

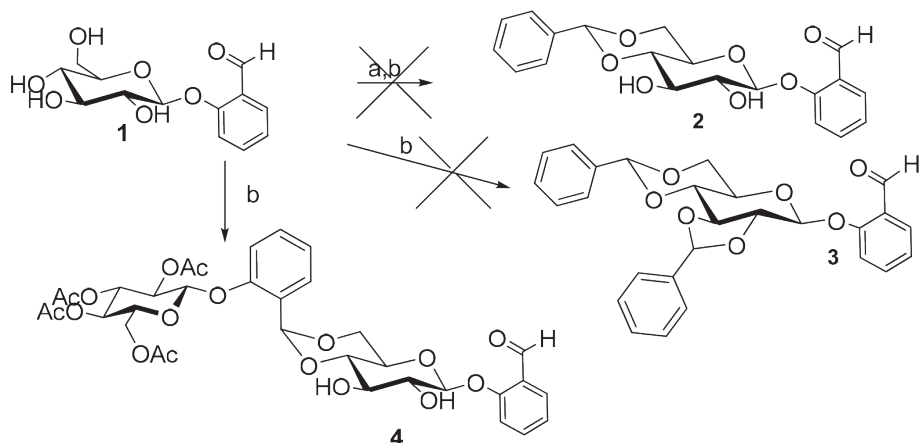


Схема 1. Попытка получения 4,6-бензилиден-производного гелицина 2.

Реагенты и условия: а) PhCH(OMe)_2 , TsOH, DMF, 70 °C; б) PhCONH₂, ZnCl₂

Однако, при введении бензилиденовой группы возникли проблемы. В первом случае (схема 1, а) гелицин 1 не прореагировал и был выделен в неизменном виде, а во втором (схема 1, б) была получена смесь соединений.

Для выяснения причин такого поведения гелицина в реакциях образования 4, 6 – ацеталей применялись квантово-химические расчеты в программе Gaussian (расчет методом AM1).

Были смоделированы реакции, приведенные в схеме 1, а также рассчитана энергия Гиббса для этих превращений (таблица 1).

Результаты проведенных расчетов показывают, что все реакции термодинамически неосуществимы, однако наименьшая энергия Гиббса

Таблица 1. Энергия Гиббса в образовании продуктов реакции согласно схеме 1

	Продукт	ΔG , ккал/моль
1	2 (условие а)	8,32
2	2 (условие б)	5,42
3	Дибензилиден-производное 3	14,18
4	«Дигелицин» 4	2,27

соответствует реакции образования дибензилиден-производного 4 (путь б), следовательно, для этой реакции возможен наименьший энергетический барьер, и наибольшая вероятность протекания реакции по этому направлению. Работа выполнена при поддержке РФФИ 18-33-00365.

Список литературы

1. Wuts P.G.M., Greene T.W. *Protective groups in organic synthesis*. – John Wiley & Sons, 2006.

ПОДБОР ЭКСТРАКТИВНОГО АГЕНТА С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КРИТЕРИЯ $\Delta(\Delta g^E)$

С.Б. Фролов

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.М. Раева

МИТХТ имени Ломоносова

119435, Россия, г. Москва, ул. Пироговская 1 ст. 5

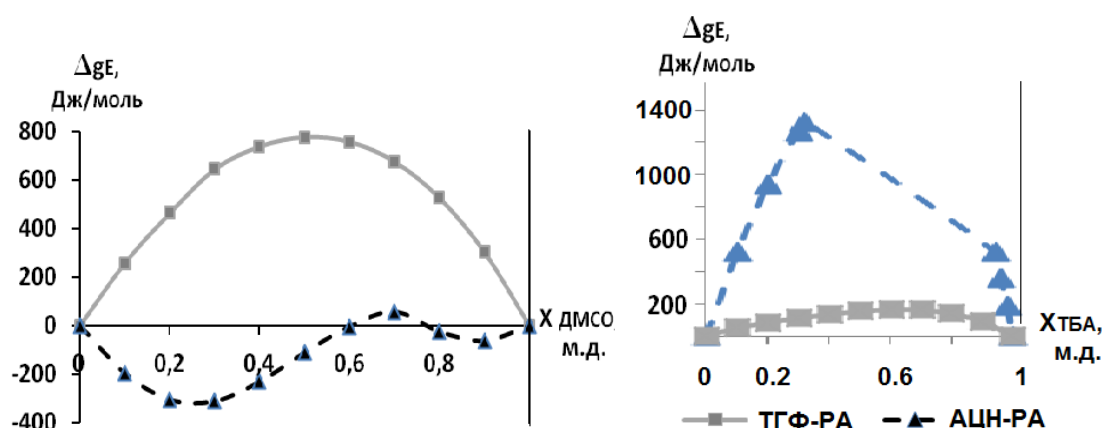
При разработке схем экстрактивной ректификации (ЭР) трехкомпонентных смесей важным аспектом является выбор селективного разделяющего агента (РА). Наиболее сложен подбор РА для разделения смесей с несколькими азеотропами.

Система ацетон (А) – тетрагидрофуран

(ТГФ) – ацетонитрил (АЦН) при 101,32 кПа содержит два бинарных азеотропа с минимальной температурой кипения: А – ТГФ – 0,95 м.д. ацетона, 329,61 К; АЦН – ТГФ – 0,19 м.д. ацетонитрила, 338,26 К. Составляющая А – АЦН азеотропна. Расчетные данные фазовых равновесий получены с использованием Aspen Plus V9.0

Таблица 1. Оценка критерия $|\Delta(\Delta g^E)|$ при 101,32 кПа

РА	А-ТГФ	А-АЦН	АЦН-ТГФ	РА	А-ТГФ	А-АЦН	АЦН-ТГФ
ПХ	206,4	419,9	213,6	ДМФА	334,3	356,6	690,9
ДМС	9,6	256,4	266,1	3-О	185,8	402,6	588,4
ДХМ	224,5	447,7	672,2	2-О	56,5	309,3	365,8
Т	479,8	462,8	942,6	ДМСО	358,5	780,6	1115,0
ТГТ	150,9	387,2	538,1	ЭД	35,4	17,3	10,1
БА	266,2	412,7	678,9	ТБА	732,9	425,1	1158,0
М	222,7	57,0	165,7	С	516,4	223,9	292,5
ДМСО	358,5	780,6	1115	ТБА	732,9	425,1	1158,0

**Рис. 1.** Концентрационные зависимости избыточной энергии Гиббса систем АЦН – РА(а) и ТГФ – РА(б) при 101,32 кПа

по модели NRTL-RK.

В качестве РА протестированы органические растворители: толуол (Т), тетрагидроотиофен (ТГТ), бутилацетат (БА), морфолин (М), диметилформамид (ДМФА), 2-октанон (2-О), 3-октанон (3-О), диметилсульфоксид (ДМСО), 1,2-этандиол(ЭД), трибутиламин (ТБА), сульфолан (С).

Для выбора селективных агентов из множества растворителей использовали термодинамический критерий [1]:

$$|\Delta(\Delta g^E)| = \Delta g_{i-PA}^E - \Delta g_{j-PA}^E \approx 1000 \text{ Дж/моль}, \quad (1)$$

где Δg_{i-PA}^E , Δg_{j-PA}^E – максимальные значения избыточной молярной энергии Гиббса бинарных систем компонент – РА:

$$\Delta g_{i-PA}^E = RT(x_i \ln \gamma_i + x_{PA} \ln \gamma_{PA}). \quad (2)$$

Впервые данный критерий был предложен в статье [1], где была выявлена определенная связь данного критерия с относительной летучестью и соответственно возможность его применения.

Также он успешно был применен в работе [2].

Результаты проверки термодинамического критерия для системы А – ТГФ – АЦН приведены в таблице. РА, селективный в отношении всех бинарных составляющих, не выявлен.

Диметилсульфоксид (ДМСО) и трибутиламин (ТБА) селективны при разделении смесей АЦН – ТГФ: $\Delta(\Delta g^E) > 1100$ Дж/моль (рисунок 1). ДМСО проявляет селективные свойства в отношении зеотропной пары А-АЦН, а ТБА – азеотропа А-ТГФ ($\Delta(\Delta g^E) > 700$ Дж/моль). При применении ДМСО в дистиллат 1 колонны выделялась смесь Ацетон-ТГФ, для которой не был подобран селективный РА. Поэтому для экстрактивной ректификации смеси А – ТГФ – АЦН выбран трибутиламин, селективный в отношении ТГФ, входящего в состав обоих азеотропов.

Расчеты показали, что в дистиллате колонны экстрактивной ректификации концентрируется смесь А – АЦН, а в кубовом потоке – ТГФ – ТБА. Эти зеотропные смеси в дальнейшем делятся обычной ректификацией.

Список литературы

1. Раева В.М., Себякин А.Ю., Сазонова А.Ю., Фролкова А.К. Выбор потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации смеси циклогексан–бензол // Вестник МИТХТ, 2011. – Т.6. – №1. – С.43.
2. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol. Chem. Eng. Res. Design., 2015. – V.99. – P.125–131.

БИОСИНТЕЗ И АНАЛИЗ ПИГМЕНТА *Pseudomonas aeruginosa* ПИОЦИАНИНА

Е.А. Хан

Научные руководители – к.м.н., доцент имени Н.М. Кижнера М.В. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Актуальность: пиоцианиновый пигмент является хорошим антимикробным агентом, так как он может ингибировать как грамположительные, так и грамотрицательные бактерии. Пиоцианин можно рассматривать как потенциальное терапевтическое средство для лечения инфекций, вызванных патогенными бактериями.

Цель работы: изучение и сравнение технологий получения пигмента пиоцианина с участием синегнойной палочки *Pseudomonas aeruginosa*.

Методика эксперимента

На первом этапе для получения культуры продуцента был произведен посев бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, spp., штамма, полученного из музея бактериальных культур кафедры микробиологии СибГМУ. Суточную культуру продуцента пересекали в жидкую среду ГРМ №9 (для культивирования синегнойной палочки). Выделяли пигмент из культуральной жидкости путем экстракции. Перевод пиоцианина из жидкой фазы в органическую осуществляли с помощью добавления хлороформа в культуральный бульон в соотношении (2 : 1). Осуществляли сбор синего слоя растворителя, добавляли 0,1 н. раствор HCl, в результате был образован подкисленный верхний слой розового цвета. Пиоцианин на данном этапе находился в водной фазе. После нейтрализации раствором NaOH

произвели концентрирование и сушку вещества. В среднем, из культуральной жидкости объемом 100 мл выход пиоцианина составил около 5 мг. Температура плавления полученного вещества была равна (123–127)°C. По справочным данным температура плавления чистого пиоцианина равна 133°C [1]. После перекристаллизации из пентана, температура плавления составляла 133°C. Далее провели тонкослойный хроматографический анализ в системе растворителей состава гексан–этилацетат (3 : 2).

Результаты проведенного исследования

В ходе культивирования наблюдали серебристо-белую пленку на поверхности жидкости, помутнение среды, а также изменение цвета на темно-зеленый при встряхивании, что свидетельствовало о выделении исследуемого вещества. Было обнаружено, что в отсутствии воздуха культуральная жидкость бесцветна. Провели анализ полученного вещества и подтвердили структуру пиоцианина. Полученные данные совпали со справочными. Выяснили, что при биологическом синтезе с участием синегнойной палочки можно получить целевой продукт, избегая контакта с вредными веществами, задействованными в химическом синтезе, а также не использовать дорогостоящее оборудование.

Список литературы

1. Budavari S.; O'Neil M.J.; Smith A.E.; Heckelman P.E.; Kinneary J.F. The Merck Index. White house Station, NJ: Merck Research Laboratories; 1996. – P.1741.