связи с вышеизложенным целью данной работы явилось изучение содержания NO в крови в условиях дефицита эстрогенов у здоровых и гипертензивных самок крыс в покое и при стрессе.

Опыты были выполнены на 40 интактных и 36 кастрированных здоровых и гипертензивных самках крыс. Для индуцирования гипертонии была использована модель почечной гипертонии Голдблэта. Наложение



серебряной клипсы проводили под нембуталовым наркозом (35–40 мг/1000 г). Содержание NO определяли по наличию в крови нитритов с применением реактива Грисса в покое и спустя 5 мин после начала стресса (иммобилизация животного на спине). Контролем служили здоровые, а не ложнооперированные крысы, поскольку, по нашим данным, уровень кортикостерона в крови нормализуется уже через сутки после лапаротомии. Статистическая обработка результатов проводилась с помощью программы Statistica 5.0. Для сравнения внутри группы относительно исходного состояния применялся тест Wilcoxon, для межгрупповых сравнений – тест Mann-Whitney и ANOVA-2 с постхоковым анализом ранговым тестом Duncan. Различия считались достоверными при $p < 0,05$.

Ишемия почечной артерии индуцировала развитие реноваскулярной гипертонии, о наличии которой судили по высоким базальным значениям артериального давления (АД) у крыс и атрофическим изменениям в клипсированной почке. Так, уровень АД в покое у гипертензивных самок значительно превышал таковой у здоровых самок (118 ± 2 мм. рт. ст. против 96 ± 3 мм. рт. ст., $p < 0,05$). При этом масса клипсированной почки у гипертензивных крыс была снижена по сравнению с массой интактной почки у здоровых животных в 8,3 раза ($p < 0,05$).

Развитие гипертонии сопровождалось снижением содержания NO в крови (рис.1). Так, базальная продукция NO у гипертензивных самок была уменьшена в 1,2 раза ($p < 0,05$) по сравнению со здоровыми самками ($0,44 \pm 0,05$ мкг/% против $0,54 \pm 0,04$ мкг/%, $p < 0,05$). В условиях стресса наблюдалось усиление синтеза NO как у здоровых, так и у гипертензивных самок (см. рис.1). Однако, у гипертензивных самок на фоне снижения активности NO-ергической системы стрессорные уровни NO в крови были ниже, чем у здоровых ($0,72 \pm 0,06$ мкг/% против $0,91 \pm 0,07$ мкг/%, $p < 0,05$).

Кастрация сопровождалась резким снижением продукции NO, выраженным наиболее остро у гипертензивных самок (рис.2). Так, если у здоровых самок после овариоэктомии базальное содержание NO в крови снижалось в 1,5 раза ($p < 0,05$), ($0,36 \pm 0,05$ мкг/% против $0,54 \pm 0,04$ мкг/%, $p < 0,05$), то у гипертензив-

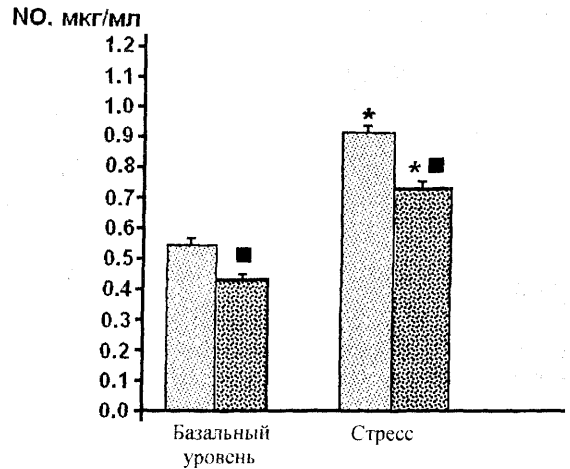


Рис. 1. Содержание оксида азота (NO, мкг/мл) в крови у здоровых и гипертензивных самок в условиях покоя и стресса: [белый квадрат] – здоровые самки; [штрихованный квадрат] – гипертензивные самки; * – $p < 0,05$ относительно исходных значений; ■ – $p < 0,05$ относительно здоровых самок

ных самок – в 2,7 раза ($p < 0,05$), ($0,16 \pm 0,03$ мкг/% против $0,44 \pm 0,05$ мкг/%, $p < 0,05$). При этом дефицит эстрогенов значительно повлиял на стрессорные уровни NO у гипертензивных, но не у здоровых самок (рис.3). Так, если в условиях стресса кастрация снижала содержание NO у гипертензивных самок в 1,4 раза ($p < 0,05$) ($0,50 \pm 0,09$ мкг/% против $0,72 \pm 0,06$ мкг/%, $p < 0,05$), то у здоровых самок дефицит эстрогенов не влиял на стрессорную секрецию NO ($0,87 \pm 0,12$ мкг/% против $0,91 \pm 0,07$ мкг/%, $p < 0,05$).

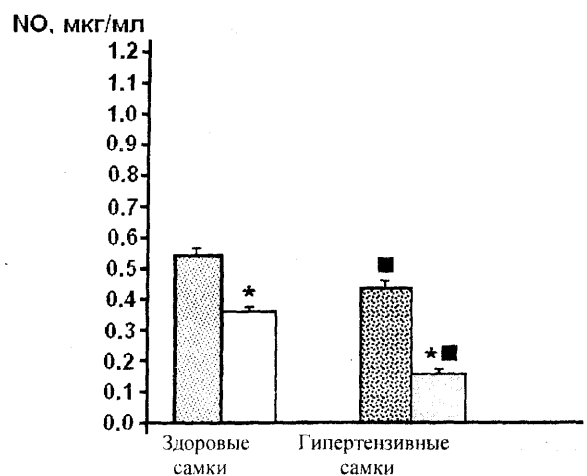


Рис.2. Влияние кастрации на базальное содержание оксида азота (NO, мкг/мл) в крови у здоровых и гипертензивных самок: [штрихованный квадрат] – интактные здоровые самки; [белый квадрат] – кастрированные здоровые самки; [штрихованный квадрат] – гипертензивные самки; [белый квадрат] – кастрированные гипертензивные самки; * – $p < 0,05$ относительно интактных самок; ■ – $p < 0,05$ относительно здоровых самок

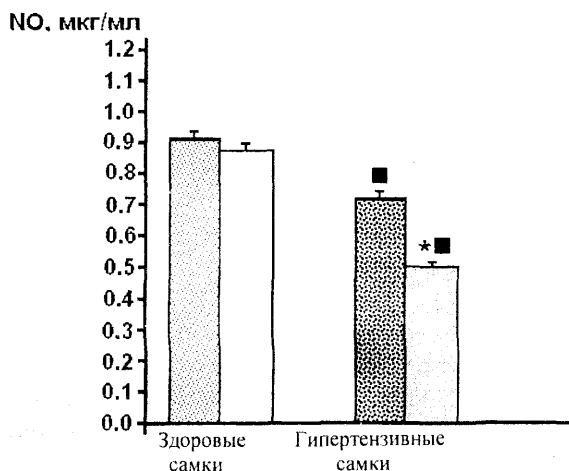


Рис.3. Влияние кастрации на стрессорное содержание оксида азота (NO, мкг/мл) в крови у здоровых и гипертензивных самок: ■ – интактные здоровые самки; □ – кастрированные здоровые самки; ■ – гипертензивные самки; □ – кастрированные гипертензивные самки; * – $p < 0.05$ относительно интактных самок; ■ – $p < 0.05$ относительно здоровых самок

Таким образом, пониженные базальные и стрессорные уровни NO у гипертензивных самок, по сравнению со здоровыми самками, подтверждают важную роль эндотелиальной дисфункции в гипертонии, а также выявляют один из возможных механизмов кардиоваскулярной стресс-устойчивости. Существенное понижение содержания NO в крови у здоровых и гипертензивных самок после кастрации согласуется с представлением о стимулирующей роли эстрогенов в секреции NO. Значительное снижение NO в условиях кастрации у гипертензивных по сравнению со здоровыми самками в покое и при стрессе подтверждает роль NO-зависимых механизмов кардиопротекторных эффектов эстрогенов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке МОРФ по программе «Развитие потенциала высшей школы».

Библиографический список

1. Глушковская-Семячкина О.В., Анищенко Т.Г., Бердникова В.А., Синдякова Т.А. Кардиоваскулярная стресс-реактивность у гипертензивных самок и самцов крыс // Фундаментальные исследования: Материалы междунар. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования в медицине», Лутраки (Греция), 1–8 октября 2006. М.: Академия естествознания, 2006. № 3. С.274.

2. Бердникова В.А., Найденова О.С., Глушковская-Семячкина О.В., Анищенко Т.Г. Половые особенности кардиоваскулярной чувствительности к ацетилхолину у здоровых и гипертензивных крыс // Достижения фундаментальных наук в решении актуальных проблем медицины: Материалы междунар. конф. Астрахань–Волгоград–Астрахань, 9–12 мая 2006. Астрахань: Изд-во Астрахан. ун-та, 2006. С.223–224.

3. Семячкина-Глушковская О.В., Анищенко Т.Г. Кардиоваскулярная чувствительность к адреналину у здоровых и гипертензивных самок крыс // Эколого-биологические проблемы бассейна Каспийского моря: Сб. материалов междунар. конф. Астрахань, 10–11 октября 2006. Астрахань: Издат. дом «Астраханский университет», 2006. С.162–164.

4. Семенова М.А., Анищенко Т.Г. Исследование роли половых гормонов в кардиоваскулярной чувствительности к адреналину и ацетилхолину в условиях покоя и стресса // Достижения фундаментальных наук в решении актуальных проблем медицины: Сб. материалов междунар. конф. Астрахань–Волгоград–Астрахань, 9–12 мая 2006. Астрахань: Изд-во Астрахан. ун-та, 2006. С.327–330.

5. Синдякова Т.А., Семячкина-Глушковская О.В., Анищенко Т.Г. Базальная и стрессорная секреция оксида азота у здоровых и гипертензивных самцов крыс // Эколого-биологические проблемы бассейна Каспийского моря: Сб. материалов междунар. конф. Астрахань, 10–11 октября 2006. Астрахань: Издат. дом «Астраханский университет», 2006. С.176–177.

6. Glushkovskaya-Semychikina O.V., Anichshenko T.G., Sindyakova T.A. Sex particularities in nitric oxide availability in healthy and hypertensive rats under normal and stress conditions // J. of Hypertension. 2006. Vol.24(4).

7. Глушковская-Семячкина О.В., Анищенко Т.Г., Синдякова Т.А., Бердникова В.А. Половые различия в содержании оксида азота у здоровых и гипертензивных крыс в условиях покоя и стресса // Бюл. эксперим. биол. мед. 2006. Т.142, №7. С.13–16.

8. Glushkovskaya-Semaychikina O.V., Anishchenko T.G., Sindyakova T.A., Leksina O.V., Berdnikova V.A. Sex-related differences in nitric oxide content in healthy and hypertensive rats at rest and under stress conditions // Bulletin of Experimental Biology and Medicine. 2006. V.142, №1. P.9–11.

9. Глушковская-Семячкина О.В., Анищенко Т.Г., Бердникова В.А., Смирнова А.Е., Найденова О.С. Половые особенности кардиоваскулярной чувствительности к дефициту оксида азота // Современные проблемы науки и образования: Материалы междунар. конф. «Медицинские, социальные и экономические проблемы сохранения здоровья населения». Анталия (Турция), 21–28 мая 2006. М.: Академия естествознания, 2006. № 5. С.91.

10. Смирнова А.Е., Семячкина-Глушковская О.В., Анищенко Т.Г. Гемодинамические эффекты стресса в условиях дефицита оксида азота // Материалы науч.-практ. конф. молодых учен. с междунар. участием. Одесса (Украина), 25–26 октября 2006. Одесса: Изд-во Одес. гос. мед. ун-та, 2006. С.31.



УДК 581.55

ГЕОБОТАНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДУБРАВ ХВАЛЫНСКОГО РАЙОНА САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Е.А. Архипова, В.А. Болдырев, С.Н. Поликанов, М.В. Степанов

Саратовский государственный университет,
кафедра ботаники и экологии
E-mail: arhipovaea@mail.ru

Дано описание семи основных ассоциаций дубрав Хвалынского национального парка Саратовской области в зависимости от почв и положения в рельефе. Оценено жизненное состояние древостоев. Выявлен видовой состав кустарникового и травянистого ярусов.

Oak Forests Geobotanic Characteristic in Chvalynsk District of Saratov Region

E.A. Arhipova, V.A. Boldyrev, S.N. Polykanov, M.V. Stepanov

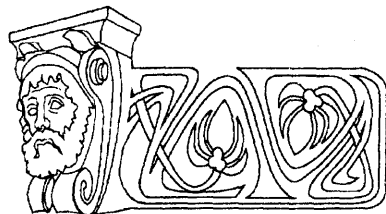
Description of seven main associations of oak forests in Chvalynsk national park of Saratov region had been made depending on soil and position on the relief. The state of viability had been estimated. Species composition of herbaceous and shrubs strata had been discovered.

В последнее время геоботанические исследования становятся все более актуальными при решении задач сохранения и восстановления естественных сообществ. Дубравы являются одними из коренных плакорных лесов Саратовского Правобережья. На сегодняшний день в связи с массовым усыханием дуба изучение состояния дубрав крайне необходимо [1].

Материал и методика

Дубравы национального парка «Хвалынский» (НП), представляющие все разнообразие наименее антропогенно измененных дубрав Хвалынского района, выбраны в качестве объекта исследования, поскольку обширная территория парка подвергается только частичному природопользованию.

Для изучения состояния каждого лесного массива закладывались учетные площади размером 20 × 20 м. На каждой учетной площади выполнялся полный почвенный разрез для изучения морфологических признаков почвы и не менее 10 прикопок для уточнения мощности верхних горизонтов и лесной подстилки. Морфологические признаки почв описывались по общепринятой методике [2].



При таксономии почв использовались известные руководства [3–5] с учетом региональных особенностей [6].

Растительный покров изучался по ярусам [7–10]. Для каждого дерева на учетной площади определялась видовая принадлежность, высота (при помощи эклиметра), диаметр и жизненное состояние (ЖС). Определение коэффициента ЖС (L) каждого дерева и всего древостоя в целом проводилось по методике В.А. Алексеева [11], исходя из состояния кроны.

Подрост и подлесок описывались на всей учетной площади методом сплошного перечета. Определялась их видовая принадлежность, высота, встречаемость. Для изучения всходов и травяного покрова закладывались площадки размером 1 м² не менее чем в 10-ти повторностях, на которых определялась видовая принадлежность, высота, встречаемость, обилие.

Определение видов сосудистых растений проводилось по «Флоре средней полосы Европейской части СССР» [12]. Современная номенклатура растений приведена по сводке С.К. Черепанова [13]. Данные распределения видов по экоморфам заимствованы из работ «Экологическая оценка кормовых угодий по растительному покрову» [14] и «Систематический и экоморфный анализ флоры Красносамарского лесного массива в зоне настоящих степей» [15], а также использованы личные наблюдения авторов.

Результаты и обсуждение

Всего было изучено семь дубрав, четыре из них расположены на дерновых лесных песчаных почвах, а остальные три – на дерново-карбонатных лесных на мелу. Описание наиболее типичных почвенных разрезов при-



водим для липо-дубравы коротконожково-ландышевой и липо-дубравы ландышевой. Почвенные разрезы в остальных сообществах незначительно отличаются по мощности горизонтов.

Липо-дубрава коротконожково-ландышевая. Изучение проводилось в окр. с. Старая Лебежайка в верхней части склона северо-западной экспозиции крутизной в 45° 21 июня 2006 г.

Характеристику почвы приводим по разрезу, заложенному в наиболее типичном месте фитоценоза.

- A_{01} , $\frac{0-3}{3}$ – в верхней части неразложившийся опад из листьев и веток светло-бурого цвета
- A_{02} , $\frac{3-7}{4}$ – хорошо разложившиеся органические остатки бурого цвета, при растирании распадаются
- A_1 , $\frac{7-12}{5}$ – буровато-серый, увлажненный, ореховато-комковатый, рыхлый, супесчаный, обильно пронизан корнями и мицелием, переход в A_2 неясный, граница размытая
- A_2 , $\frac{12-16}{4}$ – серый с белесоватым отливом, увлажненный, ореховато-комковатый, рыхлый, супесчаный, пронизан толстыми корнями, переход в B_1 постепенный, граница размытая
- B_1 , $\frac{16-20}{4}$ – светло-серый, увлажненный, комковато-ореховатый, рыхлый, супесчаный, переход в B_2 ясный, постепенный
- B_2 , $\frac{20-28}{8}$ – коричневатого-серый, увлажненный, ореховатый, рыхлый, супесчаный, отличается от C цветом благодаря замыву из верхележащих горизонтов, переход в C резкий, ясный с затеками
- C , 28 и – песок желто-серого цвета глубже

По всему профилю от HCl не вскипает.

Почва – дерновая лесная песчаная.

Формула древостоя 6Лп., 4Д., ед. Б. Общее жизненное состояние ослабленное ($L = 69,9\%$). Высота древостоя $16,4 \pm 0,74^*$ м. Диаметр стволов $20,4 \pm 1,08$ см. В подросте встречается липа (*Tilia cordata*) и клен остролистный (*Acer platanoides*). Всходы и подрост дуба обыкновенного (*Quercus robur*) отсутствуют. В подлеске доминирует бересклет бородавчатый (*Euonymus verrucosa*). В травостое, кроме основных доминантов – ландыша майского (*Convallaria majalis*) и

коротконожки перистой (*Brachypodium pinnatum*), отмечены чина весенняя (*Lathyrus vernus*), мятлик дубравный (*Poa nemoralis*), звездчатка жестколистная (*Stellaria holostea*) и др. (таблица). Преобладают лесные, мезофитные, мезотрофные виды.

Дубрава коротконожковая занимает пологий склон северо-западной экспозиции крутизной $11-12^\circ$. Изучение проводилось на территории Сосновомазинского лесничества (квартал 13) 27 июля 2006 г. Формула древостоя 10Д., ед. Б., Кл. остр. Жизненное состояние сильно ослабленное ($L = 42,0\%$). Высота древостоя $10,7 \pm 1,72$ м. Диаметр $17,4 \pm 0,61$ см. В подросте отмечены дуб обыкновенный и клен остролистный. В подлеске преобладают бересклет бородавчатый и вишня степная (*Cerasus fruticosa*). В травостое доминирует коротконожка перистая, обильны ландыш майский, купена лекарственная (*Polygonatum odoratum*), осока пальчатая (*Carex digitata*). Кроме лесных видов, присутствуют также степные и сорные. По отношению к увлажнению преобладают в основном мезофитные, по отношению к богатству почв – мезотрофные растения.

Дубрава ландышевая находится в верхней части склона юго-восточной экспозиции крутизной 3° . Изучение проводилось на плакорном участке хребта Таши 28 июня 2005 г. Формула древостоя 8Д., 2Кл. остр. Жизненное состояние ослабленное ($L = 70,6\%$). Высота древостоя $11,8 \pm 0,86$ м. Диаметр $19,3 \pm 0,98$ см. Подрост представлен дубом обыкновенным, кленом остролистным, а также осинкой. Подлесок образует бересклет бородавчатый. Доминантом в травостое является ландыш майский, также обильны купена лекарственная, вероника дубравная (*Veronica chamaedrys*) и мятлик дубравный. Имеются также луговые виды. В равных долях представлены мезофитные и ксеромезофитные растения. По отношению к богатству почв преобладают мезотрофы.

Дубрава остепненная расположена на плакоре. Исследование проводилось в окр. г. Хвалынский к западу от урочища «Три шишки» 1 августа 2005 г. Формула древостоя 10Д. Жизненное состояние здоровое ($L = 83,07\%$). Высота древостоя $21,3 \pm 0,67$ м. Диаметр $22,97 \pm 1,63$ см. В подросте, кроме дуба, имеется клен остролистный. Кустарниковый ярус

* Среднее арифметическое $\pm$ ошибка средних.



Характеристика травянистого яруса исследованных фитоценозов

Название вида	Липо-дубрава короткокожково-ландышевая	Дубрава коротко-ножковая	Дубрава ландышевая	Дубрава остепненная	Липо-дубрава ландышевая	Дубрава папоротниковая	Дубрава ландышевая
<i>Achillea millefolium</i>	1,0 0/ 10	2,00 / 10	—	—	—	—	1,00 / 20
<i>Achillea nobilis</i>	—	—	—	5,00 / 80	—	—	—
<i>Achillea setacea</i>	—	—	2,50 / 20	—	—	—	—
<i>Adonis wolgensis</i>	—	2,00 / 10	—	—	—	—	2,00 / 10
<i>Aegopodium podagraria</i>	—	—	—	—	21,50 / 100	—	—
<i>Amoria hybrida</i>	—	—	—	3,00 / 20	—	—	—
<i>Anemone sylvestris</i>	—	2,75 / 40	—	—	—	—	—
<i>Aristolochia clematitis</i>	—	—	—	—	3,00 / 10	—	—
<i>Artemisia armeniaca</i>	—	—	—	6,75 / 80	—	—	—
<i>Brachypodium pinnatum</i>	40,17 / 60	54,50 / 80	16,00 / 20	—	—	12,38 / 50	4,00 / 20
<i>Bromopsis riparia</i>	—	3,00 / 10	—	—	—	—	11,0 / 30
<i>Calamagrostis epigeios</i>	—	5,00 / 10	4,00 / 10	—	—	—	—
<i>Campanula glomerata</i>	—	—	—	1,00 / 20	—	—	—
<i>Campanula persicifolia</i>	—	1,00 / 30	—	—	—	1,00 / 10	1,00 / 10
<i>Campanula volgensis</i>	—	—	—	1,00 / 20	—	—	—
<i>Carex digitata</i>	—	31,00 / 60	—	—	—	—	—
<i>Carex supina</i>	32,33 / 60	—	—	13,25 / 80	—	—	—
<i>Chelidonium majus</i>	—	2,00 / 10	—	—	—	—	—
<i>Convallaria majalis</i>	45,40 / 100	31,90 / 100	42,71 / 70	—	63,20 / 100	75,60 / 100	83,56 / 90
<i>Dactylus glomerata</i>	—	—	2,00 / 10	—	—	—	—
<i>Elymus caninus</i>	—	—	—	12,00 / 40	—	19,50 / 50	7,67 / 30
<i>Elytrigia repens</i>	—	—	—	1,00 / 20	—	—	—
<i>Epipactis helleborine</i>	—	—	—	—	1,50 / 20	—	1,0 / 50
<i>Euphorbia semivillosa</i>	—	—	3,00 / 10	—	—	—	—
<i>Euphorbia sp.</i>	—	—	—	—	—	1,56 / 60	—
<i>Fallopia convolvulus</i>	—	9,50 / 20	1,00 / 10	—	—	—	—
<i>Filipendula vulgaris</i>	—	3,50 / 20	—	12,40 / 100	—	—	—
<i>Fragaria viridis</i>	—	—	—	30,00 / 20	—	—	—
<i>Galatella angustissima</i>	—	—	—	1,50 / 40	—	—	—
<i>Galium aparine</i>	—	—	1,00 / 10	—	—	—	1,00 / 20
<i>Galium boreale</i>	—	2,80 / 50	—	—	—	2,00 / 10	3,40 / 50
<i>Galium odoratum</i>	—	—	—	—	19,00 / 40	—	—
<i>Galium ruthenicum</i>	—	—	—	2,33 / 60	—	—	—
<i>Galium sp.</i>	—	—	—	—	—	2,00 / 10	1,00 / 10
<i>Galium tinctorium</i>	3,33 / 30	7,50 / 20	—	1,00 / 20	—	1,00 / 10	—
<i>Galium verum</i>	—	—	—	—	—	—	3,00 / 0,1
<i>Geranium sanguineum</i>	—	5,00 / 10	—	1,00 / 20	—	—	—
<i>Geranium sp.</i>	—	—	—	—	—	1,60 / 30	13,54 / 70
<i>Geum urbanum</i>	—	3,00 / 20	1,50 / 20	4,00 / 40	—	—	—
<i>Helictotrichon pubescens</i>	—	—	—	44,33 / 60	—	—	—
<i>Hieracium sp.</i>	—	—	—	3,33 / 60	—	—	—



Окончание таблицы

Название вида	Липо-дубрава коротко- ково-ланды- шевая	Дубрава коротко- ножковая	Дубрава ландышевая	Дубрава остепненная	Липо-дубрава ландышевая	Дубрава папорот- никовая	Дубрава ландышевая
<i>Hieracium viosum</i>	—	—	—	9,00 / 20	—	1,00 / 10	—
<i>Hylotelephium ruprechtii</i>	—	2,00 / 10	6,00 / 10	—	—	—	—
<i>Hylotelephium triphyllum</i>	—	—	—	2,00 / 20	—	—	—
<i>Inula hirta</i>	2,00 / 10	—	—	8,00 / 20	—	—	—
<i>Inula salicina</i>	—	—	—	—	—	—	4,75 / 40
<i>Knautia arvensis</i>	—	—	—	—	—	—	2,00 / 10
<i>Laser trilobum</i>	2,50 / 40	1,33 / 30	—	—	—	1,78 / 60	1,50 / 20
<i>Lathyrus pisiformis</i>	—	1,00 / 10	—	—	—	—	—
<i>Lathyrus silvestris</i>	—	—	—	—	—	3,10 / 70	—
<i>Lathyrus vernus</i>	1,00 / 10	—	—	—	2,40 / 50	4,67 / 40	—
<i>Medicago romanica</i>	—	—	—	—	—	—	3,60 / 100
<i>Melica nutans</i>	33,0 / 10	14,00 / 40	—	—	—	—	—
<i>Origanum vulgare</i>	—	—	—	14,00 / 20	—	—	—
<i>Phlomis tuberosa</i>	—	1,00 / 10	—	—	—	—	—
<i>Poa angustifolia</i>	—	156 / 10	—	—	—	—	—
<i>Poa nemoralis</i>	40,00 / 40	—	6,75 / 40	3,00 / 60	—	—	4,60 / 50
<i>Poa sp.</i>	—	—	—	—	—	29,55 / 70	—
<i>Polygonatum odoratum</i>	3,00 / 40	10,33 / 30	9,57 / 70	—	4,50 / 20	4,00 / 20	10,14 / 70
<i>Pteridium aquilinum</i>	—	—	—	—	—	8,00 / 80	—
<i>Pyrethrum corymbosum</i>	—	3,00 / 30	—	1,0 / 20	—	1,56 / 60	6,20 / 50
<i>Sanguisorba officinalis</i>	—	—	—	—	—	5,25 / 30	2,50 / 40
<i>Seseli libanotis</i>	—	1,00 / 20	—	—	—	1,17 / 40	3,50 / 20
<i>Solidago virgaurea</i>	—	1,00 / 10	—	—	—	—	—
<i>Stachys officinalis</i>	—	1,00 / 10	—	—	—	—	—
<i>Stachys recta</i>	—	—	—	—	—	1,00 / 10	2,00 / 10
<i>Stellaria graminea</i>	—	—	8,00 / 10	—	—	—	—
<i>Stellaria holostea</i>	11,30 / 30	—	—	—	—	—	—
<i>Steris viscaria</i>	—	—	2,00 / 20	—	—	—	—
<i>Thalictrum sp.</i>	—	1,00 / 10	—	—	—	—	—
<i>Thalictrum minus</i>	—	—	—	—	—	—	2,67 / 30
<i>Thymus Marschallianus</i>	—	—	—	20,00 / 20	—	—	—
<i>Trifolium alpestre</i>	6,00 / 10	—	3,00 / 10	—	—	—	—
<i>Trifolium montana</i>	—	—	—	—	—	—	2,00 / 10
<i>Verbascum sp.</i>	—	—	—	—	—	—	1,00 / 10
<i>Veronica chamaedrys</i>	—	—	25,25 / 40	18,00 / 60	—	—	31,00 / 10
<i>Veronica incana</i>	—	—	—	1,00 / 20	—	—	—
<i>Veronica longifolia</i>	—	—	—	6,00 / 20	—	—	—
<i>Veronica sp.</i>	—	—	1,00 / 10	—	—	—	—
<i>Veronica teucrium</i>	—	—	5,00 / 10	—	—	1,00 / 10	—
<i>Vicia sp.</i>	—	1,30 / 30	—	—	—	—	—
<i>Vicia cracca</i>	—	—	—	—	—	3,64 / 70	1,00 / 10
<i>Viola arenaria</i>	—	—	1,00 / 10	—	—	2,00 / 10	—
<i>Viola mirabilis</i>	—	—	—	—	1,00 / 10	—	1,50 / 20
<i>Viola montana</i>	—	—	—	—	—	1,50 / 10	—

Примечание. В числителе указана плотность, шт./м²; в знаменателе (через косую) — встречаемость, %.



образован вишней степной, раkitником русским (*Chamaecytisus ruthenicus*), миндалем низким (*Amygdalus nana*), боярышником волжским и др. Травостой состоит из лабазника шестилепестного (*Filipendula vulgaris*), осоки приземистой (*Carex supina*), душицы обыкновенной (*Origanum vulgare*) и др. Велика доля ксерофитных степных видов.

Липо-дубрава ландышевая расположена на плакоре. Исследование проводилось в окр. с. Подлесное 23 июня 2006 г.

Морфологическое строение почвенного разреза:

- A_{01} , $\frac{0-4}{4}$ – неразложившийся опад из листвы и веток светло-бурого цвета
- A_{02} , $\frac{4-8}{4}$ – хорошо разложившиеся органические остатки бурого цвета, при растирании распадаются
- A_1 , $\frac{8-13}{5}$ – темно-бурый, увлажненный, комковато-ореховатый, рыхлый, обильно пронизан корнями, включения обломков мела диаметром до 1,5 см, от HCl вскипает, переход в A_2 неясный, граница размытая
- A_2 , $\frac{13-19}{6}$ – бурый, увлажненный, комковато-ореховатый, рыхлый, обильно пронизан корнями диаметром до 2 см, включения обломков мела диаметром до 3 см, от HCl вскипает, переход в B_1 постепенный, граница размытая
- B_1 , $\frac{19-27}{8}$ – серо-бурый, увлажненный, пылевато-ореховатый, рыхлый, включения корней (диаметром до 4 см) и обломков мела (диаметром до 7 см), от HCl вскипает, переход в B_2 ясный, граница четкая
- B_2 , $\frac{27-37}{10}$ – серовато-бурый, увлажненный, пылевато-ореховатый, рыхлый, включения корней и обломков мела, от HCl вскипает, переход в C ясный, граница четкая
- C , 28 и – обломки мела диаметром до 15 см глубже грязно-белого цвета

Почва – дерново-карбонатная лесная на мелу.

Формула древостоя 4Л., 4Кл. остр., 2 Д. Жизненное состояние здоровое ($L = 82,9\%$). Высота древостоя $9 \pm 0,22$ м. Диаметр стволов $21,0 \pm 1,8$ см. В подросте имеются всходы и подрост всех пород, формирующих древостой. Подлесок образует бересклет бородавчатый, лещина обыкновенная, жимолость лесная. В травяном ярусе абсолютное большинство принадлежит лесным видам (ландыш майский, сныть обыкновенная (*Aegopo-*

dium podagraria)), представлены в равных долях по богатству почв мезотрофы и мегатрофы (ясменник душистый (*Galium odoratum*), чина весенняя), по степени увлажнения – мезофиты, ксеромезофиты, мезогигрофиты.

Дубрава папоротниковая находится на плакоре. Исследование проводилось на территории Варваринского заказника (квартал 78) 29 июня 2005 г. Формула древостоя 9Д., 1Ос., ед. Б. Жизненное состояние ослабленное ($L = 55,6\%$). Высота древостоя $10,5 \pm 0,47$ м. Диаметр $18,5 \pm 0,99$ см. В подросте – дуб обыкновенный и осина. В подлеске доминирует вишня степная. В травостое, кроме орляка обыкновенного, преобладает ландыш майский, встречается лазурник трехлопастной (*Laser trilobum*), злаки (коротконожка перистая, мятлики). В травостое имеются как лесные, так и луговые и сорные виды.

Дубрава ландышевая приурочена к верхней части склона западной экспозиции крутизной $5-7^\circ$. Изучение проводилось в окр. г. Хвалынок (близ опытного поля) 30 июня 2005 г. Формула древостоя 9Д., 1Б. Жизненное состояние ослабленное ($L = 64,1\%$). Высота древостоя $11,5 \pm 0,29$ м. Диаметр $33,2 \pm 1,3$ см. В подросте кроме доминирующего дуба представлен клен остролистный. Подлесок образует бересклет бородавчатый, также встречаются боярышник волжский (*Crataegus wolgensis*), жестер слабительный (*Rhamnus cathartica*). В травостое доминирует ландыш майский, присутствуют купена лекарственная, вероника дубравная и мятлик дубравный. В травостое имеются как лесные, так и луговые и сорные виды.

Заключение

В результате исследований установлено, что жизненное состояние древостоя дубрав колеблется от здорового до сильно ослабленного, с преобладанием ослабленного. Подлесок представлен несколькими видами кустарников, среди которых наиболее распространен бересклет бородавчатый. Травянистый ярус во всех сообществах сложен в основном лесными, луговыми и степными растениями с незначительным участием сорных. Среди гигроморф наибольшую долю занимают мезофиты и ксеромезофиты, а среди трофоморф – мезотрофы.



Авторы выражают благодарность руководству НП «Хвалынский» и директору В.А. Савинову за помощь в проведении исследований.

Библиографический список

1. Болдырев В.А. Естественные леса Саратовского Правобережья. Эколого-ценотический очерк. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2005. 92 с.
2. Розанов Б.Г. Морфология почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. 320с.
3. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 224 с.
4. Зонн С.В. О некоторых проблемах взаимодействия леса и почв // Биогеоценологические исследования степных лесов, их охрана и рациональное использование. Днепропетровск: Изд-во ДГУ, 1982. С.3–21.
5. Почвоведение / Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова: В 2 ч. М.: Высш. шк., 1988. 368 с.
6. Болдырев В.А., Пискунов В.В. Полевые исследования морфологических признаков почв: Учеб. пособие для студ. биол. и геогр. фак. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2001. 44 с.
7. Сукачев В.Н. Типы леса и их значение для лесного хозяйства водохранилища // В защиту леса. 1937. №4. С.2–9.
8. Сукачев В.Н. Основные понятия лесной биогеоценологии // Основы лесной биогеоценологии. М.: Наука, 1964. С.5–49.
9. Корчагин А.А. Строение растительных сообществ // Полевая геоботаника. Л.: Наука, 1976. Т.5. С.7–320.
10. Тарасов А.О. Руководство к изучению лесов юго-востока европейской части СССР. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1981. 102 с.
11. Алексеев В.А. Диагностика жизненного состояния деревьев и древостоев // Лесоведение. 1989. №4. С.51–57.
12. Маевский П.Ф. Флора средней полосы европейской части СССР. Л.: Колос, 1964. 880 с.
13. Черепанов С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). СПб.: Мир и семья, 1995. 992 с.
14. Раменский Л.Г., Цаценкин И.Л., Чижиков О.Н., Антипин Н.А. Экологическая оценка кормовых угодий по растительному покрову. М.: Сельхозгиз, 1956. 473 с.
15. Матвеев Н.М., Филиппова К.П., Демина О.Е. Систематический и экоморфный анализ флоры Красносамарского лесного массива в зоне настоящих степей // Вопросы экологии и охраны природы в лесной и степной зонах: Межвед. сб. науч. тр. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1995. С.41–76.

УДК 581.9 (470.44)

СБОРЫ ОСОКИ ЧЕРНОКОЛОСОЙ (*CAREX MELANOSTACHYA* BIEB. EX WILLD., CYPERACEAE, MAGNOLIOPHYTA) В ГЕРБАРИИ САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА (SARAT)

Е.А. Архипова, М.А. Березуцкий, В.А. Болдырев

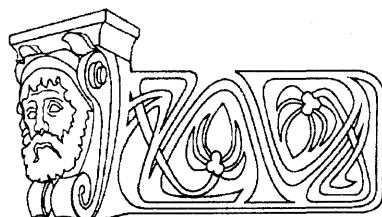
Саратовский государственный университет,
кафедра ботаники и экологии
E-mail: arhipova@mail.ru

В рамках подготовки к проекту «Флора России» публикуется список гербарных сборов осоки черноколосой *Carex melanostachya* Bieb. ex Willd., хранящихся в Гербарии Саратовского государственного университета – 132 экземпляра из Российской Федерации (Астраханской, Волгоградской, Оренбургской, Саратовской областей и Калмыкии), а также Республики Казахстан. Указываются данные этикеток.

Collection of Black-Fruited Sedge (*Carex melanostachya* Bieb. ex Willd., Cyperaceae, Magnoliophyta) in Herbarium of Saratov State University

E.A. Arhipova, M.A. Berezutsky, V.A. Boldyrev

List of herbarium papers of black-fruited sedge *Carex melanostachya* Bieb. ex Willd. stored in Herbarium of Saratov State University had been made in number of 132 specimens from Russia (Astrachan, Volgograd, Orenburg, Saratov regions and Kalmuck), also Kazakhstan with the framework of preparation for project 'Flora of Russia'. Information of labels had been indicated.



Гербарий Саратовского государственного университета (SARAT) представляет собой крупнейшую на территории Нижнего Поволжья ботаническую коллекцию. Фонды Гербария насчитывают не менее 100 тыс. листов [1]. Материалы, хранящиеся в Гербарии, представляют огромный интерес для написания флористических сводок различного уровня [2].

В рамках подготовки к проекту «Флора России» мы начинаем публикацию сборов, хранящихся в его фондах. Местонахождения структурированы в соответствии с современным административно-территориальным де-



лением областей России. Гербарные образцы, собранные на территории Казахстана, цитируются точно по этикеткам.

В Гербарии СГУ (SARAT) хранятся сборы осоки черноколосой (*Carex melanostachya* Vieb. ex Willd., Cyperaceae, Magnoliophyta) из следующих местонахождений:

Астраханская область

Енотаевский район

Р-н Пришибок, 1919, Шумакова.

Камызякский район

Астраханский заповедник, Дамчик, прибрежный вал ерека, 16.05.1977, Неменкова, Косарева.

Красноярский район

Досанг, 1912.

В 6 км к востоку от совхоза Ахтубинского, на лугу, 12.05.1949, Legit Вишневская, Коромыслова:

Близ с-за Ахтубинского, на лугу, 13.05.1949, Legit Коромыслова.

Харабалинский район

Волго-Ахтубинская пойма, сухой ильмень, 13.05.1935 Н. Хвалина.

Волго-Ахтубинская пойма, низина между ериками Песчанкой и Глухим, где данное раст. находилось под водой 2 недели, 6.06.1935, Н. Хвалина.

Волгоградская область

Дубовский район

Окрестности с. Пичуга, склон б. «Расламбековой», 2.05.1930, А.А. Чигуряева.

Окрестности с. Пичуга, б. Росламбекова, 7.05.1930, А. Чигуряева.

Окрестности с. Пичуга, склон б. Широкой, 20.05.1930, А. Чигуряева.

Дубовка, Балка-1, 05.1949.

Дубовка, госполоса, 1949.

Иловлинский район

Окрестности ст. 3-х островитянской (вероятно, Трехостровская. – Авт.), лес, часто – на полянке среди кустов, 26.05, Ал. Фурсаев.

Котельниковский район

Котельниково, Б. Сев. Корочи, водоем, граница, 12.06.1934, Кирсанов.

Среднеахтубинский район

Река Ахтуба, окрестности деревни Лебяжья поляна, луг, переходящий в степь, 15.06.1975.

Старополтавский район

ВОМС, Петровский лиман, 06.1953.

ВОМС, Петровский лиман, 16.08.1954, Горбунова.

ВОМС, Петровский лиман, 20.08.1954, Горбунова.

Левый берег Волги против. Н. Банновки, 9.08.1938, Legit Феофанова, Determ Кукушкина.

Сборы, для которых принадлежность к административным районам не установлена, цитируются точно по этикеткам.

Владимиров, Ленин. и Ср. Ахтуб. р.р., пл. М-38-105-Б, к сев. от х. Гаплина, равнина, 3.06.1932, Салетаева.

Калмыкия

Приморский р-н, окр. с. Михаловского, лиман, 14.06.1931.

Оренбургская область

Адамовский район

Осоково-пырьевой лиман, 21.06.1955, Legit Куницын, Determ Михайлова.

Саратовская область

Алгайский район

Лиман Борисин и Казин, 15.07.1947.

Совхоз №53, Типкин лиман, 27.07.1947, Р. Иванова.

Село Варфоломеевка, лиман Крутой, в воде, 21.06.1957, Н. Манистина.

Село Варфоломеевка, овра. Крутенький, 21.06.1957.

Александров Гай (лиман), 9.07.1974, Legit Макарова.

Окрестности Алгая, Лиман, 11.07.1974, Legit Буров.

На влажном илистом склоне к р. Б. Узень на ю-восток от Алгая в 8 км, 22.05.1988.

Лиман Боковой Кочкарный, 11.07.1946.

Около х. Труба в 34 в. от Алгая – Петропавловка, лиман, 10.06.1928.

Около х. Труба и около ? в балке в воде, 10.06.1928.

Балаковский район

10 км вост. г. Вольска, в балке, 2.07.1962, А.О. Тарасов.

10 км вост. г. Вольска, в балке, 24.07.1967, А.О. Тарасов.

Окрестности г. Балаково, правый берег Волги, опушка пойменного леса, 10.04.1979.



Вольский район

Окрестности Вольска, правый берег Иргиза против «Пеньковых ям», среди кустарника, 19.06.1936, Legit Шарова, Determ И.А. Шанцер, Г.Ю. Клинова.

Окрестности г. Вольска, холмы у Сутягина Ключа, влажное место на склоне, 19.05.1917, М. Попов.

Окрестности с. Широкий Буерак, 1.08.1957, Legit Р. Иванова.

Ершовский район

Окрестности с. Дмитриевка, степь, болотистый луг, 30.06.1961, Legit Гарбузов, Determ А.О. Тарасов.

Окрестности с. Дмитриевка, заливной луг, 30.06.1961, Legit Гарбузов, Determ А.О. Тарасов.

18 км сев-зап. с. Орлов Гай, 1.07.1967, А.О. Тарасов.

Ивантеевский район

Овраг Дубовый, 29.05.1960, Legit И.Ф. Щетинина.

Верховье оврага Мокрого, 6.06.1960, И.Ф. Щетинина.

10 км сев. с. Чернава, байрачный лес «Дальний пчельник», 18.05.1967, Legit Лапшина.

4 км вост. с. Чернава, Ржанов овраг, 24.05.1967, Determ А.О.Тарасов.

Красноармейский район

Деревня Пудовкино, степной участок, 16.06.1938.

Село Садовое, 28.05.1949, Legit Р. Иванова.

Склон севернее с. Садового, 29.05.1949, Р. Иванова.

Село Меловое, 21.07.1949.

В 1–2 км сев. с. Меловое, 21.07.1949, Legit Р.Иванова.

Окрестности с. Меловое, поляна в лесу, склон южной экспозиции, 13.07.1950, Legit Р. Иванова.

На склоне южной экспозиции сев. с. Садовое, 1.07.1951.

Южный склон к западу от с. Меловое, км 2–2,5, 22.07.

Лысогорский район

Село Ш. Карамыш ?, поемные луга ?, 20.06.1925.

Б. Дмитровка, в пойменной дубраве, 10.06.1938, Кениг.

Новоузенский район

Окрестности с. Луков Кордон, на обрывах правого берега р. М. Узень в зарослях кустарников, 29.05.1962, А.О. Тарасов.

Окрестности с. Канавка, опушка осинового леса, 30.05.1962, А.О. Тарасов.

5 км на с.-з. окр. Новоузенска, 1948.

Озинский район

Окрестности с. Тюринский, пруд «Тюринский», 29.05.1961, Legit Федорова А., Determ А.О. Тарасов.

2 км южнее с. Непряхина, типчаково-полынная степь, 15.06.1961, Legit Л. Федорова.

Окрестности ст. Чалыклы, осиновый лес, 07.1961, Legit Федорова Л., Determ А.О. Тарасов.

Перелюбский район

Окрестности с. Бадина, надпойменная терраса р. Камелик, 21.05.1961, Legit М.Н. Шигаева, Determ А.О. Тарасов.

Окрестности с. Кондукторовка, сыртковая равнина, 23.05.1961, Legit М.Н. Шигаева, Determ А.О. Тарасов.

Пугачевский район

К югу от Пугачева, у Никольского монастыря, в саду, 2.06.1928, И.И. Тереножкин.

Заиргизье, 1960, Legit Л. Крашенинникова, Determ А.О. Тарасов.

К югу от г. Пугачева, лес «Толстый», на лесной дороге, 5.06.1928, И. Тереножкин.

Ровенский район

Лиман, 12.07.1947, Legit Р. Иванова.

Лиман «Казин», 15.08.1947, Р.Д. Иванова.

Село Ровное, ц. пойма, 26.06.1952.

Самойловский район

Хутор Хошев, по тальвегу неглубокой ложинки, 8.07.1930.

Саратовский район

Низовья Гуселки, по склону, 13.05.1919, В. Чернов.

Саратов, лес близ Кумысной поляны, 5.06.1919, Legit ? Determ Колоскова.

Б. Гуселка, пойма у хутора Москвитина, 15.06.1919, В. Чернов.

Низовья Гуселки, у моста, лесной колок по склону, 19.06.1919, В. Чернов.

Окрестности г. Саратова, 24.05.1923.

Пойма Волги у Саратова, Зеленый о., 11.05.1927, Фурсаев.



Волга у Саратова, Зеленый о., 14.08.1929, Фурсаев.

Зеленый о. Волга у Саратова, 17.06.1930, А. Фурсаев.

Город Саратов, 2-я дачная остановка, 16.06.1936.

Пойма Волги у Саратова, 05.1937, Фурсаев.

Пойма Волги у Саратова, 1937, Фурсаев.

Город Саратов, 8-я дачная остановка, заболоченное место, 8.06.1939, Legit Павленко, Determ Назитина.

Окрестности г. Саратова, Игуменское ущелье, восточные склоны, 6.06.1947, Тарасов.

Окрестности г. Саратова, на восточных склонах Игуменского ущелья, 6.06.1947, Legit Тарасов, Determ М.А. Березуцкий.

Зеленый о., 3.07.1951, Legit Сушкина.

Окрестности г. Саратова, «Ударник», пойма Волги, погост, 10.06.1952.

Заливная пойма р. Курдюм, 6.06.1955, Legit Ивановская.

Окрестности г. Саратова, на расстоянии 2 км сев. Курдюма, на дне балки, 6.06.1955, Legit Белоусова.

Курдюм, 24.06.1955, Семенова.

Пойма р. Курдюм, засоленное место, 9.07.1957, Legit Логинова.

Станция Разбойщина, берег балки, 15.06.1959, Legit Самсонова.

Степной левый берег р. Чардым, 15.05.1968, Legit Худякова.

Зеленый остров, 1.06.1975, Legit Новиков.

Остров Сазанка, 12.07.1975, Новиков.

Остров Зеленый, 15.07.1975, Новиков.

Село Усть-Курдюм, 5.06.1976, С. Заварзин.

Саратов, Мостотряд, Сазанка, 07.1976.

Станция Курдюм, на лугу.

Пойма Волги близ с. Ельшанка, разнотравный луг, 10.06, Е. Синская.

Татищевский район

Верхняя пойма Октябр. гор., 14.06.1934.

Пойма р. Идолга, 1934, А. Чигуряева.

Пойма р. Идолга в окр. Октябрьского городка, 05.1944, Legit Р.Д. Иванова.

3 км ю-в от с. Нееловка, степная западинка, 10.07.1986, М.А. Березуцкий.

Энгельсский район

Район г. Покровска в 5–10 верстах на запад, 28.07.1927.

Город Энгельс, лес, 16.06.1938.

Окрестности Энгельса, луг, 06.1938.

Остров Шумейка, 25.07.1967, Legit Л. Худякова, Determ А.О. Тарасов.

Дорога Маркс–Энгельс, поворот на Кр. Яр, лиман между кочками.

Левый берег Волги, пов. место против Синеньких, 18.07.1938, Legit Феофанова, Determ Кукушкина.

Сборы, для которых точная принадлежность к административным районам не установлена, цитируются точно по этикеткам.

Окрестности Ельшанского озера, нижние склоны террасы, 26.04.1920, Е. Синская.

Совх. Левашовский (в 30 в. к ю. от г. Пугачева) у лесочка «Осиновый куст», 7.07.1928, И. Тереножкин.

Республика Казахстан

Западный Казахстан, берег р. Кушум, 11.06.1919.

Западный Казахстан, Камыш-Кязинский уезд ? пойма р. Б. Узень левый берег, 25.06.1927, Земляниченко.

Уральский округ, по ту сторону Б. Узеня около землянки в сообществе с бел. и син. крестоцветными среди разнотравья в падине, 18.05.1929, Липперт.

Казахстан Лбищенский р-н, около хутора Тиунов, берег р. Кушум, 6.05.1931, Е. Михайлова.

Западный Казахстан, пойма р. Урала, 17.05.1931.

Уральская обл., Лбищенский р-н, х. Тиунов, берег р. Кушум, 11.06.1931, Е. Михайлова.

Уральская обл., Лбищенский р-н, по р. Кушум, 31.07.1931, Михайлова.

Западный Казахстан, окр. с. Круглоозерный, пойма р. Урал, 20.06.1938, М.И. Семикина, Н.В. Семенова.

Пойма р. Урал, понижение, центр. пойма, Калмыково, Западный Казахстан, почва суглинистая, 6.08.1938, Legit Н.В. Семенова, М.И. Семикина.

З.-Казахстанская обл., Джангалинский р-н, близ аула Кисык-Камыш, понижение, у оз. Сор-Куль, 23.05.1947, В.И. Вишневская.



З.-Казахстанская область, Джангалинский р-н, близ аула Кисык-Камыш, овражек у оз. Сор-Куль, 27.05.1947, В.И. Вишневская.

Сборы, для которых точная принадлежность к административным областям и республикам не установлена, цитируются точно по этикеткам.

Окрестности с. Перепелейки, 18.05.1920, Е. Синская.

Окрестности с. Перепелейки, 18.05.1920.
Мечеть-лиман, 5.06.1928.

Учхоз Тимирязевского с/х техникума, 2.05.1933.

Приморье, пляж у с. Яндла, 2.06.1934, Ионкина.

Б. Солянка, 28.10.1937.

Айсанат Куяплы, 25.05.1941.

Трасса госполосы Камышин-Леловка, Мышинный овраг, 29.05.1949, Уполовнев.

Б. Кривцы, 27.07.1949.

Большие Кривцы, 29.07.1949.

Библиографический список

1. Архипова Е.А., Березуцкий М.А., Болдырев В.А., Буланый Ю.И. Гербарий Саратовского государственного университета (SARAT, SARP) // Вторые чтения, посвященные памяти Ефремова Степана Ивановича: Сб. ст. Орел: Ред.-изд. отдел ГОУ ВПО «Орловский гос. ун-т», 2006. С.136–138.
2. Бобырева В.А. Коллекции, хранящиеся в Гербарии кафедры ботаники Санкт-Петербургского государственного университета (LECB) // Бот. журн. 2004. Т.89, №7. С.1190–1208.



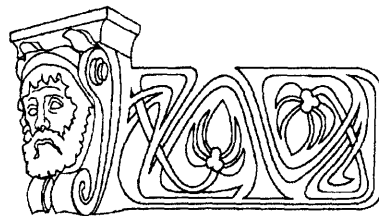
ЭКОЛОГИЯ

УДК 372.857.74

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ЭКОЛОГО-ГУМАНИТАРНОЙ КУЛЬТУРЫ ЛИЧНОСТИ

И.А. Семячкин-Глушковский, Г.Д. Турчин

Саратовский государственный университет,
кафедра физиологии человека и животных
E-mail: glush75@yandex.ru



Поиск эффективных путей формирования экологической культуры личности связан с реализацией на практике различных педагогических подходов, имманентных этапам культурогенеза личности, включаемых в учебно-воспитательный процесс на принципах вариативности. Последнее позволяет в зависимости от целей обучения варьировать структурные элементы, оставляя неизменной концептуальную основу модели.

The Model for Forming of the Ecological and Humanitarian Culture of Personality

I.A. Semyachkin-Glushkovskij, G.D. Turchin

The search of the effective ways of forming of ecologic personal culture connected with the realization of various practical pedagogic approaches. These immanent methods of approach to stages of personal culturegenesis are included in teaching and educational processes using the principles of variaty, which allow us to vary the structural elements according to aim of education. Moreover, the conceptional model's base will be the same.

Интеграционные процессы занимают всё более устойчивое положение в моделях будущего. Образовательные технологии, сфокусированные на развитии селективного числа элементов экологической культуры, не всегда отвечают требованиям современности, изменения требуют мировосприятие, миропонимание, мировоззрение [1]. Поскольку в современном обществе актуальными оказываются знания и навыки не только экологического, но в большой степени и гуманитарного характера, становятся насущными проблемы эколого-гуманитарного воспитания. Таким образом, решение проблемы видится обоснованным через формирование интегральной – эколого-гуманитарной культуры (Э-ГК).

Целью данной работы явилось создание модели формирования эколого-гуманитарной культуры на основе интеграции ряда педагогических подходов, соотнесенных с этапами развития культуры личности.

Основными фундаментальными принципами экологической культуры, равно как и

Э-ГК, можно считать выделенные А.Л. Елисеевым и Е.А. Тюриным: 1) культ биосферы, жизни и человека (противовес культу техники); 2) защита человека от физико-технических теорий, лишенных гуманитарного, жизненно-биологического содержания [2].

Мы предполагаем, что формирование Э-ГК должно представлять собой систему сгруппированных по основным этапам культурогенеза личности интегративных психолого-педагогических подходов, технических действий обучающихся и педагога, осуществление которых с высокой степенью гарантированности приведет к достижению поставленных целей обучения и воспитания. В связи с этим основным критерием эффективности формирования Э-ГК становится введение в учебный процесс педагогических подходов, имманентных в большой степени трём этапам формирования Э-ГК: экоцентрическому (мировосприятию), эволюционно-синергетическому (миропониманию) и ноосферному (мировоззренческой позиции). Следует подчеркнуть и оптимальное их взаимовлияние на всех этапах инкультурации личности, так как отчуждение одного из подходов на определённом этапе ведёт к снижению эффективности воспитательного процесса и выпадению наиболее уязвимых категорий Э-ГК. Посредством перечисленных подходов удаётся реализовать: 1) экологически сообразное целеполагание, субъектификацию, умеренно прагматическую модальность поведения [3]; 2) мироутверждение, самонаправленность сознания, холистическое миропонимание, навыки общенаучного анализа [4]; 3) футуристическую ориентацию, критичность и активизацию мировоззренческой позиции [5].



Мы также учитываем основные детерминанты развития Э-ГК: интернальность и экстраверсию [6], мироутверждение, со-творчество, эгалитаризм, синкретичность, субъектификацию, экоцентризм, экологический императив и т.д. Следует отметить, что ряд выделенных детерминант (тождественно – «категорий») Э-ГК относятся и к числу общегуманитарных категорий, характеризующих сущность рассматриваемого денотата.

В общем абрисе характеристики Э-ГК могут быть описаны по оси «цель-стратегия» и приводятся в таблице.

Категория	Цель	Стратегия
Интернальность и экстраверсия	Самоответственность за происходящее	Онтологическая сопричастность, не зависящая от социогенетических изменений Гармоничность развития качеств личности
Эгалитаризм	Самоценность природных объектов	Равенство существования общественного и природного
Субъектификация	Непрагматическое взаимодействие	Наделение природных объектов и явлений атрибуцией субъективности
Синкретичность	Холистическое мировоззрение	Гуманитаризация диалектического мышления
Сотворчество	Креативное участие в решении задач	Создание неантагонистического климата полифонического сотрудничества
Экоцентризм	Ориентированность на экологическую целесообразность	Соблюдение основополагающих принципов жизнедеятельности
Мироутверждение	Самонаправленность сознания	Принятие первичности природного над личным
Экологический императив	Ноогуманизм	Распространение универсальных этических норм равным образом на общество и природный мир

Очевидно, что в обучении и воспитании категории Э-ГК оказываются отдалёнными целями, труднодостижимыми, но необходимыми идеалами. Наконец, в соответствии с принципом дополнительности, категории

Э-ГК связаны одна с другой подобно звеньям цепи, не мыслятся раздельно.

Основой всего образовательно-воспитательного цикла мы считаем сформированность мировоззренческой позиции обучающегося, поскольку она выступает содержательной стороной результата воздействия – Э-ГК и может быть реализована только относительно другой мировоззренческой позиции. Именно поэтому дискутируется нами положение интеграционных курсов экологии, призванных завершать изучение блоков дисциплин гуманитарного и естественнонаучного циклов пропедевтического и специального характера.

Таким образом, формирование Э-ГК является результатом достижения личностью интегральной формы культуры, происходит через развитие мировоззренческой позиции. Синтез ряда подходов (экоцентрического, эволюционно-синергетического и ноосферного), соответствующих трём этапам культурогенеза Э-ГК, позволяет достаточно эффективно её формировать, но требует дальнейшей проработки. Отмечается очевидная трудность привития личности категорий Э-ГК.

Библиографический список

1. Юрьев К.А. Модель экологической культуры личности в обучении предметам естественно-научного цикла // Сибирский учитель. 2001. №4(14).
2. Елисеев А.Л., Тюрин Е.А. Культурология: Учеб. пособие для вузов. Орёл: Изд-во ОрелГТУ, 2002. 90 с.
3. Дерябо С.Д. Экологическая психология: диагностика экологического сознания. М.: Изд-во Моск. психол.-соц. ин-та, 1999. 310 с.
4. Виненко В.Г. Построение содержания непрерывного образования педагога. Системно-синергетический подход. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. 244 с.
5. Лось В.А., Урсул А.Д. Устойчивое развитие: Учеб. пособие. М.: Агар, 2000. 254 с.
6. Калмыков А.А. Введение в экологическую психологию: Курс лекций. М.: Изд-во МНЭПУ, 1999. 128 с.