

GISAP:

PHYSICS, MATHEMATICS AND CHEMISTRY

International Academy of Science and Higher Education
London, United Kingdom
Global International Scientific Analytical Project

No8 Liberal* | April 2016



Expert board:

Rena Kasumova (Azerbaijan), Nathan Lebrun (France), Yuri Khlopkov (Russia), Brian Hurst (UK)

GISAP: Physics, Mathematics and Chemistry №8 Liberal* (April, 2016)

Chief Editor – J.D., Prof., Acad. V.V. Pavlov
Copyright © 2016 IASHE

ISSN 2054-6483
ISSN 2054-6491 (Online)

Design: Yury Skoblikov, Tatyana Gribova, Inna Shekina, Alexander Stadnichenko

Published and printed by the International Academy of Science and Higher Education (IASHE)
1 Kings Avenue, London, N21 3NA, United Kingdom
Phone: +442071939499, e-mail: office@gisap.eu, web: <http://gisap.eu>

! No part of this magazine, including text, illustrations or any other elements may be used or reproduced in any way without the permission of the publisher or/and the author of the appropriate article

Print journal circulation: 1000

!“*Liberal – the issue belongs to the initial stage of the journal foundation, based on scientifically reasonable but quite liberal editorial policy of selection of materials. The next stage of the development of the journal (“Professional”) involves strict professional reviewing and admission of purely high-quality original scientific studies of authors from around the world”

CONTENTS

M. Blazheyevskiy, O. Koval'ska , <i>National University of Pharmacy, Ukraine</i> A NOVEL COLORIMETRIC BIOSENSOR FOR DETERMINATION OF CATIONIC SURFACTANTS.....	3
G.S. Simonian , <i>Yerevan State University, Armenia</i> ABIOGENOUS ORGANIC MATTER IN THE SOLAR SYSTEM.....	8
M.Ye. Blazheyevskiy¹, A.O. Doroshenko², V.O. Yevtukhov³ , <i>National University of Pharmacy, Ukraine¹, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine^{2,3}</i> QUANTITATIVE DETERMINATION OF ETHACYSINE IN TABLETS BY SPECTROFLUOROMETRY AS ITS SULFONE	15
G.S. Simonian , <i>Yerevan State University, Armenia</i> ORGANIC COMPONENTS OF OIL IN METEORITES AND COMETS.....	19
V.V. Datsenko , <i>Kharkiv National Automobile and Highway University, Ukraine</i> MIGRATION FEATURES OF COPPER AND ZINC IN SOILS AND THEIR PHYTOTOXICITY.....	25
G.S. Simonian , <i>Yerevan State University, Armenia</i> ORGANIC MATTER IN THE INTERSTELLAR MEDIUM	32
Yu.A. Ivliev , <i>International Informatization Academy, Russia</i> PROOF OF THE BEAL CONJECTURE AS THE MATHEMATICAL DISCOVERY.....	38

CONTENTS

M. Blazhneyevskiy, O. Koval'ska , <i>National University of Pharmacy, Ukraine</i> A NOVEL COLORIMETRIC BIOSENSOR FOR DETERMINATION OF CATIONIC SURFACTANTS.....	3
Симонян Г.С. , <i>Ереванский государственный университет, Армения</i> АБИОГЕННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЕ.....	8
M.Ye. Blazhneyevskiy¹, A.O. Doroshenko², V.O. Yevtukhov³ , <i>National University of Pharmacy, Ukraine¹, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine^{2,3}</i> QUANTITATIVE DETERMINATION OF ETHACYSINE IN TABLETS BY SPECTROFLUOROMETRY AS ITS SULFONE	15
Симонян Г.С. , <i>Ереванский государственный университет, Армения</i> ОРГАНИЧЕСКИЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ НЕФТИ В МЕТЕОРИТАХ И КОМЕТАХ.....	19
Даценко В.В. , <i>Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, Украина</i> ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ МЕДИ И ЦИНКА В ПОЧВАХ И ИХ ФИТОТОКСИЧНОСТЬ.....	25
Симонян Г.С. , <i>Ереванский государственный университет Ереван, Армения</i> ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В МЕЖЗВЕЗДНОЙ СРЕДЕ.....	32
Ивлиев Ю.А. , <i>Международная Академия Информатизации, Россия</i> ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ГИПОТЕЗЫ БИЛЯ КАК МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОТКРЫТИЕ.....	38


A NOVEL COLORIMETRIC BIOSENSOR FOR DETERMINATION OF CATIONIC SURFACTANTS

M. Blazheevskiy, Doctor of Chemistry, Full Professor
O. Koval'ska, Assistant
National University of Pharmacy, Ukraine

Authors have offered a novel colorimetric biosensor for determination of acetylcholinesterase (AChE) activity and its inhibitors on the example of cationic surfactant Benzalkonium chloride (BAC) in aqueous solutions by taking utilization of H_2O_2 – 4- ethoxyaniline (p-Ph) detection system. In the presence of AChE, acetylcholine (ACh) was hydrolyzed to choline and acetic acid. H_2O_2 could interact with unreacted ACh, and in situ formed CH_3CO_3H can oxidize p-Ph to azoxyphenetole (ox p-Ph), resulting in the developing light brown colour and improvement of absorbance at 350 nm. A colorimetric method, developed for estimating the acetylcholinesterase activity using ACh as the substrate, measures the rate of ox- p-Ph formation and assay of the cationic surfactant BAC, being highly sensitive with a lower detection limit at $6 \cdot 10^{-7}$ mol/L. The obtained assay is fairly simple, inexpensive, which may be used for screening the trace amount of cationic surfactants.

Keywords: cationic surfactant, colorimetric biosensor, Benzalkonium chloride.

Conference participants,
National championship in scientific analytics,
Open European and Asian research analytics championship

 <http://dx.doi.org/10.18007/gisap:pmc.v0i8.1550>

Introduction

Currently the monitoring of environment, in particular, permanent control of the presence of toxicants, has become a priority. Surfactants, in particular, quaternary cationic nitrogen atoms (QAC), are one of the widespread environmental pollutants.

Cationic surfactants are one of the most widespread environmental pollutants. They can be found in personal hygiene products, numerous washing and cleaning agents, etc. After being used, surfactants are discharged into the environment in huge volumes that result in contamination of water ecosystems [1, 2]. Moreover, due to their ability to increase solubility of other pollutants, they are found in water in higher concentrations [3].

The main analytical methods of cationic surfactants determination include different types of LC [4-8], spectrophotometry with extraction of liquid-liquids [9-13], spectrophotometry with solid-phase extraction [14], spectrofluorimetry (SFI) [15], colorimetry [16-18], and potentiometric determination with ISE [19, 20]. Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy without the requirement for solvent extraction, dilution or filtration was proposed as well [12].

The complex and expensive equipment, highly skilled personnel to work on it, as well as time- and cost-consuming sample pretreatment are the limitations of the discussed

methods. Consequently, creation of more functional accurate, selective, fast and low-cost method is actually necessary.

It should be noted, that in recent years, biosensors become an accepted part of analytical chemistry [21]. The literature review presented several biosensors used to determine cationic surfactants. At this point, the development of biosensors seems to be a promising approach.

Cholinesterase is an enzyme vital for human organism. It is needed for proper functioning of the nervous system. Simultaneously, the use of Cholinesterase-based biosensors allows determining the trace amounts of surfactants in the environment. Due to its properties, Cholinesterase-based biosensors are worth paying attention to.

The detection schemes include amperometric [22, 23], potentiometric [24, 25], conductometric [26, 17], optical [16], fluorometric [27], and piezoelectric [28] transduction models.

Here we present an alternative method used to determine cationic surfactants, namely Benzalkonium chloride (BAC).

BAC belongs to a series of quaternary ammonium chloride homologues with the structure shown on Figure 1.

The pervasive use of BAC in consumer products results from its antiseptic and antifungal properties. It is widely applied: from cleaning products and disinfectants to sanitizing wipes and ophthalmic solutions.

Because of its extensive use BAC

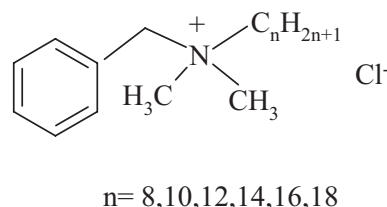


Fig. 1. Structure of Benzalkonium chloride. C_{12} , C_{14} and C_{16} homologues are the most common homologues found in consumer products

has been the subject of numerous studies, including the evaluation of its reactivity with the ocular tissue, and the wider study of municipal wastewater, which found BAC to be the most prevalent quaternary ammonium compound in wastewater, with concentrations ranging between 200 and 300 mg/L [20].

2. Materials and methods

For light absorbance of solutions “photoelectric concentration colorimeter («CPC-2»)” was used (Zagorsky Optical & Mechanical Plant, Russia). The filter No. 2 ($\lambda_{max} = 354$ nm) and quartz cell of 1.0 cm were used.

pH value was measured at Ionomer I - 160M laboratory (Belarus) by using the EGL 43-07 pH glass laboratory electrode together with auxiliary chloride silver electrode of EAL-1M3.1 type, saturated with potassium chloride.

For the research the following reagents were used: *p*-Phenetidine

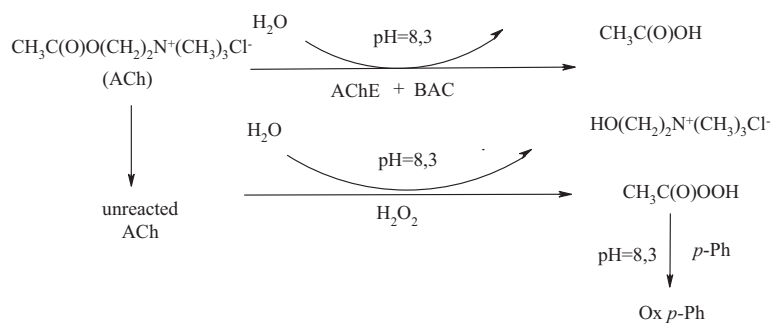


Fig. 2. Scheme of the reactions underlying the determination of Benzalkonium chloride by the enzyme-kinetic photometric method

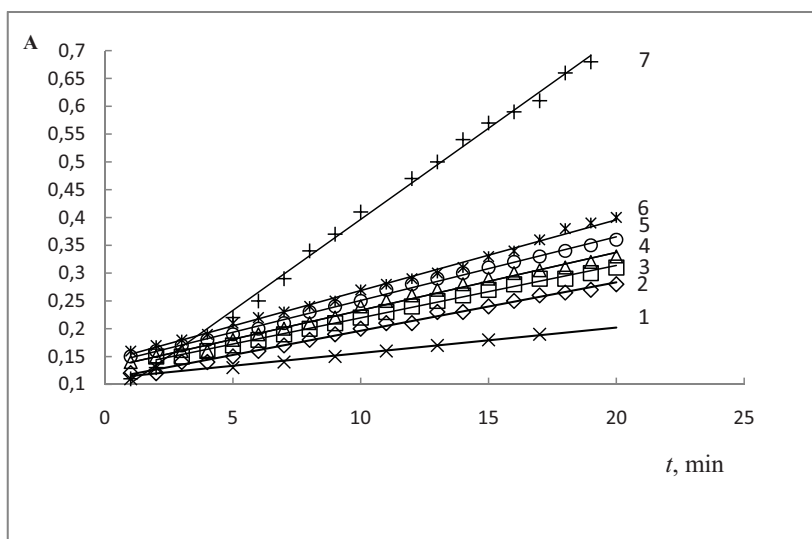


Fig. 3. Kinetic curves of couple oxidation of p-phenetidine by hydrogen peroxide in presence of the system: 1 - ACh+ChE, 2- 6 - ACh+(ChE+BAC), 7 - ACh. $w(\text{ACh}) = 0.1\%$; $\text{ChE} = 0.25 \text{ U}$; $c(\text{BAC}, 10^{-6} \text{ mol/L})$: 2-1.4, 3- 2.8, 4-3.4, 5 -5.6, 6 - 7.0.

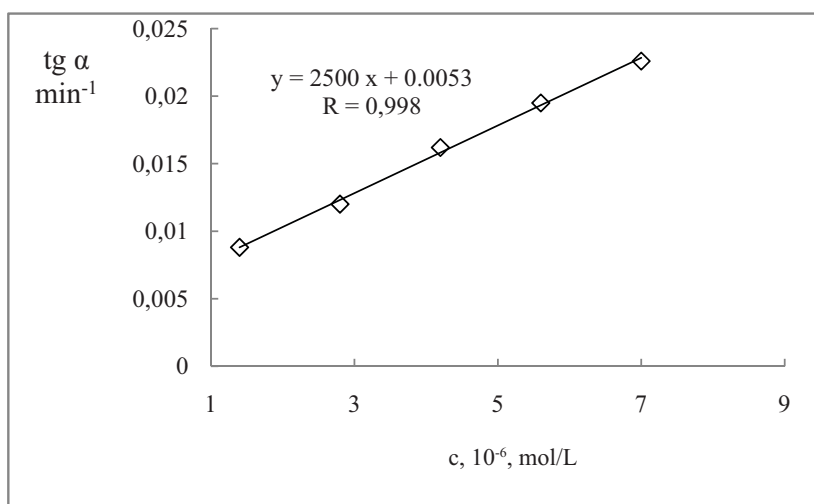


Fig. 4. Curve of the graduated dependence of the indicator reaction rate of ACh hydrolysis in presence of (ChE+BAC) vs. BAC concentration.

(4 - ethoxyaniline - 98%) (SIGMA hydrochloride (p-Ph), extracted from the - ALDRICH); A0281408 series, base by hydrogen chloride precipitation New Jersey, USA; p-Phenetidine in the chloroform solution.

Pharmacopoeial acetylcholine chloride drug - 0.2 g per amp/5 ml (manufactured by "VECTOR" - State Science Center of virology and biotechnology in Russian Federation) (Russia).

Dry protein drug of cholinesterase from horse serum was taken - 80 mg / fL (VI class), 22 AE / mg (manufactured by SMU "Biomed", Russia).

"Stabilized Hydrogen Peroxide 30-40%" (LLC "Inter - Synthes", Boryslav, Ukraine); The content of hydrogen peroxide was determined by SPU.

Benzalkonium chloride (Arquad MCB-50 alkylbenzyltrimethylammonium chloride, $\text{MW}=352.5 \text{ g/mol}$), produced by «Akro Nobel Surface Chemistry AB», Stenungsund, Sweden.

Preparation of the solution of enzyme substrate of acetylcholine chloride (ACh)

The ampoule's content of pharmacopoeia drug acetylcholine chloride 0.2 g is dissolved in 200 ml of double-distilled water. For that end, open an ampoule, add 4.0 ml of water with pipette, and shake until acetylcholine is completely dissolved. Then pour the acetylcholine solution quantitatively transferred into the 200 ml capacity measuring bottle and dilute the double-distilled water to the required volume.

Cholinesterase solution preparation (ChE).

Add 10.0 ml of double-distilled water in a flask containing 80 mg of dry cholinesterase drug, shake and thermostate for 10 minutes at 38 °C.

Phosphate buffer solution preparation (pH 8.35).

Pour 35.75 g of disodium hydrogen phosphate into the 500 ml flask, add 300 ml of double-distilled water, dissolve it, add 19 ml of 0.1 mol/L solution of hydrochloric acid, stir and dilute double-distilled water up to 500.0 ml. The prepared solution of pH is potentiometrically controlled.

10% hydrogen peroxide solution.

It is prepared by the appropriate high-test hydrogen peroxide dilution with double-distilled water. The exact hydrogen peroxide content in the prepared 10% solution is determined permanganometrically.

1% p-Phenetidine hydrochloride solution preparation.

Dissolve 1.00 g of p-phenetidine hydrochloride in 80 ml of double-distilled water in the 100 ml measuring bottle and dilute it to volume.

Preparation of the working standard solution (WSS) $2.8 \cdot 10^{-5}$ mol/L

WSS is prepared in double-distilled water. Sweep down 0.09910 g (precisely weighed quantity) of the standard solution of Benzalkonium chloride in the 500 ml capacity measuring flask and dilute up to the mark. 1.00 ml of the prepared solution is transferred with pipette into the 100 ml measuring flask. After this, dilute with double-distilled water to volume at 20°C, cork the flask and mix thoroughly.

WSS was prepared containing $2.8 \cdot 10^{-5}$ mol/L of BAC.

Preparation of the Calibration Curve

In graduated test tubes with the ground plug gradually add phosphate buffer (pH = 8,4) - 10.0 ml of 0.2 mol / L in each one, respectively, from 1.00 ml to 5.00 ml of Benzalkonium chloride solution (WSS) and add 2.0 ml of cholinesterase while stirring; switch a timer, shake up each solution thoroughly and thermostate for 20 min, then quickly add 1.0 mL of 1% acetylcholine solution, switch on timer, shake thoroughly and thermostate for 10 min again, then add 2.0 ml of 10% hydrogen peroxide solution, keep for 10 min in the thermostat and add 1.0 ml of 1% p-phenetidine solution (p-Ph). Dilute distilled water to volume at 20 ml. Switch on timer and every other minute scan each solution photometrically for 20 min on the photoelectric colorimeter CPC-2, use colour filter No. 2 and 1.0 cm cuvette. Every time before shaking the test tube contents, plug it thoroughly. Buffered solution with double-distilled water is used as reference solution.

According to the optical-time relations the kinetic curves are plotted and the slope of the first 10 minutes is found. According to data received a slope-finite analyte concentration calibrated relation is obtained, $c, \mu\text{mol/L}$. A calibration curve equation is solved by the least squares method (Linear regression): $tg\alpha = b \cdot c + a$, where a, b are Y-axis intercept and slope, (tg α , min⁻¹) respectively.

Standard technique for determining Benzalkonium chloride in a sample of model solution.

In graduated test tubes with ground plug gradually add phosphate buffer (pH = 8.4) - 10.0 ml of 0.2 mol / L, than a certain amount (volume) (1.0 - 5.0 ml) of test inhibitor and carry out determination like in

an experiment of the "Calibration Curve". All experiments were repeated 5 times. Concentration of BAC in standardized test solution is calculated using the formula:

$$C_x = \frac{tg\alpha - a}{b}$$

tg α - is a slope, available from operational experiment, min⁻¹;

Tab. 1.

Metrological characteristics of results of Benzalkonium chloride kinetic determination in model solutions

No.	BAC taken, mol /L	BAC found, n, 10 ⁻⁶ mol /L	Metrological characteristics (P=0.95, n=5))
1.	$1.41 \cdot 10^{-6}$	1.33 1.37 1.41 1.42 1.45	$\bar{X} = 1.39 \cdot 10^{-6}$ $S = 0.05 \cdot 10^{-6}$ $S\bar{x} = 0.02 \cdot 10^{-6}$ $\Delta \bar{x} = 0.06 \cdot 10^{-6}$ $RSD = 3.34\%$ $\delta = 1.42\%$
2.	$2.815 \cdot 10^{-6}$	2.87 2.73 2.85 2.83 2.83	$\bar{X} = 2.82 \cdot 10^{-6}$ $S = 0.05 \cdot 10^{-6}$ $S\bar{x} = 0.02 \cdot 10^{-6}$ $\Delta \bar{x} = 0.75 \cdot 10^{-6}$ $RSD = 1.91\%$ $\delta = 0.18\%$
3.	$4.22 \cdot 10^{-6}$	4.32 4.19 4.22 4.22 4.23	$\bar{X} = 4.23 \cdot 10^{-6}$ $S = 0.05 \cdot 10^{-6}$ $S\bar{x} = 0.02 \cdot 10^{-6}$ $\Delta \bar{x} = 0.06 \cdot 10^{-6}$ $RSD = 1.2\%$ $\delta = -0.24\%$
4.	$5.62 \cdot 10^{-6}$	5.60 5.69 5.55 5.69 5.62	$\bar{X} = 5.63 \cdot 10^{-6}$ $S = 0.06 \cdot 10^{-6}$ $S\bar{x} = 0.03 \cdot 10^{-6}$ $\Delta \bar{x} = 0.075 \cdot 10^{-6}$ $RSD = 1.00\%$ $\delta = 0.18\%$
5.	$7.00 \cdot 10^{-6}$	7.00 7.05 7.09 7.01 7.00	$\bar{X} = 7.03 \cdot 10^{-6}$ $S = 0.039 \cdot 10^{-6}$ $S\bar{x} = 0.01 \cdot 10^{-6}$ $\Delta \bar{x} = 0.05 \cdot 10^{-6}$ $RSD = 0.56\%$ $\delta^* = -0.47\%$

$$\delta^* = (\bar{X} - \mu) \cdot 100\% / \mu$$

a, b - Y-axis intercept and slope of calibration curve equation ($tg\alpha = bc + a$), respectively.

Results and their consideration:

We proposed a new sufficiently sensitive original biosensor for determining small amounts of surfactants - acetylcholinesterase inhibitors.

The functioning of a biosensor is based on the ability of surfactants to inhibit the catalytic activity of the enzyme acetylcholinesterase (AChE) in the hydrolytic reaction of decomposition of acetylcholine-substrate (ACh). At present the mechanism of competitive inhibition effect on enzymatic hydrolysis of acetylcholine by surfactants was established: anionic active site on the surface of AChE interacts with positively charged nitrogen atom surfactants (BAC), which prevents sorption of positively charged substrate of acetylcholine and thus leads to slower reaction of its hydrolysis [30].

Biosensor work is based on the conjugated system of two consecutive reactions - perhydrolysis of acetylcholine and the caused reaction of peroxyacetic acid oxidation of p-Phenetidine. As a result of the last indication the reaction of azoxyphenetole (ox p-Ph) was produced, which is capable to provide intense light absorption. Measuring the rate of change of the absorption of light in time (conditional reaction rate) can determine the content of a surfactant - AChE inhibitor (Fig. 2)

It was found that in the range of pH 8.2-8.5 the rate of formation of 4-azoxyphenetoll (as the result of oxidation of p-Phenetidine by peracetic acid, which was formed in the previous reaction of perhydrolysis of residue acetylcholine) is strictly proportional to the concentration of inhibitor [31].

Figure 2 shows the kinetic curves of couple oxidation of p-phenetidine by hydrogen peroxide in presence of different concentrations of BAC with a linear character at the initial stage. This enables the use (in order to assess the reaction rate) of slope angle tangent (angular coefficient of slope) of the derived kinetic lines, built in the coordinates optical density (A) - time (t, min) min^{-1} as the value of the analytical signal, corresponding to a certain content of an inhibitor in a sample.

The resulting dependence of the calibration indicator reaction ($tg\alpha$, min^{-1}) on concentrations of BAC allowing to determine it in the model solutions, was shown in Fig. 3. The equation of calibration curve looks like: $tg\alpha = 2500c + 0.0053$ ($r = 0.998$).

Table 1 shows the results of quantitative determination BAC in model solutions by the calibration curve.

Limit of quantitation (LOQ) was calculated of the reaction (which was $0.6 \cdot 10^{-6}$ mol/L) was calculated as:

$$LOD = 10 \frac{S\alpha}{b}$$

a - free term in the equation calibration curve $tg\alpha = 2500 \cdot c + 0,0053$ ($r = 0,998$);

b - angular coefficient in the equation calibration curve.


When determining the BAC in the concentration range of $1.4 \cdot 10^{-6}$... $7 \cdot 10^{-6}$ mol/L, the $RSD \leq 3.34\%$ ($\delta = -0.47... +1.42$). Since $\delta < RSD$ the results of the analysis are accepted as correct.


Conclusion

A new sensitive and specific enzyme-kinetic method for determination of cationic surfactant BAC in water solutions was presented. LOQ of the reaction was calculated, which was $6 \cdot 10^{-7}$ mol/L. The method has satisfactory reproducibility and accuracy. When determining the concentration of BAC within $1.4 \cdot 10^{-6}$... $7 \cdot 10^{-6}$ mol/L in model solutions the RSD were $\leq 3.34\%$ ($\delta = +1.42\% \dots -0.47\%$).


References:


- Perez L. et al., Eur. J. Med. Chem. – 2009., Vol. 44., pp. 1889-1892.
- Olkowska E., Polkowska A., Namieśnik J., Talanta. – 2012., Vol. 88. pp. 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.10.034>
- Kucherenko I.S. et al., Meas. Sci. Technol. – 2012., Vol. 23. Access mode: <http://iopscience.iop.org/0957-0233/23/6/065801> <https://doi.org/10.1088/0957-0233/23/6/065801>
- Díez C., et al., Food Anal. Meth. – 2016., Vol. 9, No. 2., pp. 485-499.
- Afshar Z. GH., Parham H., Asian J. Chem. – 2011., Vol. 23, No. 10, pp. 4464-4466.
- Simone C. Chiapetta et al., J. Braz. Chem. Soc. – 2011., Vol. 22, No. 10., pp. 1913-1920. <https://doi.org/10.1590/s0103-50532011001000012>
- Liu Y., et al., Chin. J. chromatog. – 2011., Vol. 29, No. 5., pp. 458-461.
- Bertuzzi T., Pietri A., Food Anal. methods. – 2014., No. 7., pp. 1278-1284. <https://doi.org/10.1007/s12161-013-9745-y>
- Ma W., Ma X., Sha Ou, Yinghong Liu., J. Surfact. Deterg. – 2014., Vol. 17, Jan., pp. 177-181. <https://doi.org/10.1007/s11743-013-1446-4>
- Momohara Ik. et al., J. Wood Sci. – 2010., Vol. 56, No. 4. pp. 314-318. <https://doi.org/10.1007/s10086-009-1102-9>
- Lavorgna M. et al., Journal: Enver. Poll. - 2016., Vol. 210., p. 34. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-32585-9>
- Nathan W., Gill Mc., Defence Science and Technology Organisation - DSTO-TN-1132 -2012. – 10 p.
- Vkds Sai et al., Intern. J. Biopharm. – 2013., Vol. 4, No. 2., pp. 104-109.
- Yokoyama Y., Kubo H., Sato H., Talanta. – 2008., Vol. 77, No. 2. pp. 667-672. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.07.021>
- GOST- R 51211-98. Drinking water. Methods of determining the content of surfactants., IPK. Russia, Standards Publishing House 1998.
- Pogačnik L., Franko M., Biosens. Bioelectron. –2003., Vol. 18., pp. 1-9.
- Dzyadevych S. V. et al., Sensors Actuators B. – 2005., Vol. 105., pp. 81-7. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.02.039>
- Maducnić-Čačić D et al., Talanta. – 2008., Vol. 76., pp. 259-264. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.02.023>
- Mohamed G. at all., Anal. Chim. Acta. –Vol. 673, No. 1., pp. 79-87.
- Abbas M. N., Mostafa G.A.E., Homoda A.M., Talanta. – 2000., Vol. 53, No. 2., pp. 425-432. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(01\)00475-1](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(01)00475-1)
- Nomura Y. et al., Biosens.


Bioelectrod. – 1998., Vol. 13., pp. 1047-53  [https://doi.org/10.1016/s0956-5663\(97\)00077-8](https://doi.org/10.1016/s0956-5663(97)00077-8)


22. Gogol E.V. et al., Talanta. – 2000., Vol. 53., pp. 379-389  [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(00\)00507-5](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(00)00507-5)

23. Dzyadevych S.V. et al., IRBM. – 2008., Vol. 29., pp. 171-180. <https://doi.org/10.1016/j.rbmret.2007.11.007>


24. Soldatkin A.P. et al., Talanta. – 2005., Vol. 66., pp. 28-33.  <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.11.006>

25. Dzyadevych S.V. et al., Anal. Lett. 2004., Vol. 37., pp. 1611-24.  <https://doi.org/10.1081/al-120037591>

26. Dzyadevich S.V. et al., Electroanalysis. – 1994., Vol. 6., pp. 752–758.  <https://doi.org/10.1002/elan.1140060907>

27. Navas D'iaz A., Ramos Peinado M.C., Sensors Actuators B. - 1997., Vol. 39., pp. 426-431.  [https://doi.org/10.1016/s0925-4005\(97\)00025-7](https://doi.org/10.1016/s0925-4005(97)00025-7)

28. Makower A et al., Biosens. Bioelectron. – 2003., Vol. 18., pp. 1329-37.

29. Zhang C., Tezel U., Lia D. et al., Water Res. 2011. – Vol. 45., pp. 1238-1246.  <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.037>

30. Zhukovskiy Y.G. Kuznetsova

L.P., Sochilina E.E., Ukrain. Biochem. J. – 1995., Vol. 67, No. 4., pp. 40-46.

31. Blazhejevskiy M.Ye., Dyadchenko V.V., Pharmac. J. – 2004., Vol. 2., pp. 52-58 (ukr.).

Information about authors:

1. Olena Kovalska – Assistant, National University of Pharmacy; address: Ukraine, Kharkiv city; e-mail: olena_kovalska@mail.ru

2. Mykola Blazhejevskiy – Doctor of Chemistry, Full Professor, National University of Pharmacy; address: Ukraine, Kharkiv city; e-mail: blazejowski@ukr.net



INTERNATIONAL ACADEMY OF INTELLECT AND QUALITATIVE PROGRESS



ACCREDITATION

- ◆ Authoritative accreditation
- ◆ Procedural accreditation
- ◆ Status accreditation
- ◆ Membership accreditation
- ◆ Expert accreditation



PATENTING IOSCEAAD-775

- ◆ Standart patenting
- ◆ Operative patenting



CERTIFICATION «ICSQ-775»

- ◆ Standart certification
- ◆ Operative certification

<http://academy.iuci.eu>

ABIUGENOUS ORGANIC MATTER IN THE SOLAR SYSTEM

G.S. Simonian, Candidate of Chemistry, Associate Professor
Yerevan State University, Armenia

Studies of the recent years have shown that the Universe is so diverse and unique, that in its vast spaces one can find more and more chemical reactions considered impossible in space before. Convincing evidence for the theory of inorganic origin of oil on Earth is the presence of carbon, including its organic forms, in the near space - in meteorites, Solar System planets, their satellites, where no biogenic substances are present. The temperature in the Solar System ranges from -38 K to 700 K. It was established that methane had been discovered in the atmosphere of planets of the Solar System - Mars, Jupiter, Saturn, Uranus, Neptune and Pluto. It is shown that the satellite Titan has methane seas. On Pluto and its moons, as well as on the Neptune's satellite Triton methane is found in the solid state. It is shown that the organic substances are also formed at low temperatures.

Keywords: abiogenic oil, organic matter, biogenic matter, space, meteor, planet, moon, cryochemistry, reaction mechanism.

Conference participant,
National championship in scientific analytics,
Open European and Asian research analytics championship


АБИОГЕННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЕ

Симонян Г.С., канд. хим. наук, доцент
Ереванский государственный университет, Армения

Исследования последних лет показали, что Вселенная столь многообразна и уникальна, что в ее просторах могут происходить все больше химические реакции, прежде считавшиеся невозможными в космосе. Убедительной доказательной базой теории неорганического происхождения нефти на Земле является наличие углерода, в том числе органических его форм, в ближнем космосе - в метеоритах, планетах Солнечной системы и их спутниках, где нет биогенного вещества. Температура в Солнечной системе от -38 К до 700 К. Установлено, что в атмосфере планет Солнечной системы - Марса, Юпитера и Сатурна, Урана, Нептуна и Плутона обнаружен метан. Показано, что на спутнике Титан есть метановые моря, а на Плуtone и его спутниках и на спутнике Нептуна Тритон метан находится в твердом состоянии. Показано, что органические вещества образуются также при низких температурах.

Ключевые слова: абиогенная нефть, органическое вещество, биогенное вещество, космос, метеор, планета, спутник, криохимия, механизм реакции.

Участник конференции,
Национального первенства по научной аналитике,
Открытого Европейско-Азиатского первенства по научной аналитике

 <http://dx.doi.org/10.18007/gisap:pmc.v0i8.1551>

Убедительной доказательной базой теории неорганического происхождения нефти на Земле является наличие углерода, в том числе органических его форм в межзвездном пространстве, туманностях и соседних галактиках, где нет биогенного вещества. В работе [1] показано, что в межзвездном облаке доказано наличие 200 различных молекул и частиц, большая часть которых имеет органическую природу и является составной частью нефти.

В этом обзоре основное внимание уделено на наличие и образование органических веществ в условиях Солнечной системы. Целью этой статьи является разъяснить, какие органические соединения идентифицированы в Солнечной системе (кроме Земли) и особенности космохимических реакций их образования в космических условиях.

Для полного понимания дальнейшего изложения надо дать определение и объяснение некоторых терминов [2].

В главном сочинении Николая Коперника «О вращении небесных сфер» (лат. De revolutionibus orbium coelestium), изданном в Нюрнберге в 1543 году, согласно Гелиоцентрической концепции Коперник утверждал,

что все планеты движутся по орбитам, центром которых является Солнце, и поэтому Солнце является центром мира.

Таким образом, Солнечная система - это планетная система, включающая в себя центральную звезду - Солнце - и все естественные космические объекты, вращающиеся вокруг Солнца. Она сформировалась путём гравитационного сжатия газопылевого облака примерно 4,57 млрд лет назад.

Известны девять больших планет, удаленных от центрального светила в следующем порядке: Меркурий, Венера, Земля, Марс, Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун и Плутон.

Планеты, подобные Земле и Луне, собственного света не имеют - освещаются исключительно солнечными лучами. Пять планет - Меркурий, Венера, Марс, Юпитер и Сатурн - благодаря своему яркому блеску известны людям с незапамятных времен.

По физическим характеристикам планеты четко делятся на две группы. Четыре ближайшие к Солнцу - Меркурий, Венера, Земля и Марс - называются планетами земной группы. Они сравнительно невелики, но их средняя плотность большая: примерно в 5 раз больше плотности

воды. Они состоят в основном из силикатов и металлов.

Далеким от Солнца - Юпитер, Сатурн, Уран и Нептун, - значительно массивнее планет земной группы и еще больше превосходят их по объему. В недрах этих планет вещество сильно сжато, тем не менее, их средняя плотность невелика, а у Сатурна даже меньше плотности воды.

Методом спектроскопии на его поверхности обнаружен замерзший метан. Это открытие свидетельствует о сходстве Плутона с крупными спутниками планет-гигантов. Некоторые исследователи склоняются к мысли, что Плутон - это «убежавший» спутник Нептуна.

В Солнечной системе существуют две области, заполненные малыми телами. Пояс астероидов, находящийся между Марсом и Юпитером, схож по составу с планетами земной группы, поскольку состоит из силикатов и металлов. За орбитой Нептуна располагаются транснептуновые объекты, состоящие из замёрзшей воды, аммиака и метана.

Метеоритом называется космическое тело размером до нескольких метров, летящее по орбите и попадающее в атмосферу Земли. Следует отметить, что метеориты совместно со своими родительскими телами - асте-

Табл. 1.

Планета	Расстояние от солнца, Мкм	Число спутников	Температура, К	Давление, атм.	Плотность, г/см ²
Меркурий	57.9	0	440	0	5.44
Венера	108.2	0	733	90	5.24
Земля	149.6	1	288	1	5.52
Марс	227.9	2	218	0.006	3.95
Юпитер	778.3	65	165	1	1.33
Сатурн	1427	62	134	1	0.68
Уран	2870	27	76	1	1.27
Нептун	4497	14	72	1	1.62
Плутон	5910	5	53	0.0001	2.07

роидами принадлежат к Солнечной системе [3].

Шесть планет из восьми и четыре карликовые планеты имеют естественные спутники (таблица 1). Каждая из внешних планет окружена кольцами пыли и других частиц.

Так, понятия «органические» и «биогенные» не тождественны [4, 5].

Биогенное вещество – вещество, представляющее собой остатки отмерших организмов и продукты жизнедеятельности и линьки живых организмов.

Органическими называют соединения углерода с другими элементами, включающие атомы водорода, кислорода, азота, серы, галогенов и других элементов.

Так, по определению шведского химика Берцелиуса, вещества, которые входят в состав живых организмов, называются органическими, а те, которые в состав живых организмов не входят, называются неорганическими. Опытами было доказано, что органические вещества ничем принципиально не отличаются от неорганических. Они не наделены никакой особой жизненной силой и, в прин-

ципе, могут быть синтезированы в лаборатории неорганическим путем, то есть путем, в котором никак не задействованы живые существа. Так, впервые Вёлер получил органическое вещество – мочевины путем упаривания водного раствора цианата аммония. Однако термин менять не стали. И сегодня различают органическую и неорганическую химию. Таким образом, органические соединения могут иметь как биогенное, так и абиогенное происхождение.

Углеводороды (УВ) – органические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода. Углеводороды считаются базовыми соединениями органической химии, все остальные органические соединения рассматривают как их производные. Различают алифатические, или ациклические, в молекулах которых углеродные атомы образуют линейные или разветвленные «открытые» цепи (например, этан, изопрен), и циклические углеводороды, молекулы которых представляют собой циклы (кольца) из трех и более атомов углерода. Последние подразделяют на алициклические со-

единения (например, циклогексан) и ароматические соединения (например, бензол).

Впервые, в 1834 г. органическое вещество в составе метеоритов выделил Й. Берцелиус при анализе углистого хондрита Ала-ис. Химическими анализами было обнаружено присутствие в метеоритах твердых углеводородов, сложных соединений органики с серой и фосфором. С появлением современных точных аналитических методов, позволяющих улавливать самые незначительные концентрации углеводородов и определять их состав, сведения о содержании углеводородов в метеоритах увеличились во много раз.

Минимальная температура на Меркурии равна **90 К** а максимум, достигаемый в полдень на «горячих долготях» при нахождении планеты близ перигелия, – **700 К**. Атмосферы как таковой на Меркурии нет, он имеет экзосферу, состоящую из 42% кислорода, 29% натрия, 22% водорода, 6% гелия, 0,5% калия, с возможными небольшими включениями аргона, ксенона, криптона, неона, диоксида углерода, воды и азота.

Табл. 2.

Критические параметры некоторых веществ

Молекула	T _{пл.} , К	T _{кип.}	T _{т.}	P _{т.} Па	T _{кр.}	P _{к.}
N ₂	63	77	63.2	12000	126	34.6тор.
O ₂	55	90	64.4	146	165	50.8
CO ₂	216.4	194.5	217	450000	304	73
CO	68	81.5	68	15370	133	35.6
H ₂	14	20	13.9	7300	33.2	12.8
H ₂ O	273	373	273	647	647	215.7
SO ₂	197.5	263	198	15700	430	7.8
H ₂ S	191	213	187	23200	304	91.7
NH ₃	195	240	196	6080	405	115
CH ₄	91	111	91	11540	191	47.2
C ₂ H ₆	90	184	90.3	1.13	305	48

Атмосфера Венеры состоит из углекислого газа, небольшого количества азота и ещё меньшего – других веществ. Хотя процентное содержание азота там намного меньше, чем в атмосфере Земли (3,5 % против 78 %), его общая масса примерно вчетверо больше. Атмосфера Венеры, намного плотнее и горячее атмосферы Земли: её температура на среднем уровне поверхности составляет около 740 К, а давление – 93 бар.

В атмосфере Венеры есть и другие компоненты, но в очень малом количестве. Это диоксид серы (SO_2), водяной пар (H_2O), угарный газ (CO), инертные газы, хлороводород (HCl) и фтороводород (HF). Водорода в атмосфере Венеры относительно мало. Вероятно, большое количество водорода было рассеяно в космосе, а остальная часть связана, в основном, в составе серной кислоты и сероводорода. В верхних слоях атмосферы обнаружены сероводород (H_2S) и сернистый газ (SO_2), а также сульфид карбонила (O=C=S). Серная кислота образуется в верхней атмосфере посредством фотохимического воздействия Солнца на углекислый газ, сернистый газ и пары воды. Фотоны ультрафиолетового света с длиной волны меньше 169 нм могут фотодиссоциировать углекислый газ в угарный газ и атомарный кислород. Атомарный кислород весьма реакционноспособен, и когда он вступает в реакцию с сернистым газом, микрокомпонентом атмосферы Венеры, образуется серный газ, который может в свою очередь соединиться с парами воды, другим микрокомпонентом атмосферы. В результате этих реакций образуется серная кислота.

Атмосфера Марса состоит из углекислого газа (95%) с примесями азота (2.7%), аргона (1.6%), кислорода (0.13%) и других газов. Есть, в частности, и примесь водяного пара.

Из анализа снимков каньонов в долинах Маринера на Марсе, ученые из НАСА полагают, что в зависимости от сезона периодически проступает жидкая соленая вода. Орбитальная станция MRO (Mars Reconnaissance Orbiter) обнаружила 41 участок, на котором подозревается существование спадающих со склонов потоков жидкой воды: темные линии появляются в

летний период и пропадают в зимний. Число таких потоков на каждом из участков размером 5,4 на 12,0 километра оценивается в тысячу. Источником соленой воды в летнее время ученые называют подповерхностные замороженные льды. Объем воды, который может приводить к образованию таких потоков, оценивается в 30-100 тысяч кубических метров. Долины Маринера в приэкваториальной части Марса представляют собой самый большой каньон в Солнечной системе. Его протяженность оценивается в 4,5 тысячи километров. С помощью станции MRO показано, что в южно-полярных слоистых отложениях льда находится погребенный CO_2 [6]. Установлены три различные субъединицы CO_2 льда, каждая из которых увенчана тонким (10-60 м) ограничительным слоем.

Данные работы марсохода Curiosity доказали, что в атмосфере Марса присутствует метан. Впервые следы метана в атмосфере Марса были зарегистрированы телескопом Канада – Франция – Гавайи, который находится на вершине вулкана Мауна-Кеа. Марсоход Curiosity провел на Марсе два земных года, и за это время его приборам около кратера Гала удалось не только подтвердить наличие метана на планете, но и зафиксировать резкое кратковременное повышение концентрации газа в атмосфере. Так, фоновый уровень атмосферного метана имеет средние значения $0,69 \pm 0,25$ частей на миллиард по объему. В четырех последовательных измерениях, охватывающих 60 марсианских дней, наблюдались повышенные уровни метана $7,2 \pm 2,1$ частей на миллиард. Подразумевается, что Марс эпизодически получает метан из дополнительного неизвестного источника. Специалисты утверждают, что данные Curiosity стали первым серьезным доказательством присутствия метана на Марсе [7]. Сейчас ученые планируют выяснить, откуда этот газ появился на планете. Мы полагаем, что метан на полюсах Марса погребен в толще льда в виде газогидрата. Большинство природных газов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , N_2 , H_2S , изобутан, и т. п.) образуют гидраты, которые существуют при определенных термобарических условиях [8]. Преобладающими при-

родными газовыми гидратами являются гидраты метана и диоксида углерода. При атмосферном давлении для устойчивости гидрата метана нужна температура около 193 К. Однако, метангидраты всё же могут довольно долго существовать в условиях низких давлений и при более высокой температуре, но обязательно отрицательной – в этом случае они находятся в метастабильном состоянии, их существование обеспечивает эффект самоконсервации – при разложении метангидраты покрываются ледяной коркой, что мешает дальнейшему разложению.

Атмосфера Юпитера делится на 4 уровня (приведены в порядке увеличения высоты): тропосфера, стратосфера, термосфера и экзосфера. В отличие от атмосферы Земли, атмосфера Юпитера не имеет мезосферы. На Юпитере нет твёрдой поверхности, и самый нижний уровень атмосферы – тропосфера – плавно переходит в водородный океан мантии. Чётких границ между жидкостью и газом не наблюдается, потому что температура и давление на этом уровне много выше критических точек для водорода и гелия. Водород становится сверхкритической жидкостью примерно при давлении в 12 бар. Атмосфера Юпитера преимущественно состоит из водорода и гелия. Другие элементы, такие как метан, аммиак, сероводород и вода, присутствуют в небольших количествах. Состав атмосферы подобен составу всей планеты в целом. Атмосфера содержит также немало простых соединений, например, воду, метан, сероводород, аммиак (NH_3) и фосфин (PH_3). Верхняя атмосфера Юпитера содержит малые относительные количества простых углеводородов: этана, ацетилена и диацетилена, которые формируются под воздействием солнечной ультрафиолетовой радиации и заряженных частиц, прибывающих из магнитосферы Юпитера. Сообщается, что на атмосфере Юпитера и Сатурна обнаружены метан и бензол [9].

Верхние слои атмосферы Сатурна состоят на 96,3 % из водорода (по объёму) и на 3,25 % – из гелия (по сравнению с 10 % в атмосфере Юпитера). Имеются примеси метана, аммиака, фосфина, этана и некоторых других

газов. Аммиачные облака в верхней части атмосферы мощнее юпитерианских. Облака нижней части атмосферы состоят из гидросульфида аммония (NH_4SH) или воды.

Основу атмосферы Урана составляют водород и гелий. Кроме того, в ней обнаружены следы метана и других углеводородов, а также облака из льда, твёрдого аммиака и водорода. Это самая холодная планетарная атмосфера Солнечной системы с минимальной температурой в 49 К. Полагают, что Уран имеет сложную слоистую структуру облаков, где вода составляет нижний слой, а метан — верхний. В отличие от Нептуна, недра Урана состоят в основном из льдов и горных пород. Кроме того, в верхних слоях Урана обнаружены следы этана (C_2H_6), метилацетилена ($\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$) и диацетилена ($\text{C}_2\text{HC}_2\text{H}$) [10]. Эти углеводороды, как предполагают, являются продуктом фотолиза метана солнечной ультрафиолетовой радиацией. Спектроскопия также обнаружила следы водяного пара, угарного и углекислого газов.

В верхних слоях атмосферы Нептуна обнаружен водород и гелий, которые составляют соответственно 80 и 19 % на данной высоте [11]. Также наблюдаются следы метана. При давлении между одним и пятью барями, формируются облака аммиака и сероводорода.

Изучение спектра Нептуна позволяет предполагать, что его более низкая стратосфера затуманена из-за конденсации продуктов ультрафиолетового фотолиза метана, таких как этан и ацетилен. В стратосфере также обнаружены следы циановодорода и угарного газа. Стратосфера Нептуна более тёплая, чем стратосфера Урана из-за более высокой концентрации углеводородов.

Атмосфера Плутона очень разрежена и состоит из газов, испаряющихся из поверхностного льда, благодаря низким температурам на поверхности, достигающим 50К. Это азот с примесью метана (около 0,25 %), есть также этан, ацетилен и СО (около 0,05-0,1%) [12]. Под действием жёсткого излучения из них образуются более сложные соединения (например, этан, этилен и ацетилен и т.д.), постепенно выпа-

дающие на поверхность. Вероятно, именно их частицы образуют лёгкую слоистую дымку на высотах до 150 км. Наличие атмосферных газов прослеживается как минимум до высоты 1670 км, а по некоторым непрямым данным — даже до 3000 км.

NASA опубликовала фотографии Плутона и Харона, сделанные аппаратами Ralph и Alice, размещенными на аппарате New Horizons. Снимки показывают ненастоящие цвета Плутона и его спутника — как пояснили в NASA. Разные цвета получены с помощью фильтров Ralph и Alice и обозначают различные вещества и соединения, из которых состоит поверхность планеты и ее спутника. Более темные участки говорят о содержании углеводородов и толинов.

В Солнечной системе, кроме Земли, только на Титане ученые обнаружили озера и моря. Эти водоемы на спутнике наполнены жидким метаном и этаном. Моря и озера образуются благодаря низким температурам на поверхности, достигающим 93,8 К [13].

Водоемы на Титане планетологи открыли при помощи орбитального аппарата Cassini, вращающегося вокруг Сатурна. Моря имеют в длину несколько сотен километров, их глубина достигает сотен метров. Они питаются множеством каналов, являющихся аналогами земных рек. В отличие от морей, озера не питаются реками и образуются, как предполагают исследователи, вследствие углеводородных дождей и поступления жидкости из недр [14].

Авторы статьи [15] оценили состав этих озер. Показано, что главные вещества озер — этан (C_2H_6) (~76-79 %), пропан (C_3H_8) (~7-8 %), метан (CH_4) (~5-10 %), водородный цианид (HCN) (~2-3 %), бутен (C_4H_8) (~1 %), бутан (C_4H_{10}) (~1 %) и ацетилен (C_2H_2) (~1 %). Расчетный состав озер тогда существенно отличается от того, что ожидалось от моделей, разработанных до исследования Титана космическим кораблем Cassini-Huygens. Углеводородный состав озер Титана (а таких титанов в космосе тьма) является прямым, безапелляционным аргументом в пользу абиогенного генезиса УВ. В работе [16] исследованы геоморфологические

особенности поверхности Титана, полученные зондом Huygens Европейского Космического Агентства. Показано, что некоторые структуры на Титане могут представлять собой криогенные газогидратные вулканы, геоморфологически сходные с грязевыми вулканами на Земле. В обоих случаях их основной движущей силой служит метан — жидкий на Титане, газообразный — на Земле. В качестве твердых поверхностей на Титане выступает водяной лед и газогидраты.

В работе [17] показано, что высокая относительная влажность метана в нижних слоях атмосферы Титана может быть сохранена путем выпаривания из озер, покрывающих только 0.002-0.02 всей поверхности. Доказано, что в условиях поверхности Титана, метан испаряется достаточно быстро, что береговые линии любого существующего озера потенциально могут мигрировать от несколько сотен метров до десятков километров в год.

Граница атмосферы Титана находится примерно в 10 раз выше, чем на Земле. Граница тропосферы располагается на высоте 35 км. До высоты 50 км простирается обширная тропопауза, где температура остаётся практически постоянной, а затем температура начинает расти. Атмосфера Титана состоит из азота на 98,4 % и примерно на 1,6 % из аргона и метана, которые преобладают в основном в верхних слоях, где их концентрация достигает 43 %. Имеются также этан, пропан, ацетилен, цианацетилен, метилацетилен, CO_2 , СО, гелий. Практически отсутствует свободный кислород [18]. В весеннее время в полярной стратосфере Титана наблюдается C_4N_2 , возникает из-за твердофазной фотохимической реакции $\text{HCN}-\text{HC}_3\text{N}$ на поверхности частиц льда [19].

Верхние слои атмосферы Титана сильно подвержены воздействию солнечного ветра, так как Титан не обладает существенным магнитным полем. Кроме того, она также подвержена действию космического излучения и солнечному облучению, под воздействием которых, в частности, ультрафиолета, молекулы азота и метана разлагаются на ионы или углеводородные радикалы [4, 5, 20]. Эти фрагменты, в свою очередь, образуют сложные ор-

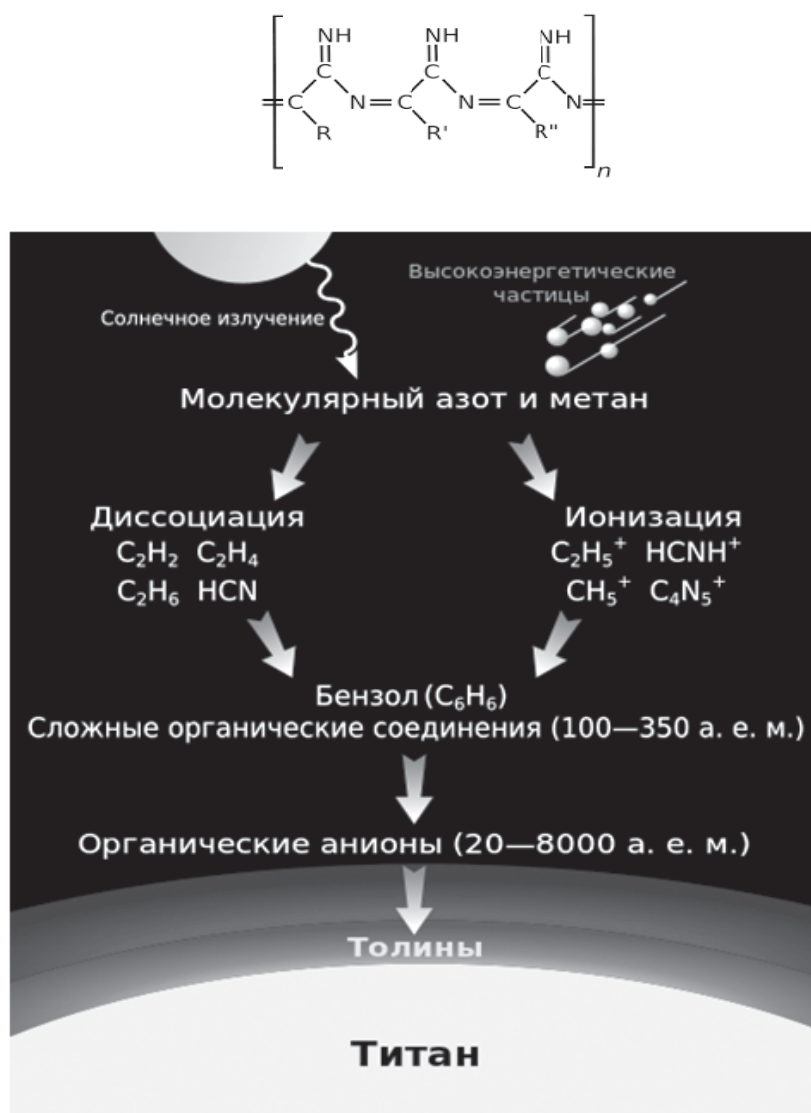


Рис. 1. Образование толинов в верхней атмосфере Титана на высоте ~ 1000 км

органические соединения азота или соединения углерода – толины, в том числе ароматические соединения (например, бензол). Также в верхних слоях атмосферы образуется полиин – полимер с сопряжённой тройной связью. Толины не образуются естественным образом на Земле на её современном этапе развития. Обычно обладают красновато-коричневым или коричнево-оранжевым оттенком. «Титановые толины» и «тритоновые толины» являются органическим веществом с высоким содержанием азота. Схема образования толинов приведена на рисунке 1.

Считается, что они представляют собой смесь различных органических сополимеров. Масса молекул толинов

в атмосфере Титана достигает 8000 а. е. м., имеет общую формулу $C_xH_yN_z$

Масса Тритона составляет 99,5 % от суммарной массы всех известных на данный момент спутников Нептуна. Таким образом, все остальные его спутники имеют очень незначительную массу. Действующие гейзеры Тритона выбрасывают вещество на несколько километров вверх. Спутник, предположительно, является самым холодным объектом в Солнечной системе из тех, что обладают геологической активностью. Температура на поверхности Тритона составляет в среднем 38 К. Это настолько холодная поверхность, что азот, вероятно, оседает на ней в виде инея или снега. Как и на Плутоне, на Трито-

не азотные льды покрывают около 55 % поверхности, 20-35 % приходится на водяной лёд и 10-25 % на сухой лёд. Также поверхность Тритона (в основном в южной полярной шапке) покрыта незначительным количеством замёрзших метана и угарного газа – 0,1 % и 0,05 % соответственно. Атмосфера Тритона состоит из азота: 99,9 % и метана: 0,1 % [21].

Южная полярная шапка из розового, жёлтого и белого материала занимает значительную часть южного полушария спутника. Этот материал состоит из азотного льда с включениями метана и монооксида углерода. Слабое ультрафиолетовое излучение от Солнца действует на метан, вызывая химические реакции, приводящие к появлению розовато-жёлтой субстанции, как толины.

Заключение

1. Установлено наличие органической формы углерода в ближнем космосе – в метеоритах, кометах, планетах Солнечной системы, их спутниках, где нет биогенного вещества.

2. Показано, что в метеоритах найдены нормальные и разветвленные алканы, с числом атомов углерода в цепи от C_{15} до C_{30} , циклоалканы, изопреноиды, пристан и фистан, алкены, ароматические углероды, алкилбензолы, нафталин, фенантрены, пирены, карбоновые кислоты, пиримидины, пурины, гунилмочевина, порфирины, аминокислоты.

3. Установлено, что в атмосфере комет и планет Солнечной системы – Марса, Юпитера и Сатурна, Урана, Нептуна и Плутона обнаружен метан и его гомологи.

4. Показано, что на спутнике Титан есть метановые моря, а на Плутоне и его спутниках, а также на спутнике Нептуна Тритон метан находится в твердом состоянии.

5. Температура в Солнечной системе от – 38 К до 700 К. Показано, что органические вещества образуются также при низких температурах.

References:

1. Simonyan G.S. Organicheskoye veshchestvo v mezhzvezdnoy srede [Organic matter in the interstellar medium]. Peer-reviewed materials digest (collective


monograph) published following the results of the CXXII International Research and Practice Conference and I stage of the Championship in Physics and Mathematics, Chemistry, Earth and Space Sciences (London, April 27 - May 6, 2016)., International Academy of Science and Higher Education. – London., IASHE, 2016., pp. 14-17.


2. Kononovich E.V., Moroz V.I. Obshchiy kurs astronomii Uchebnoye posobiye [The general course of astronomy. Textbook]. 2-nd ed., rev. - Moskva, Yeditorial, 2004. - 544 p.

3. Timofeyev D.N. Kontseptsiya sostava Zemli v svete zakonov yadernoy fiziki i khimii., Glubinnaya neft' [The concept of the Earth's structure in the light of the laws of nuclear physics and chemistry., Deep oil.]. – 2013., Vol.1 No. 12. pp. 1908-1921. Access mode: http://journal.deepoil.ru/images/stories/docs/DO-1-12-2013/4_Timofeyev_1-12-2013.pdf

4. Otroshchenko V.A., Alekseyev V.A., Ryabchuk V.K. Neravnovesnyye protsessy sinteza organicheskogo veshchestva v mezhzvezdnykh gazo-pylevykh oblakakh., Uspekhi biologicheskoy khimii [Nonequilibrium processes of organic matter synthesis in the interstellar gas and dust clouds., Advances of Biological Chemistry]. – 2002., Vol. 42., pp. 295-320.


5. Petrov A.A., Bal'yan X.V., Troshchenko A.T. Organicheskaya khimiya: Uchebnik dlya vuzov [Organic chemistry: textbook for high schools]., Ed. by. Stadnichuka M.D. - 5-th ed., rev. i ext. – St. Petersburg., Ivan Fedorov, 2002. - 624 p.

6. Bierson C.J., Phillips R.J., Smith I.B., Wood S.E., Putzig N.E., Nunes D., Byrne S. Stratigraphy and evolution of the buried CO₂ deposit in the Martian south polar cap., Geophysical Research Letters. – 2016., Vol. 43, Issue 9, pp. 4172-4179.  <https://doi.org/10.1002/2016gl068457>


7. Webster Ch.R., Mahaffy P.R., Atreya S.K., Flesch G.J., Mischna M.A. et.al. Mars methane detection and variability at Gale crater., Science. – 2015., Vol. 347, Issue 6220., pp. 415-417.  <https://doi.org/10.1126/science.1261713>


8. Dyadin YU.A., Gushchin A.L. Gazovyye Gidraty., Sorosovskiy

Obrazovatel'nyy Zhurnal [Gas Hydrates., Soros Educational Journal]. – 1998. No. 3., pp. 55-64.


9. Atreya S.K., Mahaffy P.R., Niemann H.B., Wong M.H., Owen T.C. Composition and origin of the atmosphere of Jupiter - an update, and implications for the extrasolar giant planets., Planetary and Space Science. – 2003., Vol. 51, Issue 2., pp. 105-112.  [https://doi.org/10.1016/s0032-0633\(02\)00144-7](https://doi.org/10.1016/s0032-0633(02)00144-7)


10. Elkins-Tanton L.T. Uranus, Neptune, Pluto, and the Outer Solar System. - New York., Chelsea House, 2006., P. 13., (The Solar System)., ISBN 0-8160-5197-6.

11. Hubbard W.B. Neptune's Deep Chemistry., Science. – 1997., Vol. 275 (5304), pp. 1279-1280., PMID 9064785. Provereno 2008-02-19.  <https://doi.org/10.1126/science.275.5304.1279>

12. Stern S.A., Bagenal F., Ennico K. et al. (2015). The Pluto system: Initial results from its exploration by New Horizons., Science. – 2015., Vol. 350 (6258).,  <https://doi.org/10.1126/science.350.6258.288-k>

13. ESA Cassini – Huygens First Science Results., Access mode: <http://huygens.esa.int/science/www/object/printfriendly.cfm?fobjectid=36370>


14. Cornet T., Cordier D., Le Bahers T., Bourgeois O., Fleurant C., Le Mouélic S., Altobelli N. Dissolution on Titan and on Earth: Toward the age of Titan's karstic landscapes., Journal of Geophysical Research. – 2015., Vol. 120 (6)., pp.1044-1074.  <https://doi.org/10.1002/2014je004738>


15. Cordier D., Mousis O., Lunine J.-I., Lavvas P. Vuitton V. An estimate of the chemical composition of Titan's lakes., Astrophys. – 2009., Vol. 707, No. 2., pp. 128-131.  <https://doi.org/10.1088/0004-637x/707/2/1128>

16. Alekseyeva V.A., Alekseyeva N.G. Kriogenyye gazogidratnyye vulkany na titane., tez. dokl. Vserossiyskoy konferentsii po glubinnoy nefti 4-oye KCh [Cryogenic gas hydrate volcanoes on Titan., Points of papers of the All-Russian Conference on deep oil, 4th CN].


17. Mitria G., Showman A.P., Lunine J.I., Lorenz R.D. Hydrocarbon lakes on Titan., Icarus. – 2007., Vol. 186.,

pp. 385-394.  <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.09.004>

18. Niemann H.B., Atreya S.K., Bauer S.J., Carignan G.R., Demick J.E., Frost R.L. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe., Nature. – 2005., Vol. 438(7069)., pp. 779-784.  <https://doi.org/10.1038/nature04122>

19. Anderson C.M., Samuelson R.E., Yung Y.L., McLain J.L. Solid-state photochemistry as a formation mechanism for Titan's stratospheric C₄N₂ ice clouds., Geophysical Research Letters. – 2016., Vol. 43, Issue 9, pp. 3088-3094.  <https://doi.org/10.1002/2016gl067795>

20. Simonyan G.S. Endogennoye obrazovaniye naftidov v svete abiogennoy teorii obrazovaniya nefti., Nauchnoye obozreniye. Tekhnicheskoye nauki [Endogenous formation of naphthides in the light of the abiogenic theory of oil formation., Scientific Review. Technical sciences]. – 2016., No. 4., pp. 77-101.

21. Harold F. Levison, Luke Donnes. Comet Populations and Cometary Dynamics., Encyclopedia of the Solar System., Edited by Lucy Ann Adams McFadden, Lucy-Ann Adams, Paul Robert Weissman, Torrence V. Johnson. - 2nd ed. - Amsterdam; Boston., Academic Press, 2007., pp. 483-502., ISBN 0120885891.  <https://doi.org/10.1016/b978-012088589-3/50035-9>

Литература:

1. Симонян Г.С. Органическое вещество в межзвездной среде. Peer-reviewed materials digest (collective monograph) published following the results of the CXXII International Research and Practice Conference and I stage of the Championship in Physics and Mathematics, Chemistry, Earth and Space Sciences (London, April 27 - May 6, 2016)., International Academy of Science and Higher Education. – London., IASHE, 2016., pp. 14-17.

2. Кононович Э.В., Мороз В.И. Общий курс астрономии Учебное пособие. Изд. 2-е, испр. - М., Едиториал, 2004 г. - 544 с.

3. Тимофеев Д.Н. Концепция состава Земли в свете законов ядерной

физики и химии., Глубинная нефть.– 2013. – Т.1, No. 12. С. 1908-1921. Режим доступа: http://journal.deepoil.ru/images/stories/docs/DO-1-12-2013/4_Timofeyev_1-12-2013.pdf

4. Отроченко В.А., Алексеев В.А., Рябчук В.К. Неравновесные процессы синтеза органического вещества в межзвездных газо-пылевых облаках., Успехи биологической химии. – 2002., Т. 42., С. 295-320.

5. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов Под ред. Стадничука М.Д. - 5-е изд., перераб. и доп. — СПб., Иван Федоров, 2002. - 624 с.

6. Bierson C.J., Phillips R.J., Smith I.B., Wood S.E., Putzig N.E., Nunes D., Byrne S. Stratigraphy and evolution of the buried CO₂ deposit in the Martian south polar cap//Geophysical Research Letters. – 2016., Vol. 43, Issue 9, pp. 4172-4179. [crossref https://doi.org/10.1002/2016gl068457](https://doi.org/10.1002/2016gl068457)

7. Webster Ch.R., Mahaffy P.R., Atreya S.K., Flesch G.J., Mischna M.A. et.al. Mars methane detection and variability at Gale crater., Science. – 2015., Vol. 347, Issue 6220., pp. 415-417. [crossref https://doi.org/10.1126/science.1261713](https://doi.org/10.1126/science.1261713)

8. Дядин Ю.А., Гушин А.Л. Газовые Гидраты., Соросовский Образовательный Журнал. – 1998. No. 3., С. 55-64.

9. Atreya S.K., Mahaffy P.R., Niemann H.B., Wong M.H., Owen T.C. Composition and origin of the atmosphere of Jupiter - an update, and implications for the extrasolar giant planets., Planetary and Space Science. – 2003., Vol. 51, Issue 2., pp. 105-112. [crossref https://doi.org/10.1016/s0032-0633\(02\)00144-7](https://doi.org/10.1016/s0032-0633(02)00144-7)

10. Elkins-Tanton L.T. Uranus, Neptune, Pluto, and the Outer Solar System. - New York., Chelsea House, 2006., P. 13., (The Solar System), ISBN 0-8160-5197-6.

11. Hubbard W.B. Neptune's Deep Chemistry., Science. – 1997., Vol. 275 (5304), pp. 1279-1280., PMID 9064785. Проверено 2008-02-19. [crossref https://doi.org/10.1126/science.275.5304.1279](https://doi.org/10.1126/science.275.5304.1279)

12. Stern S.A., Bagenal F., Ennico K. et al. (2015). The Pluto system: Initial results from its exploration by New Horizons., Science. – 2015., Vol. 350 (6258), [crossref https://doi.org/10.1126/science.350.6258.288-k](https://doi.org/10.1126/science.350.6258.288-k)

13. ESA Cassini – Huygens First Science Results., Access mode: <http://huygens.esa.int/science/www/object/printfriendly.cfm?objctid=36370>

14. Cornet T., Cordier D., Le Bahers T., Bourgeois O., Fleurant C., Le Mouélic S., Altobelli N. Dissolution on Titan and on Earth: Toward the age of Titan's karstic landscapes., Journal of

Geophysical Research. – 2015., Vol. 120 (6), pp.1044-1074. [crossref https://doi.org/10.1002/2014je004738](https://doi.org/10.1002/2014je004738)

15. Cordier D., Mousis O., Lunine J.-I., Lavvas P. Vuitton V. An estimate of the chemical composition of Titan's lakes., Astrophys. – 2009., Vol. 707, No. 2., pp. 128-131. [crossref https://doi.org/10.1088/0004-637x/707/2/1128](https://doi.org/10.1088/0004-637x/707/2/1128)

16. Алексеева В.А., Алексеева Н.Г. Криогенные газогидратные вулканы на титане., тез. докл. Всероссийской конференции по глубинной нефти 4-ое КЧ.

17. Mitria G., Showman A.P., Lunine J.I., Lorenz R.D. Hydrocarbon lakes on Titan., Icarus. – 2007., Vol. 186., pp. 385-394. [crossref https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.09.004](https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.09.004)

18. Niemann H.B., Atreya S.K., Bauer S.J., Carignan G.R., Demick J.E., Frost R.L. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe., Nature. – 2005., Vol. 438(7069), pp. 779-784. [crossref https://doi.org/10.1038/nature04122](https://doi.org/10.1038/nature04122)

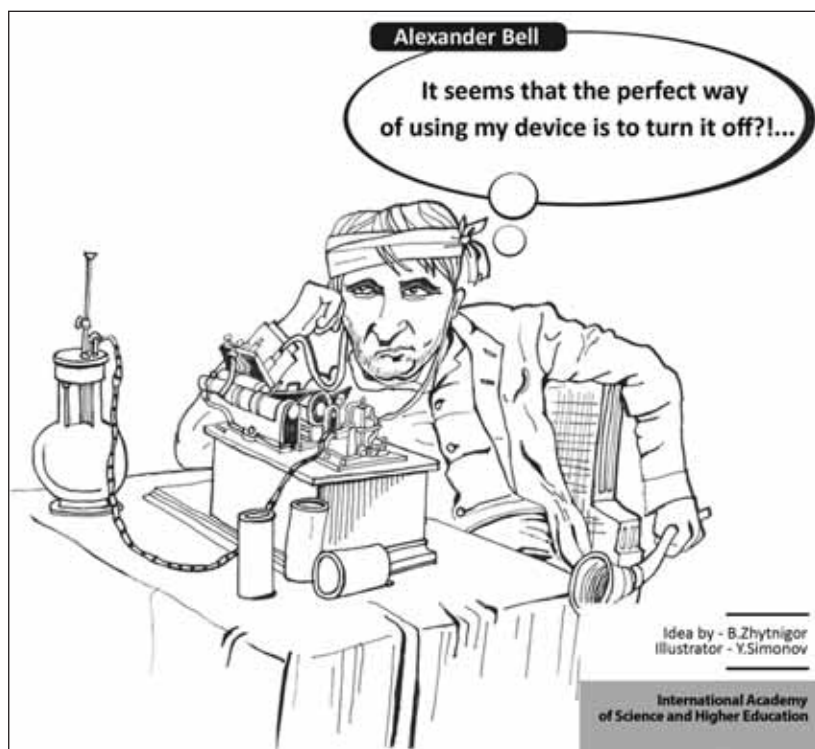
19. Anderson C.M., Samuelson R.E., Yung Y.L., McLain J.L. Solid-state photochemistry as a formation mechanism for Titan's stratospheric C₄N₂ ice clouds., Geophysical Research Letters. – 2016., Vol. 43, Issue 9, pp. 3088-3094. [crossref https://doi.org/10.1002/2016gl06779520](https://doi.org/10.1002/2016gl06779520)

20. Симонян Г.С. Эндогенное образование нафтидов в свете абиогенной теории образования нефти., Научное обозрение. Технические науки. – 2016., No. 4., С. 77-101. [crossref https://doi.org/10.1002/2016gl067795](https://doi.org/10.1002/2016gl067795)

21. Harold F. Levison, Luke Donnes. Comet Populations and Cometary Dynamics., Encyclopedia of the Solar System., Edited by Lucy Ann Adams McFadden, Lucy-Ann Adams, Paul Robert Weissman, Torrence V. Johnson. - 2nd ed. - Amsterdam; Boston., Academic Press, 2007., pp. 483-502., ISBN 0120885891. [crossref https://doi.org/10.1016/b978-012088589-3/50035-9](https://doi.org/10.1016/b978-012088589-3/50035-9)

Information about author:

1. Geworg Simonian – Candidate of Chemistry, Associate Professor; Yerevan State University; address: Armenia, Yerevan city; e-mail: sim-gev@mail.ru




QUANTITATIVE DETERMINATION OF ETHACYSINE IN TABLETS BY SPECTROFLUOROMETRY AS ITS SULFONE

M.Ye. Blazheyevskiy¹, Doctor of Chemistry, Full Professor
A.O. Doroshenko², Doctor of Chemistry, Full Professor
V.O. Yevtukhov³, Student
National University of Pharmacy, Ukraine¹
V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine^{2,3}

The new method was elaborated for quantitative determination of ethacysine hydrochloride (the diethylamino analogue of ethmozine) (ET) in the form of the corresponding sulfonic derivative obtained with the use of potassium hydrogenperoxomonosulphate, through the spectrofluorometry ($\lambda_{ex} = 264 \text{ nm} / \lambda_{em} = 380 \text{ nm}$). Linear concentration dependence was preserved in the concentrations interval $(1-8) \cdot 10^{-6} \text{ mol/l ET}$, $I_{gI-97047c} = 0.003$ ($r=0,999$). $LOQ = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. It was shown that in the determination of ET in the tablets of 50 mg (Olainfarm, Latvia) using the developed method, $RSD = 1.7\%$ (accuracy, $\delta = -0.2\%$).

Keywords: kinetic, potassium hydrogenperoxomonosulphate, ethacysine, spectrofluorometry, quantitative determination.

Conference participants,
National championship in scientific analytics,
Open European and Asian research analytics championship

 <http://dx.doi.org/10.18007/gisap:pmc.v0i8.1552>

Introduction. Ethacysine (sin. Aethacizin; Etacizin; Ethacizin; Ethacyzin; EZ-55; NIK-244) – ethyl N-[10-[3-(diethylamino)propanoyl]phenothiazin-2-yl]carbamate hydrochloride (ET) – belongs to 10-acyl derivatives of phenothiazine (the diethylamino analogue of ethmozine). It is used in medicine as the antiarrhythmic agent [1] (fig. 1). It is produced in the form of 2.5% solution for injections in 2 ml ampoules, and also 0.05 g tablets (manufactured by Olainfarm, Latvia).

Despite the wide application of ET in medical practice, analytical method of quantitative determination of this pharmaceutical preparation has not been investigated enough.

For quantitative determination of ET in medical preparations and biological fluids the BEPX method was suggested [2,3] - direct ultraviolet spectrophotometry [4], photoelectrocolorimetry in the form of oxydative-hydrolytic decomposition product in the sulphuric acid environment [5]. For the purpose of detecting the falsified medicines (identity clarification) the methods of TLC, UV, and IR-spectroscopy were suggested [6].

Besides, in the literature a number of original articles were found describing the highly-sensitive spectrofluorometric methods of identification and quantitative determination of the phenothiazine derivatives in different medicines [7-9]. However, the ET fluorescent

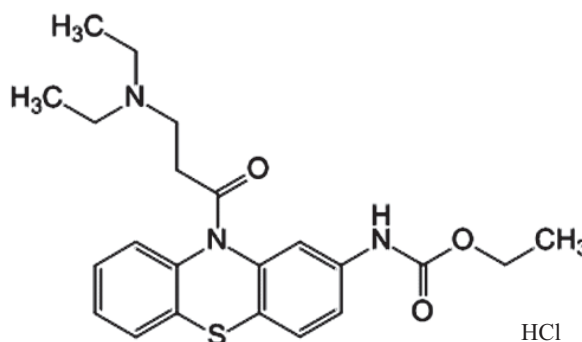


Fig. 1. Ethacysine hydrochloride structure

characteristics have not been studied before, and there appeared to be no methods.

The aim of this paper is to provide a detailed investigation of the kinetics of ET oxidation with the potassium hydrogenperoxomonosulphate, and fluorescence spectrums of ET and its oxidation products in order to develop the unified highly-sensitive and selective method of quantitative ET determination in the pharmaceutical preparations.

Experimental section

Instruments, materials, reagents and methods

Ethacysine hydrochloride, substance-powder, manufactured by FSUC State Research Centre of Organic Products and Colorants (NIOPIK, Russia) complying with the ND 42-8072-97.

Ethacysine tablets (0.05 g) produced by AS Olainfarm, Latvia (ser.

280615). Film-coated tablets: tablet core: active substance: Ethacysine hydrochloride (ethyl N- [10- [3-(diethylamino) propanoyl] phenothiazin-2-yl] carbamate hydrochloride) 50 mg, with additive agents: potato starch – 9.57 mg; sucrose – 19.3 mg; microcrystalline methylcellulose – 0.33 mg; calcium stearate – 0.8 mg shell; sucrose – 37.695 mg; povidone – 0.753 mg; quinoline yellow dye (E104) – 0.025 mg; dye "sunset" yellow FCF (E110) – 0.003 mg; calcium carbonate – 6.308 mg; magnesium hydroxycarbonate main – 3.678 mg; titanium dioxide (E171) – 0.665 mg; silica dioxide – 0.827 mg; wax Carnuba Wax – 0.046 mg.

Oxone®, monopersulfate ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) (SIGMA-ALDRICH), CAS: 70693-62-8 (in further – *oxone*), Active oxygen (AO) 4.5 % w/w.

For preparation of $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ of the initial solution of *potassium*

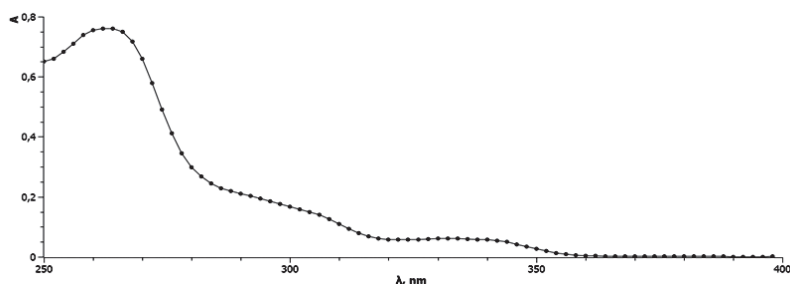


Fig. 2. Electronic absorption spectrum of ETO_2 , $c(\text{ETO}_2)=2.2 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $\text{pH}=9.2$

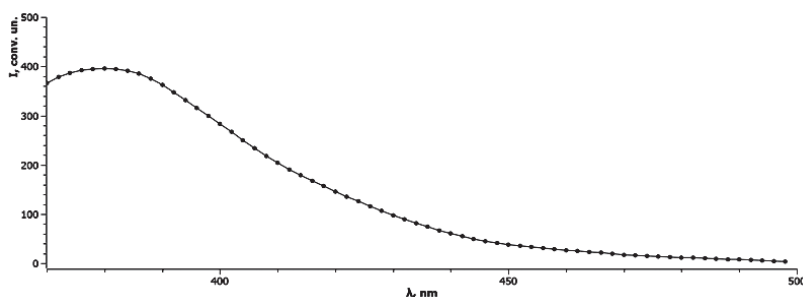


Fig. 3. Fluorescence spectrum of ETO_2 , $c(\text{ETO}_2)=2.2 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $\text{pH}=9.2$

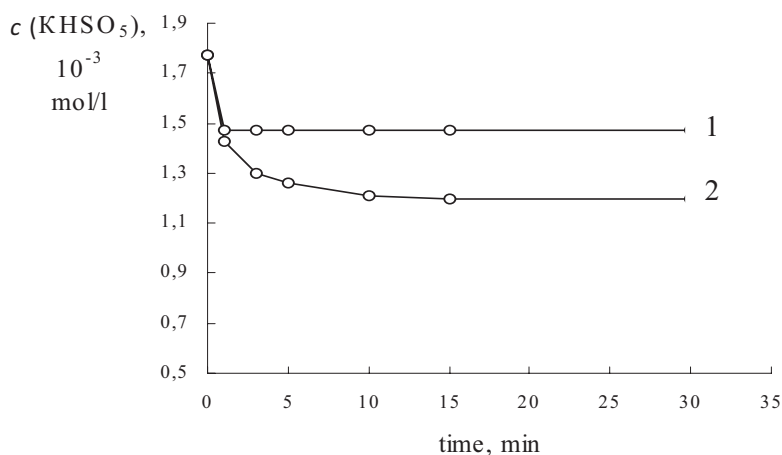


Fig. 4. Kinetic curves of ET oxidation using potassium hydrogenperoxomonosulphate $c(\text{KHSO}_5)=1.77 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{ET})=4.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH : 1 – 5.6; 2 – 8.5-9.2.

hydrogenperoxomonosulphate (KHSO_5) of the sample weight 0.615 g of oxone was diluted in 50 ml double-distilled water. Solutions were kept for a week at the room temperature. The solution with the concentration of $2.2 \cdot 10^{-3}$ mol/l was received through the corresponding dilution of double-distilled water.

The standard ET solutions were prepared at the exact sample weights of preparation substance on the double-distilled water. The working standard solutions of ET were prepared out

of the initial solutions through the corresponding dilution with double-distilled water. All solutions were kept at the room temperature in the dark cool place.

The absorption and fluorescence spectrums were recorded at the temperature of 20°C on the fluorescent spectrophotometer MPF-4 «Hitachi», equipped with the specialized MPF computer (612-0655). The gauge and recording of the fluorescence spectrums of the researched ET oxidized derivatives

were conducted at least 5 times, averaged and deducted the averaged spectre of base solution (without the determined derivative: potassium hydrogenperoxosulphate taking into account the oxidation stoichiometry).

Oxone solution standardization procedure. The composition of active oxygen in the oxone samples and concentration of potassium hydrogenperoxosulphate solutions were determined using the iodometric titration method: precisely weighted amount of oxone is diluted in 10-15 ml of double-distilled water, acidified with 1-2 ml of 0.1 M dipping acid solution, added 1 ml of potassium iodide solution 5%, and free iodine was titrated with 0.02 M of standard sodium thiosulphate solution using the 10 ml microburette. The amount of standard test reagent was measured with the accuracy of ± 0.01 ml.

Standard sodium thiosulphate solution was prepared using the standard titre fixanal ampoule on the double-distilled water. Titrated 0.02 M thiosulphate solution was prepared through the corresponding dilution of the initial solution in the newly boiled double-distilled water with the addition of chemically pure sodium carbonate [10].

The pH solutions were prepared using the electrometric compensation method on the laboratory ion-meter "И-130" with the glass electrode "ЭСЛ-43-07" together with "SSCE" (sat. Silver/Silver Chloride Electrode).

The necessary environment acidity was maintained using the buffer solutions prepared on KH_2PO_4 and K_2HPO_4 according to Green [11]. The S-oxidation kinetics of phenothiazine derivatives was studied using the methods of samples selection according to the discharge of potassium hydrogenperoxosulphate (iodometric titration of the oxidant residue).

Studying the methodology of the reaction kinetics using the iodometric titration method. Into 100 ml measuring flask 20-30 ml buffer solution, 20.0 ml of $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l potassium hydrogen peroxomonosulphate and 5.0 ml of $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l ET solution were sequentially poured (the stopwatch started); shaking the solution in the flask immediately the volume was brought to the mark; corked

and thoroughly mixed by turning the flask. Then after some time using the 10 ml pipette the reaction mixture was taken and while mixing poured into the conic flask with 1 ml of 5 % potassium iodide and 5 ml of 0.1 mol/l dipping acid solution. The released iodine was titrated with 0.02 mol/l solution of sodium thiosulphate measuring the volume with an accuracy of $\pm 0,01$ ml.

Spectrums of fluorescence of ET solutions of concentration (pH solution) for the maximum excitation band (λ_{ex} , 264 nm), position of maximum emission band, λ_{em} , 392 nm: ETO (ET sulfoxide) $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l (pH 5.6; 0.02 mol/l KH_2PO_4 and K_2HPO_4) (264) 380. ETO₂ (ET sulfone) $1 \cdot 10^{-5}$ M (9.2, 0.02 mol/l K_2HPO_4) (264) 380 (fig. 2 and 3).

Kinetics of ETO oxidation reaction was also studied spectrofluorimetrically according to the formed oxidation product (ETO₂) at 380 nm, the cell thickness $l = 1$ sm; for the solutions mixing the Budarin's reactor was used [12]; the time was recorded using the stopwatch from the moment of solutions mixing. Before draining the solutions were thermostated in the thermostat UTU-2 (Zeamit, Horizont Krakow-Poland) at $20 \pm 0,5^\circ$ C. The reactions constants (k_{ch}) were found by the slope ratio of the initial sections of kinetic time curves $\ln I_n$.

Results and discussion

The kinetics studying results showed that at $c(KHSO_5) = 1.77 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $c(ET) = 4.7 \cdot 10^{-4}$ mol/l ET oxidation takes place quantitatively and stoichiometrically with the formation of the corresponding sulfoxide of ET (ETO) and sulfone of ET (ETO₂) ethacysine derivative: in acid medium (pH 5.6-6.5) per 1 mol of ET 1 mol of $KHSO_5$ (formation of ETO) is spent, and in the alkaline medium (pH 8.5-9.2) – 2 mol of $KHSO_5$ (ETO₂ formation). Stoichiometric ETO formation is achieved practically immediately (observation period 1 min); ETO₂ is quantitatively formed during the period not exceeding 15 min (fig. 4).

The fig. 5 provides the general scheme of reaction of ET S-oxidation using potassium hydrogenperoxomonosulphate.

It was determined that reaction of



Fig. 5. Scheme of ET oxidation using potassium hydrogenperoxomonosulphate

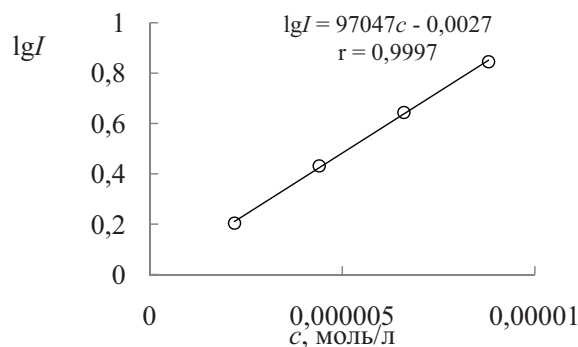


Fig. 6. $\lg I_n$ dependence on concentration of ETO₂ (pH 9.2)

ETO oxidation into ETO₂ is biomolecular, first-order with two reagents. Under the conditions of pseudo-first reaction behaviour order ($KHSO_5$ surplus) the kef were calculated. The ET oxidation reaction equation was derived, which looks as follows:

$$\begin{aligned} -d[ET]/dt &= k_1[ETO], \\ d[ETO]/dt &= k_1[ET] - \\ &- k_2[ETO], \quad d[ETO_2]/dt = -k_2[ETO], \\ &k_1 \gg k_2. \end{aligned}$$

The quantitative sulfone of ET formation was achieved for 15 min in the presence of oxidant surplus at $pH \geq 8,5$. Under the comparative conditions the fluorescence of ET sulfonic derivative is next stronger than that of unoxidized ET or partially oxidized derivative (ET sulfoxide). The highest fluorescence was observed in the alkali water solution with pH 9.2. Based on the results received the relatively simple and quite sensitive method was developed - spectrofluorimetric ET determination in the coated 0.05 g tablets (manufactured by «Olainfarm», Latvia). The method was based on the formation of intensely fluorescent S-oxidation product, formed at the interaction of ET with potassium hydrogenperoxomonosulfate in the alkali medium (pH 9.2).

Into the measuring flask 25 ml of thoroughly filtered through the paper filter (blue bond) analysed pills solution (or working standard sample) of ET was poured, the oxone (surplus) solution

was added as well as the buffer mixture solution, and, thus the volume was brought up to the mark with double-distilled water and thoroughly mixed. After 15 min of storage the fluorescence of the received oxidation product was measured ($\lambda_{ex} = 264$ nm/ $\lambda_{em} = 380$ nm). The preparation composition was determined using the standard method, taking into account the dilution.

Linear concentration dependence was preserved within the concentrations range of $(1-8) \cdot 10^{-6}$ mol/l ET, $\lg I = (97,0 \pm 7,9) \cdot 10^3 c$, where c in mol/l ($r=0,999$) (Fig. 6). Using the method of “introduced (μ) – found (\bar{x})» the analysis results correctness was

verified, $\delta < RSD$, where $\delta = \frac{(x-\mu)100}{\mu}$.

($n=5$, $P=0,95$). It was shown that when determining the ET in tablets (50 mg) manufactured by Olainfarm using the researched method $RSD = 1,7\%$ ($\delta = -0,2\%$, as compared to the certificate data). $LOQ = 1,1 \cdot 10^{-6}$ mol/l. The content of the active pharmaceutical ingredient (API) was 50.3 mg (at admission 47.5- 52.5 mg) in one tablet.

Conclusions

1. The kinetics was studied of the reaction of ethacysine S-oxidation using the potassium hydrogenperoxomonosulphate in the acid and alkali medium under the conditions of oxidant surplus. The oxidation products identification was conducted.

2. The study was conducted in relation to the simple, selective, and sensitive method of the quantitative ethacysine determination in the form of corresponding sulfonic derivative (ethacysine sulfone) using the spectrofluorometry method in the tablets (0.05 g).

References:

1. Kovalenko V.N. Compendium 2014 – medicine drugs. K. Morion. 2014 – 2448 p. (Russian)

2. Prokofeva V.I., Chernova S.V., Kashtanova V., Shavratskii V.Kh., Gneushev E.I. Use of high-performance liquid chromatography in the evaluation of purity of ethacizine., Pharm. Chem. J. – 1990., Vol. 24, No. 4., pp. 306-307.

3. Beloborodov V.L., Zalesskaya M.A., Tyukavkina N.A. Quantitative Determination of Metacizine Components in Biological Fluids., Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal [Pharmaceutical Chemistry Journal]. – 2000., Vol. 34, No. 12., pp. 41-44. (Russian)

4. Kubrak Z.V., Popova V.I. Quantitative determination of ethacizine by UV spectrophotometry. Farmatsevtichniy Zhurnal (Kiev). – 1992, No. 1., pp. 79-80. (Ukrainian)

5. Kubrak Z.V., Byeikin S.H. Ethacizine determination in biological fluids., Zhurnal (Kiev). – 1989., No. 2., pp. 69-70. (Ukrainian)

6. Kuvyrchenkova I.S. Methods of analysis of phenothiazine derivatives., Pharmacy. – 2006., No. 6., pp. 18–21. (Russian)

7. Mohamed F.A. Spectrofluorimetric determination of chlorpromazine hydrochloride and thioridazine hydrochloride., Anal. Lett. – 1995., Vol. 28, No. 14., pp. 2491-2501. <https://doi.org/10.1080/00032719508004030>

8. Yang G.J., Qu X.L., Shen M., Qu Q.S., Wang C.Y., Zhu A.P., Hu X.Y. Trace measurement of phenothiazine drugs in tablets by micellar-enhanced fluorophotometric method., Fluoresc. – 2007., Vol. 17, No. 2., pp. 119-126. <https://doi.org/10.1007/s10895-007-0165-5>

9. Shlyusar O.I., Blazheyevs'kyi M.Ye., Aleksandrova D.I. Kil'kise vyznachennya tryfluoperazyn v likars'kykh preparatakh metodom spektrofluorometriyi u vyhlyadi S-oksydu [Quantitative determination of trifluoperazine in pharmaceuticals with the help of spectrofluorometry in the C-Oxide type], Medychna khimiya [Medical

Chemistry]. – 2012., T. 14, No. 2(51)., pp. 39-43 (Ukrainian)

10. Suslennikova V.M., Kiseleva E.K. Rukovodstvo po prigotovleniyu titrovannykh rastvorov [Guide for preparing the volumetric solutions]. – Leningrad., Khimiya [Chemistry], 1978. – 184 p. (Russian)

11. Spravochnik khimika-analiti., A.I. Lazarev, I.P. Kharlamov, P.Ya. Yakovlev, Ye.F. Yakovlev – Moscow., Metallurgiya, 1976. – 184 p. (Russian)

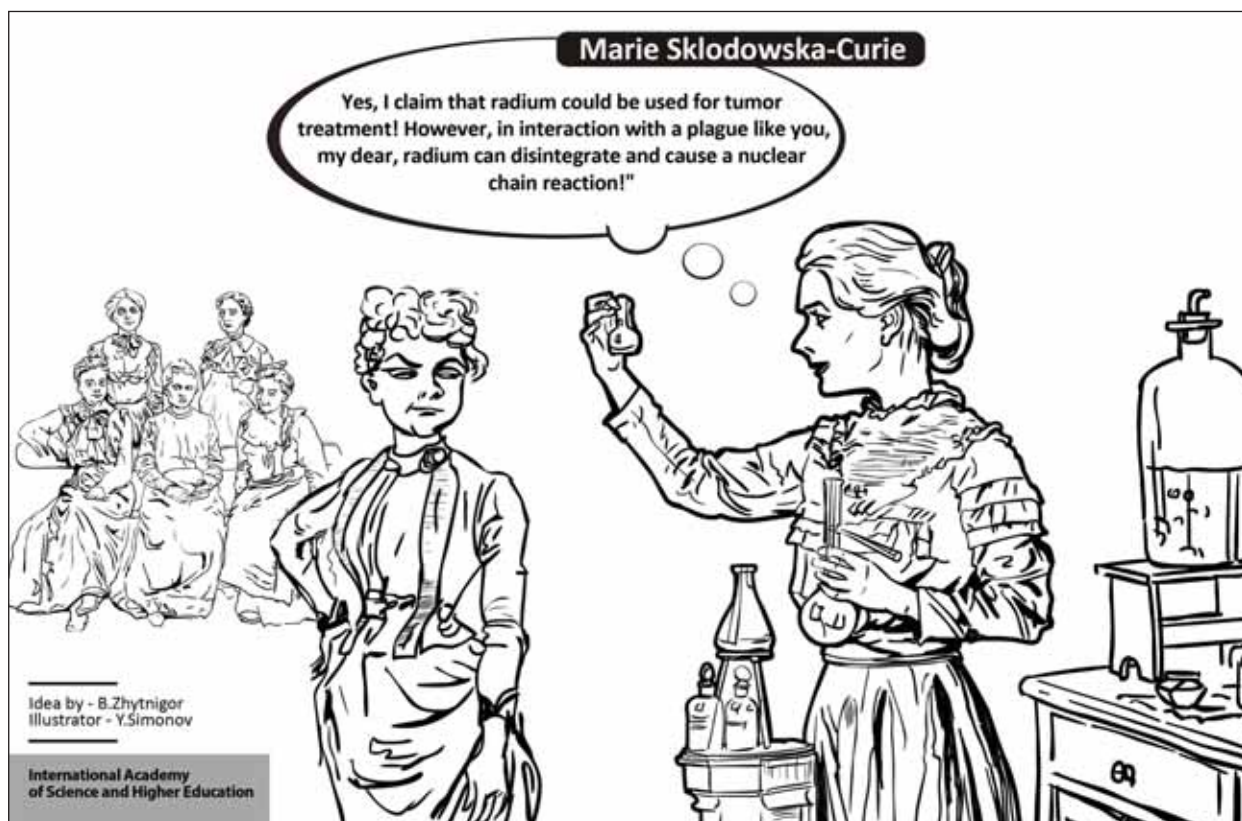
12. Yatsimirskiy K.B. Kineticheskie metody analiza [Kinetic methods of analysis], Khimiya Publ., 1967. – 200 p. (Russian)

Information about authors:

1. Vladyslav Ievtukhov – Student; V.N. Karazin Kharkiv National University; address: Ukraine, Kharkiv city; e-mail: vlad.e.06.95@gmail.com

2. Mykola Blazheyevskiy – Doctor of Chemistry, Full Professor, National University of Pharmacy; address: Ukraine, Kharkiv city; e-mail: blazejowski@ukr.net

3. Andrey Doroshenko – Doctor of Chemistry, Full Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University; address: Ukraine, Kharkiv city; e-mail: vlad.e.06.95@gmail.com



ORGANIC COMPONENTS OF OIL IN
METEORITES AND COMETS

G.S. Simonian, Candidate of Chemistry, Associate Professor
Yerevan State University, Armenia

Evidentiary basis of the abiogenic petroleum origin (on Earth) theory is the presence of carbon, including its organic forms, in meteorites and comets, where no biogenic substances are present. It is shown that normal and branched alkanes, cycloalkanes, isoprenoids, pristane and pristene, alkenes, aromatic hydrocarbons, alkyl benzenes, naphthalene, phenanthrene, pyrene, carboxylic acids, pyrimidines, purines, gunilmochevina, porphyrins, aminoacids have been found in meteorites. Among the organic substances identified in the methanol extract taken from the Murchison meteorite the authors have discovered molecules that have an average formula $C_{100}H_{155}O_{20}N_{3}S_3$. As for the Chelyabinsk meteorite, among the gases revealed in the course of degassing at 343K there were methane, ethane, propane, butane, heptane, hexane, ethene, propene, and pentene. In the comet dust of the comet 81P / Wild 2 there were found methylamine, ethylamine, and glycine. In the comet 67P / Churyumov-Gerasimenko molecules of acetone, propanal, formaldehyde and methyl isocyanate were found; on the surface of the comet presence of the polymer molecules was shown. It is shown that the organic substances in comets and meteorites are also formed at low temperatures; at high temperatures the transformation of organic compounds towards the formation of substances with a high isobaric potential is observed.

Keywords: abiogenic oil, organic substance, biotic substance, space, meteorite, comet, planet, cosmochemistry, reaction mechanism.

Conference participant,
National championship in scientific analytics,
Open European and Asian research analytics championship


ОРГАНИЧЕСКИЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ
НЕФТИ В МЕТЕОРИТАХ И КОМЕТАХ

Симонян Г.С., канд. хим. наук, доцент
Ереванский государственный университет, Армения

Доказательной базой теории неорганического происхождения нефти на Земле является наличие углерода, в том числе органических его форм, метеоритах и кометах, где нет биогенного вещества. Показано, что в метеоритах найдены нормальные и разветвленные алканы, циклоалканы, изопреноиды, пристан и фистан, алкены, ароматические углеводы, алкилбензолы, нафталин, фенантрены, пирены, карбоновые кислоты, пиримидины, пурины, гунилмочевина, порфирины, аминокислоты. Среди идентифицированных в экстрате метанола Мурчисонского метеорита органических веществ авторы обнаружили молекулы, которые имеют среднюю формулу $C_{100}H_{155}O_{20}N_{3}S_3$. При дегазации при 343 К в составе газов Челябинского метеорита присутствуют метан, этан, пропан, бутан, гептан, гексан, этен, пропен, буден и пентен. В кометной пыли кометы 81P/Wild 2 обнаружены метиламин, этиламин и глицин. В комете 67P/Чурюмова — Герасименко обнаружены молекулы ацетон, пропаналь, формальдегид и метилизацианат, а на поверхности кометы показано наличие полимерных молекул. Показано, что органические вещества в кометах и метеоритах образуются также при низких температурах, а при больших температурах происходит трансформация органических соединений в сторону образования веществ с большими изобарными потенциалами.

Ключевые слова: abiogenic oil, органическое вещество, биогенное вещество, космос, метеорит, комета планета, космохимия, механизм реакции.

Участник конференции,
Национального первенства по научной аналитике,
Открытого Европейско-Азиатского первенства по научной аналитике

 <http://dx.doi.org/10.18007/gisap:pmc.v0i8.1553>

Доказательством теории неорганического происхождения нефти на Земле является наличие углерода, в том числе органических его форм в межзвездном пространстве, туманностях и соседних галактиках, где нет биогенного вещества [1-3].

Наличие органического вещества впервые обнаружено в метеоритах. Благодаря космическим исследованиям с использованием спутников, космических и наземных телескопов и интерферометров в космосе идентифицированы свыше 200 различных молекул, в том числе органические молекулы, входящие в состав нефти [2-5].

Целью этой статьи является показать, какие органические соединения идентифицированы в метеоритах и кометах, а также специфика космохимических реакций их образования в условиях космоса.

Для полного понимания дальнейшего изложения надо дать определение и объяснение некоторых терминов [6,7].

В Солнечной системе существуют две области, заполненные малыми телами. Пояс астероидов, находящийся между Марсом и Юпитером, схож по составу с планетами земной группы, поскольку состоит из силикатов и металлов. За орбитой Нептуна располагаются транснептуновые объекты, состоящие из замёрзшей воды, аммиака и метана.

Метеороидом называется космическое тело размером до нескольких метров, летящее по орбите и попадающее в атмосферу Земли. Более крупные тела называются астероидами. Особо яркие метеоры называют болидами. Следует отметить, что метеориты совместно со своими родительскими телами – астероидами принадлежат к Солнечной системе. По данным ядерной геохронологии возраст метеоритов 4,6–4,5 млрд лет, что в основном совпадает с возрастом Земли и Луны. Следовательно, метеориты, несомненно, являются свидетелями формирования различных химических соединений, в том числе

и органических, на самых ранних этапах развития Солнечной системы [6].

Комета (от др.-греч. κομήτης, – волосатый, косматый) – небольшое небесное тело, вращающееся вокруг Солнца по коническому сечению с весьма растянутой орбитой. Кометы, прибывающие из глубины космоса, выглядят как туманные объекты, за которыми тянется хвост, иногда достигающий в длину нескольких миллионов километров. Ядро кометы представляет собой тело из твёрдых частиц, окутанное туманной оболочкой, которая называется комой.

Кома (из лат. *coma*, от др.-греч. κόμη/κομή – волосы) – облако из пыли и газа, окружающее ядро кометы. Вместе «кома» и «ядро» образуют «голову» кометы. С приближением кометы к Солнцу «голова» увеличивается, и иногда появляется «хвост». Кома кометы имеет почти шаровую форму и обычно тянется от 100 тыс. до 1,4 млн км от ядра

Биогенное вещество – вещество, представляющее собой остатки отмер-



Рис. 1. Метеорит Альенде, упавший на Землю в 1969 году в Мексике

ших организмов и продукты жизнедеятельности и линьки живых организмов.

Органическими называют соединения углерода с другими элементами, включающие атомы водорода, кислорода, азота, серы, галогенов и других элементов.

Углеводороды (УВ) – органические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода. Углеводороды считаются базовыми соединениями органической химии, все остальные органические соединения рассматривают как их производные.

Органическое вещество в метеоритах

Впервые, в 1834 г. органическое вещество в составе метеоритов выделил Йенс Якоб Берцелиус при анализе углистого хондрита Ала-ис. Химическими анализами было обнаружено присутствие в метеоритах твердых углеводородов, сложных соединений органики с серой и фосфором. В 1838 г. в Южной Африке упал еще один углистый хондрит, который исследовал известный немецкий химик Фридрих Вёлер. Он выделил из метеорита нефтеобразное маслянистое вещество «с сильным битуминозным запахом». В 1864 г. во Франции, вблизи деревни Оргейль, выпал метеоритный дождь из углистых хондритов. Французский

химик Клец доказал, что нерастворимое в воде черное вещество метеорита Оргейль представляет собою не графит или аморфный углерод, а органические соединения похожие на УВ встречающееся в торфе или буром угле. С появлением современных точных аналитических методов, позволяющих улавливать самые незначительные концентрации углеводородов и определять их состав, сведения о содержании углеводородов в метеоритах увеличились во много раз.

Наиболее тщательно и обстоятельно изучались углистые хондриты, значительная часть углерода которых находится в виде органических соединений. В книге [1] Н.А. Кудрявцев, анализируя работы Г.П. Вдовыкина [8], Д. Нунер и Д. Оро [9] и других [10], показывает наличие УВ в метеоритах углистых хондритах и их значения для вопроса генезиса нефти. В работе [8], используя результаты исследований углеродистых веществ в 20 углистых метеоритах показано, что во всех метеоритах присутствуют в различных соотношениях алканы и их изомеры с числом атомов углерода в цепи от пентадекана до триаконтана. Показано также, что в метеорите Оргейль имеется наличие пристана и фитана. Г.П. Вдовкин относит образование углеводородов к периоду, когда углистые хондриты были составной частью астероидов и находились вблизи их поверхности, и связывает этот процесс с поступлением газов (CO_2 , CH_4 , H_2 и др.) из разогретых недр астероидов и воздействием на газы космических лучей. Подтверждает присутствие в метеоритах различных углеводородов - нормальных алканов и их изомеров и статья Д. Нунер и Д. Оро [9], исследовавшие 30 различных метеоритов и во всех обнаружившие углеводороды в различных количествах. В пяти метеоритах они установили фитан и пристан. Р. Леви



Рис. 2. Мурчисонского метеорита

с сотрудниками [10] путем нагревания метеорита, упавшего в Мексике в 1969 году до 423 К получил до 0,007% углеводородов (метан, бутан, бензол, гексан, толуол, н-октан, ксилол и т.д.). Это преимущественно жидкие ароматические углеводороды, но присутствуют в заметных количествах и алканы от октана до ундекана. Предварительное извлечение газов в вакууме не изменило этих результатов. Большая часть углеводородов выделялась до 423 К, после 473 К они почти не выделялись. Поэтому авторы считают, что полученные углеводороды представляют собой не результат распада крупных молекул, а природный материал.

Т. Бельский и И. Каплан [11] в 11 углистых хондритах обнаружили ряд углеводородов от метана до гептана. Таким образом, в настоящее время в метеоритах обнаружено присутствие не только твердых, но и очень легких жидких и даже всех газообразных углеводородов. Привлекает также внимание тот факт, что углеводороды и оптически активные вещества, извлеченные из углистых хондритов, содержат углерод, по изотопному составу одинаковый с углеродом нефтей [1]. Приведенные данные показывают, что изопреноидные углеводороды, порфирины и оптически активные вещества в действительности образуются не только из органического вещества, но и абиогенным путем и что этим путем могут образоваться и другие



Рис. 3. Челябинский метеорит в краевом музее

компоненты нефтей сложного строения. В углистых хондритах найдены следующие органические вещества: нормальные и разветвленные алканы, циклоалканы, изопреноиды, циклоалканы, алкены, ароматические углеводы, алкилбензолы, нафталин, фенантроны, пирены, карбоновые кислоты, пиримидины, пурины, гунилмочевина, порфирины, аминокислоты [12].

В составе Мурчисонского метеорита – камня, упавшего на Землю в 1969 году, – нашли около 14 тысяч органических соединений.

Исследования Мурчисонского метеорита, названного так по имени австралийского городка, рядом с которым он упал, ведутся с момента падения. Однако до сих пор ученые искали в составе камня только интере-

сующие их соединения. Авторы новой работы провели крупномасштабный поиск, позволяющий выявить огромное число веществ. Основным методом, который использовали ученые, была масс-спектрометрия. Экстракт метанола имеет среднюю формулу $C_{100}H_{155}O_{20}N_3S_3$ [13].

15 февраля 2013 г. мощный болид наблюдался многими жителями Курганской, Тюменской, Свердловской и Челябинской областей. Яркая вспышка и сильный взрыв имели место над поселками Депутатский, Еманжелинка и Первомайский примерно в 40 км южнее г. Челябинск. Ударная волна выбила оконные стекла в Челябинске и окружающих населенных пунктах. Многочисленные метеоритные обломки выпали на снег и собирались местными жителями сразу же после взрыва в районе указанных выше населенных пунктов. Крупный кусок пробил лед озера Чебаркуль (70 км западнее Челябинска). Вокруг этой 8 м круглой полыньи были найдены мелкие осколки метеорита. Наиболее крупные из фрагментов, общей массой 654 кг, были подняты 16 октября 2013 года со дна озера Чебаркуль. Показано, что метеорит относится к группе LL5 обычных хондритов и характеризуется умеренной степенью ударного метаморфизма (S4). В составе метеорита найдены оливин (51.8%), ортопироксен (21.6%), клинопироксен (5.4%), плагиоклаз (10.2%), апатит (0.5%), хромит (0.8%), ильменит (0.3%), и тролит (5.8%) [14].

В гексановых экстрактах метеорита



Рис. 4. Комета 67P/Чурюмова — Герасименко

методом синхронной спектрофлуориметрии показана возможность наличия в черной части образцов сложных органических соединений с сопряженными связями [15].

Были измерены состав газов и углеводородов в образцах метеорита упавшего в снег в Чебаркуле [16]. Например при дегазации при 343 К в состав газов неоплавленного осколка Челябинского метеорита, упавшего в снег, присутствуют He (0.25%), H₂ (41.27%), CO₂ (44.86%) и УВ (13.62%). В составе УВ CH₄ (7.12%), C₂H₆ (0.42%), C₂H₄ (2.51%), C₃H₈ (0.06%), C₃H₆ (1.31%), C₄H₁₀ (0.007%), C₄H₈ (1.10%), C₅H₁₂ (0.98%), C₅H₁₀ (0.11%) и C₆H₁₄ (0.003%).

Таким образом метеоритах УВ они находятся в виде постоянного видоизменения. Одни молекулы расщепляются под действием излучения, другие сшиваются. Поэтому состав УВ в метеорите может существенно отличаться от состава УВ в момент выброса этого вещества с большого космического тела, где условия были другими.

Органическое вещество в составе комет

Первые результаты наличия органических соединений в составе кометы, были получены в 1986 году, при исследовании кометы Галлея группой космических аппаратов [17]. Позже, в 1996 году, при дистанционном исследовании с Земли инфракрасными и радиотелескопами, у кометы C/1996B2 Nyakutake показано выделение метанола, метилцианида, цианида водорода, формальдегида, метана, этанола и этана. Миссия Stardust в 15 января 2006 г. смогла доставить частички кометной пыли кометы 81P/Wild 2 на Землю. Результаты анализов добытой пыли привели к некоторому переосмыслению того, что такое вообще кометы. Ранее казалось, что кометы и астероиды – это обособленные тела, которые формировались различными путями в различных регионах протопланетного облака. Теперь же оказалось, что пылевые частицы комет практически идентичны составу углеродсодержащим метеоритам С-класса. Били обнаружены азот-

содержащие органические соединения – метиламина CH₃NH₂, этиламина C₂H₅NH₂ и аминокислоту глицин (NH₂CH₂COOH).

Комета 67P/Чурюмова – Герасименко попала в историю как первая комета, на которую приземлялись роботы с Земли. В 2014 году с помощью космического аппарата «Розетта» на расстоянии 200 км от кометы в облако, окружающее ядро кометы, специалисты обнаружили молекулы CO, CO₂, SO₂, H₂S, формальдегид, метилизоцианат, ацетон, пропаналь и ацетамид. Также «Розетта» показала наличие полимерных молекул на поверхности кометы, образовавшиеся под действием радиации, и отсутствие ароматических соединений. На комете более сотни образований изо льда, который превращается в пар с частицами пыли при приближении кометы к Солнцу. Исследовательский модуль Philae, отделившийся от Розетты» и спущенный на поверхность кометы 67P/Чурюмова – Герасименко, обнаружил органические молекулы.

Проанализировав данные, полученные зондом Розетта, французские ученые пришли к выводу, что комета Чурюмова-Герасименко сформировалась около 4,6 млрд лет назад. Показано, что лед на поверхности кометы имеет упорядоченную кристаллическую структуру. Подобные паттерны наблюдаются, когда вода остывает относительно медленно, подобно тому, как охлаждались туманности в ранней Солнечной системе. Эксперты отмечают, что такой лед формируется при от 48 до 50К. Установить возраст кометы Чурюмова-Герасименко ученым удалось, изучив соотношение изотопов и молекул аргона, азота и угарного газа. Лед на комете содержал значительно меньше аргона, чем можно было бы ожидать, если бы он был аморфным, или имел неупорядоченную структуру молекул. В этом случае это значило бы, что он образовался за пределами Солнечной системы, в межзвездном пространстве [18].

При снижении температуры вещества преобразуются в сторону снижения химической энергии, и наоборот. Аналогичные процессы проходят и на всех космических телах. В космосе температура тел комет, метеоритов

сильно зависит от излучения звезды, оптических свойств и ориентации. Так на орбите Земли абсолютно чёрное тело, ориентированное на Солнце имеет температуру 392 К а чёрный вращающийся шарик 277 К. Такой шарик на орбите Венеры имеет температуру 327 К, а на орбите Меркурия 445 К. Вследствие этого при изменении ориентации или приближении (удалении), например для комет, от звезды происходят значительные температурные изменения космических тел, приводящие к постоянным химическим преобразованиям их состава. В работе [1] показано, что причиной ускорения скорости при низких температурах для газофазных реакций является квантовое туннелирование, а для твердофазных реакций – механизм типа явлений бегущей волны. При повышении температуры, например при приближении кометы к Солнцу, очевидно происходит трансформация органических соединений в сторону образования веществ с большими изобарными потенциалами, непредельных и ароматических соединений, а в дальнейшем коксование, а при удалении и охлаждении кометы произойдёт гидрирование соединений, а также множество других реакций с образованием веществ с малым изобарным потенциалом.

Заключение

Показано наличие органической формы углерода в метеоритах и кометах.

Установлено, что в составе Мурчисонского метеорита присутствуют около 14 тысяч органические соединения. Среди идентифицированных в экстракте метанола органических веществ авторы обнаружили молекулы, которые имеют среднюю формулу C₁₀₀H₁₅₅O₂₀N₃S₃.

Показано, что при дегазации при 343 К в составе газов Челябинского метеорита присутствуют метан, этан, пропан, бутан, гептан, гексан, этен, пропен, буден и пентен.





В кометной пыли кометы 81P/Wild 2 обнаружены метиламин, этиламин и глицин.

В облаке, окружающее ядро кометы 67P/Чурюмова – Герасименко

обнаружены молекулы CO, CO₂, SO₂, H₂S, ацетон, пропаналь, формальдегид и метилизоцианат. На поверхности кометы показана наличие полимерных молекул.

Показано, что органические вещества в кометах и метеоритах образуются также при низких температурах, а при больших температурах происходит трансформация органических соединений в сторону образования веществ с большими изобарными потенциалами.

References:

1. Simonyan G.S. Organicheskoye veshchestvo v mezhzvezdnoy srede [Organic matter in the interstellar medium]. Peer-reviewed materials digest (collective monograph) published following the results of the CXXII International Research and Practice Conference and I stage of the Championship in Physics and Mathematics, Chemistry, Earth and Space Sciences (London, April 27 - May 6, 2016), International Academy of Science and Higher Education. - London., IASHE, 2016., pp. 14-17.
2. Simonyan G.S. Abiogennoye organicheskoye veshchestvo v solnechnoy sisteme [Abiogenous organic matter in the Solar System]., Peer-reviewed materials digest (collective monograph) published following the results of the CXXIX International Research and Practice Conference and II stage of the Championship in Physics and Mathematics, Chemistry, Earth and Space Sciences (London, September 13 - September 19, 2016 International Academy of Science and Higher Education (London, UK). - London Published by IASHE., 2016. - pp. 13-18.
3. Kudryavtsev N.A. Genezis nefti i gaza [The genesis of oil and gas]. - Leningrad., Nedra, 1973. - 216 p.
4. Kanoza A. Kinetika gazofaznykh reaktsiy pri sverkhnizkikh temperaturakh: sovremennyye dostizheniya v khimii ugleroda s ispol'zovaniyem metoda CRESU. Uspekhi khimii [Kinetics of gas-phase reactions at very low temperatures: recent advances in carbon chemistry using CRESU method. Success in Chemistry]. - 2007. Vol. 76, Issue.12., pp. 1171-1184.
5. Molecules in Space. Universität zu Köln Physikalisches Institut Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät Fachgruppe Physik., Access mode: <https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>
6. Kononovich E.V., Moroz V.I. Obshchiy kurs astronomii Uchebnoye posobiye [The general course of astronomy. Textbook]. 2-nd ed., rev. - Moscow., Yeditorial, 2004. - 544 p.
7. Petrov A.A., Bal'yan X.V., Troshchenko A.T. Organicheskaya khimiya: Uchebnik dlya vuzov [Organic Chemistry: textbook for high schools]., Ed by. Stadnichuka M.D. - 5-th ed., rev. and ext. - St. Petersburg., Ivan Fedorov, 2002. - 624 p.
8. Vdovykin G.P. Uglerodistoye veshchestvo meteoritov. (Organicheskiye soyedineniya, almazy, grafit) [Carbonaceous matter of meteorites. (Organic compounds, diamond, graphite)]. - Moskva., Science, 1967. - 271 p.
9. Nooner D.W., Oro J. Organic compounds in meteorites. I: Aliphatic hydrocarbons. Geochim. Cosmochim. Acta. - 1967., Vol. 31, pp.1359-1394.  [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90018-x](https://doi.org/10.1016/0016-7037(67)90018-x)
10. Levy R.L., Wolf C.J., Drayson M.A., Gilbert J., Gelpi E., I'pdcgrove W.S., Zlatkis L., Ogo J. Organic analysis of the Pueblito di Allende meteorite., Nature. - 1970., Vol. 227, No. 5254., pp. 148-150 <https://doi.org/10.1038/227148a0>
11. Belsky T., Kaplan I.R. Light hydrocarbon gases. C13, and origin of organic matter in carbonaceous chondrites. Geoch. Cosmoch. Acta. - 1970., Vol. 34, No. 3., pp. 257-278  [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90105-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90105-5)
12. Voytkovich G.V. Vozniknoveniye i razvitiye zhizni na Zemle [Emergence and development of life on Earth]. - Moskva., Science, 1988. - 144p.
13. Schmitt-Kopplin P., Gabelica Z., Gougeon R.D., Fekete A., Kanawati B., Harir M., Gebefuegi I., Eckel G., Hertkorn N. High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall., Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A. - 2010., Vol. 107 (7), pp. 2763-2768.  <https://doi.org/10.1073/pnas.0912157107>
14. Galimov E.M., Kolotov V.P., Nazarov M.A., Kostitsyn Yu.A., Kubrakova I.V., Kononkova N.N., Roshchina I.A., Alekseyev V.A., Kashkarov L.L., Badyukov D.D., Sevast'yanov V.S. Rezul'taty veshchestvennogo analiza meteorita chelyabinsk Geokhimiya [Results of the substantial analysis of the Chelyabinsk meteorite., Geochemistry]. - 2013., Vol. 51., No. 7., pp. 580-598.  <https://doi.org/10.1134/s0016702913070100>
15. Romanovskaya G.I. Opre-deleniye organicheskikh soyedineniy v nekotorykh obraztsakh chelyabinskogo meteorita metodom sinkhronnoy spektrofluorimetrii. Geokhimiya [Determination of organic compounds in some samples of the Chelyabinsk meteorite using the synchronous spectrofluorometry method. Geochemistry]. - 2013., Vol. 51., No. 7., pp. 650-653.  <https://doi.org/10.1134/s0016702913070148>
16. Alekseyev V.A., Berkut A.I., Mel'nik N.N.. Issledovaniye meteoritov metodom KRS. Chelyabinskiy meteorit i Tungusskiy fenomen. V kn. Kombinatsionnoye rasseyane - 85 let issledovaniy [The study of meteorites by the RNC. Chelyabinsk meteorite and the Tunguska phenomenon. - 85 years of research]., Ed. by. A.N. Vtyurin. - Krasnoyarsk., IF SO RAN, 2013., pp. 162-171.
17. Boyarchuk A.A., Grinin V.P., Zvereva A.M., Petrov P.P., Sheikhet A.I. A model for the coma of Comet Halley, based on the Astron ultraviolet spectrophotometry., Pisma v Astronomicheskii Zhurnal [Letters to the Astronomical Journal], Vol. 12, Sept. 1986, pp. 696-706., Soviet Astronomy Letters, Vol. 12, Sept.-Oct. 1986, pp. 291-296. Translation
18. Mousis O., Lunine J.I., Luspay-Kuti A., Guillot T., Marty B., Ali-Dib M., Wurz P., Altwegg K., Bieler A., Hässig M., Rubin M., Vernazza P., Waite J. H. A Protosolar Nebula Origin for the Ices Agglomerated by Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko., The Astrophysical Journal Letters. - 2016., Vol. 819, No. 2., p. 33.  <https://doi.org/10.3847/2041-8205/819/2/133>

Литература:

1. Симонян Г.С. Органическое вещество в межзвездной среде. Peer-reviewed materials digest (collective monograph) published following the results of the CXXII International Research and Practice Conference and I stage of the Championship in Physics and Mathematics, Chemistry, Earth and Space Sciences (London, April 27 - May 6, 2016) // International Academy of Science and Higher Education. London: IASHE, 2016. – P14-17.

2. Симонян Г.С. Абиогенное органическое вещество в солнечной системе. Peer-reviewed materials digest (collective monograph) published following the results of the CXXIX International Research and Practice Conference and II stage of the Championship in Physics and Mathematics, Chemistry, Earth and Space Sciences (London, September 13 - September 19, 2016 International Academy of Science and Higher Education (London, UK) Published by IASHE London 2016. – p.13-18.

3. Кудрявцев Н.А. Генезис нефти и газа. – Л.: Недра, 1973. –216 с.

4. Каноза А. Кинетика газофазных реакций при сверхнизких температурах: современные достижения в химии углерода с использованием метода CRESU. // Успехи химии. – 2007. Т.76, Вып.12. – С.1171–1184.

5. Molecules in Space. Universität zu Köln Physikalisches Institut Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät Fachgruppe Physik. - <https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>

6. Кононович Э.В., Мороз В.И. Общий курс астрономии Учебное пособие. Изд 2-е, испр. - М.: Едиториал, 2004 г. - 544 с.

7. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов Под ред. Стадничука М.Д. — 5-е изд., перераб. и доп. — СПб.: Иван Федоров, 2002. — 624 с.

8. Вдовыкин Г.П. Углеродистое вещество метеоритов. (Органические соединения, алмазы, графит). – М.: Наука, 1967. –271с.

9. Nooner D. W., Oro J. Organic compounds in meteorites. I: Aliphatic hydrocarbons. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1967. –V. 31, – P.1359-1394. [crossref https://doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90018-x](https://doi.org/10.1016/0016-7037(67)90018-x)

10. Levy R. L., Wolf C.J., Drayson M. A., Gilbert J., Gelpi E., G'pdcgrove W.S., Zlatkis L., Oro J. Organic analysis of the Pueblito di Allende meteorite. // Nature. – 1970. – V.227, №5254. – P. 148-150. [crossref https://doi.org/10.1038/227148a0](https://doi.org/10.1038/227148a0)

11. Belsky T., Kaplan I. R. Light hydrocarbon gases. C13, and origin of organic matter in carbonaceous chondrites., Gcoch. Cosmoch. Acta. – 1970., V. 34, № 3. pp. 257-278 [crossref https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90105-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90105-5)

12. Войткевич Г.В. Возникновение и развитие жизни на Земле. – М.: Наука, 1988.–144с.

13. Schmitt-Kopplin P., Gabelica Z., Gougeon R.D., Fekete A., Kanawati B., Harir M., Gebefuegi I., Eckel G., Hertkorn N. High molecular diversity of

extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall // Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A. – 2010. – V.107 (7). – P. 2763–2768. [crossref https://doi.org/10.1073/pnas.0912157107](https://doi.org/10.1073/pnas.0912157107)

14. Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А., Костицын Ю.А., Кубракова И.В., Кононкова Н.Н., Рощина И. А., Алексеев В.А., Кашкарров Л.Л., Бадюков Д.Д., Севастьянов В.С. Результаты вещественного анализа метеорита челябинск // Геохимия. – 2013. – Т.51.– №7.– С. 580–598. [crossref https://doi.org/10.1134/s0016702913070100](https://doi.org/10.1134/s0016702913070100)

15. Романовская Г.И. Определение органических соединений в некоторых образцах челябинского метеорита методом синхронной спектрофлуориметрии // Геохимия. – 2013. – Т.51. – №7. – С.650–653. [crossref https://doi.org/10.1134/s0016702913070148](https://doi.org/10.1134/s0016702913070148)

16. Алексеев В.А, Беркут А.И., Мельник Н.Н.. Исследование метеоритов методом КРС. Челябинский метеорит и Тунгусский феномен // В кн. Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований. Ред. А.Н. Втюрин. – Красноярск: ИФ СО РАН, 2013. – С. 162-171.

17. Boyarchuk A.A., Grinin V.P., Zvereva A.M., Petrov P.P., Sheikhet A.I. A model for the coma of Comet Halley, based on the Astron ultraviolet spectrophotometry // Pisma v Astronomicheskii Zhurnal, vol. 12, Sept. 1986, p. 696-706 Soviet Astronomy Letters, vol. 12, Sept. - Oct. 1986, p. 291-296. Translation

18. Mousis O., Lunine J.J., Luszpay-Kuti A., Guillot T., Marty B., Ali-Dib M., Wurz P., Altwegg K., Bieler A., Hässig M., Rubin M., Vernazza P., Waite J. H. A Protosolar Nebula Origin for the Ices Agglomerated by Comet 67P/Churyumov–Gerasimenko // The Astrophysical Journal Letters. – 2016. V. 819, №2.–P.33. [crossref https://doi.org/10.3847/2041-8205/819/2/133](https://doi.org/10.3847/2041-8205/819/2/133)

Information about author:

1. Geworg Simonian - Candidate of Chemistry, Associate Professor; Yerevan State University; address: Armenia, Yerevan city; e-mail: sim-gev@mail.ru



MIGRATION FEATURES OF COPPER AND ZINC IN SOILS AND THEIR PHYTOTOXICITY

V.V. Datsenko, Candidate of Chemistry, Associate Professor
Kharkiv National Automobile and Highway University,
Ukraine

Features of copper and zinc migration in various types of soil depending on mechanical and physico-chemical properties of soil are experimentally modelled and considered in the study. Quantitative indicators of copper and zinc potential phytotoxicity, such as namely germination energy, simultaneous germination and duration of the test plants are defined. It was found that joint effect of copper and zinc is manifested both in inhibition of lettuce growth and determined, above all, by the nature of contamination, soil properties and biological specificity of the test plants.

Keywords: copper, zinc, galvanic sludge, soil, biological test culture.

Conference participant,
National championship in scientific analytics


ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ МЕДИ И ЦИНКА В ПОЧВАХ И ИХ ФИТОТОКСИЧНОСТЬ

Даценко В.В., канд. хим. наук, доцент
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, Украина

В работе экспериментально смоделированы и рассмотрены особенности миграции меди и цинка в разных типах почв в зависимости от механических и физико-химических свойств почв. Определены количественные показатели потенциальной фитотоксичности меди и цинка: всхожесть, энергия, дружность и продолжительность прорастания тест-растения. Показано, что совместное воздействие меди и цинка проявляется как в ингибировании так и стимулировании ростовых процессов тест-растений и определяется уровнем и характером загрязнения, свойствами почвы и биологической спецификой самого тест-растения.

Ключевые слова: медь, цинк, гальваношлам, почва, тест-растение

Участник конференции,
Национального первенства по научной аналитике

 <http://dx.doi.org/10.18007/gisap:pmc.v0i8.1554>

Отходы предприятий гальванических производств, так называемые гальваношламы (ГШ), содержащие тяжелые металлы (ТМ), представляют серьезную угрозу окружающей природной среде (ОПС) и здоровью человека, являясь источником биотического, механического, химического и иных видов загрязнения [1, 2]. Миграция химических элементов, содержащихся в складированных ГШ, происходит в результате физико-химических процессов под воздействием климатических и погодных факторов. При этом загрязнения могут распространяться с инфильтрацией атмосферных осадков через слой отхода в почву примыкающих участков. При оценке экотоксикологических эффектов промышленных отходов необходимо изучать их комплексное техногенное воздействие: с одной стороны, необходимы сведения о процессах миграции соединений из отходов в почвы, с другой стороны, важно исследовать влияние загрязнителей, проникающих вглубь почвы, на объекты ОПС [3-6].

Цель исследований – определить особенности миграции меди и цинка в почвах при загрязнении ГШ и установить их влияние на показатели активного роста и развития тест-растений.

Особенности миграции ТМ из ГШ в почву. В рамках лабораторных



Рис. 1. Экспериментальная модель почвенных слоев

экспериментов для изучения миграции в почве были выбраны металлы Cu и Zn, выбор которых был обоснован их наибольшими концентрациями в промышленных ГШ, а также высоким классом опасности [3]. Для установления особенностей миграции выбранных металлов на моделях почвенных горизонтов использовали образцы почв – дерново-оподзоленной связно-песчаной, луговой аллювиаль-

ной супесчаной, лугово-черноземной легкосуглинистой, чернозема типичного среднесмытого тяжелосуглинистого.

В качестве загрязнителей в условиях лабораторного эксперимента использовали модельный шлам, полученный путем нейтрализации сульфатного медно-цинкового раствора известью.

Для создания в лабораторных условиях модели почвенных слоев использовали пластиковые трубы с диаметром 35 см и высотой 100 см (рис. 1).

Всего в лабораторных экспериментах было задействовано 4 почвенных колонки с выбранными для исследования видами почв. Образцы почв засыпали в трубы, имитируя горизонты почв в естественных условиях. На верхней поверхности каждой почвен-

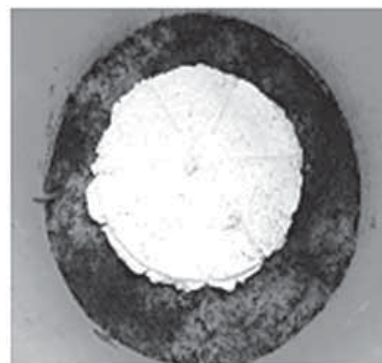


Рис. 2. Размещение ГШ на поверхности исследуемых почв

ной колонки помещали измельченный модельный сульфатный медно-цинковый шлам, который в течение 6 месяцев промывался дистиллированной водой в режиме, соответствующему естественному увлажнению (рис. 2).

Для установления особенностей миграции Cu и Zn отбирали образцы почв в разных слоях: 0-5 см, 10-15 см, 20-25 см, 50-75 см и 100 см.

Для изучения особенностей миграции меди и цинка и их распределения в почвенных слоях были рассмотрены коэффициенты накопления (K_c) элементов, показывающие во сколько раз увеличено содержание данного элемента в загрязненной почве по сравнению с незагрязненной. Коэффициент K_c рассчитан по отношению к содержанию соответствующего компонента в исходных фоновых образцах почв [5]

$$K_c = C/C_{\text{фон}}, \quad (1),$$

где C – содержание элемента в почве; $C_{\text{фон}}$ – содержание в контрольном образце (фон) почвы.

Полученные экспериментальные данные (табл. 1) исследования особенностей миграции меди и цинка из ГШ в рассмотренных типах почв показали, что техногенная миграция меди и цинка в системе «ГШ – почва» объясняется в первую очередь химическим составом ГШ, который определяет характер взаимодействия и прочность связи элементов в ГШ с минеральными и органическими компонентами почв.

Табл. 1.
Накопление подвижных форм меди и цинка и изменение pH водной вытяжки в почвенных слоях после загрязнения

Пока-затель	Глубина слоя почвы, см				
	0-5	10-15	20-25	50-75	100
Дерново-оподзоленная связнопесчаная					
pH	4,40	4,25	4,15	4,15	4,45
$K_c(\text{Cu})$	9,6	1,9	2,3	2,2	2,6
$K_c(\text{Zn})$	77,8	43,5	38,8	14,1	2,3
Луговая аллювиальная супесчаная					
pH	6,40	6,10	5,90	6,20	6,35
$K_c(\text{Cu})$	13,5	1,9	0,9	1,0	1,0
$K_c(\text{Zn})$	423,3	259,1	99,8	9,3	1,9
Лугово-черноземная легкосуглинистая					
pH	5,15	5,45	5,8	6,0	6,15
$K_c(\text{Cu})$	33,9	2,1	1,9	1,2	2,0
$K_c(\text{Zn})$	657,1	187,3	14,5	1,7	1,5
Чернозем типичный среднесмытый тяжелосуглинистый					
pH	7,65	8,10	8,10	8,25	8,30
$K_c(\text{Cu})$	5,2	0,8	0,8	0,7	1,0
$K_c(\text{Zn})$	73,5	2,4	0,5	0,8	0,6

Значительное увеличение содержания меди и цинка наблюдается по глубине во всех слоях исследуемых почв в условиях эксперимента. Максимальные накопления в верхнем слое (0-5 см) ($K_c(\text{Cu}) = 5,2-33,9$ и $K_c(\text{Zn}) = 73,5-657,1$) значительно превышают аналогичные показатели в нижних (50-100 см) ($K_c(\text{Cu})=1,0-2,6$ и $K_c(\text{Zn})=0,6-2,3$), что связано в первую очередь с техногенным поступлением из шлама. По интенсивности миграции меди и цинка из шлама и трансформации в верхний слой исследуемые почвы

можно расположить в ряд: чернозем типичный среднесмытый тяжело-суглинистый < дерново оподзоленная связнопесчаная < луговая аллювиальная супесчаная < лугово-черноземная легкосуглинистая.

Изучение изменения кислотности почв после загрязнения их ГШ (табл. 2) показало, что во всех слоях исследуемых почв относительно фоновых образцов происходит снижение уровня pH в 1,1-1,3 раза. Управляющим фактором выщелачивания меди и цинка из ГШ является реакция среды: в кислой и слабокислой среде

Табл. 2.
Показатель превышения вредности меди и цинка в исследуемых почвах после загрязнения в сравнении с их ПДК в почвах

ТМ	Показатель превышения вредности в соответствующем слое (см) почвы				
	0-5	10-15	20-25	50-75	100
Дерново-оподзоленная связнопесчаная					
Cu	7,18 ПДК	1,36 ПДК	1,68 ПДК	1,68 ПДК	1,97 ПДК
Zn	21,65 ПДК	12,1 ПДК	10,8 ПДК	3,93 ПДК	0,65 ПДК
Луговая аллювиальная супесчаная					
Cu	7,7 ПДК	1,1 ПДК	0,5 ПДК	0,6 ПДК	0,6 ПДК
Zn	33,5 ПДК	23,35 ПДК	7,9 ПДК	0,74 ПДК	0,15 ПДК
Лугово-черноземная легкосуглинистая					
Cu	3,29 ПДК	1,84 ПДК	1,69 ПДК	1,09 ПДК	1,81 ПДК
Zn	114,6 ПДК	32,65 ПДК	2,53 ПДК	0,3 ПДК	0,26 ПДК
Чернозем типичный среднесмытый тяжелосуглинистый					
Cu	36,57 ПДК	5,54 ПДК	5,75 ПДК	4,87 ПДК	7,08 ПДК
Zn	229,3 ПДК	7,53 ПДК	1,59 ПДК	2,39 ПДК	1,73 ПДК



Рис. 3. Экспериментальная модель для изучения фитотоксичности ГШ

ГШ способен создавать импактные, ударные техногенные нагрузки на почву. Динамика изменения уровня кислотности в исследуемых почвах с глубиной обусловлена внутрипочвенными процессами (химическими реакциями, сопровождающими выщелачивание шлама и трансформацию веществ в почве): рН в поверхностном слое (0-5 см) на 0,2-0,5 единицы ниже, чем в подповерхностном (10-15 см). Наибольшее накопление металлов наблюдается в лугово-черноземной среднесуглинистой ($K_c(\text{Cu})=34$ и $K_c(\text{Zn})=657$), где среда почвы имеет наиболее интенсивное уменьшение рН с 7,0 до 5,0. Отмечено, что в исследуемых почвах с повышением рН подвижность меди и цинка

снижается: подвижность Cu в кислых почвах выше, чем в нейтральных или щелочных, а Zn имеет максимальную подвижность в почвах, реакция которых нейтральная или приближается к ней. Наименьшая миграционная способность меди и цинка отмечена в черноземе типичном среднесмытом тяжелосуглинистом, слабощелочные условия которого усиливают переход Cu и Zn в неподвижное состояние и способствует закреплению почвенными частицами их соединений.

Для экологической и санитарно-гигиенической оценки загрязнения исследуемых почв медью и цинком после загрязнения медно-цинковым шламом были получены сравнительные данные о содержании меди и цинка в тестируемых почвах (С, мг/кг) с их предельно допустимыми концентрациями в почвах ($\text{ПДК}_n(\text{Cu}) = 3$ мг/кг; $\text{ПДК}_n(\text{Zn}) = 23$ мг/кг) (табл. 2).

Исследуемые почвы после загрязнения медно-цинковым шламом не зависимо от глубины слоя характеризуются низким уровнем загрязнения по Cu: в дерново-оподзоленной связнопесчаной 7,18-1,36 ПДК; в луговой аллювиальной супесчаной 7,7-0,5 ПДК; в лугово-черноземной легкосуглинистой 3,29-0,19 ПДК; в черноземе типичном среднесмытом тяжелосуглинистом 36,57-4,87 ПДК. По цинку характер загрязнения опре-

деляется типом почвы и в тяжелых гумусированных почвах степень загрязнения с увеличением глубины меняется от очень высокого (в черноземе типичном среднесмытом тяжелосуглинистом 229,3 ПДК) в верхнем слое, испытывающего техногенную нагрузку, до допустимого уровня в нижних (в лугово-черноземной легкосуглинистой 0,26 ПДК).

Определение степени токсичности образцов почв проводили по методике биотестирования [7], представляющей собой исследование реакции тест-объектов на действие загрязняющих веществ и позволяющей получить интегральную оценку степени их фитотоксичности. В качестве тест-объектов использовали семена кресс-салата и овса, а в качестве показателя токсичности – всхожесть, энергию, дружность и продолжительность прорастания семян в разных слоях почв загрязненных ГШ. Для изучения фитотоксичности медно-цинкового ГШ был заложен лабораторный модельный опыт (рис. 3): воздушно-сухую массу исследуемых слоев почв вносили в пластиковые сосуды высотой 15 см и диаметром 9 см, куда помещали 15 семян, предварительно замоченных в воде в течение суток, на глубину 1 см. В процессе проращивания семян поддерживали постоянную температуру +20 °С.

Проведенный сравнительный морфологический анализ позволил установить наличие зависимости между активностью роста и развития тест-растений (рис. 4) и содержанием ТМ в почве, превышающих их ПДК (табл. 2). Анализ проростков осуществляли на 30 сутки после выращивания. Величину показателя контрольных (L_0) и опытных ($L_{оп}$) семян вычисляли как среднее арифметическое ($L_{ср}$) из совокупности данных о длине надземной части или корней проростков [6]

$$L_{ср} = \frac{\sum L_i}{n}, \quad (2)$$

где L_i – длина максимальной надземной части или корня каждого проростка, см; \sum – сумма; n – общее количество проростков, взятых в опыт.

Изменения длины корневой и надземной частей тест-растений (рис. 4) в зависимости от превышения

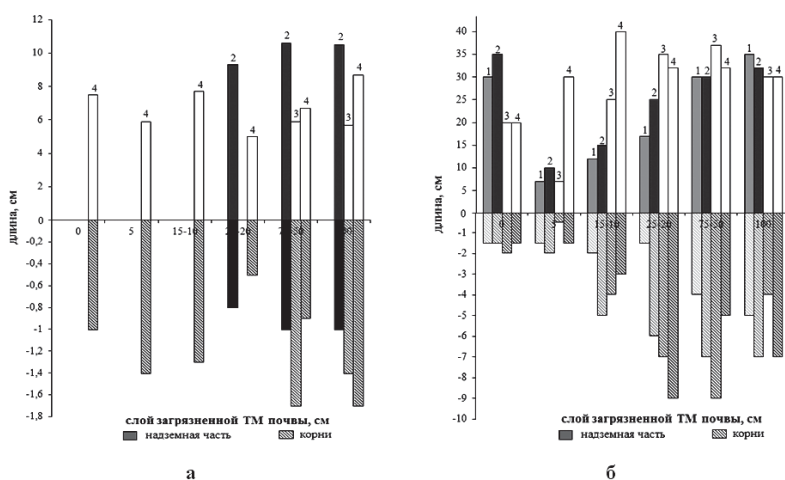


Рис. 4. Зависимости длины проростков кресс-салата (а) и овса (б) (продолжительность выращивания 30 сут) от слоя загрязненной ТМ почвы: 1 – дерново-оподзоленная связнопесчаная, 2 – луговая аллювиальная супесчаная, 3 – лугово-черноземная легкосуглинистая, 4 – чернозем типичный среднесмытый тяжелосуглинистый

показателя вредности (ПДК) металлов-токсикантов в почвах (кроме дерново-оподзоленной связнопесчаной для кресс-салата) указывают на отсутствие неблагоприятного фитотоксического воздействия: средняя длина надземной части и корневой системы ($L_{оп}$) сравнима, а в некоторых слоях даже превышает аналогичные показатели в контрольном образце (L_0).

Отмечено, что рост и развитие тест-растений не только имеют существенную зависимость от типа загрязненной почвы, но и определяются физиологией самих растений. Так для почвы дерново-оподзоленной связнопесчаной характерно достоверное ингибирование развития салата (рис. 4, а), где семена взошли только в нижних слоях тестируемой почвы (20-25, 50-75, 100 см), а на 20 сутки погибли все ростки. Для овса же наблюдается достоверная тенденция стимуляции роста в аналогичных условиях этой почвы (рис.4, б), а в нижнем слое (100 см) даже отмечено превышение длины ростков в 1,2 раза и корневой системы в 3,3 раза по сравнению с контрольными образцами. Это можно объяснить тем, что кресс-салат более чувствителен к присутствию ионов ТМ в почвах, чем овес, и ингибирующее действие этих ионов на кресс-салат не снижается со временем, как у овса. В результате этого, за счет истощения собственных ресурсов надежности, растения салата становятся ослабленными и погибают.

Среди показателей прорастания семян в условиях модельного загрязнения почв ТМ наиболее информативными оказались ростовые показатели [6] – всхожесть, энергия, дружность и продолжительность прорастания (рис. 5-8). Под всхожестью понимали число семян, проросших за 7 суток, выраженное в процентах от общего количества семян, взятых для проращивания, под энергией прорастания – количество семян, проросших за первые 3 суток проращивания в процентах от общего количества семян, взятых для проращивания. Для более точной характеристики скорости прорастания проводили ежедневный учет проросших семян и рассчитывали дружность и продолжительность прорастания. При этом дружность прорастания определяли по формуле

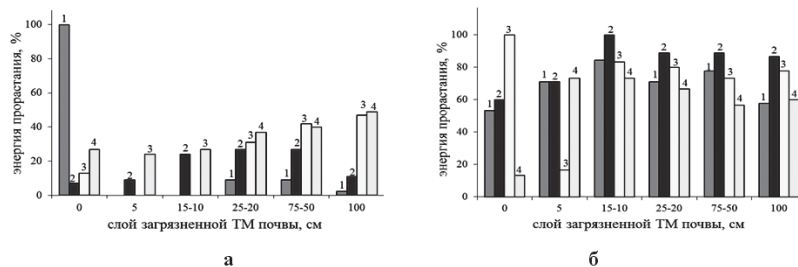


Рис. 5. Зависимость энергии прорастания семян салата (а) и овса (б) от слоя загрязненной ТМ почвы: 1 – дерново-оподзоленная связнопесчаная, 2 – луговая аллювиальная супесчаная, 3 – лугово-черноземная легкосуглинистая, 4 – чернозем типичный среднесмытый тяжелосуглинистый

$$D = \frac{P}{A}, \quad (3)$$

где D – дружность прорастания (средний процент семян, проросших за 1-е сутки прорастания), %; P – полная всхожесть, %; A – число дней прорастания.

Продолжительность прорастания – по формуле

$$C = \frac{(a \cdot 1) + (b \cdot 2) + (d \cdot 3) + \dots}{(a + b + d + \dots)}, \quad (4)$$

где C – продолжительность прорастания (средняя продолжительность прорастания одного семени), сутки; a – число семян, проросших за 1-е сутки; b – число семян, проросших за 2-е сутки; d – число семян, проросших за 3-и сутки и т.д.

Анализ показателей прорастания семян в условиях модельного загрязнения почв ТМ показал, что до 7 суток стимулирующий эффект меди и цинка на рост исследуемых тест-растений во всех вариантах эксперимента в среднем проявился сильнее, а токсичное действие – слабее. При

увеличении срока роста до 30 суток характер развития растений меняется. Для кресс-салата в этом периоде времени в среднем достоверно проявляется угнетающий эффект действия металлов. Для растений овса это воздействие в основном проявляется в стимулировании роста. Такие изменения в развитии растений в ходе выращивания, возможно, объясняются не только типом загрязненных почв и физиологией самих растений, но и влиянием ТМ на исследуемые тест-объекты. Т.к. известно, что Zn и Cu относятся к группе металлов средней степени поглощения растениями [4], то на начальных сроках развития семена тест-культур имели достаточный потенциал питательных веществ для подавления негативного влияния ТМ. Однако на более поздних сроках развития угнетающее действие металлов-токсикантов усиливается.

Диаграммы анализа энергии прорастания (рис. 5) для семян исследуемых тест-растений показывают достаточно высокие показатели во всех слоях загрязненных ТМ почв. В

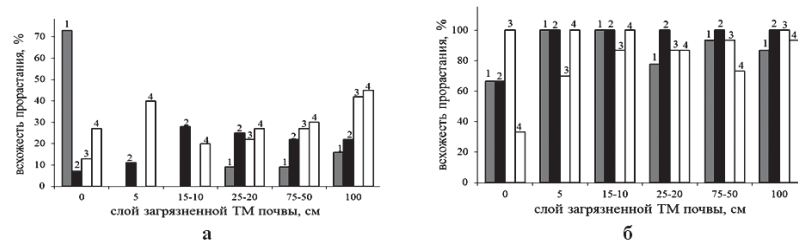


Рис. 6. Зависимость всхожести прорастания семян салата (а) и овса (б) от слоя загрязненной ТМ почвы: 1 – дерново-оподзоленная связнопесчаная, 2 – луговая аллювиальная супесчаная, 3 – лугово-черноземная легкосуглинистая, 4 – чернозем типичный среднесмытый тяжелосуглинистый

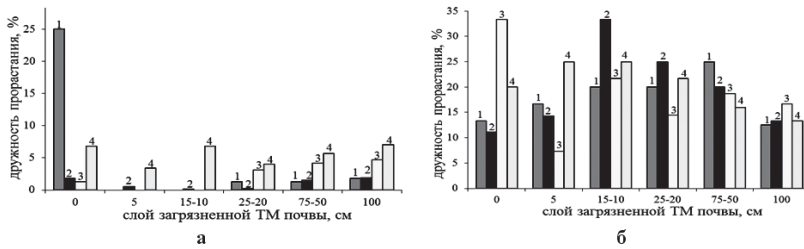


Рис. 7. Зависимость дружности прорастания семян салата (а) и овса (б) от слоя почвы, загрязненной ТМ: 1 – дерново-оподзоленная связнопесчаная, 2 – луговая аллювиальная супесчаная, 3 – лугово-черноземная легкосуглинистая, 4 – чернозем типичный среднесмытый тяжелосуглинистый

сравнении с контрольными образцами, превышение показателя энергии прорастания для семян овса (рис. 5, б) отмечено практически во всех тестируемых почвах (кроме лугово-черноземной легкосуглинистой). Для кресс-салата аналогичное превышение (рис. 5, а) отмечено в нижних слоях луговой аллювиальной супесчаной и чернозема типичного среднесмытого тяжелосуглинистого, где кратность превышения, соответственно, составляет 1,3-3,4 и 1,4-1,8.

Следует отметить, что энергия прорастания у семян овса значительно выше, чем у семян кресс-салата. Так в дерново-оподзоленной связнопесчаной кратность такого превышения составляет 9-23, в луговой аллювиальной супесчаной – 4-6, в лугово-черноземной легкосуглинистой и черноземе типичном среднесмытом тяжелосуглинистом – 2. Это может быть связано с более длительным периодом прорастания семян кресс-салата по сравнению с семенами овса.

Показатель всхожести семян (рис. 6) практически во всех вариантах те-

стируемых почв также достаточно высок для обеих тест-растений.

Отмечено наличие заметной зависимости между содержанием ТМ в почве, превышающих ПДК, активностью роста и развитием, энергией прорастания и всхожестью семян тест-растений. Так, при уменьшении показателя превышения ТМ в слоях тестируемых почв (табл. 1) проявляется стимулирование надземной и корневой систем проростков (рис. 4) исследованных тест-культур при повышении их энергии прорастания (рис. 5) и всхожести (рис. 6). Т.е., уменьшение концентрации металлов приводит к снижению токсического действия металлов на тест-растения. Это особенно заметно в нижних слоях почв (20-25, 50-75, 100 см), где содержание ТМ снижается, а всхожесть увеличивается в сравнении с контрольными образцами (кроме дерново-оподзоленной для кресс-салата). Таким образом можно отметить, что тестируемые почвы не являются фитотоксичными, а определенное превышение в них показателя вредности ПДК меди и цин-

ка в некоторой степени способствует стимулированию процессов роста и развития исследуемых растений.

В период наблюдений за ростом и развитием тест-растений при выращивании на загрязненных ТМ почвах установлено, что дружность (рис. 7) и продолжительность прорастания (рис. 8) семян этих растений имеют низкие показатели.

Для семян овса показатель дружности прорастания (рис. 7, б) в сравнении с контрольными образцами имеет достоверно высокие значения практически во всех почвах, кроме лугово-черноземной легкосуглинистой почвы. А для семян кресс-салата (рис. 7, а), наоборот, достоверное превышение в 2-4 раза наблюдается только в лугово-черноземной легкосуглинистой почве.

Продолжительность прорастания для семян кресс-салата в 2-4 раза выше в луговых и черноземных почвах в сравнении с контрольными образцами. Для семян овса аналогичное превышение отмечено в дерново-оподзоленной связнопесчаной в 2 раза и лугово-черноземной легкосуглинистой в 1,3 раза.

Отмеченные выше различия в развитии и росте исследуемых тест-растений (рис. 5-8), очевидно, зависят от физиолого-биохимических процессов, протекающих в самих растениях. Очевидно, что более высокие показатели всхожести, энергии, дружности и продолжительности прорастания у семян овса (рис. 5-8, б) в сравнении с аналогичными показателями у кресс-салата (рис. 5-8, а), объясняются более высокой сбалансированностью в них запасов питательных веществ и более высоким уровнем фитогормональных процессов. Кроме того установлено, что растения овса оказались менее чувствительными к токсическому действию меди и цинка, что возможно определяется их более высокой способностью переводить соединения ТМ в физиологически неактивное состояние.

В ходе проведения исследований установлена связь между ростовыми показателями (всхожесть, энергия, дружность и продолжительность прорастания) (рис. 5-8) исследуемых тест-растений и загрязненными ТМ почва-

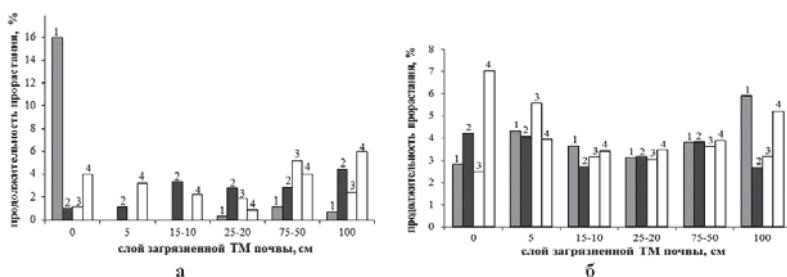


Рис. 8. Зависимость продолжительности прорастания семян салата (а) и овса (б) от слоя загрязненной ТМ почвы: 1 – дерново-оподзоленная связнопесчаная, 2 – луговая аллювиальная супесчаная, 3 – лугово-черноземная легкосуглинистая, 4 – чернозем типичный среднесмытый тяжелосуглинисты

ми (табл. 2). Однако эта зависимость прослеживается только в слоях одной отдельно взятой почвы, и не всегда имеет однозначное трактование для разных типов почв. Так, например, в верхних слоях (5, 10-15 см) почвы чернозема типичного среднесмытого тяжелосуглинистого с высоким содержанием Cu и Zn (табл. 2) показатели всхожести, энергии, дружности и продолжительности прорастания (рис. 5-8) значительно превышают аналогичные характеристики в других типах почв, где превышение вредности ТМ ниже. Объяснение может быть связано с физико-химическими свойствами самой почвы. Глинистые черноземные почвы по своим характеристикам относятся к почвам, которые содержат большой запас питательных веществ и обладают высокими адсорбционными свойствами, способными прочно связывать тяжелые металлы и, соответственно, предохранять от загрязнения растительную продукцию [5].

Проведенный сравнительный анализ показателей прорастания, роста и развития семян тест-растений со значениями превышения ПДК меди и цинка во всех тестируемых почвах показал, что чаще всего уменьшение концентрации металлов в слоях тестируемых почв приводит к снижению токсического действия металлов. Однако, не всегда эта зависимость однозначна. В некоторых вариантах опытов, как было отмечено выше, повышение показателя вредности меди и цинка в почвах приводит к улучшению роста растений. Расхождения результатов, возможно, объясняется дозой загрязнения почв ТМ. Известно, что в зависимости от концентрации металла, валентности его иона, растворимости и длительности воздействия, ТМ в малых дозах способствуют росту и развитию растений (являясь для них необходимым микроэлементом), однако их высокие концентрации способны подавлять рост растений, нарушая их жизненно важные функции [8]. Следовательно, проведенные нами исследования позволяют предположить, что средние значения показателей превышения меди и цинка в почвах приводят к эффекту стимуляции роста семян растений за счет улучшения режима питания.

Так же отмечено, что действие меди и цинка имеет различную направленность на активность развития тест-растения. По данным эксперимента, в пробах тестируемых почв, где ПДК(Cu) превышает ПДК(Zn) (табл. 2), наблюдается стимуляция роста и развития тест-растений. Так, однозначно высокие показатели прорастания тест-культуры отмечены в черноземных суглинистых почвах, где кратность превышения ПДК(Cu) над ПДК(Zn) составляет 2-7. Однако такая зависимость характерна не для всех тест-растений и прослеживается не во всех слоях почв. Неоднозначность корреляции между содержанием меди и цинка в почве, превышающих их ПДК и активностью роста тест-растений, возможно, связана в комплексном действии меди и цинка. При совместном воздействии этих двух металлов в неблагоприятных для растений дозах может происходить как усиление, так и ослабление их токсического эффекта. Синергическое действие цинка и меди определяется расположением этих элементов в соседних группах периодической системы. Причем, как утверждают авторы работ [8], особенно высокой фитотоксичностью обладает медь, и, усиление токсического эффекта меди, наблюдается в присутствии цинка.

References:

1. Kasimov A.M. Problemy obrazovaniya i nakopleniya promyshlennykh otkhodov v Ukraine [Problems of formation and accumulation of industrial wastes in Ukraine]., A.M. Kasimov i dr. *Ekologiya i promyshlennost'* [Ecology and Industry]. – 2011., No. 1., pp. 65-69.
2. Datsenko V.V. Opredeleniye toksicheskikh svoystv ingrediyentov promyshlennykh gal'vanicheskikh otkhodov [Determination of the toxic properties of ingredients of industrial electroplating wastes] V.V. Datsenko *Ekologiya i promyshlennost'*. [Ecology and Industry]. – 2012., No. 2., pp. 102-106.
3. Datsenko V.V. Geokhimicheskiye osobennosti gorodskikh pochvennykh pokrovov [Geochemical characteristics of urban soil covers]., V.V. Datsenko,

YU.V. Svashenko, E.B. Khobotova *Voronezhskiy nauchno-tehnicheskii vestnik [Voronezh Science and Technology Bulletin]* – 2014., No. 3 (9)., pp. 18-29.

4. Datsenko V.V. Vliyaniye gal'vanoshlama na raspredeleniye tyazhelykh metallov v pochvakh [Effect of the galvanic sludge on the distribution of heavy metals in soils]., V.V. Datsenko., *Problemi okhoroni navkolishn'ogo prirodnogo seredovishcha ta yekologichnoii bezpeki: zb. nauk. prats' [The problems of environmental protection and ecological safety: Collection of scientific papers].*, UkrNDÍEP [USRIEP]. – Kharkiv., Rayder, 2014. Issue. XXXVI., pp. 205-220.

5. Datsenko V.V. Migratsiya tyazhelykh metallov iz gal'vanoshlamov v pochvu [The migration of heavy metals from the galvanic sludge to soil]., V.V. Datsenko, Yu.V. Svashenko., *Ekonomika v promyshlennosti [Economy in the industry]*. – 2015., No. 2., pp. 35-41.

6. Datsenko V.V. Evaluation of heavy metal complex phytotoxicity., V.V. Datsenko, N.L. Khimenko., *Eurasian J Soil Sci.* – 2016. – 5 (3)., pp. 249-254.

7. Ol'khovich O.P., Musiêno M.M. Fitoindikatsiya ta fitomonitoring [Phytoindication and Phytomonitoring]. – Kiiïv., Fitosotsiotsentr, 2005. – 64 p.

8. Gladkov Ye.A. Otsenka kompleksnoy fitotoksichnosti tyazhelykh metallov i opredeleniye oriyentirovochno dopustimyykh kontsentratsiy dlya tsinka i medi [Assessment of complex phytotoxicity of heavy metals and determination of approximate permissible concentrations for zinc and copper]., Ye.A. Gladkov., *Sel'skokhozyaystvennaya biologiya [Agricultural Biology]*. – 2010., No. 6., pp. 94-99.

Литература:

1. Касимов А.М. Проблемы образования и накопления промышленных отходов в Украине / А.М. Касимов и др. // *Экология и промышленность.* – 2011. – №1. – С. 65-69.
2. Даценко В.В. Определение токсических свойств ингредиентов промышленных гальванических отходов / В.В. Даценко // *Экология и промышлен-*

ленность. – 2012. – № 2. – С. 102-106.

3. Даценко В.В. Геохимические особенности городских почвенных покровов / В.В. Даценко, Ю.В. Свашенко, Э.Б. Хоботова // Воронежский научно-технический вестник. – 2014. – № 3 (9). – С. 18-29.

4. Даценко В.В. Влияние гальваношлама на распределение тяжелых металлов в почвах / В.В. Даценко // Проблемы охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки: зб. наук. праць / УкрНДІЕП. – Х.: Райдер, 2014. Вип. XXXVI. – С. 205-220.

5. Даценко В.В. Миграция тяжелых металлов из гальваношламов в почву / В.В. Даценко, Ю.В. Свашенко // Экономика в промышленности. – 2015. – № 2. – С. 35-41.

6. Datsenko V.V. Evaluation of heavy metal complex phytotoxicity / V. V. Datsenko, N. L. Khimenko / Eurasian J Soil Sci. – 2016. – 5 (3). – P. 249-254.

7. Ольхович О.П., Мусієнко М.М. Фітоіндикація та фітомоніторинг. – Київ: Фітосоціоцентр, 2005. – 64 с

8. Гладков Е.А. Оценка комплекс-

ной фитотоксичности тяжелых металлов и определение ориентировочно допустимых концентраций для цинка и меди / Е.А. Гладков // Сельскохозяйственная биология. – 2010 – № 6. – С. 94-99.

Information about author:

1. Vita Datsenko – Candidate of Chemistry, Associate Professor, Kharkiv National Automobile and Highway University; address: Ukraine, Kharkiv city; e-mail: dacenkovita14@gmail.com



INTERNATIONAL UNION OF COMMERCE AND INDUSTRY



Union of commercial enterprises, businessmen, scientists, public figures and politicians from different countries. The union combines the social and commercial elements of functioning.

- ▶ Promotion of international consolidation and cooperation of business structures
- ▶ Promotion of development of commercial businesses of various kinds
- ▶ Assistance in settlement of relations between businessmen with each other and with social partners in business environment
- ▶ Assistance in development of optimal industrial, financial, commercial and scientific policies in different countries
- ▶ Promotion of favorable conditions for business in various countries
- ▶ Assistance in every kind of development of all types of commercial, scientific and technical ties of businessmen of different countries with foreign colleagues
- ▶ Promotion of international trade turnover widening
- ▶ Initiation and development of scientific researches, which support the effective development of businesses and satisfy the economic needs of the society
- ▶ Expert evaluation of activities in the field of settlement of commercial disputes, establishment of quality standards and defining of factual qualitative parameters of goods and services
- ▶ Legal and consulting promotion of business
- ▶ Establishment and development of activities of the international commercial arbitration
- ▶ Exhibition activities
- ▶ Holding of business and economic forums

www.iuci.eu

ORGANIC MATTER IN THE INTERSTELLAR MEDIUM

G.S. Simonian, Candidate of Chemistry, Associate Professor
Yerevan State University, Armenia

The composition of interstellar clouds revealed the presence of 200 different molecules and particles, most of which are organic in nature, being integral elements of life. It is shown that the interstellar medium consists of interstellar gas, dust, interstellar magnetic fields, cosmic rays, and dark matter. Interstellar dust contains water ice, silicates, graphite, olivine, oxides and sulfides of metals. On the top it is covered by the shell of the frozen gas. Temperature of dust in the interstellar space is around 10-20 K. It is demonstrated that at low temperatures the organic substances are formed on the surface of dust particles many times faster than at the room temperature. It is discussed that the cause of acceleration at low temperatures for gas phase reactions is the quantum tunneling, while for solid-state reactions - mechanism such as a traveling wave phenomena.

Keywords: organic matter, space, interstellar medium, interstellar dust, cryochemistry, reaction mechanism, tunneling effect, the traveling wave phenomenon.

Conference participant


ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В МЕЖЗВЕЗДНОЙ СРЕДЕ

Симонян Г.С., канд. хим. наук, доцент
Ереванский государственный университет Ереван, Армения

В составе межзвездных облаков установлено наличие 200 различных молекул и частиц, большая часть которых имеет органическую природу и является составной частью нефти. Показано, что в состав межзвездной среды входят межзвездный газ, пыль, межзвездные магнитные поля, космические лучи, а также тёмная материя. Межзвездная пыль содержит водяной лёд, силикаты, графит, оливин, оксиды и сульфиды металлов и покрыта сверху оболочкой из намерзших газов. Температура пыли в межзвездном пространстве около 10-20 К. Показано, что при низких температурах органические вещества образуются на поверхности пылинки в десятки раз быстрее, чем при комнатной температуре. Обсуждается, что причиной ускорения скорости при низких температурах для газофазных реакций является квантовое туннелирование, а для твердофазных реакций - механизм типа явлений бегущей волны.

Ключевые слова: органическое вещество, космос, межзвездная среда, межзвездная пыль, криохимия, механизм реакции, эффект туннелирования, явление бегущей волны.

Участник конференции

 <http://dx.doi.org/10.18007/gisap:pmc.v0i8.1555>

Межзвёздная среда – вещество и поля, заполняющие межзвёздное пространство внутри галактик. В состав межзвёздной среды входят межзвёздный газ, пыль (1 % от массы газа), межзвёздные магнитные поля, космические лучи, а также **тёмная материя**. Химический состав межзвёздной среды — продукт первичного нуклеосинтеза и ядерного синтеза в звёздах. А в конце жизни звезды с неё сбрасывается оболочка, обогащая межзвёздную среду продуктами ядерного синтеза. Пространственное распределение межзвёздной среды нетривиально. Помимо общегалактических структур, таких как перемычка (бар) и спиральные рукава галактик, есть и отдельные холодные и тёплые облака, окружённые более горячим газом. Основная особенность межзвёздной среды – её крайне низкая плотность – в среднем 1000 атомов в кубическом сантиметре.

Химический состав Вселенной зависит от многих факторов, в том числе и от температуры. По мере повышения температуры состав частиц, существующих в атмосфере звезды, упрощается. Так, спектральный анализ звезд с температурой 10000-50000°C показывает в их атмосферах линии ионизированных водорода и гелия и ионы металлов. В атмосферах звезд с температурой 5000°C

обнаруживаются уже радикалы, а в атмосферах звезд с температурой 3800°C – даже молекулы оксидов. В спектрах самых горячих звезд преобладают линии водорода и гелия, но по мере понижения температуры появляются линии других элементов и даже линии соединений. Это еще простые соединения: оксиды циркония, титана, а также радикалы CH, OH, NH, CH₂, C₂, C₃, CaH и др. Наружные слои звезд состоят главным образом из водорода. В среднем на 10 000 атомов водорода приходится около 1000 атомов гелия, 5 атомов кислорода и менее 1 атома других элементов [1].

В природе самая низкая температура была зарегистрирована в туманности Бумеранг. Эта туманность расширяется и выбрасывает охлажденный газ со скоростью 500 000 км/ч. За счет огромной скорости выброса молекулы газа охладели до 2 К. Для сравнения. Обычно, в открытом космосе температура опускается до 0 К. Самая низкая естественная температура на Земле 183.7 К в Антарктиде [2]. А самая низкая температура в Солнечной системе, 38 К на поверхности Тритона (спутник Нептуна).

В этом обзоре основное внимание уделено на образование органических веществ в условиях космоса. Исходя из этого, целью этой статьи является разъяснить, сколько и какие классы

органических соединений идентифицированы в космосе и особенности химических реакций их образования в космических условиях.

Космохимия – наука о химическом составе космических тел, законах распространённости и распределения химических элементов во Вселенной, процессах сочетания и миграции атомов при образовании космического вещества. Космохимия исследует преимущественно «холодные» процессы на уровне атомно-молекулярных взаимодействий веществ, в то время как «горячими» ядерными процессами в космосе – плазменным состоянием вещества, нуклеогенезом (процессом образования химических элементов) внутри звёзд занимается физика.

Криохимия (от греч. kryos – холод и химия), изучает закономерности химических превращений при низких и сверхнизких температурах. В криохимии под низкими понимают температуры от 223 до 77 К, под сверхнизкими – ниже 77 К (температуры кипения азота). Современная криохимия – самостоятельная область исследований, связанная с различными разделами химии, физики, биологии, с разработкой аппаратуры и оборудования для проведения процессов при криогенных температурах. Основные задачи криохимии: выявление особенностей реакций в газовой, жидкой и

Табл. 1.

Органические молекулы, обнаруженные в межзвездном пространстве (N число атомов)

N=5	N=6	N=7	N=8	N=9	N=10
HCOOH	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	CH ₃ COOH	CH ₃ CONH ₂	(CH ₃) ₂ CO
NH ₂ CN	CH ₃ CN	CH ₃ OCH ₃	HOCH ₂ CHO	CH ₃ CH ₂ OH	NH ₂ CH ₂ COOH
CH ₄	CH ₃ SH	CH ₂ CHCN	CH ₂ CHCHO	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₂ OH) ₂
π-C ₃ H ₂	C ₂ H ₄	π-C ₂ H ₄ O	CH ₂ CCHCN	CH ₂ CHCH ₃	CH ₃ CH ₂ CHO
HCCNC	CH ₃ CNH				
	CH ₃ NH ₂				

твёрдой фазах, установление механизмов низкотемпературных превращений, исследование явлений, отличающих криохимические процессы от реакций при обычных температурах, изучение физико-химических свойств нестабильных соединений и реакций активных частиц [3].

Открытия молекул в межзвездной среде происходили одновременно с развитием радиоастрономии. Впервые был открыт водород, который излучает на диапазоне 21 см. Первой молекулой, которая была открыта в космосе по собственному излучению, была молекула гидроксида OH, которая излучает на длине волны 18 см. Она была открыта в начале 60-х годов. Первые многоатомные молекулы – молекулы воды и аммиака – с длинами волн порядка 1.35 см открыты в 1967 г. В 1970 году была открыта первая углеродсодержащая молекула — молекула CO, радиолония которой с длиной волны 2,64 мм наблюдается почти во всех областях межзвездной среды. В 70-е годы были впервые открыты и более сложные органические соединения – формальдегид, метанол и другие. В 1993 г. было обнаружено свыше 80 молекул, наиболее тяжелой была 13-ти атомная молекула HC₁₁N. В составе межзвездных облаков до 2007 г. было обнаружено более 150 различных молекул и частиц, большая часть которых имеет органическую природу (таблица 1). Сейчас известны свыше 200 веществ. Среди обнаруженных в диффузных облаках имеются также формальдегид, ароматические углеводороды, фуллерены, углеродные цепочки, алмазы и сложные ароматические соединения. Обнаружены также цианистый водород, формальдегид, цианацетилен, муравьиная кислота. Из неорганических молекул идентифицированы простые вещества – углерод, H₂, O₂ и N₂. Оксиды

– SO, CO, NO, SiO, N₂O, SO₂, FeO, соединения водорода – LiH, H₂O, HCl, HF, NH₃, HDO, HCN и H₂S. Соли – KCl, NaCl, NaCN [4].

Ученые из Института Макса Планка, Корнельского университета и Кельнского университета, в горячем и плотном облаке газа, известного как «большая молекула Heimat», с помощью метрового телескопа IRAM 30 в Испании обнаружили новые молекулы, этилформиат (C₂H₅OCHO) и n-пропил цианида (C₃H₇CN), которые представляют собой два различных класса молекул – сложные эфиры и алкильные цианиды [5]. Немецкие и американские ученые при помощи телескопа ALMA (Atacama Large Millimeter/ Submillimeter Array), расположенного в Чили, обнаружили в газопылевом облаке Стрелец В2 органические вещества: структурные изомеры пропилацианида [6].

В плотном газопылевом облаке, расположенном по направлению к звезде Cernis 52 в созвездии Персей учеными из испанского Института астрофизики на Канарах, найден антрацен, самая сложная органика, когда-либо обнаруженная на просторах открытого космоса [7]. Пару лет назад эта же команда в этой же области пространства обнаружила и другую молекулу – нафталин [8].

Профессор СунКвок и доктор Йонг Цанг из университета ГонгКонга (Китай) показали, что во Вселенной, помимо метана и другой элементарной органики, существует смесь из более сложных алифатических и ароматических (ряда бензола) соединений [9]. Однако открытие команды астрофизиков свидетельствует о том, что эти вещества могут быть синтезированы в космосе без какого-либо участия живых организмов [10]. Спектральные характеристики этого излучения долгое время оставались необъяснен-

ными. На протяжении двух последних десятилетий общепринятым было мнение о том, что они соответствуют простым молекулам полициклических ароматических углеводородов. Но Квок и Цанг, проанализировав спектр излучения, испускаемого звёздной пылью, образующийся в результате взрыва новых звезд V2362 Лебеда и V2361 Лебеда после 251 и 446 дней соответственно, установили, что сложная органика образуется за очень короткий по галактическим меркам период времени, исчисляющийся неделями. Теоретически этот синтез невозможно осуществить в условиях, близких к вакууму, но тем не менее он происходит в околосвездной и межзвездной туманностях.

Группа астрономов во главе с Яном Ками в планетарной туманности Тс 1 впервые идентифицировали фуллерены, а именно углеродные молекулы C₆₀ и C₇₀ [11]. Астрономы ALMA во главе с Карином Эбергом наблюдали в субмиллиметровом диапазоне окрестности звезды MWC 480 в созвездии Тельца. Показано, что протопланетный диск MWC 480 содержит большое количество нитрила уксусной кислоты [12].

Как было сказано в начале, межзвездная среда весьма разреженная и достаточно неоднородная среда. Имеются как сильно разложенные и горячие области, также значительно плотные и холодные области – до 10 К. Собственно в межзвездной среде, даже в наиболее плотных ее участках, элементы находятся в условиях, далеких от термодинамического равновесия. В силу низкой концентрации вещества химические реакции в межзвездном пространстве крайне маловероятны. Поэтому было высказано предположение, что в построении межзвездных молекул принимают участие частицы космической пыли.

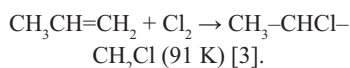
Температура пыли в межзвездном пространстве около 10-20 К. Межзвездная пыль содержит водяной лед, силикаты, графит и, вероятно, оливин, оксиды и сульфиды металлов (MgO, CaO, FeO, FeS₂), покрытые сверху оболочкой из намерзших газов [1, 13]. Размеры гранул можно определить из их рассеивающих свойств; обычно они меньше 1 мкм. Самое сильное рассеивание обусловлено гранулами 0.3 мкм, но в пыли должны присутствовать также частицы более малых размеров. Межзвездный лёд содержит вода, шмол газ, углекислый газ, метанол, аммиак, метан. Гранулы пыли образуются в атмосферах звезд поздних спектральных классов. Газ конденсируется в гранулы таким же образом, как вода в атмосфере Земли может конденсироваться в снег и лед. Затем гранулы выбрасываются в межзвездное пространство давлением излучения. Гранулы могут образовываться также при рождении звезды и, возможно, непосредственно из атомов и молекул в межзвездных облаках. Впервые наблюдения межзвездного льда были проведены в 1973 году в области массивного звездообразования Orion BN/KL [14].

При столкновении с пылинкой атомы адсорбируются на поверхности пылинки и вступают в химические реакции с другими атомами и молекулами. Причем эти реакции происходят с помощью квантово-механического подбарьерного перехода, для которого участникам реакции не требуется большой энергии. Таким образом, поверхность космической пыли является прекрасным катализатором для формирования молекул из атомов. Но ситуация упрощается, когда атомы, которые составляют молекулу, по очереди прилипают к поверхности пылинки. Они бегают по пылинке в результате тепловых движений, сталкиваются друг с другом, и в процессе этих столкновений начинает расти большая молекула. Под действием ультрафиолетового излучения некоторые молекулы оболочки (H₂O, CH₄, NH₃) диссоциируют с образованием радикалов – реакционно способных фрагментов молекул. Эти радикалы могут рекомбинировать с образованием других молекул. В результате длительного об-

лучения может появиться более сложная смесь молекул и радикалов. Таким образом, при сверхнизких температурах из наиболее легких элементов (H, C, N, O) синтезируются прежде более сложные молекулы, похожие на компоненты нефти [15].

Однако известно, что химические реакции замедляются с понижением температуры, поскольку уменьшается их энергия для преодоления барьера, или «порога реакции». Но около века назад были найдены процессы, скорость которых увеличивалась не при нагревании, а при охлаждении. Начиная с работ Джеймса Дюара систематические исследования в области криохимии ведутся с 50-х годов прошлого века, чему способствовало появление ряда новых экспериментальных методик. На сегодняшний день известно сравнительно мало химических реакций, которые происходят при низких температурах самопроизвольно, без специального инициирования. К ним относятся, в первую очередь, реакции с участием молекулярного фтора: 2Na + F₂ = 2NaF (реакция идет при 85 К) и реакция 2NO + O₂ ↔ N₂O₄, скорость которой сильно увеличивается в интервале 83-90 К.

Для жидкофазных реакций (например, галогенов с олефинами) при низких температурах важное значение приобретают сравнительно слабые межмолекулярные взаимодействия реагентов друг с другом и с молекулами среды, которые при обычных температурах не существенны из-за теплового движения.



В работе [16] проводились исследования на реакциях CN радикала с CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₆ и C₂H₂ в температурных интервалах 295-700 К. Показано, что эти химические реакции замедляются с понижением температуры, и энергии активации невысокие. В обзоре [44] показано, что при экстраполяции этих измерений к температурам межзвездного пространства – 20 К константа скорости для реакции CN радикала с C₂H₆, понижается на 7 порядков. Однако экспериментально получается, что с понижением тем-

пературы до 200 К скорость реакция уменьшается и потом растет. При температуре 25 К скорость реакции на 6 порядков больше, чем экстраполированные значения [17].

С наибольшей вероятностью при низкой температуре идет процесс, который характеризуется наименьшей энергией активации. Следовательно, понижение температуры в подобных системах может привести одновременно к двум желательным результатам: во-первых, благодаря изменению механизма образования основного продукта реакции облегчается процесс его накопления через низкотемпературные молекулярные комплексы, во-вторых, подавляются побочные процессы, характеризующиеся, как правило, более высокой энергией активации. В конечном счете, реализуется высокоселективный химический процесс вопреки классическим правилам химии. Короче говоря, межзвездное пространство – это своего рода квантово-химическая лаборатория, в которой может появиться целый ряд разнообразных органических молекул, которые астрономы и обнаружили в космосе.

Группе ученых под руководством Двейн Хэрд, из британского Университета Лидса, воссоздав условия космоса в лаборатории, удалось наблюдать реакцию гидроксильного радикала (OH) с метанолом с образованием метокси радикала (CH₃O) при 63 К [18]. Они обнаружили, что при такой невообразимо низкой температуре газы не только реагируют, но и делают это со скоростью в 50 раз большей, чем при комнатной температуре. Такая реакция с образованием CH₃O происходит в космическом пространстве, заполненном газом, причем ее причиной может оказаться квантовое туннелирование. Квантовое туннелирование – «неклассическое явление», которое означает, что волновая функция взаимодействия OH и метанола имеет ненулевую вероятность проникновения под барьер реакции. То есть система может появиться со стороны «продукта реакции», не пройдя при этом через вершину барьера. Туннелирование вытекает из правил квантовой механики, которые утверждают: частицы не имеют определенных со-


стояний, положений и скоростей, а все эти величины носят вероятностный характер. Так что, хотя данная частица с большой вероятностью должна находиться по одну сторону барьера, все же у нее есть очень небольшой шанс появиться по другую его сторону [19].







Показано также [20], что при 10, 50 и 100 К реакция между CH_3OH и OH обеспечивает эффективный газофазный маршрут образования газообразного метокси радикала (CH_3O), который был недавно обнаружен в холодных, плотных межзвездных облаках. При изучении кинетики реакций гидроксильных радикалов с ацетоном и диметилловым эфиром в температурном диапазоне 63-148 К показано, что для ацетона наблюдается большая отрицательная температурная зависимость, причем коэффициент скорости увеличивается в 62 раза при понижении температуры от 148 К до 79 К. Для диметилэфира коэффициент скорости увеличивается только в 5.5 раз при понижении температуры от 138 К до 63 К [21]. Коэффициенты скорости для реакций OH с этанолом и изопропанолом значительно увеличиваются при понижении температуры, примерно в 18 раз в пределах от 293 и 54 К для этанола, в 10 раз в пределах между 298 и 88 К для реакции $\text{OH} + \text{изопропанол}$ [22]. В работе [23] показано, что скорость реакции гидроксильного (OH) радикала с HC(O)OCH_3 увеличивается на один порядок при понижении от 64 К до 22 К и на 3 порядка от 298 К до 22 К. А в работе [4] проанализированы результаты исследований реакционной способности углеродсодержащих молекул при сверхнизких температурах, прежде всего кинетика реакций радикалов C_2 и C_4H с UV -от метана до бутана, от этена до бутена и от этина до бутина.

Результаты исследований, касающихся новых явлений типа бегущей волны в низкотемпературной химии твердого тела наблюдаются в самых разнообразных твердофазных химических реакциях при температурах жидкого азота или гелия, обсуждаются в работе [24]. Исследованные процессы характеризуются аномально высокими скоростями реакции, которые сравнимы со скоростью самых быстрых реакций горения высокой

температуры в классической химии. Предполагается, что механизм этих реакций широко встречается в космосе. В обзоре [25] с целью изучения эволюции углеродистых соединений предлагается исследовать физико-химические модели, имитирующие неравновесные процессы на поверхности частиц пыли в межзвездных облаках, вызванные космическими лучами, УФ излучением и ударными волнами. В космическом пространстве радиоактивное излучение есть везде. Излучение приводит некоторый процент атомов в возбужденное состояние, и считать их холодными уже нельзя. Поэтому могут идти реакции, имеющие очень большую энергию активации.

References:

1. Spittser L. Prostranstvo mezhdz zvezdami., Per. s angl. k.fiz.-mat. Nauk [Interstellar space., Translated from English by the Candidate of Physics and Mathematics]. B.M. Shustova, ed. By the d-r phys.-math. scien. V.I. Slysha. – Moskva, Mir, 1986. – 182 p.
2. Kravchuk P.A. Rekordy prirody [Records of nature]. - L., Erudit, 1993. - 216 p.
3. Tret'yakov YU.D. Nizkotemperaturnyye protsessy v khimii i tekhnologii., Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal [Low-temperature processes in chemistry and technology., Soros Educational Journal], No. 4, 1996., pp. 45-51.
4. Kanoza A. Kinetika gazofaznykh reaktsiy pri sverkhnikzikh temperaturakh: sovremennyye dostizheniya v khimii ugleroda s ispol'zovaniyem metoda CRESU., Uspekhi khimii [Kinetics of gas-phase reactions at very low temperatures: recent achievements in carbon chemistry using the CRESU method. Success in chemistry]. – 2007., Vol. 76, Issue 12., pp. 1171–1184.
5. Comito C., Schilke P. Increased complexity in interstellar chemistry: detection and chemical modeling of ethyl formate and n-propyl cyanide in Sagittarius B2(N)., Astronomy & Astrophysics. – 2009., Vol. 499, No. 1., pp. 215–232.  <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200811550>

6. Belloche A., Garrod R.T., Müller H.S.P., Menten K.M. Detection of a branched alkyl molecule in the interstellar medium: iso-propyl cyanide., Science. – 2014., Vol. 345., pp. 1584-1587.  <https://doi.org/10.1126/science.1256678>
7. Iglesias-Groth S., Manchado A., Rebolo R., Gonzalez Hernandez J.I., Garcia-Hernandez D.A., Lambert D.L. A search for interstellar anthracene toward the Perseus anomalous microwave emission region., Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2010., Vol. 407(4)., pp. 2157-2165. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2010.17075.x>
8. Iglesias-Groth S., Manchado A., Rebolo R., Gonzalez Hernandez J.I., Garcia-Hernandez D.A., Lambert D.L. Evidence for the Naphthalene Cation in a Region of the Interstellar Medium with Anomalous Microwave Emission., The Astrophysical Journal. – 2008., Vol. 685(1)., pp. 55.  <https://doi.org/10.1086/592349>
9. Kwok S., Zhang Y. Mixed aromatic-aliphatic organic nanoparticles as carriers of unidentified infrared emission features., Nature. – 2011., Vol. 479, No. 7371., pp. 80-83.  <https://doi.org/10.1038/nature10542>
10. Kwok S. Organic dust in the interstellar medium., Korean Astronomical Society. – 2015., Vol. 30(2)., pp. 155-158.  <https://doi.org/10.5303/pkas.2015.30.2.155>
11. Cami J., Bernard-Salas J., Peeters E., Malek S. E. Detection of C60 and C70 in a Young Planetary Nebula., Science. – 2010., V. 329, Issue 5996., pp. 1180-1182.  <https://doi.org/10.1126/science.1192035>
12. Karin O.I., Guzman V.V., Furuya K., GiC., Aikawa Y., Andrews S.M., Lomis R., Wilner D.J. The comet-like composition of a protoplanetary disk as revealed by complex cyanides., Nature. – 2015., Vol. 520, Issue 7546., pp. 198-201.  <https://doi.org/10.1038/nature14276>
13. Bozhokin S.V. Svoystva kosmicheskoy pyli., Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal [The properties of cosmic dust., Soros Educational Journal]. – 2000., No. 6., pp. 72-77.
14. Gillett F.C., Forrest W.J., Merrill K.M. 8 - 13-micron spectra of NGC 7027, BD +30 3639, and NGC 6572.,

Astrophys. J. – 1973., Vol. 183., pp. 87–93. <https://doi.org/10.1086/152211>

15. Simonyan G.S. Endogennoye obrazovaniye naftidov v svete abiogennoy teorii obrazovaniya nefti., Nauchnoye obozreniye. Tekhnicheskiye nauki [Endogenous formation of naphthides in the light of the abiogenic theory of oil formation., Scientific Review. Engineering] – 2016., No. 4., pp. 77–101.

16. Herbert L., Smith I.W.M., Spencer-Smith R.D. Rate constants for the elementary reactions between CN radicals and CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₆, and C₂H₂ in the range: 295 || T/K || 700., Int. J. Chem. Kinet. – 1992., Vol. 24, Issu 2., pp. 791–802. <https://doi.org/10.1002/kin.550240904>

17. Sims I.R., Queffelec J.L., Travers D., Rowe B.R., Herbert L.B., Karthaus J., Smith I.W.M.. Rate constants for the reactions of CN with hydrocarbons at low and ultra-low temperatures., Chem. Phys. Lett., 1993., Vol. 211, Issu 4., pp. 461–468. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)87091-g](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)87091-g)

18. Shannon R.J., Blitz M.A., Goddard A., Heard D.E Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at interstellar temperatures facilitated by tunnelling., Nature Chemistry. – 2013., Vol. 5, pp. 745–749. <https://doi.org/10.1038/nchem.1692>

19. Delone N.B. Tunnel'nyy effekt., Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal [The tunnel effect., Soros Educational Journal], – 2000., No. 1., pp.79–84.

20. Acharya K, Herbst E, Caravan R.L, Shannon R.J, Blitz M.A, Heard D.E The importance of OH radical–neutral low temperature tunnelling reactions in interstellar clouds using a new model., Molecular Physics., 2015., V. 113., pp. 2243–2254. <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1021729>

21. Shannon R.J., Caravan R.L., Blitz M.A., Heard D.E. A combined experimental and theoretical study of reactions between the hydroxyl radical and oxygenated hydrocarbons relevant to astrochemical environments., Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014.,

Vol. 16., pp. 3466–3478. <https://doi.org/10.1039/c3cp54664k>

22. Caravan R.L., Shannon R.J., Lewis T., Blitz M.A., Heard D.E. Measurements of Rate Coefficients for Reactions of OH with Ethanol and Propan-2-ol at Very Low Temperatures., Journal of Physical Chemistry A. – 2015., Vol. 119., pp. 7130–7137. <https://doi.org/10.1021/jp505790m>

23. Jiménez E., Antiñolo M., Ballesteros B., Canosa A. Albaladejo, J. First evidence of the dramatic enhancement of the reactivity of methyl formate (HC(O)OCH₃) with OH at temperatures of the interstellar medium: a gas-phase kinetic study between 22 K and 64 K., Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016., Vol. 18 (3), pp. 2183–2191. <https://doi.org/10.1039/c5cp06369h>

24. Barelko V.V., Kiryukhin D.P., Barkalov I.M., Kichigina G.A., Pumir A. Nonlinear traveling wave mechanisms of fast solid-phase cryochemical reactions., Russian Chemical Bulletin. – 2011., Vol. 60 <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0196-6>

25. Otroshchenko V.A., Alekseyev V.A., Ryabchuk V.K. Neravnovesnyye protsessy sinteza organicheskogo veshchestva v mezvvezdnykh gazo-pylevykh oblakakh., Uspekhi biologicheskoy khimii [Nonequilibrium processes of organic matter synthesis in the interstellar gas and dust clouds] – 2002., Vol. 42., pp. 295–320.

Литература:

1. Спитцер Л. Пространство между звездами., Пер. с англ. к. физ.-мат. наук Б.М. Шустова, под ред. д-ра физ.-мат. наук В.И. Слыша.– М., Мир, 1986.– 182 с.

2. Кравчук П.А. Рекорды природы. — Л., Эрудит, 1993. — 216 с.

3. Третьяков Ю.Д. Низкотемпературные процессы в химии и технологии., Соросовский образовательный журнал, № 4, 1996., С. 45–51.

4. Каноза А. Кинетика газофазных реакций при сверхнизких температурах: современные достижения в химии углерода с использованием метода CRESU., Успехи химии.– 2007., Т.76, Вып.12., С. 1171–1184.

5. Comito C., Schilke P. Increased complexity in interstellar chemistry:

detection and chemical modeling of ethyl formate and n-propyl cyanide in Sagittarius B2(N), Astronomy & Astrophysics. – 2009., V. 499, № 1., pp. 215–232. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200811550>

6. Belloche A., Garrod R.T., Müller H.S.P., Menten K.M. Detection of a branched alkyl molecule in the interstellar medium: iso-propyl cyanide., Science. – 2014., V. 345., pp. 1584–1587. <https://doi.org/10.1126/science.1256678>

7. Iglesias-Groth S., Manchado A., Rebolo R., Gonzalez Hernandez J.I., Garcia-Hernandez D.A., Lambert D.L. A search for interstellar anthracene toward the Perseus anomalous microwave emission region., Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2010., V. 407(4), pp. 2157–2165. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2010.17075.x>

8. Iglesias-Groth S., Manchado A., Rebolo R., Gonzalez Hernandez J.I., Garcia-Hernandez D.A., Lambert D.L. Evidence for the Naphthalene Cation in a Region of the Interstellar Medium with Anomalous Microwave Emission., The Astrophysical Journal. – 2008., V.685(1), pp. 55. <https://doi.org/10.1086/592349>

9. Kwok S., Zhang Y. Mixed aromatic–aliphatic organic nanoparticles as carriers of unidentified infrared emission features., Nature. – 2011., V. 479, № 7371., pp. 80–83. <https://doi.org/10.1038/nature10542>

10. Kwok S. Organic dust in the interstellar medium., Korean Astronomical Society. – 2015., V. 30(2), pp. 155–158. <https://doi.org/10.5303/pkas.2015.30.2.155>

11. Cami J., Bernard-Salas J., Peeters E., Malek S. E. Detection of C₆₀ and C₇₀ in a Young Planetary Nebula., Science. – 2010., V. 329, Issue 5996., pp. 1180–1182. <https://doi.org/10.1126/science.1192035>

12. Karin O.I., Guzman V.V., Furuya K., GiC., Aikawa Y., Andrews S.M., Lomis R., Wilner D.J. The comet-like composition of a protoplanetary disk as revealed by complex cyanides., Nature. – 2015., V. 520, Issue 7546., pp.198–201. <https://doi.org/10.1038/nature14276>

13. Божокин С.В. Свойства космической пыли., Соросовский обра-

зовательный журнал. – 2000., № 6., С. 72-77.

14. Gillett F.C., Forrest W.J., Merrill K.M. 8 — 13-micron spectra of NGC 7027, BD +30 3639, and NGC 6572., *Astrophys. J.*–1973., V. 183., pp. 87–93. [crossref https://doi.org/10.1086/152211](https://doi.org/10.1086/152211)

15. Симонян Г.С. Эндеогенное образование нафтидов в свете абиогенной теории образования нефти., *Научное обозрение. Технические науки* – 2016., № 4., С. 77-101.

16. Herbert L., Smith I.W.M., Spencer-Smith R.D.. Rate constants for the elementary reactions between CN radicals and CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₆, and C₂H₂ in the range: 295 || T/K || 700., *Int. J. Chem. Kinet.* – 1992., V. 24, Issu 2., P. 791-802. [crossref https://doi.org/10.1002/kin.550240904](https://doi.org/10.1002/kin.550240904)

17. Sims I.R., Queffelec J.L., Travers D., Rowe B.R., Herbert L.B., Karthaus J., Smith I.W.M.. Rate constants for the reactions of CN with hydrocarbons at low and ultra-low temperatures., *Chem. Phys. Lett.*, 1993., V. 211, Issue 4., pp. 461-468. [crossref https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)87091-g](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)87091-g)

18. Shannon R.J., Blitz M.A., Goddard A, Heard D.E Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at

interstellar temperatures facilitated by tunnelling., *Nature Chemistry.* – 2013., V. 5., pp. 745-749. [crossref https://doi.org/10.1038/nchem.1692](https://doi.org/10.1038/nchem.1692)

19. Делоне Н.Б. Туннельный эффект., *Соросовский образовательный журнал.* – 2000., № 1., С.79-84.

20. Acharyya K., Herbst E., Caravan R.L., Shannon R.J., Blitz M.A., Heard D.E. The importance of OH radical–neutral low temperature tunnelling reactions in interstellar clouds using a new model., *Molecular Physics.*, 2015., V. 113., pp. 2243-2254. [crossref https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1021729](https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1021729)

21. Shannon R.J., Caravan R.L., Blitz M.A., Heard D.E. A combined experimental and theoretical study of reactions between the hydroxyl radical and oxygenated hydrocarbons relevant to astrochemical environments., *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2014., V. 16., pp. 3466-3478. [crossref https://doi.org/10.1039/c3cp54664k](https://doi.org/10.1039/c3cp54664k)

22. Caravan R.L., Shannon R.J., Lewis T., Blitz M.A., Heard D.E. Measurements of Rate Coefficients for Reactions of OH with Ethanol and Propan-2-ol at Very Low Temperatures., *Journal of Physical Chemistry A.* – 2015., V. 119., pp. 7130-7137. [crossref https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11172](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11172)

<https://doi.org/10.1021/jp505790m>

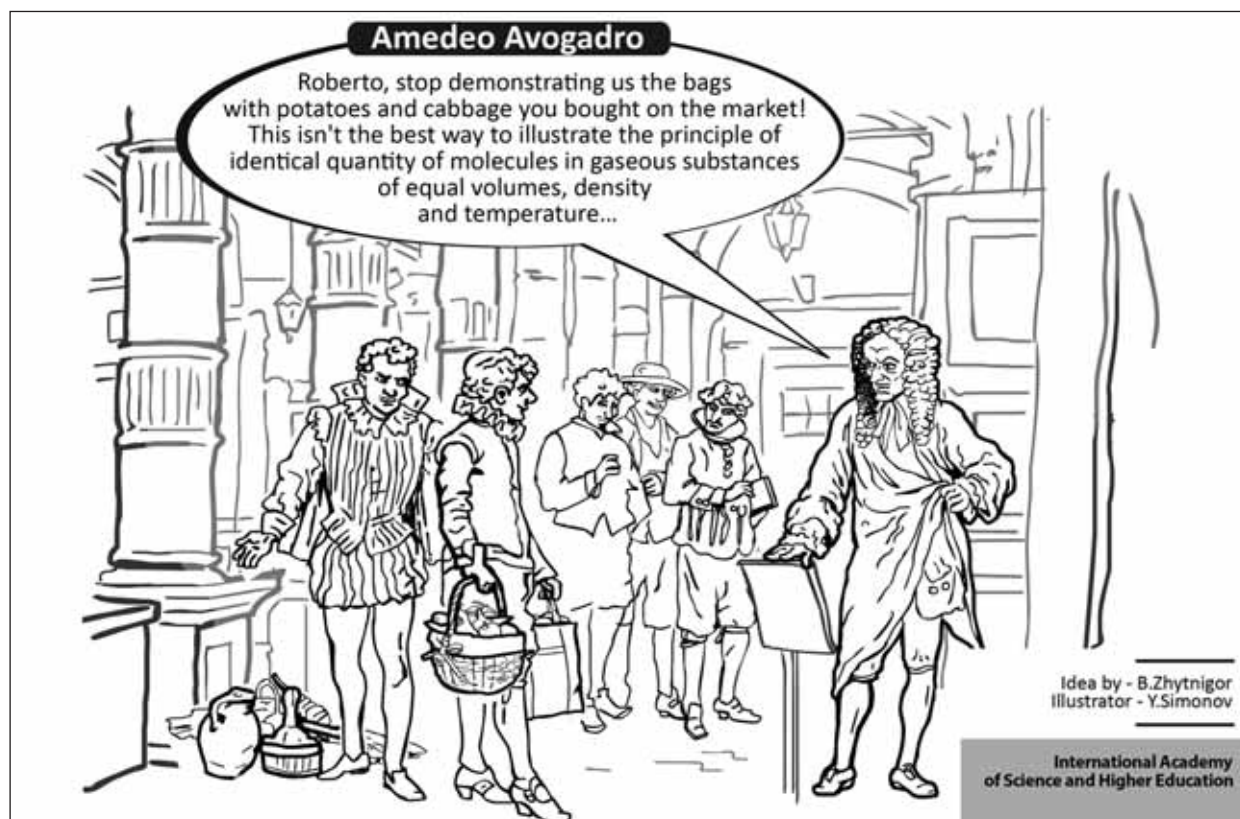
23. Jiménez E., Antiñolo M., Ballesteros B., Canosa A. Albaladejo, J. First evidence of the dramatic enhancement of the reactivity of methyl formate (HC(O)OCH₃) with OH at temperatures of the interstellar medium: a gas-phase kinetic study between 22 K and 64 K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016., V. 18 (3), pp. 2183-2191. [crossref https://doi.org/10.1039/c5cp06369h](https://doi.org/10.1039/c5cp06369h)

24. Barelko V.V., Kiryukhin D.P., Barkalov I.M., Kichigina G.A., Pumir A. Nonlinear traveling wave mechanisms of fast solid-phase cryochemical reactions., *Russian Chemical Bulletin.* – 2011., V. 60, Issue 7., pp. 1286-1289. [crossref https://doi.org/10.1007/s11172-011-0196-6](https://doi.org/10.1007/s11172-011-0196-6)

25. Отрощенко В.А., Алексеев В.А., Рябчук В.К. Неравновесные процессы синтеза органического вещества в межзвездных газо-пылевых облаках., *Успехи биологической химии.* – 2002., Т. 42., С. 295-320.

Information about author:

1. Geworg Simonian – Candidate of Chemistry, Associate Professor; Yerevan State University; address: Armenia, Yerevan city; e-mail: sim-gev@mail.ru



PROOF OF THE BEAL CONJECTURE AS THE MATHEMATICAL DISCOVERY

Yu.A. Ivliev, Candidate of Physico-Mathematical sciences,
Academician
International Informatization Academy, Russia

In this report author reveals the secret of the lost "demonstratio mirabile" of Fermat's Last Theorem discovered and gradually perceived when solving the Beal's Conjecture some years ago. It consists in exposing the geometrical structure of the generalized Fermat's Theorem (Beal's Conjecture), which does not allow to represent the Fermat equation for powers $n > 2$ as the product of linear factors. The principal non-linear structure of the Beal-Fermat equation has a transparent physical sense - impossibility to divide n -particle integral complexes into two other n -particle integral parts.

Keywords: Beal's Conjecture solution, Fermat's Last Theorem, arithmetic geometry, ancient mathematics, additive number theory: partitions.

Conference participant,
National championship in scientific analytics,
Open European and Asian research analytics championship


ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ГИПОТЕЗЫ БИЛЯ КАК МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОТКРЫТИЕ

Ивлиев Ю.А., канд. физ.-мат. наук, академик
Международная Академия Информатизации, Россия

В настоящем докладе автор раскрывает секрет утерянной «чудесной демонстрации» Великой теоремы Ферма, обнаруженный и постепенно осознанный во время доказательства гипотезы Биля несколько лет тому назад. Он заключается в выявлении геометрической структуры обобщенной теоремы Ферма (гипотезы Биля), которая не позволяет однозначно представить уравнение Ферма степени $n > 2$ в виде произведения линейных сомножителей. Принципиальная нелинейная структура уравнения Биля-Ферма имеет прозрачный физический смысл, состоящий в невозможности разделить n -частичные целостные комплексы на две другие n -частичные целые части.

Ключевые слова: доказательство гипотезы Биля, Великая теорема Ферма, арифметическая геометрия, древняя математика, аддитивная теория чисел: разбиения

Участник конференции,
Национального первенства по научной аналитике,
Открытого Европейско-Азиатского первенства по научной аналитике

 <http://dx.doi.org/10.18007/gisap:pmc.v0i8.1556>

1. Введение. Гипотеза Биля как обобщенная Великая теорема Ферма.

Гипотеза Биля [1] имеет дело с произвольными степенями целых чисел, объединенными в одно уравнение наподобие хорошо известного уравнения из Великой теоремы Ферма. Предложение Биля решается с помощью древнегреческих арифметико-геометрических методов, успешно применяемых также и к проблеме Ферма [2-5]. Среди широко известных математических гипотез гипотеза Биля занимает особое место как обобщение Великой теоремы Ферма [1]. Однако обобщение в [1] затрагивает только формальную запись гипотезы и не дает доказательств обобщенной теоремы. Более того, и даже наоборот, гипотеза Биля сводится к проблеме Ферма, рассматриваемой как проблема арифметической геометрии, и имеет простое легкое решение, доступное, по-видимому, древним математикам и Ферма тоже. Действительно, если вспомнить, как Ферма формулировал свою теорему («нельзя разделить куб на два куба и т.д.»), то сразу становится очевидной геометрическая подоплека этого математического утверждения. Для самого Ферма и древних математиков целые числа были совокупностью элементарных (единичных, неделимых) объектов (как например, n -мерных единичных кубов, не говоря уж о единичных отрезках) для

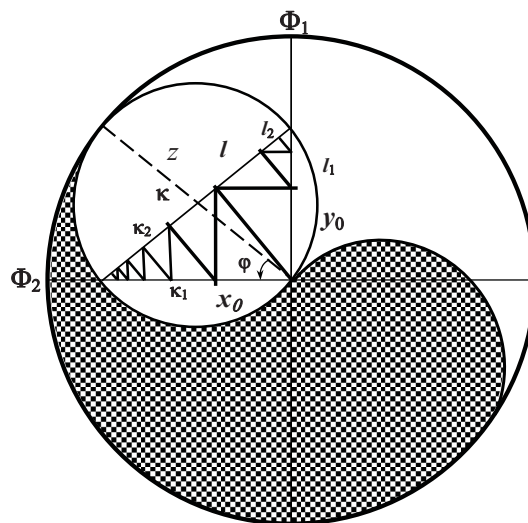


Рис. 1 (обозначения см. в тексте)

создания из них более сложных конструкций. Так что с самого начала рассмотрения какой-либо нестандартной математической задачи единица могла восприниматься как нелинейный геометрический объект (единичная площадь, единичный объем и т.д.), что мы и наблюдаем на примере Великой теоремы Ферма, решаемой с помощью геометрической теоремы Евклида и вытекающей из нее теоремы Пифагора, изображаемых на плоскости, а не на прямой линии. Такое первобытное видение математических объектов принципиально отличается от линейного представления сложных матема-

тических формул в современных языках программирования, потенциально искажающих восприятие скрытых (еще не познанных) объектов.

Таким образом, секрет «чудесной демонстрации» Великой теоремы Ферма состоит не в линейном повторении целых отрезков на прямой линии [5], а в подобии прямоугольных треугольников, получаемых из геометрической теоремы Евклида, что собственно и составляет предмет математического открытия в доказательстве гипотезы Биля как обобщенной теоремы Ферма (см. рис. 1, взятый из работы [3]). Однако открытие подлин-

ной структуры теоремы Ферма невозможно без введения новых понятий или, по крайней мере, авторской терминологии, с порога отвергаемых или не приемлемых редакциями элитных математических журналов. Поэтому в дальнейшем автор дает свои определения математических объектов, хотя, впрочем, и не привычные для слуха профессиональных математиков. Приводимое ниже математическое доказательство обобщенной теоремы может быть отнесено к разделу арифметической алгебраической геометрии современной теории чисел.

2. Арифметическая геометрия гипотезы Биля и Великой теоремы Ферма (доказательство обобщенной теоремы).

Гипотеза Биля утверждает [1]:

Уравнение $A^x + B^y = C^z$ не имеет решения в положительных целых числах A, B, C, x, y, z при x, y, z не меньше 3 и взаимно простых A, B, C .

Или в другой формулировке [1]:

Пусть A, B, C, x, y, z положительные целые числа ($x, y, z > 2$). Если $A^x + B^y = C^z$, тогда A, B, C имеют общий множитель.

Перепишем уравнение гипотезы Биля следующим образом, назвав его уравнением Биля-Ферма:

$$x^n + y^n = z^n \quad (1)$$

где положительные целые x, y, z имеют общий множитель, а показатель степени n одновременно принимает спектр значений: $n = (k, l, m)$ с целыми k, l, m , не меньшими 3, и одним независимым значением для каждого члена уравнения. Таким образом, с самого начала мы предполагаем, что равенство (1) существует и соответствующее разбиение целой степени на две другие целые степени может быть получено. Такой метод предстоящего доказательства относится к области правдоподобных утверждений и известен как метод доказательства от противного. Затем можно исследовать любые произвольные решения уравнения (1) в целых числах.

2.1. Начальный этап доказательства гипотезы Биля.

Рассмотрим гипотетическое равенство (1) как разбиение целой степени z^n на две другие целые части x^n

и y^n . Оно напоминает уравнение Пифагора в действительных числах, если бы мы могли редуцировать степени в (1) до показателя 2 с целыми частями в том же самом разбиении для того, чтобы можно было легко проверить равенство полученного разбиения исходному. В физике подобные преобразования называются скейлингом (масштабной инвариантностью). Кроме того, разбиение (1) в виде уравнения Пифагора обнаруживает собственную математическую структуру обобщенной теоремы, которая может быть описана как прямое произведение множества действительных чисел в n -мерном арифметическом пространстве ($n \geq 2$) и адекватно представлена геометрической теоремой Евклида, геометрический вид которой изображен на Рис. 1. Для того, чтобы раскрыть масштабную инвариантность уравнения (1), введем понятие прямоугольного числа (в английском варианте статьи автор употребляет собственный неологизм “right-angled numbers”, хотя, по-видимому, лучше было бы сказать “right angle triangle numbers”, если помнить, что этот термин включает в себя не только целые числа, как в случае пифагоровых троек).

Определение. Прямоугольное число – это такое неотрицательное действительное число, квадрат которого является целым неотрицательным числом.

Множество прямоугольных чисел $P = \{0, 1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, 2, \sqrt{5}, \dots\}$ счетно. Система прямоугольных чисел $P = \mathbb{R}^+, +, \cdot, 0, 1$ определяется операциями сложения и умножения, а также двумя выделенными элементами (нулем и единицей). Система P замкнута в отношении сложения. Множество неотрицательных целых чисел является подмножеством множества прямоугольных чисел. Рассмотрим разбиение (1) на 2-мерной решетке прямоугольных чисел с координатами x_o, y_o , введя понятие нормы прямоугольного числа z , представленного на этой решетке числами x_o, y_o : $z^2 = x_o^2 + y_o^2$. Норма прямоугольных чисел всегда целая и не может быть меньше 1. Целые числа x_o^2 и y_o^2 пробегают значения от 0 до z^2 и от z^2 до 0 с шагом, равным 1. Так что прямоугольное число z имеет z^2

различных разбиений в виде нормы. Среди них могут оказаться разбиения, составленные из пифагоровых троек чисел, и они-то как раз и могут послужить базой для построения (1) в целых числах.

Для приведения (1) к виду уравнения Пифагора в системе прямоугольных чисел перепишем равенство (1) как равенство для взаимно простых чисел x', y', z' и общего целого множителя d : $(x'd)^k + (y'd)^l = (z'd)^m$ и выполним процедуру масштабирования вниз:

$$(z'd)^2 = (x'd)^k / (z'd)^{m-2} + (y'd)^l / (z'd)^{m-2} = (x')^k d^{k-m+2} / (z')^{m-2} + (y')^l d^{l-m+2} / (z')^{m-2} = x_o^2 + y_o^2,$$

где x_o^2 и y_o^2 являются квадратами прямоугольных чисел x_o и y_o (напомним, что в системе прямоугольных чисел дробные числа являются нулем прямоугольных чисел). Для того чтобы получить целые части в сумме преобразованного равенства (1), необходимо, чтобы d^{k-m+2} и d^{l-m+2} были кратны $(z')^{m-2}$. Очевидно, k и l должны быть больше или равны $m-1$. Если k или l не удовлетворяют этому правилу, тогда равенство (1) не может быть представлено на решетке прямоугольных чисел и, следовательно, построено из натуральных чисел. Однако, если $(k, l) \geq m-1$, равенство (1) приобретает следующую форму после масштабирования вверх:

$$z^m = x^k + y^l = z^{m-2} (x_o^2 + y_o^2) \quad (2)$$

Теперь применим древний метод построения целых степеней чисел, основанный на геометрической теореме Евклида [2] и запишем две цепочки пропорций, связанных между собой равенством, представляющим целое число z в виде суммы двух других целых чисел:

$$z/x_o = x_o/k = k/k_l = \dots = k_{m-3}/k_{m-2} \quad (3)$$

$$z/y_o = y_o/l = l/l_l = \dots = l_{m-3}/l_{m-2}$$

где z, x_o, y_o – прямоугольные числа из (2), m – натуральный индекс не меньше 3; $z = k + l$; k and l – целые части числа z , полученные методом масштабирования вниз. Из (3) следуют формулы:

наличия предполагаемого равенства (7). Действительно, поскольку из чисел нормы z можно получить только одно единственное разбиение z^n на n -мерные кубы, то оно должно совпадать с фактическим через равенство разбиения $z^n = x_0^n + y_0^n + \lambda_n$ исходному гипотетическому разбиению (7):

$$z^n = x^n + y^n = z^{n-2} (x_0^2 + y_0^2) = x_0^n + y_0^n + \lambda_n \quad (12)$$

Соотношение (12) представляет собой одно и то же разбиение z^n на n -мерные кубы в виде суммы как двух, так и трех слагаемых, полученных из одних и тех же x_0, y_0 . Комбинаторное сравнение разбиений на два и на три термина приводит к следующему равенству:

$$x_0^n + y_0^n = (x^n \text{ или } y^n) \\ \text{и соответственно} \\ \lambda_n = (y^n \text{ или } x^n). \quad (13)$$

Справедливость (13) обосновывается тем, что $x_0^n \neq z^{n-2}y_0^2 = y^n$ и $y_0^n \neq z^{n-2}x_0^2 = x^n$ из-за несовпадения разложений чисел в факторизации x_0^n и y_0^n , y_0^n и x^n . Очевидно, что $x_0^n \neq z^{n-2}x_0^2$ и $y_0^n \neq z^{n-2}y_0^2$.

Покажем теперь, что x_0 и y_0 не могут быть иррациональными в (13) из-за целого разбиения z^n на x^n и y^n . Здесь могут встретиться два случая: когда n является нечетным числом (обозначим его $v = n_{\text{odd}} \geq 3$) и когда n четное число (обозначим его $v = n_{\text{even}} \geq 4$). Рассматривая первый случай, найдем, что x_0 и y_0 не могут быть иррациональными в (13), так как иррациональные квадратные корни не могут давать в сумме рациональное число.

Рассмотрим теперь второй случай, когда $n = \mu$. В самом деле, с одной стороны, имеется пифагорова тройка чисел z^m, x^m, y^m , где $m = \mu/2$, такая, что $(z^m)^2 = (x^m)^2 + (y^m)^2$. С другой стороны, исходное равенство может быть записано в виде $z^2 = x_0^2 + y_0^2$, показывающем, что указанная тройка чисел соответствует тройке z, x_0, y_0 , описывающей подобный прямоугольный треугольник. Следовательно, $z^m/x^m = z/x_0$, $z^m/y^m = z/y_0$, $x^m = x_0 \cdot z^{m-1}$, $y^m = y_0 \cdot z^{m-1}$ и x_0 и y_0 не могут быть иррациональными.

Итак, в результате предыдущих

вычислений было найдено, что равенство (13) состоит из целых чисел. Более того, тройки Ферма, полученные из этих чисел, при $n > 2$, например, x_0, y_0, x , не являются теми же самыми, что и тройки x, y, z из (7), так как $x_0/y_0 \neq x/y$, что видно из следующих равенств $x_0^2/y_0^2 = x^n/y^n = (x^2/y^2)(x^{n-2}/y^{n-2})$. Значит равенство (13), представленное в форме (12) описывает другой прямоугольный треугольник, отличный от треугольника, определяемого пифагоровой тройкой x_0, y_0, z .

Вернемся теперь к предположению о том, что целое решение уравнения (7) существует. Это предположение обосновано только в том случае, если выполняется равенство (13) в целых числах. Чтобы проверить справедливость (13), необходимо провести такие же построения, как и раньше, так как уравнения (7) и (13) идентичны по своим свойствам. Эта процедура может быть продолжена до бесконечности в направлении уменьшения целых чисел при условии, что последовательность зацепляющихся равенств никогда не заканчивается, а числа из (12) всегда целые. Если же это не так, т.е. числа x_0^2 и y_0^2 в (13) оказываются дробными, то это означает, что решение (7) не существует в системе прямоугольных чисел. Другими словами, нецелые x_0^2 и y_0^2 указывают на отсутствие целого решения (7) или нулевое решение в системе прямоугольных чисел и невозможность получения (7) из целых чисел. С другой стороны, бесконечная последовательность зацепляющихся равенств (13) ведет к бесконечному уменьшению положительных целых чисел, что невозможно, и значит предположение о том, что существует целое решение уравнения (7) при $n > 2$, неверно. Таким образом, теорема доказана как для всех четных, так и всех нечетных степеней целых чисел.

2.3. Обсуждение результатов.

Итак, полное доказательство гипотезы Биля достигается, если использовать метод Ферма, называемый бесконечным спуском, подробно изложенный выше. Другие методы и результаты также детально описываются в предыдущих разделах. Следует уделить особое внимание построению

цепочек пропорций (8), приводящих к базовому равенству разбиений (12). Это равенство основано на подобии разбиений z^n на два и на три слагаемых для пары целых чисел x_0, y_0 , однозначно представляющих гипотетическое равенство (7). Особо нужно отметить, что эти разбиения имеют собственное геометрическое представление, будучи разбиениями n -мерных кубов на меньшие n -мерные кубы, а представление целых степеней $z^n, x_0^n, y_0^n, x^n, y^n$ в виде линейных отрезков на двумерной решетке прямоугольных чисел является их несобственным (improper) представлением. Таким образом, разбиения в (12) являются равными подобными разбиениями n -мерных кубов, когда один из термов двухчленного разбиения разбивается на две целые части с помощью целых x_0, y_0 в n -мерном арифметическом пространстве.

3. Заключение.

Решение гипотезы Биля содержит в себе описание нового гипотетического математического объекта с простыми свойствами, обусловленными только его внутренней структурой. На Рис.1, взятом из [3], можно увидеть эту структуру, состоящую из подобных прямоугольных треугольников, получаемых из пифагоровой тройки чисел z, x_0, y_0 , характеризующих гипотетическое разбиение (7). Этот гипотетический математический объект представляет собой замкнутый цикл тождественных преобразований одного и того же разбиения $z^n = x^n + y^n$:

$$z^n = x^n + y^n \quad \leftarrow \quad z^n = (x_0^n + y_0^n) + \lambda_n \\ \downarrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \\ z^n = z^{n-2} (x_0^2 + y_0^2) \quad z^n = x_0^n + y_0^n + \lambda_n$$

Равенство указанных здесь разбиений обосновывается предположением о том, что целая степень $n > 2$ может быть разбита на две целые части, что автоматически ведет к подобию и равенству с самим собой одного и того же разбиения, представленного в виде суммы двух или трех членов. В физической интерпретации уравнения (7) (см. [6]) степеням $n > 2$ соответствуют n -частичные целостные комплексы, которые невозможно разделить на две другие n -частичные целые части.

Их можно представить на диаграмме состояний Φ_1 и Φ_2 . Рис. 1 только в виде разбиения на три целые части, описывающие перепутанные (entangled) состояния, не являющиеся суперпозицией чистых состояний Φ_1 и Φ_2 . Этот физический факт как раз и доказывается Великой теоремой Ферма.

Итак, обобщенная теорема Ферма показывает, что из целой нормы целого числа z невозможно построить двухчленное разбиение z^n на другие n -ые степени целых чисел. Доказывая теорему методом от противного, мы полагаем, что такое разбиение все-таки возможно, т.е. единственное построимое трехчленное разбиение является одновременно и двухчленным разбиением, что не противоречит логике представления трехчленной суммы двухчленной. Таким образом, равенство (13) является лишь констатацией изначального предполагаемого равенства (7), а утверждение обоб-

щенной теоремы Ферма можно считать математическим открытием, идущим впереди своего доказательства.

References:

1. R.D. Mauldin A generalization of Fermat's Last Theorem: the Beal conjecture and prize problem. Notices of the AMS 44 (1997), 1436-1437.
2. Y.A. Ivliev Reconstruction of nativus proof of Fermat's Last Theorem. The Integrated Scientific Journal., 2006., No. 7, 3-9. ISSN 1729-3707.
3. Y.A. Ivliev Beal's Conjecture as global breakthrough in natural sciences. Materials of the I International Conference "Global Science and Innovation", Vol. II, 345-349, December 17-18. – Chicago., USA., 2013. ISBN 978-0-9895852-1-7.
4. Y.A. Ivliev Beal's Conjecture and Fermat's Last Theorem as reverse problems of mathematical psychology. International Independent Institute of Mathematics and Systems "M&S",

2015., No. 5 (16), 32-35. ISSN 3478-3215.

5. Y.A. Ivliev Reconstruction of "demonstratio mirabile" for Fermat's proposition made by him to the task 8 of Diophantus' Arithmetic. Nauka i Studia., 2015., No. 12(143), 18-23. ISSN 1561-6894.

6. YU.A. Ivliyev Velikaya teorema Ferma kak kvantovaya teorema dlya kvantovoy informatiki. Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy [Fermat's Theorem as the quantum theorem for quantum information science. International Journal of Applied and Fundamental Research] – 2010., No. 2, 17-20. ISSN 1996-3955.

Information about author:

1. Yuri Ivliev - Candidate of Physico-Mathematical sciences, Academician, International Informatization Academy; address: Russia, Moscow city; e-mail: yuri.ivliev@gmail.com

INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONGRESS

MULTISECTORAL SCIENTIFIC-ANALYTICAL FORUM FOR PROFESSIONAL SCIENTISTS AND PRACTITIONERS

MAIN GOALS OF THE IASHE SCIENTIFIC CONGRESSES:

- PROMOTION OF DEVELOPMENT OF INTERNATIONAL SCIENTIFIC COMMUNICATIONS AND COOPERATION OF SCIENTISTS OF DIFFERENT COUNTRIES;
- PROMOTION OF SCIENTIFIC PROGRESS THROUGH THE DISCUSSION COMPREHENSION AND COLLATERAL OVERCOMING OF URGENT PROBLEMS OF MODERN SCIENCE BY SCIENTISTS OF DIFFERENT COUNTRIES;
- ACTIVE DISTRIBUTION OF THE ADVANCED IDEAS IN VARIOUS FIELDS OF SCIENCE.

FOR ADDITIONAL INFORMATION PLEASE CONTACT US:
 www: <http://gisap.eu>
 e-mail: congress@gisap.eu

GISAP CHAMPIONSHIP AND CONFERENCES 2017

<p>1 stage</p> <p>ISSUES OF UPBRINGING AND TEACHING IN THE CONTEXT OF MODERN CONDITIONS OF OBJECTIVE COMPLICATION OF THE PERSON'S SOCIAL ADAPTATION PROCESSES</p> <p>Educational sciences and Psychology</p> <p style="text-align: center;">18-24.01</p>	<p>1 stage</p> <p>ROLE AND RATIO OF VERBAL AND NONVERBAL MEANS OF COMMUNICATION AGAINST THE BACKGROUND OF THE INCREASING VALUE OF INFORMATION AND INTENSITY OF ITS TURNOVER</p> <p>Philology</p> <p style="text-align: center;">09-15.02</p>	<p>1 stage</p> <p>MATERIAL AND SPIRITUAL FACTORS OF THE PERSONAL CREATIVITY EXPRESSION IN THE GENERAL SOCIAL PROCESS OF THE CULTURAL VALUES FORMATION</p> <p>Culturology, Physical culture and Sports, Art History / History and Philosophy</p> <p style="text-align: center;">09-15.02</p>
<p>1 stage</p> <p>ISSUES OF FREEDOM, JUSTICE AND NECESSARY COERCION IN THE COURSE OF THE PUBLIC RELATIONS REGULATION</p> <p>Economics, Jurisprudence and Management / Sociology, Political and Military Sciences</p> <p style="text-align: center;">21-28.02</p>	<p>1 stage</p> <p>TRADITIONAL AND EXPERIMENTAL METHODS OF STUDYING AND OVERCOMING THE MEDICAL AND BIOLOGICAL PROBLEMS IN ENSURING THE OPTIMAL VITAL FUNCTIONS OF HUMAN BEINGS AND THE WILDLIFE</p> <p>Medicine, Pharmaceuticals / Biology, Veterinary Medicine and Agricultural sciences</p> <p style="text-align: center;">02-10.03</p>	<p>1 stage</p> <p>THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ASPECTS OF REVEALING AND SOLVING THE CURRENT ISSUES OF FUNDAMENTAL SCIENCES</p> <p>Physics, Mathematics and Chemistry / Earth and Space Sciences</p> <p style="text-align: center;">02-11.04</p>
<p>1 stage</p> <p>MAIN TRENDS IN DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC AND TECHNICAL MECHANISMS ABLE TO SATISFY THE SOCIETY'S INDUSTRIAL AND ARCHITECTURAL ENGINEERING NEEDS</p> <p>Technical Science, Architecture and Construction</p> <p style="text-align: center;">02-11.04</p>	<p>2 stage</p> <p>ISSUES OF FORMATION OF PROPER ASSESSMENT CRITERIA IN RELATION TO KNOWLEDGE AND BEHAVIOUR OF INDIVIDUALS AT VARIOUS STAGES OF THEIR LIVES</p> <p>Educational sciences and Psychology</p> <p style="text-align: center;">12-17.05</p>	<p>2 stage</p> <p>OBJECTIVE AND SUBJECTIVE FACTORS IN FORMATION OF LINGUISTIC MECHANISMS IN THE AGE OF DOMINATION OF LIBERAL VALUES AND PRIORITY OF PERSONAL IDENTITY</p> <p>Philology</p> <p style="text-align: center;">08-13.06</p>
<p>2 stage</p> <p>CREATIVITY AS A PERSONAL SELF-EXPRESSION MECHANISM AND A WAY TO REVEAL THE LEVEL OF SOCIOCULTURAL DEVELOPMENT</p> <p>Culturology, Physical culture and Sports, Art History / History and Philosophy</p> <p style="text-align: center;">08-13.06</p>	<p>2 stage</p> <p>CORRELATION BETWEEN INDIVIDUAL AND COLLECTIVE NEEDS IN THE CONTEXT OF IMPROVING THE EFFECTIVENESS OF SOCIAL PROCESSES</p> <p>Economics, Jurisprudence and Management / Sociology, Political and Military Sciences</p> <p style="text-align: center;">20-26.06</p>	<p>2 stage</p> <p>CHRONIC AND INFECTIOUS HUMAN DISEASES, EPIZOOTIC OUTBREAKS AND EPIPHYTOSY AS THE RESULTS OF CHANGES IN CONDITIONS OF BIOLOGICAL LIFE AND THE MAJOR DIRECTIONS OF SCIENTIFIC RESEARCH</p> <p>Medicine, Pharmaceuticals / Biology, Veterinary Medicine and Agricultural sciences</p> <p style="text-align: center;">04-10.07</p>
<p>2 stage</p> <p>CURRENT RESEARCH ON MATERIAL OBJECTS AND INTERACTION OF SUBSTANCES: EXPANDING THE LIMITS OF KNOWLEDGE AND DETERMINING THE FUTURE OF MANKIND</p> <p>Physics, Mathematics and Chemistry / Earth and Space Sciences</p> <p style="text-align: center;">03-09.08</p>	<p>2 stage</p> <p>CURRENT PROBLEMS IN THE PROCESS OF MEETING THE EXPANDING DEMAND OF THE POPULATION FOR THE MODERN HIGH TECH PRODUCTS</p> <p>Technical Science, Architecture and Construction</p> <p style="text-align: center;">03-09.08</p>	<p>3 stage</p> <p>PROBLEMS OF INTERPERSONAL RELATIONS IN CONDITIONS OF MODERN REQUIREMENTS TO QUALITY OF EDUCATION AND THE LEVEL OF PROFESSIONAL SKILLS OF EXPERTS</p> <p>Educational sciences and Psychology</p> <p style="text-align: center;">14-19.09</p>
<p>3 stage</p> <p>RATIO BETWEEN THE ROLES OF AN INDICATOR OF SOCIAL CULTURE, INSTRUMENT OF COMMUNICATION, AND MECHANISM OF PRESERVATION AND TRANSFER OF INFORMATION IN MODERN LANGUAGE SYSTEMS</p> <p>Philology</p> <p style="text-align: center;">10-16.10</p>	<p>3 stage</p> <p>PHENOMENON OF MASS CULTURE AGAINST THE BACKGROUND OF EXPANSION OF LIBERAL PREREQUISITES FOR DEVELOPMENT OF PERSONAL SELF-EXPRESSION FORMS</p> <p>Culturology, Physical culture and Sports, Art History / History and Philosophy</p> <p style="text-align: center;">10-16.10</p>	<p>3 stage</p> <p>ORGANIC COMBINATION OF SOCIAL PARTNERSHIP AND INDIVIDUAL IDENTITY AS THE MAIN FACTOR IN ENSURING THE SELF-PRESERVATION AND DEVELOPMENT OF THE SOCIETY</p> <p>Economics, Jurisprudence and Management / Sociology, Political and Military Sciences</p> <p style="text-align: center;">24-31.10</p>



International Academy of Science and Higher Education (IASHE)
1 Kings Avenue, Winchmore Hill, London, N21 3NA, United Kingdom
Phone: +442071939499
E-mail: office@gisap.eu
Web: <http://gisap.eu>