

Развивая методы исследования полезных компонентов хвоща, мы надеемся, что биологические особенности хвоща по накоплению селена и других полезных веществ, даже выращенного на почвах Черноземья, могут обеспечить ему важную роль в составе фармацевтических препаратов или биологически активных добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сычев В.Г., Аристархов А.Н., Яковлева Т.А. Проблема селена и её решение агрохимическими средствами // Плодородие, 2015, №4, С. 2 – 6.

2. Jones, G.D., Droz B., Greve P. et al. Selenium deficiency risk predicted to increase under future climate change // Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS). - 2017. - Vol. 114. - P. 2848-2853.

3. Петриченко В.Н., Туркина О.С. Эффективность использования комплексонатов в компонентах в овощеводстве // Аграрная Россия, 2014, №7, С. 12 – 15.

4. Патент РФ №2567190, опублик. 10.11.2015, Способ увеличения биомассы культивируемых зеленных растений // Авторы: Смирнова Т.И., Малахаев Е.Д., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., и др.

5. Kolomiets N.E., Yusubov M.S., Kalinkina G.I. Flavonoid composition of *Equisetum arvense* and *E. x litorale* studied by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry // Chemistry of natural compounds, 2012, Vol. 48, № 1, P. 135–136.

УДК 543.421/424

В.А. Белый, И.М. Кузиванов, О.А. Шумова, И.В. Фёдорова
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

НОВЫЕ ТЕРПЕНАРОМАТИЧЕСКИЕ ФОТОСТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИЛАКТИДА

Полилактид (ПЛА) – это перспективный с экологической точки зрения материал для замены полимеров на основе ископаемого сырья, производимый из возобновляемых ресурсов. Высокая чувствительность к ультрафиолету не позволяет повсеместно использовать ПЛА. Для повышения его устойчивости необходимо применение фотостабилизаторов.

Цель работы состояла в сравнительном исследовании фотопротекторной активности ряда фенолов *орто*-алкилированных терпеновым заместителем по отношению к ПЛА путём количественных измерений изменений интенсивности поглощения на ИК-спектрах полимера в области 3600–3100 см⁻¹ после облучения излучением УФ-С диапазона

(254 нм). В исследовании был использован ПЛА Ingeo™ Biopolymer 4043D производства Naturalworks (США).

Воздействие УФ-излучения на плёнку из исходного полилактида приводит к необратимым изменениям уже через 8 часов. Образцы желтеют и становятся хрупкими. При сравнении ИК- спектров образцов, отобранных с интервалом 1 час, очевидны изменения в химической структуре полимера (Рис 1).

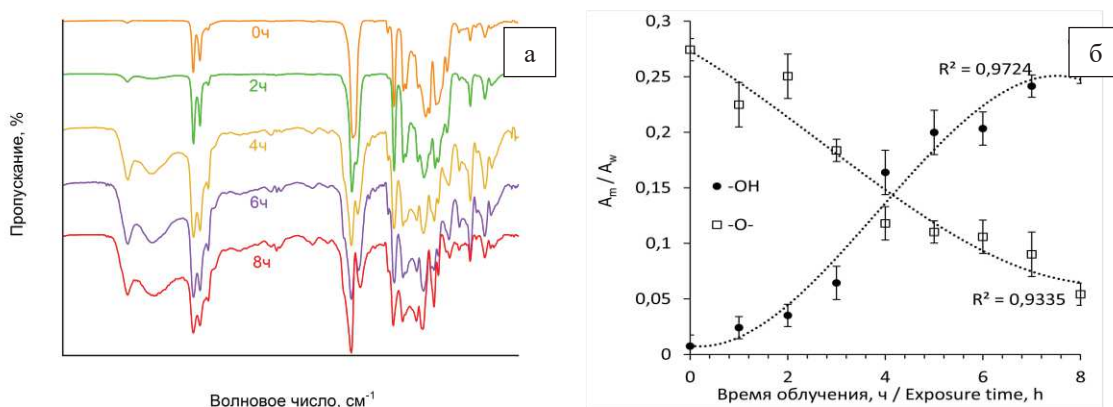


Рисунок 1 - ИК-спектры образцов ПЛА с разной продолжительностью облучения УФ-С в интервале от 0 до 8 часов (а), зависимости относительной интегральной интенсивности поглощения полилактида при 3600–3100 и 1200–1000 см^{-1} от продолжительности облучения (0–8 ч) (б)

Концевым гидроксильным группам исходного полимера до начала облучения соответствует сравнительно небольшой пик поглощения при 3500 см^{-1} (Рис 1 (а)). С увеличением времени фотоокислительной деструкции, поглощение в области ИК-спектра $3600\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ значительно возрастает, что свидетельствует о росте количества концевых гидроксильных и карбоксильных групп. В области поглощения $1200\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается снижение интенсивности поглощения. Это вызвано снижением числа эфирных связей между мономерными звеньями ПЛА. Уже после 2-х часового облучения на ИК-спектре можно увидеть появление полосы $1712,8 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям --C=O карбоксильных групп и слабой полосы с максимумом при 1843 см^{-1} , приписываемой ангидридным группам. Исходя из соотношений интегральных интенсивностей областей ИК-спектра $3600\text{--}3100$ и $1200\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ (A_m) к общей интегральной интенсивности ИК-спектра (A_w) надёжные и воспроизводимые признаки фотодеструкции ПЛА регистрируется уже через 4 ч облучения (Рис. 1 (б)).

Известно, что УФ-излучение в диапазоне $220\text{--}280 \text{ нм}$ поглощается карбонильной группой ПЛА и вызывает $n\text{-}\pi^*$ -электронный переход. Это возбуждённое состояние электрона способно индуцировать реакцию разрыва макромолекулярной цепи по механизму Норриша

II типа. Итогом этой реакции становится появление новых гидроксильных и аллильных групп.

Фотостабилизаторы (1–4) (Рис. 2) относятся к УФ-стабилизаторам полимеров класса стерически затруднённых фенолов, а бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат (5 на Рис. 2) – это светостабилизатор на основе сложнотетраметил-аминов (HALS).

Для стерически затруднённых фенолов, таких как вещества 1–4, предполагается, что на первой стадии стабилизации атом водорода фенольной группы переходит к радикальным частицам, возникающим в полимере. На втором этапе происходит отдача атома водорода в α -положении, что приводит к образованию хинонной структуры. Фотостабилизирующая способность HALS, основана на образовании нитроксильных радикалов, которые способны вступать в реакцию рекомбинации с полимерным радикалом и прерывать деструктивные процессы в полимерной цепи. Эффективность фотостабилизации (PSA, %) оценивали по изменениям в ИК-спектре облучённого образца ПЛА с фотостабилизатором по сравнению с ИК-спектрами исходного необлучённого образца и облучённого образца ПЛА без добавления фотостабилизатора по следующему уравнению:

$$PSA = 100 - \frac{(I_{PS} - I_{raw}) * 100}{I_{UV} - I_{raw}}$$

Наилучшую защиту ПЛА от УФ-С излучения показал 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (1) при массовой доле в образце 0,05% (Рис. 2): его коэффициент PSA почти в два раза превосходит этот показатель бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацата (5).

Массовая доля 0,05% оптимальна для веществ 1–3, при использовании их в концентрациях 0,1–1% эффективность снижается. Оптимальная концентрация 2-изоборнил-6-метилфенола (4) составляет 0,5%. Использование терпенофенолов (2–4) в концентрации 1% от массы полимерного образца приводит к появлению фотосенсибилизирующего эффекта, проявляющегося в ускорении деструктивных процессов в полимере. Эффективность фотостабилизатора (5) менее зависима от концентрации в её диапазоне 0,05–0,5% от массы полимерного образца. Повышение концентрации до 1% приводит к увеличению защитного действия вещества (5) в условиях облучения полилактида излучением УФ-С.

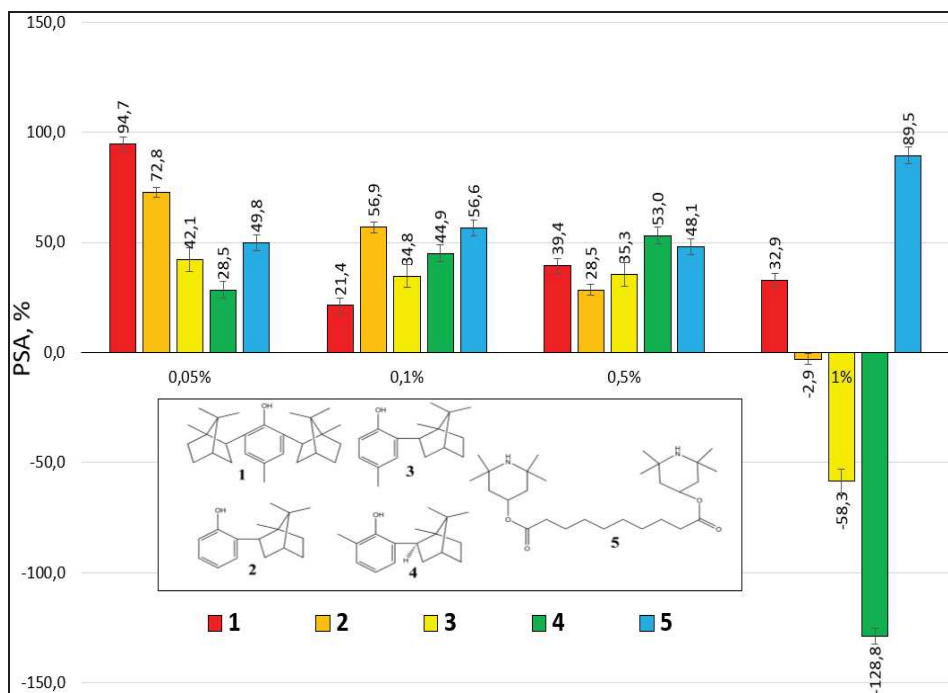


Рисунок 2 - Фотостабилизирующая активность (PSA, %) терпенофенолов (1 – 4-метил-2,6-диизоборнилфенол; 2 – 2-изоборнилфенол; 3 – 2-изоборнил-4-метилфенол; 4 – 2-изоборнил-6-метилфенол) и бис(2,2,6,6-тетрамethyl-4-пиперидил)себацата (5) в концентрациях 0,05; 0,1; 0,5 и 1 масс. % по отношению к полилактиду

В структурах (2–4) (Рис. 4) вероятна стабилизация фенокисильного радикала за счёт делокализации неспаренного электрона в цепочке сопряжения с образованием множества резонансных форм, но это способствует передаче радикала на макромолекулы ПЛА, что становится заметно при повышении концентрации. Высокая фотостабилизирующая активность терпенофенола (1) вызвана повышенной стабильностью фенокисильного радикала, обеспечиваемой за счёт объёмных изоборнильных заместителей во 2-м и 6-м положениях ароматического кольца. Наилучшую защиту ПЛА от УФ-С излучения показал 4-метил-2,6-диизоборнилфенол в концентрации 0,05% от массы полимерного образца. Его фотопротекторная активность оказалась почти в 2 раза выше, чем у бис (2,2,6,6-тетрамethyl-4-пиперидил)себацата той же концентрации. Сильное фотосенсибилизирующее действие, ускоряющее фотодеструкцию ПЛА, проявилось у 2-изоборнил-4-метилфенола и 2-изоборнил-6-метилфенола в концентрациях 1% от массы полимерного образца.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-23-00466, <https://rscf.ru/project/22-23-00466/>.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zaaba, N. F. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation / N. F. Zaaba, A. Jaafar // Polymer Engineering and Science. – 2020. – V. 60. No. 9. – P. 2061–2075.

2. Бозарова, Г. К. Место биodeградируемых полимеров в общем объёме производства и использования пластиков / Г. К. Бозарова, А. Е. Хачатуров // Теоретическая и прикладная экология. – 2020. – №. 4. – С. 93–99.

УДК 543.552

И.А. Абрамов, С.И. Гайнанова, Л.Р. Загитова
Уфимский университет науки и технологий, г.Уфа, Россия

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ ФУЛЛЕРЕН В СОСТАВЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЛОЯ СЕНСОРА ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕВОФЛОКСАЦИНА

Существуют различные подходы к созданию сенсоров, один из которых – использование новых материалов с целью структурирования чувствительного слоя, способного обеспечивать высокую чувствительность и селективность вследствие различных взаимодействий с аналитом. Особенно актуально создание сенсоров для определения оптически активных лекарственных соединений, в частности, антибиотиков. В связи с селективностью мембран и рецепторов клеток хиральность напрямую влияет на фармакологическую активность лекарств. Так, один из энантиомеров может обладать желаемым эффектом, а другой либо не обладать им, либо оказывать побочное, токсическое действие. Энантиоселективные сенсоры позволяют определять оптические изомеры за счет введения в чувствительный слой хиральных селекторов (аминокислот, циклодекстринов, MOF-материалов и т.д.), которые способны избирательно взаимодействовать с энантиомерами [1-2].

В нашем исследовании предполагается создание чувствительного слоя на основе функционализированного фуллера C₆₀ для определения левофлоксацина. Главной особенностью фуллеренов является их высокая реакционная способность, что позволяет присоединять различные хиральные радикалы [3]. Варьируя их структуру и количество, можно добиться максимальной чувствительности сенсора. Также фуллереновый кор стабилизирует молекулу селектора в электродной матрице.