

## ВЛИЯНИЕ АМИНОСПИРТОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ ДИОКСИДА ТИОМОЧЕВИНЫ

А.Г. Киселёва, А.А. Кузнецова, Д.С. Сальников, С.В. Макаров

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский 7, anastasia-0126@yandex.ru*

Диоксид тиомочевина ( $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$  (ДОТМ)) применяется в различных областях химии и химической технологии благодаря сильным восстановительным свойствам, которые он проявляет в щелочных водных растворах [1]. Восстановительная активность ДОТМ обусловлена образованием в его щелочных растворах сульфоксилата  $\text{SO}_2\text{H}^-$ . Однако низкая растворимость ДОТМ в воде (около 2,5 г в 100 г воды при комнатной температуре) ограничивает возможности его использования. Одним из путей решения данной проблемы является получение производных ДОТМ, в частности, с азотсодержащими соединениями. Так, известно, что продукты реакции ДОТМ с алифатическими аминокислотами имеют значительно более высокую растворимость в воде, чем диоксид тиомочевина [2]. В настоящей работе изучено влияние добавок аминокислот – моноэтаноламина (МЭА) и пропаноламина (3-амино-1-пропанола, АП) на растворимость, стабильность и восстановительную активность диоксида тиомочевина.

Стабильность ДОТМ в присутствии аминокислот и без них исследовалась в диапазоне рН 4,5–12 при температуре 25 °С. Кинетические эксперименты выполнялись в анаэробных условиях на спектрофотометре Сагу 50. Скорость процесса разложения ДОТМ в присутствии и в отсутствие аминокислот определяли по изменению оптической плотности при длине волны 269 нм, отвечающей максимуму их поглощения. Влияние аминокислот на восстановительную активность ДОТМ изучали на примере реакции с азокрасителем кислотным оранжевым (Orange II) по изменению оптической плотности при длине волны 484 нм, соответствующей максимуму поглощения азокрасителя (предварительно установлено, что Orange II не вступает в реакцию с аминокислотами).

Установлено, что после смешения водных растворов ДОТМ с МЭА или АП наблюдается выделение иона аммония. Следовательно, как было установлено ранее в случае аминокислот [2], при взаимодействии ДОТМ с аминокислотами происходит замещение атома водорода

группы  $\text{NH}_2$  ДОТМ на остаток аминокислоты, например, в случае МЭА согласно уравнению реакции:



При смешении слабых растворов тиомочевина и МЭА образования иона аммония не наблюдалось, т.е. реакция, аналогичная указанной выше, не протекала. Следовательно, можно полагать, что присутствие в молекуле ДОТМ двух атомов кислорода активизирует связи N–H и облегчает замещение атома водорода.

Установлено, что растворимость продуктов реакции ДОТМ с аминокислотами значительно выше, чем в воде. Так, растворимость моноэтаноламинового производного ДОТМ при 25 °С равна 250 г/л.

Показано, что введение добавок аминокислот в водный раствор ДОТМ существенно увеличивает его восстановительную активность в щелочных средах, однако стабильность аминокислотных производных ДОТМ в этих средах существенно ниже, чем диоксида тиомочевина. Наоборот, при рН около 9 введение добавок аминокислот приводит к повышению стабильности восстановителя и снижению скорости его реакции с красителем. Это объясняется изменением механизма этой реакции при изменении рН и различием кислотно-основных свойств ДОТМ и продуктов его взаимодействия с аминокислотами. В нейтральных и слабощелочных средах в реакцию с красителем вступают либо ДОТМ, либо продукты его взаимодействия с аминокислотами, являющиеся значительно более слабыми восстановителями, чем сульфоксилат, реагирующий с красителем в сильнощелочных средах. Однако смена механизмов происходит в случае разных восстановителей в различном интервале рН; этим объясняется более высокая стабильность аминокислотных производных ДОТМ и меньшая скорость их реакции с красителем при рН около 9 (установлено, что рК аминокислотных производных ДОТМ выше, чем диоксида тиомочевина;  $\text{pK}_{\text{ДОТМ}} = 9,5 \pm 0,2$  [1]).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 16-03-00162).

### Список литературы

1. Makarov S.V., Horváth A.K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q. *Sodium Dithionite, Rongalite and Thiourea Oxides. Chemistry and Application. Singapore: World Scientific, 2016.*– 219p.
2. Nitoh H., Ohura O., Suzuki M. // *European Patent, 1992.*– EP 0 488 749 A1.
3. Makarov S.V., Makarova A.S., Silaghi-Dumitrescu R. *Sulfoxylic and thiosulfurous acids and their dialkoxy derivatives, in Patai's Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of Peroxides, 2014.*– Vol.3.– Part 1.– P.265–305.

## СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ ПОНСО 4R С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМИНИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Т.С. Кондратьева

Научный руководитель – к.х.н., доцент, научный сотрудник С.Л. Дидух

*Сибирский Федеральный университет*

660041 Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, Tatiana\_kon\_s@mail.ru

Производство современных пищевых продуктов невозможно без использования различных пищевых добавок. К одним из наиболее распространенных добавок можно отнести пищевые синтетические красители. Их содержание в продуктах строго нормировано и требует постоянного контроля [1]. Наиболее распространенными среди разрешенных синтетических анионных пищевых красителей являются азокрасители, к которым относится понсо 4R (E124). Он широко используется в кондитерской промышленности, в производстве напитков, мороженого, пудингов, десертов, фруктовых консервов [2], но в России добавка E124 запрещена для окрашивания лекарственных препаратов.

Сорбционное извлечение является одним из основных методов выделения красителей из сложных матриц. Этот метод обладает несколькими преимуществами по сравнению с другими, а именно: высокие коэффициенты концентрирования, хорошая селективность разделения, простота процедуры [3].

Целью данной работы являлось изучение сорбционных свойств оксида алюминия, модифицированного полигексаметиленгуанидином, по отношению к красителю понсо 4R и разработка сорбционно-фотометрической методики его определения.

В качестве матрицы сорбента выбран  $Al_2O_3$

фирмы Merck (размер частиц 0,063–0,200 мм; диаметр пор 15 нм). Извлечение красителя понсо 4R на  $Al_2O_3$  затруднено из-за отталкивания отрицательно заряженной поверхности сорбента и отрицательно заряженных сульфогрупп красителя. Поэтому на поверхности  $Al_2O_3$  необходимо создание промежуточного слоя, создающего положительный заряд. В качестве такого модификатора нами выбран полиамин – полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) коммерческого препарата Биопаг (Институт эколого-технологических проблем, Москва) с чистотой более 95%. В работе был использован краситель понсо 4R с чистотой >75% фирмы Sigma-Aldrich.

Предложенный сорбент ( $Al_2O_3$ –ПГМГ) извлекает краситель понсо 4R в широком диапазоне pH 1,0–8,0. Максимальная степень извлечения (90%) достигается при pH 1,0–2,0 и pH 4,0–6,0. В процессе сорбции поверхность сорбента окрашивается в красный цвет. Спектры диффузного отражения, сорбированного на поверхности понсо 4R имеют выраженный максимум при  $\lambda=510$  нм и идентичны спектрам поглощения данного красителя в растворе (рисунк 1). Максимальная интенсивность окраски сорбента в процессе сорбции красителя достигается при pH 1,0–2,0 при времени контакта фаз 10 мин. Сорбционная емкость  $Al_2O_3$ –ПГМГ при pH=1,0 по отношению к понсо 4R составляет 85 мкмоль/г.