ВЕСЦІ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК 2016 № 2

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК 2016 № 2

ЗАСНАВАЛЬНІК – НАЦЫЯНАЛЬНАЯ АКАДЭМІЯ НАВУК БЕЛАРУСІ

Часопіс выдаецца са студзеня 1965 г.

Выходзіць чатыры разы ў год

ЗМЕСТ

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Акулич Н. Е., Жарский И. М., Иванова Н. П., Курило И. И. Антикоррозионные свойства пигментов на основе ванадатов висмута и кальция 5

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

Комаров В. С., Бесараб С. В. Синтез силикагелей с применением солевого темплата 10

Комаров В. С., Бесараб С. В. Влияние природы солевого темплата на структуру силикагеля 15

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

Кулак А. И., Матвейко Н. П. Определение алюминия в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии 20

Заяц М. Ф., Лещев С. М. Применение принципа аддитивности энергии Гиббса распределения для прогнозирования экстракции некоторых пестицидов 26

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

Саргсян А. О., Саргсян О. А., Арутюнян Л. Р., Бадалян Г. Г., Петросян И. А., Арутюнян Р. С., Кузнецова Т. Ф., Иванец А. И. Фазовые превращения природных цеолитов при кислотной и щелочной обработках ... 37

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Ковганко Н. В., Долгопалец В. И., Чернов Ю. Г. Синтез пропионата 19-нортестостерона из пропионата тестостерона 45

Гордашникова Е. И., Гайдукевич В. А., Попова Л. А., Книжников В. А. Препаративный синтез L-пролил-L-лейцилглицина 50

Ковганко В. Н., Ковганко Н. Н., Слабко И. Н. Синтез новых 3-фторарил-2-изоксазолинов, обладающих антимикобактериальными свойствами 55
Семенова Е. А., Дикусар Е. А. Синтез ароматических производных функционально замещенных азометинов 59

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Михальчук А. Л., Рудак Е. В., Курман П. В., Бабицкая С. В., Кисель М. А., Калантарян Н. К., Сагателян Л. О., Гогинян В. Б. Синтез алифатических эфиров 5-аминолевулиновой кислоты и их влияние на рост фототрофных микроводорослей 64
Вашкевич И. И., Терентьева Т. В., Корнилович Г. С., Сухенко Л. Н., Шибеко А. И., Свиридов О. В. Новый набор реагентов для иммуноферментного определения афлатоксина B_1 в кормах и пищевых продуктах ... 69
Горькавая А. М., Сергеев Г. В., Гилеп А. А. Молекулярное клонирование, гетерологическая экспрессия и получение рекомбинантного соматотропина *Gallus gallus* 76
Пашковский Ф. С., Шинкович М. А., Лахвич Ф. А., Голубева М. Б., Кузьмицкий Б. Б. Синтез и иммуномодулирующая активность 13-аза-11-окса-9-оксо-10-метил-5-(3-метоксифенил)-1,2,3,4-тетранорпрост-8(12)-ена 83

ФІЗІКА-ХІМІЧНЫЯ ПРАБЛЕМЫ ЭКАЛОГІІ

Карабанов А. К., Матвеев А. В., Гиндюк Н. Т., Гиндюк В. В., Мицура В. И., Жук И. В., Василевский Л. Л., Леонтьева Т. Г., Лукашевич Ж. А. Радон в воздухе зданий населенных пунктов на территории Брестской области и эффективные дозы облучения населения, обусловленные радоном-222 и дочерними продуктами его распада 91

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Цыганов А. Р., Томсон А. Э., Прохоров С. Г., Стригуцкий В. П., Соколова Т. В., Пехтерева В. С., Боголицын К. Г., Селянина С. Б. Механизм стабильности торфяных битумов 98
Левицкий И. А., Папко Л. Ф., Дяденко М. В. Влияние модификаторов на реологические и термические свойства боросиликатных стекол 102
Терещенко И. М., Дормешкин О. Б., Кравчук А. П., Жих Б. П. Гидротермальный синтез полисиликатов при производстве вспененных водостойких материалов типа $R_2O{\cdot}nSiO_2$ 107
Подболотов К. Б., Баринова Т. В. Синтез керамики со структурой пирохлора для иммобилизации актинидсодержащих отходов 110
Шишаков Е. П., Шпак С. И., Чубис П. А., Шевчук М. О., Коваль В. В. Карбамидоформальдегидные смолы, наполненные техническим диоксидом кремния 116
Бобкова Н. М., Трусова Е. Е. Особенности поведения сульфата натрия в силикатных расплавах 122

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

Анатолий Иванович Лесникович (К 75-летию со дня рождения) 127

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ 2016 № 2

Серия химических наук

На русском, белорусском и английском языках

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,
свидетельство о регистрации № 390 от 18.05.2009

Тэхнічны рэдактар *В. А. Тоўстая*
Камп'ютарная вёрстка *В. Л. Смольскай*

Здадзена ў набор 07.04.2016. Падпісана да друку 18.05.2016. Выхад у свет 27.05.2016. Фармат $60\times84^1/_8$.
Папера афсетная. Друк лічбавы. Ум. друк. арк. 14,88. Ул.-выд. арк. 16,4. Тыраж 76 экз. Заказ 108.
Кошт нумару: індывідуальная падпіска – 102 900 руб.; ведамасная падпіска – 252 168 руб.

Выдавец і паліграфічнае выкананне:

Рэспубліканскае ўнітарнае прадпрыемства «Выдавецкі дом «Беларуская навука». Пасведчанне аб дзяржаўнай рэгістрацыі выдаўца, вытворцы, распаўсюджвальніка друкаваных выданняў № 1/18 ад 02.08.2013.
ЛП 02330/455 ад 30.12.2013. Вул. Ф. Скарыны, 40, 220141, г. Мінск.

© Выдавецкі дом «Беларуская навука».
Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук, 2016

PROCEEDINGS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES 2016 N 2

FOUNDER IS THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

The Journal has been published since January 1965

Issued four times a year

CONTENTS

INORGANIC CHEMISTRY

Akulich N. E., Zharsky I. M., Ivanova N. P., Kurilo I. I. Corrosion inhibiting properties of bismuth and calcium vanadate based pigments 5

COLLOIDAL CHEMISTRY

Komarov V. S., Besarab S. V. Synthesis of silica gels with salt template 10
Komarov V. S., Besarab S. V. Effect of the nature of salt templates on the structure of silica gel 15

ANALYTICAL CHEMISTRY

Kulak A. I., Matveiko N. P. Determination of aluminum in water solutions by stripping voltammetry 20
Zayats M. F., Leschev S. M. Application of distribution Gibbs energy additivity principle for prediction of extraction of some pesticides 26

PHYSICAL CHEMISTRY

Sargsyan A. O., Sargsyan O. A., Harutyunyan L. R., Badalyan G. G., Petrosyan I. A., Harutyunyan R. S., Kouznetsova T. F., Ivanets A. I. Phase transformations of natural zeolites under acid and alkali treatments 37

ORGANIC CHEMISTRY

Kauhanka M. U., Dolgopalets V. I., Charnou Yu. G. Synthesis of 19-nortestosterone protionate from testosterone protionate 45
Gordashnikova H. I., Gaidukevich V. A., Popova L. A., Knizhnikov V. A. Preparative synthesis of prolylleucylglycine 50
Kauhanka U. M., Kauhanka M. M., Slabko I. N. Synthesis of new 3-fluoroaryl-2-isoxazolines with antimycobacterial properties 55
Semenova E. A., Dikusar E. A. Synthesis of aromatic functionally substituted azomethines 59

BIOORGANIC CHEMISTRY

Mikhalchuk A. L., Rudak E. V., Kurman P. V., Babitskaya S. V., Kisel M. A., Kalantaryan N. K., Saghatelyan L. H., Goginyan V. B. Synthesis of aliphatic esters of 5-aminolevulinic acid and their effect on the phototrophic microalgae growth 64

Vashkevich I. I., Terentieva T. V., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V. New reagent kit for enzyme immunoassay of aflatoxin B_1 in feeds and foods 69

Gorkavaya A. M., Sergeev G. V., Gilep A. A. Molecular cloning, heterological expression and production of the recombinant *G. gallus* growth hormone 76

Pashkovsky F. S., Shinkovich M. A., Lakhvich F. A., Golubeva M. B., Kuz'mitsky B. B. Synthesis and immunomodulating activity of 13-aza-11-oxa-9-oxo-10-methyl-5-(3-methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetranorprost-8(12)-ene 83

PHYSICO-CHEMICAL PROBLEMS OF ENVIRONMENT

Karabanov A. K., Matveyev A. V., Gindyuk N. T., Gindyuk V. V., Mitsura V. I., Zhuk I. V., Vasilevskij L. L., Leontieva T. G., Lukashevich J. A. Radon in air inside buildings in settlements of Brest region and effective doses of population irradiation caused by radon-222 and products of its decay 91

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMISAL ENGINEERING

Tsyhanov A. R., Tompson A. E., Prohorov S. G., Strigutskij V. P., Sokolova T. V., Pehtereva V. S., Bogolitsyn K. G., Selyanina S. B. The stability mechanism of peat bitumens 98

Levitski I. A., Papko L. F., Dyadenko M. V. Effect of modifiers on rheological and thermal properties of borosilicate glasses 102

Tereschenko I. M., Dormeshkin O. B., Kravchuk A. P., Zhih B. P. Hydrothermal synthesis of polysilicates in production of foam water-resistant $R_2O{\cdot}nSiO_2$ materials 107

Podbolotov K. B., Barinova T. V. Synthesis of ceramics with pyrochlore structure for immobilization of actinide-containing waste 110

Shishakov E. P., Shpak S. I., Chubis P. A., Shauchuk M. A., Koval' V. V. Urea-formaldehyde resins filled with silicon dioxide 116

Bobkova N. M., Trusova E. E. About sodium sulfate behavior in the silicate melts 122

SCIENTISTS OF BELARUS

Lesnikovich, Anatoly Ivanovich (On the occasion of the 75th birthday) 127

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 640.123, 640.145

Н. Е. АКУЛИЧ, И. М. ЖАРСКИЙ, Н. П. ИВАНОВА, И. И. КУРИЛО

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ ВИСМУТА И КАЛЬЦИЯ

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: akulitch.nadejda@yandex.ru

Сольвотермическим методом синтезированы ванадаты $BiVO_4$, $Ca_3(VO_4)_2$, а также смешанный ванадат $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$. Дисперсность синтезированного пигмента $BiVO_4$ составляет 3,33–0,2 мкм$^{-1}$. Значения маслоемкости первого рода для синтезированных пигментов $BiVO_4$, $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$ и $Ca_3(VO_4)_2$ составляют 24, 23 и 21 г/100г соответственно, плотности порошков находятся в интервале 4,4–4,7 г/дм^3. Значения pH водных суспензий для всех исследуемых ванадатов находятся в интервале 7,0 ± 0,5, что обеспечивает устойчивость стальной подложки при контакте с пигментами. При введении порошков пигментов в количестве 5 г/дм^3 в 3 %-ный раствор хлорида натрия ток коррозии углеродистой стали уменьшается в 2,4 раза в присутствии $BiVO_4$; в 5,8 раза в присутствии $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$; в 7,6 раза в присутствии $Ca_3(VO_4)_2$.

Ключевые слова: пигмент, ванадат висмута, сольвотермический метод.

N. E. AKULICH, I. M. ZHARSKY, N. P. IVANOVA, I. I. KURILO

CORROSION INHIBITING PROPERTIES OF BISMUTH AND CALCIUM VANADATE BASED PIGMENTS

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: akulitch.nadejda@yandex.ru

$BiVO_4$, $Ca_3(VO_4)_2$ and mixed $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$ vanadates of chemical composition have been synthesized by solvothermal method. Dispersibility of obtained $BiVO_4$ pigment is 3,33–0,20 μm^{-1}, oil adsorption for $BiVO_4$, $Ca_3(VO_4)_2$ and mixed $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$ pigments is 24, 23 and 21 g for 100 g of the pigment respectively, density of all synthesized pigments is in range of 4,4–4,7 g/dm^3. pH value of aqueous suspensions for all obtained pigments is in range of 7,0 ± 0,5 that provides immunity of steel substrate in contact with pigments. In presence of pigments (5g/l in 3% sodium chloride solution), corrosion current decreases 2,4 times with $BiVO_4$; 5,8 times with $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$ and 7,6 times with $Ca_3(VO_4)_2$.

Keywords: pigment, bismuth vanadate, solvothermal method.

Введение. Коррозия металлических изделий, оборудования и конструкций наносит значительный экономический, социальный и экологический ущерб хозяйству любой промышленно развитой страны. По различным оценкам годовые потери металла от коррозии в мире составляют около 30% от его производства и оцениваются суммой порядка 2,2 трл дол. США, достигая в некоторых странах 3–5% ВВП [1, 2]. В связи с этим на первый план выдвигается задача обеспечения эксплуатационно-технической надежности и коррозионной стойкости конструкционных материалов и металлоконструкций, а также изыскания новых и совершенствования существующих методов защиты металлов от коррозии.

Наиболее распространенным способом защиты крупногабаритных металлоконструкций от атмосферной коррозии служит нанесение лакокрасочных покрытий, при этом в большинстве случаев антикоррозионную функцию в таких покрытиях выполняют пигменты [3]. Считают, что лучшими ингибирующими свойствами обладают хроматы кальция, свинца, кадмия, свинцовый сурик [4]. Однако перечисленные пигменты, содержащие токсичные соединения свинца и шести-

валентного хрома, в странах Европы и в Российской Федерации с 2005 года запрещены к применению в составах лакокрасочных материалов, предназначенных для внутренних работ. Поэтому актуальной задачей является разработка и исследование свойств более экологически безопасных антикоррозионных пигментов, в частности ортованадата висмута [1]. Для снижения себестоимости, повышения защитных свойств пигментов и получения более широкой цветовой гаммы лакокрасочных покрытий в составе $BiVO_4$ целесообразно проводить полную или частичную замену висмута на более дешевые компоненты, например кальций.

Цель работы – исследование ингибирующих свойств синтезированных сольвотермическим способом ванадатов висмута и кальция на процесс анодного окисления углеродистой стали в 3 %-ном растворе NaCl.

Методика эксперимента. Исследуемые пигменты $BiVO_4$, $Ca_3(VO_4)_2$, а также смешанный ванадат $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$ синтезировали сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов соответствующих солей, которые смешивали в необходимых мольных соотношениях с последующим выщелачиванием осадка [4]. Полученные соединения высушивали при температуре 70 °С в течение 1 ч.

Для оценки ингибирующих свойств синтезированных пигментов использовали потенциостатический метод. Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым противоэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3, соединенным с ячейкой жидкостным мостиком, заполненным исследуемым раствором. При снятии поляризационных кривых электрод выдерживали в перемешиваемой суспензии пигмента в 3 %-ном растворе NaCl при температуре 20 ± 1 °С в течение 5 мин до установления стационарного потенциала, а затем, сдвигая потенциал в сторону отрицательных или положительных значений сначала с шагом в 10 мВ до поляризации ± 100 мВ, а затем с шагом 50 мВ до ± 700 мВ через 1–2 мин, фиксировали значение тока. Температуру поддерживали с помощью термостата марки $U2^C$ с точностью ± 0,1 °С. Поляризационные кривые построены по трем параллельным опытам в шкале стандартного водородного электрода. Токи коррозии находили графически методом экстраполяции тафелевских участков катодных и анодных поляризационных кривых до их пересечения [5].

Колористические характеристики синтезированных порошков определяли по техническому каталогу RAL [6]. Маслоемкость первого рода, плотность полученных порошков, значение pH водной суспензии пигментов определяли по ГОСТам 21119.8–75, Р 52129–2003 и 21119.3–91 соответственно.

Результаты исследований и их обсуждение. Катодные и анодные потенциостатические кривые, полученные для стали 08кп в 3 %-ном растворе NaCl и в суспензиях синтезированных ванадатов при перемешивании, представлены на рис. 1–4.

В отсутствие пигмента стационарный электродный потенциал составляет –0,316 В, плотность тока коррозии – 2,51 мА/см^2 (рис. 1, кривые *1, 1′*). При введении в электролит ванадатов в количестве 5 г/дм^3 наблюдается незначительный сдвиг стационарного потенциала в область положительных значений на ~0,1 В и смещение анодных и катодных ветвей поляризационных кривых в область меньших токов. Токи коррозии углеродистой стали в суспензиях ванадатов зависят от природы пигмента и составляют (рис. 1): для $BiVO_4$ – 0,79 мА/см^2 (кривые *2, 2′*), для $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$ – 0,43 мА/см^2 (кривые *4, 4′*), а для $Ca_3(VO_4)_2$ – 0,33 мА/см^2 (кривые *3, 3′*). Более выраженные ингибирующие свойства ванадата кальция, по-видимому, можно объяснить тем, что он обладает лучшей адсорбционной способностью к углеродистой стали по сравнению с ванадатом висмута и соответственно в большей степени способствует экранированию поверхности электрода.

Изучение зависимости ингибирующих свойств пигментов от их содержания в 3 %-ном растворе NaCl показало, что введение дополнительного количества ванадатов в исходный раствор не приводит к существенному изменению величины стационарного потенциала (рис. 2–4).

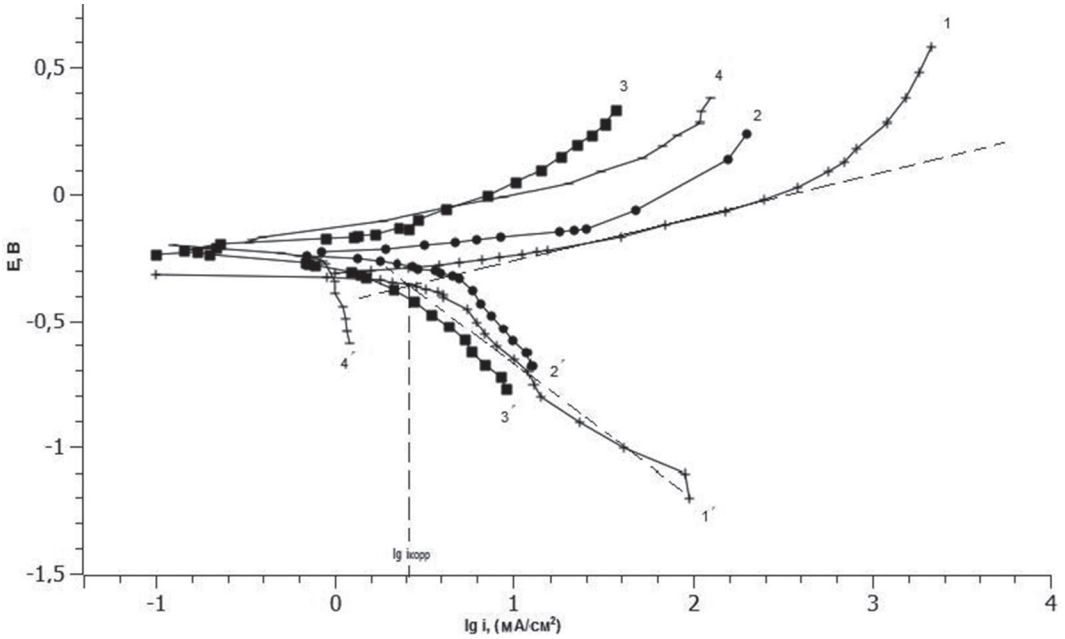


Рис. 1. Поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 %-ном растворе NaCl, содержащем 5 г/дм^3 пигмента: *1*, *1′* – без пигмента; *2*, *2′* – $BiVO_4$; *3*, *3′* – $Ca_3(VO_4)_2$; *4*, *4′* – $Ca_3(VO_4)_2{\cdot}BiVO_4$

Анализ поляризационных кривых показал, что увеличение содержания пигментов в суспензии от 1 до 5 г/дм^3 приводит к снижению токов коррозии в 2,4 раза с пигментом ортованадата висмута, в 5,8 раза со смешанным пигментом ванадата кальция–висмута, в 7,6 раза с пигментом ортованадата кальция (рис. 5). При введении в фоновый электролит 1 и 5 г/дм^3 исследуемых пигментов наблюдается снижение плотности тока коррозии электрода по сравнению с током коррозии в растворе хлорида натрия соответственно в 1,3 и 2,4 раза в присутствии $BiVO_4$; в 2,2 и 5,8 раза в присутствии $Ca_3(VO_4)_2{\cdot}BiVO_4$; в 2,4 и 7,6 раза в присутствии $Ca_3(VO_4)_2$.

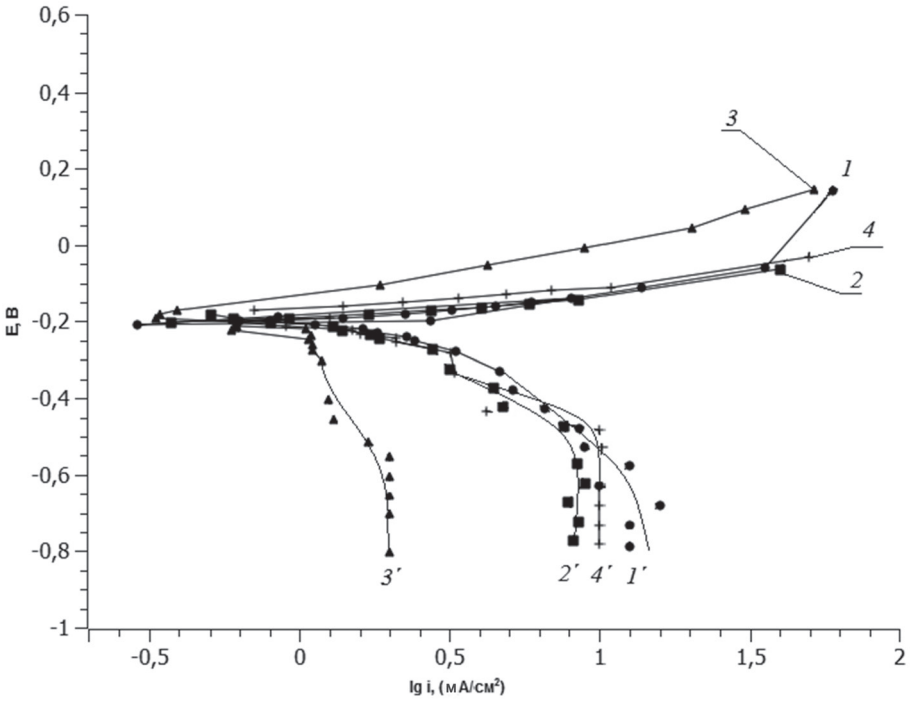


Рис. 2. Поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 %-ном растворе NaCl, содержащем пигмент $Ca_4V_2O_9{\cdot}BiVO_4$, г/дм^3: *1*, *1′*– 1; *2*, *2′* – 2; *3*, *3′*– 3; *4*, *4′*– 5

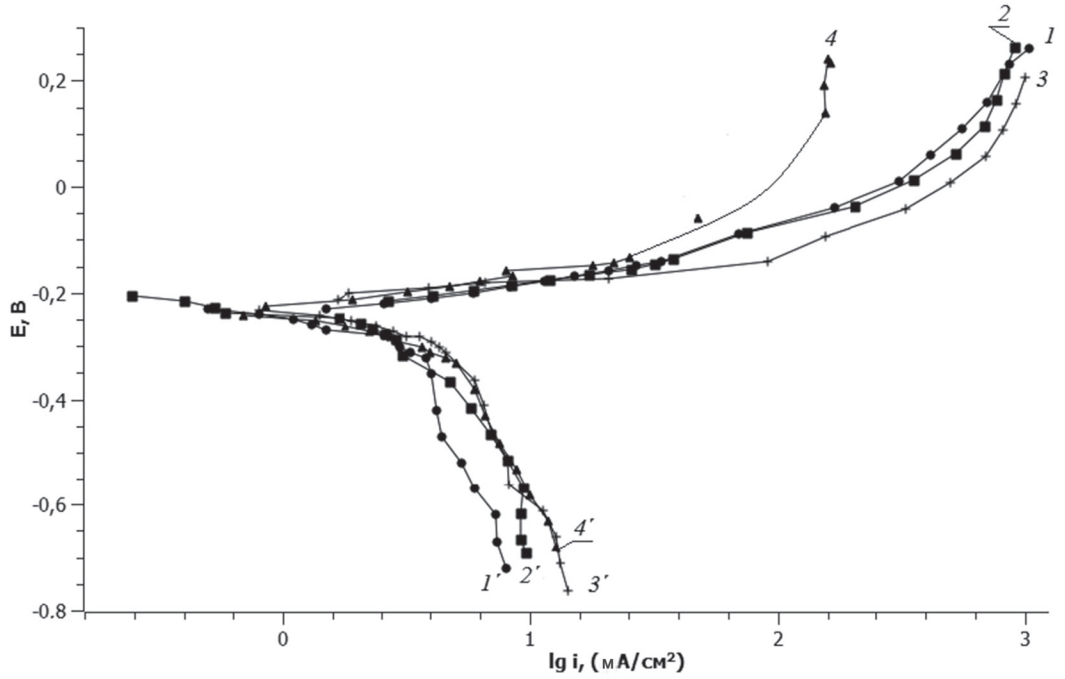


Рис. 3. Поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 %-ном растворе NaCl, содержащем пигмент $BiVO_4$, г/дм^3: *1*, *1′* – 1; *2*, *2′* – 2; *3*, *3′* – 3; *4*, *4′* – 5

Значения маслоемкости первого рода для синтезированных пигментов $BiVO_4$, $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$ и $Ca_3(VO_4)_2$ составляют 24, 23 и 21 г/100 г соответственно, плотности порошков находятся в интервале 4,4–4,7 г/дм^3. Низкая маслоемкость и высокая дисперсность пигментов (для $BiVO_4$ 3,33–0,2 мкм$^{-1}$ [3]) дают возможность применять их для очень твердых покрытий и тонких лакокрасочных пленок [7].

Значения pH водных суспензий для всех исследуемых ванадатов находятся в интервале 7,0 ± 0,5, что обеспечивает устойчивость стальной подложки при контакте с пигментами.

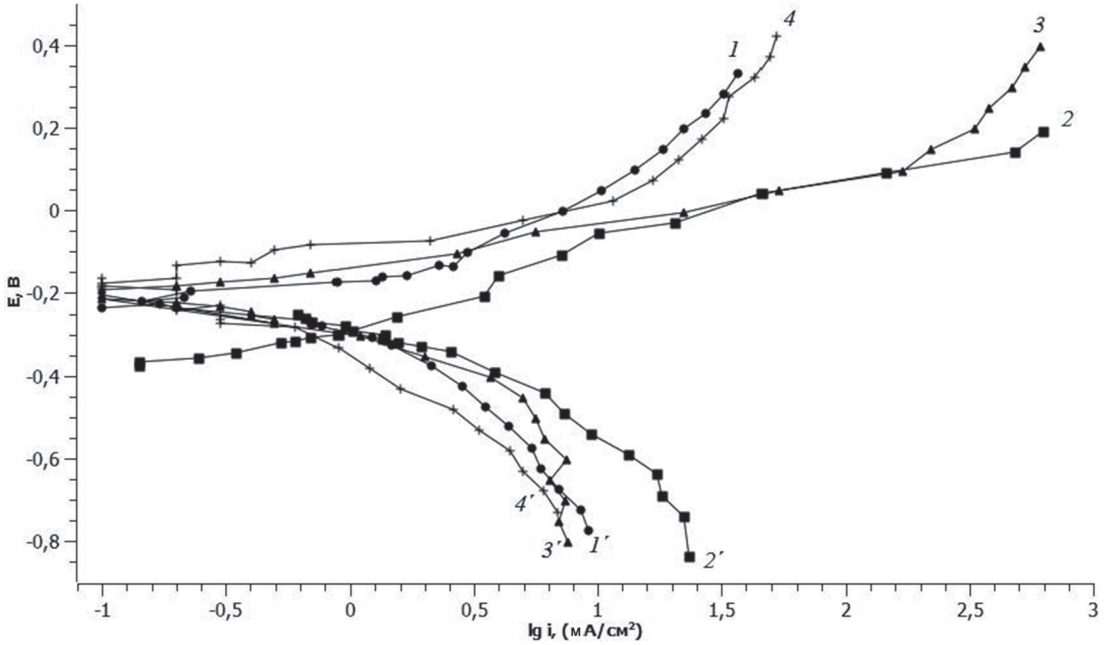


Рис. 4. Поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 %-ном растворе NaCl, содержащем пигмент $Ca_4V_2O_9$, г/дм^3: *1*, *1′* – 1; *2*, *2′* – 2; *3*, *3′* – 3; *4*, *4′* – 5

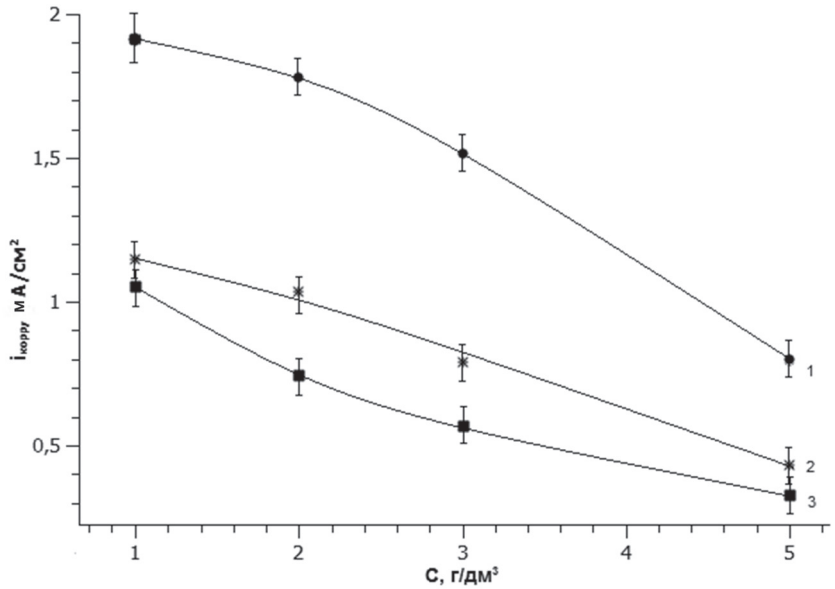


Рис. 5. Зависимость плотности токов коррозии углеродистой стали 08кп от содержания пигментов в суспензиях ванадатов в 3 %-ном растворе NaCl. Пигменты: *1* – $BiVO_4$; *2* – $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$; *3* – $Ca_3(VO_4)_2$

Номер цвета по каталогу RAL для пигмента $BiVO_4$ – 1033 (dahlia yellow), для пигмента $Ca_3(VO_4)_2$ – 9003 (signal white), для пигмента $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$ в соотношении 1:4 – 2013 (perl orange) [6].

Заключение. Проведенные исследования показали, что синтезированные сольвотермическим способом ванадат висмута, кальция и смешанный ванадат кальция–висмута обладают ингибирующими свойствами по отношению к процессу анодного растворения углеродистой стали 08кп. Более выраженный защитный эффект по сравнению с другими ванадатами наблюдается для $Ca_3(VO_4)_2$. Увеличение содержания исследуемых соединений в их суспензиях в 3 %-ном растворе NaCl приводит к существенному снижению токов коррозии, что в большей степени также характерно для ортованадата кальция. Колористические характеристики полученных ванадатов соответствуют цветам, используемым в настоящее время в промышленности, а физико-химические свойства отвечают требованиям, предъявляемым к пигментам, которые применяются в составах лакокрасочных материалов. Синтезированные порошки $BiVO_4$, $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$ и $Ca_3(VO_4)_2$ более экологически безопасны по сравнению с соединениями, содержащими свинец и шестивалентный хром, и могут быть рекомендованы для использования в качестве антикоррозионных пигментов для лакокрасочной промышленности.

Список использованной литературы

1. *Акулич, Н. Е.* Исследования коррозионной стойкости системы углеродистая сталь – алкидное лакокрасочное покрытие с ванадиевыми пигментами / Н. Е. Акулич, Н. П. Иванова, И. И. Курило // Теория и практика современных электрохимических производств: сб. тез. докл. – СПб., 2014. – С. 184–185.

2. *Опимах, О. В.* Механизм структурообразования ортованадата висмута при сольвотермическом синтезе / О. В. Опимах, И. И. Курило, И. М. Жарский // Неорган. материалы. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 448–452.

3. RAL color catalog online chart [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа: http://www.ralcolor.com/. – Дата доступа: 15.01.2015.

4. *Жарский, И. М.* // Теоретическая электрохимия / И. М. Жарский, Н. Л. Смоляг, А. А. Черник. Лаб. практикум: учеб.-метод. пособие для студентов. – Минск: БГТУ, 2010. – 179 с.

5. *Розенфельд, И. Л.* Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн, К. А. Жигалова. – М.: Химия, 1987. – 224 с.

Поступила в редакцию 22.12.2015

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.183

В. С. КОМАРОВ, С. В. БЕСАРАБ

СИНТЕЗ СИЛИКАГЕЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОЛЕВОГО ТЕМПЛАТА

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: steanlab@gmail.com

Изучен синтез силикагеля с использованием солевых темплатов (Na_2SO_4 и $MgSO_4$), введенных в отмытый силикагель в определенных количествах. Показано, что с ростом содержания темплата в составе геля сорбционная емкость образцов в процессе их сушки сильно увеличивается, в то время как удельная поверхность уменьшается. Установлено, что темплат ($MgSO_4$) вследствие высаливающего действия способствует образованию в пористой структуре силикагеля объема микропор, увеличивающегося с ростом содержания темплата и условий сушки образца.

Ключевые слова: мезопористые оксиды металлов, темплатный синтез, адсорбция.

V. S. KOMAROV, S. V. BESARAB

SYNTHESIS OF SILICA GELS WITH SALT TEMPLATE

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: steanlab@gmail.com

Synthesis of silica gel using salt templates (Na_2SO_4 and $MgSO_4$) introduced into washed silica in certain amounts, has been studied. It has been shown that increasing the template content in the gel strongly improves sorption capacity of samples during their drying, while the specific surface area decreases. It has been found that $MgSO_4$ template, due to its salting-out action, promotes the formation of the micropore volume in the silica gel porous structure, that increases with the template content, and depending upon sample drying conditions.

Keywords: mesoporous metal hydroxides, synthesis, adsorption.

Известно большое число работ, посвященных темплатному синтезу силикагеля с применением разнообразных органических темплатов [1–5]. Причина такого интереса ученых связана главным образом со свойствами силикагеля. Во-первых, силикагель – инертный носитель для различных каталитически активных веществ; во-вторых, силикагель при удалении органического темплата методом термообработки не подвержен структурным изменениям вплоть до 800 °С; и, в третьих, силикагель дешевый доступный и удобный материал для проведения исследований.

В качестве органических темплатов используют поверхностно-активные вещества, водорастворимые полимеры и ряд других дорогостоящих соединений. Наряду с этим следует отметить, что силикагели, полученные с органическим темплатом, характеризуются в большинстве случаев мезопористой структурой и практически мало отличаются от силикагелей, синтезированных в отсутствие темплата.

Кроме этого, органический темплат – источник развития микропористой структуры, объем микропор в составе синтезированного образца иногда достигает до 0,5 от его общего объема. Иначе говоря, вместо мезопористых силикагелей мы имеем дело с микромезопористыми образцами. Их поведение, вопреки утверждениям многих исследователей, существенно отличается от свойств мезопористых образцов, которые, как известно, несут основную ответственность как в сорбционных, так и каталитических процессах, в то время как микропоры могут внести ряд изменений, связанных в дальнейшем с превращением продуктов каталитической реакции.

© Комаров В. С., Бесараб С. В., 2016

С целью исключения указанных недостатков из синтеза силикагелей с заданной пористой структурой нами в качестве темплатов использованы солевые темплаты – иногда это соли, образующиеся при осаждении гидроксидов или вносимые в отмытый кремнегель с последующей его сушкой, термической обработкой и удалением темплата [6,7].

При этом следует отметить, что подбор темплата для получения силикагеля заданной пористости не требует дополнительных пробных испытаний, а основан на теплотах гидратации ионов соли. Установлено, что чем выше теплота гидратации соли, тем больше эффект при образовании пористой структуры получаемых мезопористых силикагелей и, наоборот, сорбционная емкость синтезируемых силикагелей уменьшается со снижением теплоты гидратации ионов солевого темплата.

Солевые темплаты, в отличие от органических, позволяют при осаждении гидроксидов использовать различные методы регулирования структуры как в процессе их осаждения, так и в процессе сушки, несущей основную ответственность за формирование пористой структуры и удельной поверхности синтезируемых образцов. Развитие структурных параметров ксерогеля в процессе сушки определяется соотношением сил капиллярной контракции, направленных на сжатие первичной структуры геля, и сил сопротивления этому сжатию, зависящих от размера и формы частиц, их агрегатов и прочности связи между ними. Наблюдаемые явления могут быть обусловлены, по крайней мере, двумя причинами: уменьшением поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости в результате повышения температуры [8,9] и упрочнением связи между частицами. Иначе говоря, все факторы, вызывающие уменьшение сил сжатия и повышающие прочность структуры геля, приводят к увеличению его сорбционного объема и радиуса пор [10,11].

Для проверки достоверности этого предположения был проведен специальный эксперимент по изменению механической прочности скелета кремнегеля, полученного из 20%-ного раствора силиката натрия, отмытого от электролита и выдержанного под водой 24 ч. Для исследования было приготовлено несколько образцов, содержащих различное количество солевого темплата ($MgSO_4$). Результаты адсорбционно-структурных исследований показали, что образовавшийся прочный скелет кремнегеля устойчив к действию темплата, независимо от его содержания в составе образца (таблица).

Адсорбционно-структурные параметры изученных образцов силикагеля

Номер образца	Силикагель	Темплат	V_s, см^3/г	$S_{уд}$, м^2/г
		$MgSO_4$		
SiO_2 синтезирован из 20%-ного раствора Na_2SiO_3				
1*	Контрольный образец	–	0,540	389
2*	Отмыт после сушки	–	0,525	336
3*	То же	10	0,518	390
4*	-//-	15	0,513	354
5*	-//-	20	0,592	430
		Na_2SO_4		
SiO_2 синтезирован из 10%-ного раствора Na_2SiO_3				
6	Контрольный образец	–	0,308	390
7	Отмыт после сушки	10	0,425	365
8	То же	15	0,513	353
9	-//-	30	0,613	338
		$MgSO_4$		
SiO_2 синтезирован из 20%-ного раствора Na_2SiO_3				
11	Контрольный образец	–	0,395	435
12	Отмыт после сушки	10	0,459	539
13	То же	15	0,482	610
14	-//-	25	0,525	681
15	-//-	50	0,622	830

Примечание. *Образцы выдержаны в маточном растворе 24 ч.

Аналогичные результаты были получены в работах [9, 12–15], где показано, что удельная поверхность геля SiO_2 в процессе старения уменьшается, а общий объем и средний радиус пор увеличивается. Причина данных изменений объясняется тем, что при старении происходит дальнейшая конденсация макромолекул SiO_2 с образованием сравнительно жесткого каркаса, который при сушке деформируется значительно меньше, чем нестаревший гель.

Иначе говоря, структура силикагеля, обладающего большей эластичностью скелета, легко деформируется в процессе сушки. Помимо этого, присутствие темплата способствует гидратации частиц силикагеля, нарушая тем самым связь между водой, окружающей частицу, и водой, заключенной в их агрегатах.

Для сопоставления результатов исследований проведен синтез гелей кремниевой кислоты, полученных из 10- и 20%-ных растворов силиката натрия, отмытых от электролитов и введенных в их состав соответствующее количество солевых темплатов ($MgSO_4$ и Na_2SO_4). Результаты адсорбционно-структурных исследований показывают, что в случае силикагеля, полученного из 20%-ного раствора силиката натрия, действие солевого темплата при сушке образцов сопровождается ростом их сорбционной емкости (таблица, рис. 1–3). При этом наибольший эффект роста удельной поверхности и сорбционной емкости наблюдается в случае силикагеля, синтезированного из 10%-ного раствора силиката натрия. Такие структурные изменения образцов в присутствии солевого темплата происходят из-за того, что гель SiO_2, полученный из более концентрированного раствора силиката натрия, обладает более высокой степенью конденсации макромолекул SiO_2, в результате чего эффект действия темплата на структуру силикагеля несколько меньший, чем в случае силикагеля, полученного из 10%-ного раствора.

Так, например, емкость поглощения образца, полученного из 10%-ного раствора силиката натрия в присутствии 30%-ного солевого темплата Na_2SO_4, увеличилась на 100%, в то время как в случае геля SiO_2, полученного из 20%-ного раствора при аналогичных условиях, возросла на 89%, несмотря на то что теплота гидратации ионов является более эффективной по сравнению с Na_2SO_4 (рис. 1).

Эти различия, как уже отмечали, обусловлены, с одной стороны, прочностью каркаса силикагеля, а с другой – высаливающим действием темплата, сопровождающимся перераспределением гидратной воды между частицами силикагеля и ионами темплата, что способствует увеличению взаимодействия частиц силикагеля друг с другом с образованием более плотной упаковки. В итоге формируются образцы с более низкой емкостью поглощения и более высокой удельной поверхностью. Из данных таблицы и рис. 2 видно, что высаливающий эффект солевого темплата ($MgSO_4$) сопровождается образованием в структуре силикагеля микропор, объем которых увеличивается с ростом содержания темплата. Поэтому не удивительно, что рост сорбционной емкости силикагеля сопровождается увеличением и удельной поверхности, что противоречит теории структурообразования пористых тел.

Проведенные исследования показали, если исключить объем микропор, то наблюдается естественная зависимость роста сорбционной емкости образца, сопровождающаяся уменьшением

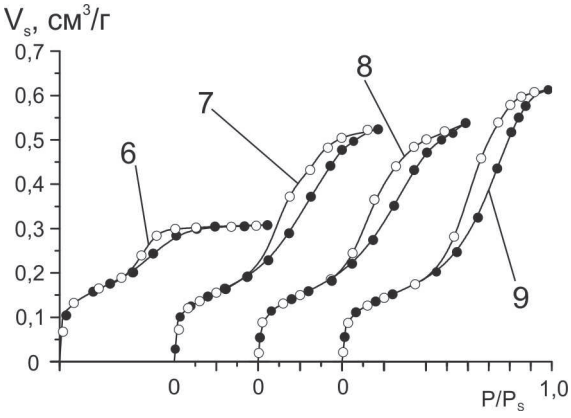


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной сорбции–десорбции азота и кривые распределения радиуса пор образцов силикагеля, полученных в присутствии темплата. Номера изотерм пор соответствуют номерам образцов таблицы

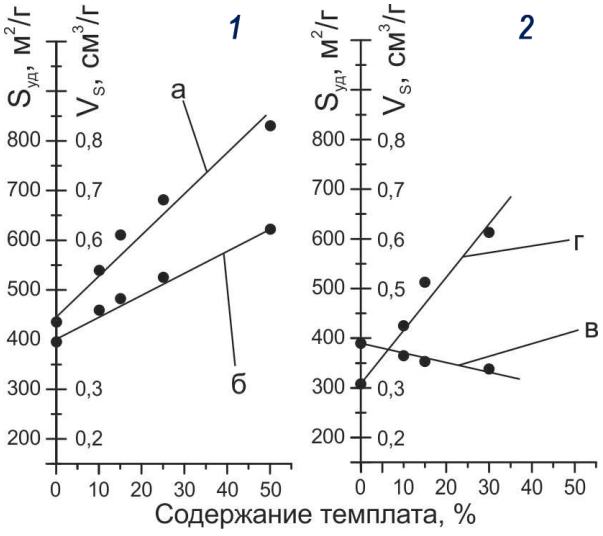


Рис. 2. Графики зависимости площади удельной поверхности (*а*, *г*) и сорбционной емкости (*б*, *в*) образцов силикагеля, полученных с участием темплата $MgSO_4$ (*1*) и Na_2SO_4 (*2*)

его удельной поверхности. Это говорит о том, что при синтезе образцов с заданной пористой структурой дозировка и природа солевого темплата должны учитываться при синтезе образца с заданной структурой.

Итак, проведенные исследования показали, что солевой темплат, в отличие от органического, имеет ряд преимуществ по удобству применения, дешевизне, простоте удаления его из состава образца, а главное – его применимость распространяется на все гидроксиды металлов.

Помимо сказанного, солевой темплат, независимо от его химической природы, при воздействии на свойства раствора в определенной степени изменяет его вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическую проницаемость, что сказывается на процессе структурообразования гидрогеля. Таким образом, суммарное действие солевого темплата с указанными условиями осаждения гидроксидов открывает большие возможности для получения пористых тел с заданной структурой. Наряду с этим следует отметить, что солевой темплат, в отличие от органического, выступает в роли активного компонента смеси, его действие зависит от теплоты гидратации ионов соли, с ростом которых эффективность действия темплата на структуру воды, а соответственно и на гидратацию частиц силикагеля увеличивается.

Так, например, в случае темплата ($MgSO_4$) катион и анион указанной соли оказывают укрепляющее действие на структуру растворителя (воды) [16]. Поэтому $MgSO_4$, наряду с выполнением роли темплата, оказывает большее влияние на дегидратацию и структурообразование частиц геля SiO_2 в процессе сушки.

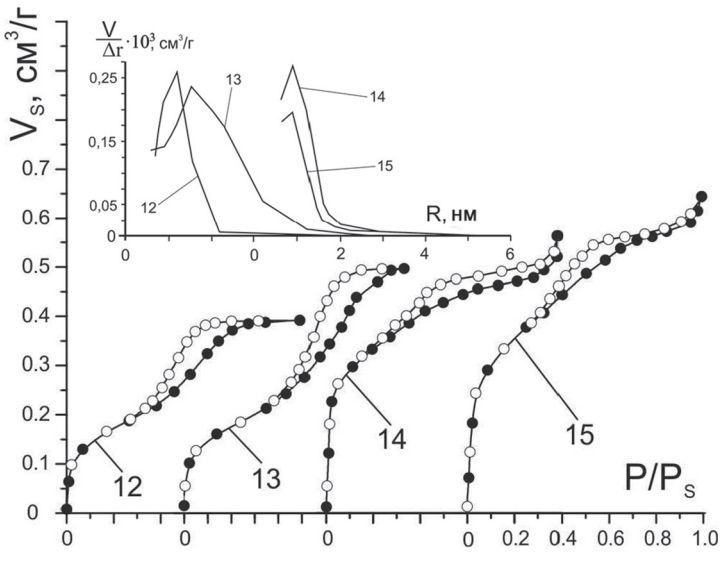


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной сорбции–десорбции азота и кривые распределения радиуса пор образцов силикагеля, полученных в присутствии темплата. Номера изотерм и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов таблицы

Проведенные исследования по регулированию пористой структуры образцов силикагеля с применением солевого темплата, внесенного в отмытый силикагель, показали, что во всех случаях сорбционная емкость образцов увеличивается. При этом следует отметить, что температура обработки образцов должна быть меньше температуры разложения темплата. В противном случае отдельные компоненты его состава могут вступить во взаимодействие с модифицирующим веществом. Характерно, что изученные образцы обладают достаточно однородной мезопористой структурой, на что указывают кривые распределения объема пор по эффективным радиусам. Это свидетельствует о том, что частицы солевого темплата равномерно распределены по объему образца, т.е. между глобулами силикагеля и его агрегатами образуется дополнительная пористость.

Итак, проведенные исследования и полученные результаты показывают, что использование в качестве темплата солей, введенных в отмытый кремнегель, дает возможность существенно увеличить его сорбционную емкость. В связи с этим исследования, направленные на разработку новых дешевых и доступных темплатов для использования при регулировании пористой структуры твердых тел, являются одной из наиболее актуальных задач при синтезе высокоактивных пористых тел.

Следует отметить также, что данный метод синтеза пористых тел открывает путь для его развития с использованием не только минеральных солей, но и солей органических кислот, что существенно расширит возможность получения пористых материалов с заданной структурой.

Список использованной литературы

1. *Попов, С. А.* Синтез и исследование свойств сорбента на основе силикагеля, модифицированного сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом с молекулярными отпечатками 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты / С. А. Попов, В. В. Ирха, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов, Е. В. Гетманова, А. М. Музафаров // Вестн. МГУ. – 2008. – Сер. 2. Химия. – Т. 49, № 1.

2. *Imhof, A.* Ordered macroporous materials by emulsion templating / A. Imhof, D. I. Pine // Nature. – 1997. – Vol. 389 (6654). – P. 948–951.

3. Preparation of porous materials with ordered hole structure / Marcus Liew Kai Hoa, Meihua Lu, Yong Zhang // Advances in Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 121. – P. 9–23.

4. *Sen, T.* Synthesis and Characterization of Hierarchically Ordered Porous Silica Materials / T. Sen, G. J. T. Tiddy, J. L. Casci, M. W. Anderson // Chem. Mater. – 2004. – Vol. 16(11). – P. 2044–2054.

5. *Yan, H.* General synthesis of periodic macroporous solids by templated salt precipitation and chemical conversion / H. Yan // Chemistry of Materials. – 2000. – Vol. 12, N 4. – P. 1134–1141.

6. *Комаров, В. С.* Синтез силикагелей и гидроксидов железа, алюминия в водно-спиртовых растворах / В. С. Комаров, С. В. Бесараб, Т. Ф. Кузнецова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. – Сер. хім. навук. – 2013. – № 2. – С. 21–25.

7. *Комаров, В. С.* Влияние солей щелочных металлов на структурообразование силикагелей / В. С. Комаров, С. В. Бесараб, Т. Ф. Кузнецова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. – Сер. хім. навук. – 2013. – № 2. – С. 26–30.

8. *Дзисько, В. А.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / В. А. Дзисько, А. П. Карнаухов, Д. В. Тарасова. – Новосибирск: Наука, 1978. – 380 с.

9. *Неймарк, И. Е.* Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова думка, 1973. – 200 с.

10. *Фенелонов, В. Б.* Формирование структуры силикагеля при сушке / В. Б. Фенелонов, Д. В. Тарасова, В. Ю. Гаврилов // Кинетика и катализ. – 1977. – Т. 18, № 2. – С. 480–487.

11. *Фенелонов, В. Б.* Формирование структуры силикагеля сушке / В. Б. Фенелонов, Д. В. Тарасова, В. Ю. Гаврилов // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. наук. – 1978. – Вып. 4. – С. 116–129.

12. *Неймарк, И. Е.* О влиянии промывной жидкости на процесс формирования структуры силикагеля / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн // Коллоид. журн. – 1953. – Т. 15, вып. 1. – С. 45–50.

13. *Неймарк, И. Е.* Влияние катионов и pH гидрогеля кремневой кислоты на структуру сухого силикагеля / И. Е. Неймарк, И. Б. Слинякова // Коллоид. журн. – 1956. – Т. 18, вып. 2. – С. 219–226.

14. *Оккерсе, К.* Пористый кремнезем / К. Оккерсе. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. – М., Мир. – 1973. – С. 233–282.

15. *Okkerse, C.* La textura de la silica en tant que resultat de sa formation par effect catalytique / C. Okkerse, J. H. DeBoer // J. Chem. Phys. et Phys. Chim. Biol. – 1960. – Vol. 57, N 6. – P. 534–542.

16. *Классен, В. И.* Омагничивание водных систем / В. И. Классен. – М.: Химия, 1982.

Поступила в редакцию 29.12.2015

УДК 541.183

В. С. КОМАРОВ, С. В. БЕСАРАБ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОЛЕВОГО ТЕМПЛАТА НА СТРУКТУРУ СИЛИКАГЕЛЯ

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: steanlab@gmail.com

Изучено влияние природы солевых темплатов на структурные параметры силикагелей. Показано, что эффект действия солевых темплатов зависит от теплоты гидратации их ионов, а также от концентрации темплата в составе геля кремниевой кислоты и температуры предварительной его сушки.

Ключевые слова: удельная поверхность, БЭТ, адсорбция.

V. S. KOMAROV, S. V. BESARAB

EFFECT OF THE NATURE OF SALT TEMPLATES ON THE STRUCTURE OF SILICA GEL

Institute of General and Inorganic Chemistry of the NationalAcademy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: steanlab@gmail.com

The effect of the salt template nature on structural parameters of silica gel has been studied. It has been shown that this effect depends on the ions' hydration heat as well as the template concentration in the silicic acid gel and the temperature of its preliminary drying.

Keywords: specific surface area, BET, adsorption.

В работе [1] показано влияние солевого темплата на структуру получаемых мезопористых силикагелей. Рассмотрены особенности действия солевых темплатов и результаты его влияния на структуру получаемых образцов, определены возможные варианты действия темплата и его роль при формировании пористости твердых тел.

Попутно показано, что природа солевого темплата и эффективность его применения для регулирования пористой структуры силикагелей зависят от состава темплата, свойств его катиона и аниона, несущих основную ответственность за формирование пористой структуры силикагеля в процессе его сушки.

Дело в том, что гидратация ионов оказывает очень сильное влияние на свойства растворов и кинетику многих физико-химических процессов, т.е. на структурные, энергетические и химические изменения, которые наблюдаются в воде при добавлении к ней электролитов [2]. Заряженные ионы солевого темплата должны изменять внутреннее поле воды, определяемое электрическим полем диполя, причем эффект зависит от поляризующей силы иона, которая определяется плотностью заряда, т. е. отношением заряда иона к его радиусу. Маленькие ионы, обладающие большой плотностью заряда, будут сильно воздействовать на структуру воды по сравнению с большими ионами, имеющими малую плотность заряда. Следовательно, маленькие ионы будут притягивать молекулы воды, разрушая при этом ее собственную структуру. В результате возникает структура, отличная от той, что имеется в чистой воде.

Учитывая данные обстоятельства, нами проведен синтез силикагеля с участием различных солевых темплатов, укрепляющих (Na_2SO_4, $MgSO_4$) и разрушающих (KCl, $CsNO_3$) структуру воды. С этой целью образцы кремнегеля осаждали из 10%-ного раствора Na_2SiO_3 раствором серной кислоты.

Кремнегель, отмытый от электролита и отжатый на вакуум-фильтре, разделен на 6 равных частей, в каждую из которых вводили солевые темплаты. Полученные образцы, содержащие

© Комаров В. С., Бесараб С. В., 2016

равные весовые доли темплата, после сушки при комнатной температуре прокаливали при более высокой температуре, которая, как правило, ниже температуры разложения солевого темплата.

Адсорбционно-структурные исследования показывают, что сорбционная емкость образца, полученного с участием темплата, укрепляющего структуру воды, заметно выше структурных показателей контрольного образца и образцов, синтезированных в присутствии темплатов, разрушающих структуру воды.

Причина данных различий, как уже отмечали, связана с тем, что катионы Mg^{2+} и Na^{+}, анион SO_4^{2-} понижают структурную температуру воды, в то время как Cs^{+}, Cl^{-}, K^{+}, NO_3^{-} повышают ее. В результате такого действия катионов и анионов, которые внедряясь в структуру воды, разрушают ее льдоподобный каркас и в силу малой плотности заряда ион-дипольное взаимодействие оказывается незначительным для создания гидратной оболочки. Это в итоге приводит к тому, что ионы в растворе создают собственную структуру, которая с чистой водой может характеризоваться большей или меньшей вязкостью, а в случае слабогидратированных ионов – ниже вязкости чистой воды.

Достоверность полученных результатов и их интерпретация подтверждают линейную зависимость сорбционной емкости полученных силикагелей в зависимости от температуры сушки в присутствии ионов изученных солевых темплатов (рис. 1). Установлено, что с ростом теплоты гидратации ионов солевого темплата сорбционная емкость образцов силикагеля увеличивается и, наоборот, с уменьшением ее величина V_s уменьшается. Удельная поверхность образцов в данном случае имеет обратную зависимость, т.е. с ростом V_s образца удельная поверхность сокращается, а при смещении пористой структуры образца в область мелких пор увеличивается. Справедливость данного положения подтверждает и кривая распределения объема пор по радиусам (рис. 2).

Наряду с этим представляло интерес изучить структурные изменения получаемых образцов в зависимости от состава солевого темплата и температуры сушки синтезируемых мезопористых силикагелей.

Температура сушки образцов проводилась при 30 и 80 °С. Теплоемкость ионов, как показал А. В. Капустинский с сотрудниками [1–7], определяется изменением гидратации ионов с повышением температуры и сопровождается ослаблением связей между ионами и молекулами воды.

Поэтому действие температуры сушки, помимо уменьшения действия сил капиллярной контракции, которое, с одной стороны, направлено на сжатие структуры образцов, а с другой – вследствие уменьшения степени гидратации частиц силикагеля увеличивает их взаимодействие друг с другом, способствуя тем самым образованию структурного каркаса силикагеля, характеризуется различной упаковкой его частиц.

Помимо этого при низкой температуре сушки высокое поверхностное натяжение жидкой воды, содержащейся в геле, сжимает скелет последнего в процессе сушки. Этот эффект особенно значителен при удалении части воды из относительно широких полостей, когда оставшаяся в геле вода образует мениски между элементами скелета. Кроме того, с понижением температуры сушки увеличивается время, в течение которого действует сила, сжимающая скелет геля.

Таким образом, при более низкой температуре высушивания наблюдается уменьшение объема пор, так как с понижением температуры возрастает поверхностное натяжение воды

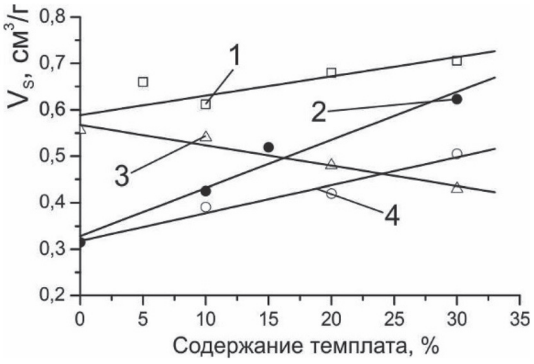


Рис. 1. Изменение сорбционной емкости образцов силикагеля в зависимости от содержания темплата и температуры предварительной сушки: *1* – $MgSO_4$, 80 °С, *2* – Na_2SO_4, 30 °С, *3* – $CsNO_3$, 80 °С, *4* – KCl, 30 °С

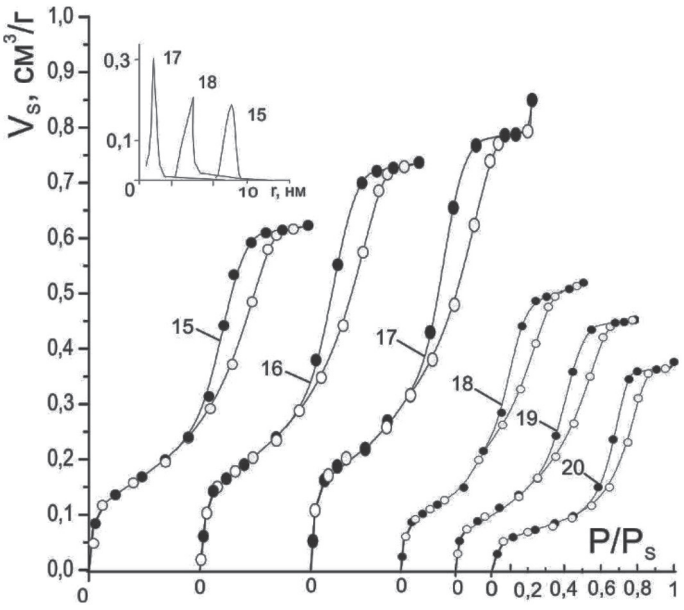


Рис. 2. Адсорбционно-структурные параметры изученных образцов. Номера изотерм соответствуют номерам образцов в таблице

и длительность обезвоживания. Наоборот, с ростом температуры сушки частицы геля теряют воду гидратного слоя, вследствие чего ионы солевого темплата, укрепляющие структуру воды, увеличивают вероятность результативности взаимодействий частиц друг с другом, способствуя тем самым образованию более рыхлого структурного каркаса силикагеля с более высокой емкостью поглощения. Итак, с ростом температуры сушки уменьшается действие сил капиллярной контракции, непосредственно связанных с поверхностным натяжением воды.

Таким образом, результаты исследования показывают, что способ сушки сильно влияет на конечную структуру ксерогеля. С одной стороны, в ходе высушивания продолжается процесс конденсации, вызывающий увеличение размеров элементарных частиц, а с другой – можно ожидать значительное влияние на степень упаковки элементарных частиц.

В таблице представлены результаты, отражающие зависимость конечной структуры образца от температуры сушки гидроксидов при разных температурах до постоянной массы перед окончательной сушкой при 150 °С.

Наряду с этим следует отметить, что структуру силикагелей можно изменять на любой стадии их приготовления, включая застудневание, последующую обработку гидрогеля посредством старения и промывки различными жидкостями, а также высушиванием. Влияние всех этих факторов можно качественно понять и предсказать на основе конденсационной теории, в которой главная роль отводится скорости реакции конденсации кремниевой кислоты на всех стадиях формирования структуры силикагеля.

Реакция конденсации протекает до тех пор, пока в системе присутствует вода и скорость ее определяется главным образом значением pH. Реакция конденсации идет даже тогда, когда твердый силикагель находится в контакте с водными растворами, приводящими к росту элементарных частиц, снижающих величину удельной поверхности.

Не исключено, что на формирование структуры силикагеля в данном случае оказывают влияние и другие факторы, среди них кристаллы темплата, размер которых зависит от температуры сушки образца: чем выше температура сушки, тем меньший размер кристаллов и, наоборот, размер кристаллов солевого темплата увеличивается при более низкой температуре его сушки. Кроме этого, не исключено, что с ростом температуры сушки увеличивается и отток паров воды из ассоциатов частиц силикагеля и их агрегатов, что в определенной степени препятствует более плотной их упаковке.

Анализ полученных результатов показывает, что сорбционная емкость образцов, высушенных в присутствии темплата, укрепляет структуру воды заметно выше аналогичных показателей контрольного образца и образца, содержащего темплат, который разрушает структуру воды (таблица).

Адсорбционные характеристики силикагеля, синтезированного с участием солевого темплата

Номер образца	Солевой темплат	Содержание темплата, мас.%	Температура, °С	Сорбционный объем, $см^3/г$	Удельная поверхность, $м^2/г$
1	SiO_2(контроль)	–	30	0,315	390
2	$MgSO_4$	10	30	0,448	490
3	$MgSO_4$	30	30	0,534	538
4	$CsNO_3$	10	30	0,320	289
5	$CsNO_3$	20	30	0,350	252
6	$CsNO_3$	30	30	0,395	244
7	KCl	10	30	0,391	286
8	KCl	20	30	0,420	340
9	KCl	30	30	0,505	339
10	Na_2SO_4	10	30	0,425	375
11	Na_2SO_4	15	30	0,519	352
12	Na_2SO_4	30	30	0,623	348
13	SiO_2(контроль)	–	80	0,556	271
14	$MgSO_4$	5	80	0,660	530
15	$MgSO_4$	10	80	0,612	451
16	$MgSO_4$	20	80	0,680	450
17	$MgSO_4$	30	80	0,706	456
18	$CsNO_3$	10	80	0,540	460
19	$CsNO_3$	20	80	0,480	360
20	$CsNO_3$	30	80	0,430	277

Иначе говоря, весь комплекс причин, связанных с образованием мелкопористой структуры силикагеля, обусловленной размером частиц и их взаимодействием друг с другом, в некоторой степени нарушен скоростью паровыделения из внутренних частей высушиваемого образца. При этом характерно, что сорбционная емкость образцов силикагеля в зависимости от температуры его сушки линейно изменяется с ее ростом: наибольший эффект наблюдается в случае солевых темплатов, укрепляющих структуру воды, и более низкий в случае темплата, разрушающего ее структуру. Одна из причин данных структурных различий связана с прочностью связи гидратной воды с ионами темплата, для дегидратации которой необходима дополнительная затрата энергии, в результате чего процесс обезвоживания темплата смещается в область более высоких температур. В итоге создаются условия, которые способствуют изменению свойств растворителя, таких как его вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическая постоянная [7–10], т. е. изменяются свойства среды, в которой происходит формирование структуры силикагеля. В целом структура раствора будет определяться двумя факторами: стремлением иона ориентировать молекулы воды определенным образом и влиянием на них соседних молекул воды, противодействующих такой ориентации и стремящихся сохранить свою первоначальную структуру.

Процесс структурообразования и регулирования пористой структуру мезопористых силикагелей, как и других пористых материалов, является многофакторным процессом, поэтому трудно сказать, какой из факторов является превалирующим [10–18]. Тем не менее из сопоставления результатов адсорбционно-структурных характеристик видно, что образцы силикагеля, отмытые от электролитов, и образцы, содержащие темплат и высушенные при заданной температуре, а затем отмытые, обладают различными структурными показателями. Так, например, емкость поглощения образцов, высушенных вместе с темплатом с последующим его удалением, на 0,15 $см^3/г$ выше, чем у образца без темплата.

Итак, проведенные исследования показывают, что структурные параметры синтезируемых мезопористых образцов силикагеля существенно изменяются от природы солевого темплата и среды, в которой его структура формируется. Эти два взаимосвязанных фактора ответственны за структуру синтезируемых образцов. Многие, к сожалению, не обращают на это внимание, в особенности на среду, в которой формируется пористость образца, игнорируют присутствие в ней электролитов, оказывающих влияние на свойства раствора, а в конечном итоге, на процесс

структурообразования твердых тел. Безусловно, учет данных факторов расширяет возможности синтеза пористых материалов и, главное, раскрывает механизм структурообразования гелей SiO_2, открывая тем самым новые горизонты для разработки эффективных методов синтеза адсорбентов, катализаторов и носителей с заранее заданной пористой структурой.

Список использованной литературы

1. *Комаров, В. С.* Влияние солевого темплата на адсорбционно-структурные параметры монтмориллонитовой глины / В. С. Комаров, С. В. Бесараб // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 1. – С. 19–32.

2. *Bernal, J. D.* Water and ionic solution particular reference to hydrogen and hydroxyl ions / J. D. Bernal, R. H. Fouler // J. Chem. Phys. – 1933. – Vol. 1. – P. 515–548.

3. *Капустинский, А. В.* К термодинамике гидратации электролитов / А. В. Капустинский // ЖФХ. – 1941. – Т. 15. – С. 1055–1056.

4. *Капустинский, А. В.* К теории темплоемкостей / А. В. Капустинский // ЖФХ. – 1942. – Т. 12. – С. 186–192.

5. *Капустинский, А. В.* Ионная гидратация и ее механизм / А. В. Капустинский // ЖФХ. – 1958. – Т. 32. – С. 1648–1657.

6. *Капустинский, А. В.* Энергия теплоты гидратации и объемы ионов в водных растворах в связи с их электростатической характеристикой / А. В. Капустинский, С. И. Дракин, Б. М. Якушевский // ЖФХ. – 1953. – Т. 27. – С. 433–442.

7. *Kistler, S. S.* Coherent expanded aerogels / S. S. Kistler // J. Phys. Chem. – 1932. – Vol. 36, N 1. – P. 52–64.

8. *Поляков, М. В.* Адсорбционные свойства силикагеля и его структура / М. В. Поляков // ЖФХ. – 1931. – Т. 2, вып. 6. – С. 799–805.

9. *Неймарк, И. Е.* Силикагель, его получение, свойства и применение/ И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова думка, 1973. – 199 с.

10. *Jones, S. K.* The viscosity of aqueous solution as a function of the concentration/ S. K. Jones, J. Talley // J. Am. Chem. Soc. – 1933. – Vol. 55. – P. 624–642.

11. *Jones, J.* The viscosity of solutions of salts in methanol / J. Jones, H. J. Fourwalt // J. Am. Chem. Soc. – 1935. – Vol. 57. – P. 2041–2045.

12. *Jones, S. K.* The viscosity of aqueous solution of electrolytes as a function of the concentration. V. Sodium Chlorite / S. K.Jones, S. M.Christian //J. Am. Chem. Soc. – 1937. – Vol. 59. – P. 484–486.

13. *Самойлов, О. Я.* Об аддитивном действии ионов на вязкость воды / О. Я. Самойлов // Изв. АН СССР. ОХН. – 1945. – С. 30–34.

14. *Cox, W. M.* The viscosity of strong electrolytes measured by a differential method / W. M.Cox, G. H. Wolfenger // Proc. Roy. Soc. – 1934. – Vol. 145. – P. 476–488.

15. *Bingham, E. C.* Fluidity of electrolytes / E. C. Bingham // J. Phys. Chem. – 1941. – Vol. 45. – P. 88–93.

16. *Harned, H. S.* The diffusion coefficients of lithium and sodium sulfates in dilute aqueous solution at 25 C / H. S. Harned, C. A. Biake // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. – P. 2448–2450.

17. *Hasted, J. B.* Dielectric properties of aqueous ionic solutions. Parts 1 and 2 / J. B. Hasted, D. M. Ritson // J. Chem. Phys. – 1948. – Vol. 16. – P. 1–24.

18. *Harned, H. S.* The differential diffusion coefficient of potassium chloride in aqueous solutions / H. S. Harned, R. L. Nut tal // J. Am. Chem. Soc. – 1949. – Vol. 71. – P. 1460–1463.

Поступила в редакцию 12.01.2013

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 543.552.054.1

А. И. КУЛАК[1], Н. П. МАТВЕЙКО[2]

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

[1]Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: kulak@igic.bas-net.by,
[2]Белорусский государственный экономический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: matveiko_np@mail.ru

Показана возможность определения концентрации алюминия в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии. Метод основан на электрохимическом катодном концентрировании алюминия на вибрирующем ртутном пленочном электроде с последующей регистрацией анодного тока на потенциодинамической вольтамперограмме. В отличие от известных электрохимических методик косвенного определения алюминия, основанных на анализе адсорбированных комплексов алюминия с красителями, предложенный подход позволяет осуществлять прямое определение алюминия без связывания его в комплексные соединения. Метод базируется на обнаруженном авторами обратимом процессе восстановления–окисления алюминия при pH 3,0–4,5 в водно-диметилсульфоксидном электролите, содержащем хлорид кальция, и характеризуется относительным стандартным отклонением 1,8–2,4 % в интервале концентраций алюминия от 10^{-4} до 10^{-5} г/дм^3.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, определение алюминия, пленочный ртутный электрод.

A. I. KULAK[1], N. P. MATVEIKO[2]

DETERMINATION OF ALUMINUM IN WATER SOLUTIONS BY STRIPPING VOLTAMMETRY

[1]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: kulak@igic.bas-net.by,
[2]Belarusian State Economic University, Minsk, Belarus,
e-mail: matveiko_np@mail.ru

The possibility for determining the concentration of aluminum in aqueous solutions by stripping voltammetry has been demonstrated. The method is based on electrochemical cathodic aluminum accumulation on a vibrating mercury film electrode with subsequent registration of anodic current on the potentiodynamic voltammogram. Unlike conventional electrochemical methods of indirect determination of aluminum, based on the analysis of the adsorbed complexes of aluminum with dyes, the proposed approach allows to realize the direct determination of aluminum without binding it into coordination compounds. The method is based on the process of reversible reduction and oxidation of aluminum at pH 3,0–4,5 in aqueous dimethyl sulfoxide electrolyte containing calcium chloride, discovered by the authors, and has relative standard deviation of 1,8–2,4% in the aluminum concentration range from 10^{-4} to 10^{-5} g/dm^3.

Keywords: stripping voltammetry, determination of aluminum, mercury film electrode.

Введение. В большинстве методик инверсионно-вольтамперометрического (ИВА) определения алюминия лежит связывание ионов алюминия в комплекс с органическими лигандами – купфероном [1, 2], солохромом фиолетовым RS [3], ализарином [4], пирогаллоловым красным [5], 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфоновой кислотой [6, 7], с последующим регистрацией пика катодного тока методами потенциодинамической, дифференциально-импульсной, либо квадратно-волновой вольтамперометрии [8]. В качестве индикаторного электрода используется ртутно-капельный [2–6], пленочный ртутный [7] либо висмутовый [1] электрод. В частности, определение алюминия в присутствии 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфоновой кислоты с использованием

© Кулак А. И., Матвейко Н. П., 2016

ртутного пленочного электрода осуществляется по пику тока при –1,15 В и характеризуется порогом чувствительности 1 мкмоль/дм^3 [7].

Такое определение алюминия является косвенным, поскольку в ИВА анализе участвуют не ионы Al^{3+}, а комплексные соединения алюминия, адсорбированные на поверхность индикаторного электрода. Использование адсорбционной стадии не только усложняет процесс анализа, но и является источником погрешностей, поскольку при наличии мешающих компонентов в анализируемом растворе они могут конкурировать с комплексными соединениями алюминия за адсорбционные места на поверхности электрода [1]. Кроме того, образование комплексных соединений алюминия с индикаторными красителями может вносить неопределенность в результаты анализа, поскольку, как правило, алюминий с этими лигандами образует соединения переменного состава [9].

Цель настоящего исследования – разработка метода прямого ИВА определения алюминия путем электрохимического концентрирования алюминия, а не его комплексов с органическими лигандами, на поверхности ртутного пленочного электрода, с последующей регистрацией пика анодного тока окисления на потенциодинамической поляризационной кривой.

Методика эксперимента. Анализ осуществляли в кварцевой ячейке емкостью 20 мл, содержащей 10 мл фонового водного раствора хлорида кальция $CaCl_2$ квалификации «х.ч.» и диметилсульфоксида (ДМСО) квалификации «х.ч.». Алюминий вводили в виде $Al_2(SO_4)_3$ с использованием стандартного образца состава раствора ионов алюминия (III) ГСО 7758-2000. Раствор деаэрировали продуванием азота с содержанием кислорода менее 0,0001 %. В качестве индикаторного электрода использовали амальгамированную серебряную проволоку с рабочей площадью 0,23 см^2; в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода – насыщенный хлоридсеребряный электрод; значения потенциалов представлены относительно данного электрода сравнения. Электрохимическую очистку индикаторного электрода проводили в течение 20 с при потенциале –0,6 В. Для осуществления ИВА процессов применяли вольтамперометрический анализатор ТА–4 (ТомьАналит, РФ) с двухэлектродной электрохимической ячейкой и вибрирующим электродом. Расчет количества алюминия выполняли с помощью программы «VALabTx»; относительное стандартное отклонение (S_r) и интервальное значение с доверительной вероятностью 95% ($\pm\Delta x$) рассчитывали с использованием программы OriginPro 7.0.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что при катодной поляризации ртутного пленочного электрода в водных растворах, содержащих добавки ДМСО и $CaCl_2$, на электродной поверхности происходит восстановление ионов Al^{3+}, характеризующееся пиком катодного тока на поляризационной потенциодинамической кривой (рис. 1, кривая *2*). Процесс катодного восстановления ионов Al^{3+} начинается с потенциалов около –1,7 В; максимальные значения тока достигаются при –1,83 ÷ –1,85 В. При более высокой катодной поляризации, начиная с –1,95 ÷ –2,0 В катодный ток обусловлен преимущественно выделением водорода. В частности, при потенциалах ниже –2,1 В

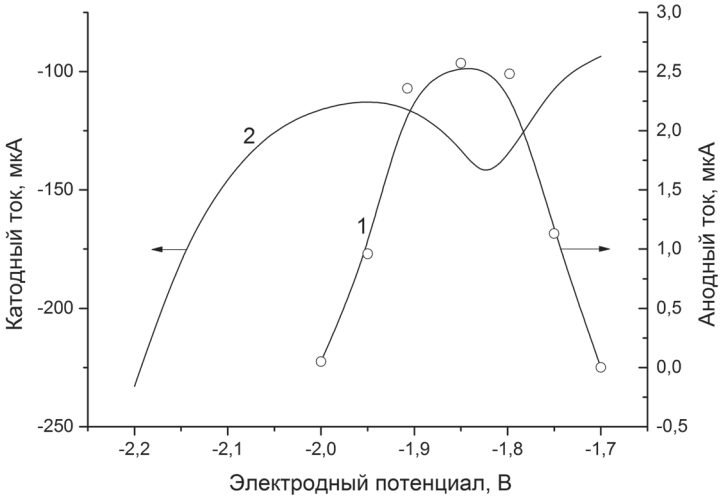


Рис. 1. Зависимость анодного тока окисления алюминия, аккумулированного ртутным пленочным электродом за 50 с катодной поляризации в растворе, содержащем 0,05 мг/дм^3 алюминия (*1*) и катодная поляризационная потенциодинамическая кривая, полученная при скорости развертки потенциала 20 мВ/с в растворе, содержащем 73 мг/дм^3 алюминия (*2*); фоновый раствор 0,1 моль/дм^3 $CaCl_2$ + 0,28 моль/дм^3 ДМСО + HCl (pH 3,7)

ток выделения водорода становится преобладающим над током восстановления алюминия даже при достаточно высокой его концентрации (73 мг/дм^3). Следует отметить, что принципиальная возможность восстановления ионов Al^{3+} до Al^0 ранее была показана в экспериментах по полярографическому определению алюминия [10, 11].

Осаждающийся Al^0 может стабилизироваться в результате образования амальгамы, которая способна содержать до 0,015 ат. % Al [12], и впоследствии может быть окислена в ходе анодной поляризации. Поэтому процесс катодного восстановления ионов Al^{3+} в данных условиях может быть использован для концентрирования алюминия на пленочном ртутном электроде применительно к методу инверсионной вольтамперометрии.

Как видно из кривой *1* на рис. 1, потенциал накопления $E_н$ алюминия располагается в достаточно узком диапазоне от –1,9 до –1,8 В. На данном рисунке приведены значения пикового тока анодного окисления накопленного алюминия, характеризующие количество накопленного алюминия в зависимости от потенциала накопления. При $E_н > –1,8$ В концентрирование алюминия на индикаторном электроде не происходит ввиду отсутствия необходимых условий его катодного восстановления (рис. 1, кривая *2*). При $E_н < –1,9$ В процесс концентрирования затрудняется вследствие существенного роста скорости паразитного процесса катодного выделения водорода.

На поляризационных потенциодинамических кривых анодного окисления осажденного алюминия регистрируется пик анодного тока в интервале потенциалов –1,2 ÷ –0,8 В при скорости линейной развертки потенциала 100–200 мВ/с. На рис. 2, *а* приведены типичные вольтамперограммы, полученные в растворе 0,1 моль/дм^3 $CaCl_2$ + 0,28 моль/дм^3 ДМСО при pH 4,5, и характеризующие как фоновый ток (кривая *3*), так и ток на электроде с алюминием, осажденным из электролита, содержащего $2·10^{-5}$ г/дм^3 (кривая *2*) и $4·10^{-5}$ г/дм^3 (кривая *1*) в пересчете на 100% алюминия. Вычитание фонового тока позволяет выделить пик тока окисления алюминия (рис. 2, *б*), высота которого является функцией количества алюминия, аккумулированного ртутным пленочным электродом в процессе катодной поляризации.

Следует отметить, что существенную роль в процессе катодного накопления алюминия на ртутном электроде играет наличие добавки ДМСО в рабочем электролите. Снижение концентрации ДМСО до уровня ниже 0,14 моль/дм^3 приводит к уменьшению тока анодного окисления алюминия (табл. 1) вплоть до практически полной неразличимости его от уровня фона при концентрации Al ниже 0,10 моль/дм^3. В этих условиях в процессе электрохимического концентриро-

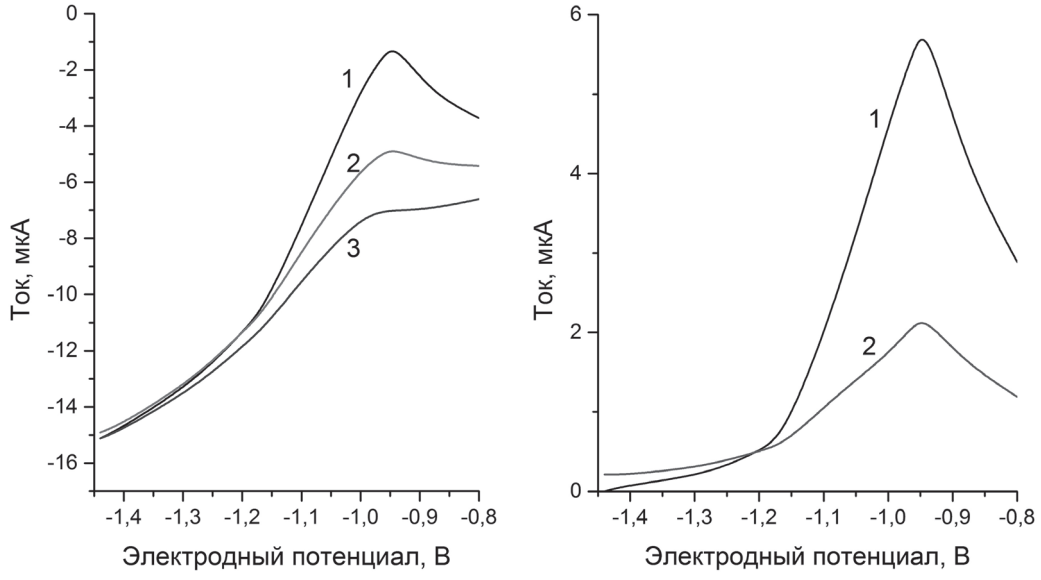


Рис. 2. Анодные потенциодинамические кривые, исходные (*а*) и с вычетом фонового тока (*б*), полученные при скорости развертки потенциала 200 мВ/с на ртутном пленочном электроде в фоновом растворе (*3*), содержащем алюминий в концентрации $2·10^{-5}$ (*2*) и $4·10^{-5}$ г/дм^3 (*1*); состав фона: 0,1 моль/дм^3 $CaCl_2$ + 0,28 моль/дм^3 ДМСО + HCl (pH 3,7). Накопление производилось при –1,9 В в течение 50 с

вания алюминия на индикаторном электроде становится преобладающим конкурентный процесс катодного выделения водорода. Однако повышение концентрации ДМСО в фоновом электролите выше 0,28 моль/дм^3 также нецелесообразно, поскольку это не приводит ни к увеличению аналитического сигнала, ни к повышению точности определения концентрации алюминия.

Таблица 1. **Зависимость величины тока окисления алюминия и его относительного стандартного отклонения (S_r) от содержания алюминия (C_{Al}), диметилсульфоксида ($C_{ДМСО}$) и от величины pH в фоновом электролите для варьируемых значений потенциала $E_{нак}$ и времени $t_{нак}$ процесса накопления**

$C_{ДМСО}$, моль/л	pH	C_{Al}, г/дм^3	$E_{нак}$, В /$t_{нак}$, с	Анодный ток, мкА	S_r, %
0,28	4,0	$1\cdot10^{-4}$	–1,90 / 40	4,89	2,4
0,28	4,0	$1\cdot10^{-5}$	–1,90 / 40	0,53	1,8
0,11	3,5	$5\cdot10^{-5}$	–1,90 / 60	0,21	6,3
0,14	3,5	$5\cdot10^{-5}$	–1,90 / 60	1,64	2,1
0,20	3,5	$5\cdot10^{-5}$	–1,90 / 60	2,53	2,3
0,30	3,5	$5\cdot10^{-5}$	–1,90 / 60	2,40	1,5
0,28	3,1	$5\cdot10^{-5}$	–1,90 / 60	1,95	6,0
0,28	3,5	$5\cdot10^{-5}$	–1,90 / 60	2,36	3,7
0,28	4,0	$5\cdot10^{-5}$	–1,90 / 60	2,43	2,4
0,28	4,4	$5\cdot10^{-5}$	–1,90 / 60	2,33	2,2
0,28	4,6	$5\cdot10^{-5}$	–1,90 / 60	1,92	7,1
0,28	4,0	$5\cdot10^{-5}$	–1,75 / 50	1,13	2,6
0,28	4,0	$5\cdot10^{-5}$	–1,80 / 50	2,48	1,7
0,28	4,0	$5\cdot10^{-5}$	–1,85 / 50	2,57	1,6
0,28	4,0	$5\cdot10^{-5}$	–1,95 / 50	0,96	2,8
0,28	4,0	$5\cdot10^{-5}$	–2,00 / 50	0,05	18,1

Диапазон pH, приемлемый для определения алюминия, обусловлен как необходимостью воспрепятствовать процессу гидролиза ионов Al^{3+}, так и минимизацией различного рода побочных процессов как на стадии катодного накопления алюминия, так и при его анодном окислении. Установлено, что наилучшие результаты (наибольшие значения анодных токов окисления алюминия) получаются в интервале pH от 3,5 до 4,5 (табл. 1). При понижении pH ток окисления алюминия существенно падает, вплоть до нуля при pH 2,5. Это, вероятно, связано с затруднениями в концентрировании алюминия на электроде из-за интенсивного выделения водорода и химического растворения осаждающегося алюминия. Снижение тока окисления алюминия при повышении pH > 4,5 обусловлено предположительно усилением процесса гидролиза ионов алюминия с образованием основных солей (аквагидроксокомплексов), которые не способны участвовать в образовании амальгамы и затрудняющих катодное восстановление алюминия на поверхности электрода.

Немаловажным для обеспечения высокой чувствительности метода является поддержание концентрации $CaCl_2$ в фоновом растворе в пределах 0,1–0,2 моль/дм^3. При меньших концентрациях $CaCl_2$ электрическая проводимость электролита становится недостаточной для регистрации воспроизводимых вольтамперных кривых, а при концентрациях заметно выше 0,2 моль/дм^3 происходит искажение формы вольтамперной кривой, затрудняющее однозначную идентификацию аналитического сигнала окисления алюминия.

Таким образом, электрохимическое накопление алюминия на ртутном пленочном электроде, обеспечивающее последующую регистрацию пика тока анодного окисления алюминия, целесообразно проводить в растворе (0,1–0,2) моль/дм^3 $CaCl_2$ + (0,15–0,28) моль/дм^3 ДМСО; необходимое значение pH 3,5–4,5 можно поддерживать добавлением хлористоводородной кислоты.

Время накопления алюминия определяется его исходной концентрацией в анализируемом растворе. Экспериментально установлено, что наилучшие результаты в интервале содержания алюминия $10^{-5} \div 10^{-4}$ г/дм^3 достигаются за 40–100 с. При времени накопления менее 40 с чувствительность метода снижается обратно пропорционально количеству накопленного алюминия, а при продолжительности выше 100 с происходит заметное искажение формы вольтамперной кривой и увеличивается погрешность определения алюминия.

В итоге при времени накопления 40–100 с и регистрации анодных потенциодинамических поляризационных кривых со скоростью развертки потенциала 100–200 мВ/с в интервале потенциалов от –1,2 до –0,8 В зависимость аналитического сигнала (величины тока анодного пика) от концентрации алюминия оказывается пропорциональной концентрации ионов алюминия в интервале $10^{-5} \div 10^{-4}$ г/дм^3. Соответствующая аналитическая функция имеет вид:

$$y = a + bx,$$

где $a = 0{,}291 \pm 0{,}121$ мкА, $b = 0{,}0474 \pm 0{,}019$ мкА дм^3 мкг$^{-1}$.

Для проверки правильности результатов предложенного инверсионно-вольтамперометрического определения алюминия способом «введено–найдено» в 9 мл деаэрированного фонового раствора, содержащего 0,1 моль/дм^3 $CaCl_2$ и 0,28 моль/дм^3 ДМСО (pH 4,0), при перемешивании провели электрохимическую очистку вибрирующего индикаторного электрода в течение 20 с при потенциале –0,6 В. Затем электрод поляризовали катодно при потенциале –1,90 В в течение 100 с. Регистрацию анодной вольтамперной кривой проводили в интервале –1,5 ÷ –0,8 В при скорости линейной развертки потенциала 200 мВ/с. На вольтамперной кривой пики тока отсутствовали, что свидетельствовало о чистоте фона. Затем в фоновый электролит добавили 1 мл стандартного раствора алюминия в концентрации 10^{-3} г/дм^3 и снова провели электрохимическую очистку индикаторного электрода с последующим электрохимическим концентрированием и регистрацией анодной вольтамперной кривой. В присутствии добавки алюминия в диапазоне потенциалов от –1,2 до –0,8 В регистрируется пик анодного растворения алюминия. По разности вольтамперных кривых, полученных в фоновом растворе и при добавлении 10^{-4} г/дм^3 алюминия, было рассчитано его содержание в растворе с высокой точностью, соответствующее введенной концентрации. Достаточно высокая точность имеет место и при снижении количества вводимого алюминия на порядок – относительные стандартные отклонения составляют единицы процентов (табл. 2).

Таблица 2. **Результаты проверки правильности прямого инверсионно-вольтамперометрического определения алюминия способом «введено–найдено»**

Введено алюминия, г/дм^3	Найдено алюминия, г/дм^3	Среднее количество алюминия в растворе, г/дм^3	Относительное стандартное отклонение, S_r, %	Доверительный интервал (при доверительной вероятности 0,95), г/дм^3
$1{,}00 \cdot 10^{-5}$	$0{,}98 \cdot 10^{-5}$ $0{,}97 \cdot 10^{-5}$ $1{,}01 \cdot 10^{-5}$ $1{,}02 \cdot 10^{-5}$	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$	2,38	$\pm 0{,}08 \cdot 10^{-5}$
$10{,}00 \cdot 10^{-5}$	$10{,}14 \cdot 10^{-5}$ $10{,}15 \cdot 10^{-5}$ $9{,}84 \cdot 10^{-5}$ $9{,}83 \cdot 10^{-5}$	$9{,}99 \cdot 10^{-5}$	1,79	$\pm 0{,}57 \cdot 10^{-5}$

Селективность метода обеспечивается преимущественно тем, что анодные вольтамперные кривые регистрируются в интервале потенциалов –1,5 ÷ –0,8 В. При этом катионы, характеризующиеся окислительно-восстановительными потенциалами меньшими, чем у ионов алюминия, на индикаторном электроде не концентрируются. В принципе мешающим элементом мог быть цинк, который в условиях определения алюминия способен накапливаться на электроде при по-

тенциалах –1,9 ÷ –1,8 В. Поэтому перед регистрацией каждой кривой целесообразно проведение очистки индикаторного электрода при потенциале –0,6 В, соответствующем потенциалу пика тока окисления цинка. Экспериментально установлено, что при проведении анализа раствора, содержащего совместно ионы алюминия и цинка, на анодной вольтамперной кривой максимум тока окисления алюминия расположен при потенциале –0,95 В, в то время как максимум тока окисления цинка – при потенциале –0,60 В. Поскольку пики тока отстоят друг от друга на величину, превышающую их полуширину, наложение их не происходит и не наблюдается искажений формы пика окисления алюминия. Влияние катионов, характеризующихся более высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала, чем цинк, исключается, так как окисление их восстановленных форм возможно лишь при значениях электродного потенциала, превышающих –0,3 В.

Резюмируя рассмотренные выше результаты, следует отметить, что предлагаемый способ прямого инверсионно-вольтамперометрического определения алюминия достаточно прост, экспрессен, не требует применения дефицитных реагентов, в частности индикаторных и комплексообразующих добавок. Он может быть применен для разработки методик анализа объектов окружающей среды, контроля качества сырья, пищевых продуктов и фармакопейных препаратов.

Список использованной литературы

1. *Kefala, G.* Determination of trace aluminium by adsorptive stripping voltammetry on a preplated bismuth-film electrode in the presence of cupferron / G. Kefala, A. Economou, M. Sofoniou // Talanta. – 2006. – Vol. 68, N 3. – P. 1013–1019.

2. *Qiong, L.* Determination of trace aluminum in foods by stripping voltammetry / L. Qiing [et al.] // Food Chem. – 2006. – Vol. 97, N 1. – P. 176–180.

3. *Downard, A. J.* Modification of the solvochrome violet RS method for the cathodic stripping voltammetric determination of aluminium / A. J. Downard, H. U. J Powell, S. Xu // Anal. Chim. Acta. – 1992. – Vol. 262, N 2. – P. 339–343.

4. *Opydo, J.* Determination of aluminium in tree samples by cathodic adsorptive stripping voltammetry / J. Opydo // Talanta. – 1997. – Vol. 44, N 6. – P. 1081–1086.

5. *Arancibia, V.* Determination of aluminium in water samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of pyrogallol red and a quaternary ammonium salt / V. Arancibia, C. Munoz // Talanta. – 2007. – Vol. 73, N 3. – P. 546–552.

6. *Carvalho, L. M.* Determination of aluminum as contaminant in dialysis concentrates by adsorptive cathodic stripping voltammetry / L. M. Carvalho [et al.] // Anal. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 546, N 1. – P. 79–84.

7. *Thomas, S. D.* Determination of aluminum by adsorptive cathodic stripping voltammetry with 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid (DASA): effect of thin mercury film electrode / S. D. Thomas // Electroanalysis. – 2006. – Vol. 18, N 22. – P. 2257–2262.

8. *Van den Berg, C. M. G.* Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters / C. M. G. Van den Berg // Anal. Chim. Acta. – 1991. – Vol. 250. – P. 265–276

9. *Тихонов, В. Н.* Аналитическая химия алюминия / В. Н. Тихонов. – М.: Наука, 1971. – 266 с.

10. *Talenick, I.* The direct polarography of aluminium / I. Talenick, J. A. Page // Talanta. – 1963. – Vol. 10, N 10. – P. 1055–1062.

11. *Reynolds, G. F.* The polarographic determination of aluminium V. The oscillographic polarography of aluminium in calcium chloride solution / G. F. Reynolds, T. J. Weber // Anal. Chim. Acta. – 1958. – Vol. 19. – P. 293–298.

12. *McAlister, A. J.* The AI-Hg (Aluminum-Mercury) system / A. J. McAlister // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1985. – Vol. 6, N 3. – P. 219–221.

Поступила в редакцию 29.03.2016

УДК 543.054

М. Ф. ЗАЯЦ[1], С. М. ЛЕЩЕВ[2]

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА АДДИТИВНОСТИ ЭНЕРГИИ ГИББСА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИИ НЕКОТОРЫХ ПЕСТИЦИДОВ

[1]Институт защиты растений, а/г Прилуки, Минский р-н, Беларусь,
e-mail: mikhail_zayats@tut.by,
[2]Белорусский государственный университет, Миск, Беларусь,
e-mail: leschev.sergey54@gmail.com

При температуре 20±1 °С в экстракционных системах гексан–вода, гексан–этиленгликоль, гексан–ацетонитрил, гексан–смеси ацетонитрила и воды и гексан–смеси ацетонитрила и этиленгликоля, наиболее часто применяющихся в аналитической химии пестицидов, изучено распределение не исследованных ранее пестицидов (анилинопиримидинов, динитроанилинов, карбаматов, сульфамидов, тиокарбаматов, фенилмочевин, фосфорорганических соединений, хлорацетанилидов и др.). Рассчитаны константы распределения и величины инкрементов функциональных групп констант распределения пестицидов между гексаном и полярной фазой, обсуждены факторы, влияющие на эти величины. Рассмотрена возможность прогнозирования констант распределения пестицидов на основе принципа аддитивности энергии Гиббса распределения или метода групповых инкрементов, а также оценена точность прогнозирования при его использовании.

Ключевые слова: прогнозирование констант распределения, принцип аддитивности энергии Гиббса распределения, инкремент функциональной группы.

M. F. ZAYATS[1], S. M. LESCHEV[2]

APPLICATION OF DISTRIBUTION GIBBS ENERGY ADDITIVITY PRINCIPLE FOR PREDICTION OF EXTRACTION OF SOME PESTICIDES

[1]Institute of Plant Protection, a/c Priluki, Minsk distr., Belarus,
e-mail: mikhail_zayats@tut.by,
[2]Belarusian State University, Minsk, Belarus,
e-mail: leschev.sergey54@gmail.com

The distribution of a number of pesticides (anilinopyrimidines, dinitroanilines, carbamates, sulfonamides, thiocarbamates, phenylureas, organophosphorus compounds, chloroacetanilides and others) in different extraction systems has been studied at 20±1 ºC. The distribution constants (P) and the values of the functional groups increments of the pesticide distribution constants between hexane and the polar phase have been calculated. The factors that affect these values have been discussed. The prediction possibility of the pesticide distribution constants on the basis of the principle of distribution Gibbs energy additivity, or the method of group increments, has been considered. The prediction accuracy of this method has been estimated.

Keywords: distribution constant prediction, the principle of distribution Gibbs energy additivity, functional group increment.

Введение. Для прогнозирования констант распределения (*P*) органических неэлектролитов часто используется принцип аддитивности энергии Гиббса распределения или метод инкрементов групп констант распределения [1–3]. Данный метод во многих случаях позволяет достаточно точно предсказать изменение константы распределения при введении того или иного заместителя в структуру молекулы. Очевидно, что даже оценочное прогнозирование константы распределения является важным для решения задач по выделению, разделению и концентрированию органических веществ с целью разработки методик их определения в различных объектах [4–7].

© Заяц М. Ф., Лещев С. М., 2016

При этом метод инкрементов групп достаточно хорошо работает при отсутствии выраженных эффектов внутримолекулярных взаимодействий [1–3].

Описанные в литературе попытки прогнозирования величин *P* с использованием инкрементов относятся преимущественно к достаточно простым по строению молекул веществам, содержащим одну или две, реже три функциональные группы [1–3]. В то же время таким сложным по структуре соединениям, как пестициды, в литературе по экстракции до настоящего времени не уделялось достаточного внимания [4–7]. Учитывая то, что содержание пестицидов в ряде объектов необходимо жестко контролировать [8], исследование возможности прогнозирования их констант распределения является актуальной задачей. Знание констант распределения пестицидов в свою очередь позволит выбрать оптимальные условия экстракционной пробоподготовки, включающей извлечение, концентрирование и отделение от матричных компонентов, при анализе различных объектов на содержание остаточных количеств пестицидов [4–7].

Цель настоящей работы – выяснить возможности прогнозирования констант распределения пестицидов различных классов на основе групповых инкрементов в разных экстракционных системах.

Экспериментальная часть. Для исследований использовали следующие вещества и реактивы: аналитические стандарты действующих веществ пестицидов, применяемых при возделывании сельскохозяйственных культур, а также пестицидов, запрещенных к применению в Беларуси [9], с содержанием действующих веществ 90,7–99,9%; ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ; вода деионизованная, тип 1; гексан, «х.ч.»; этиленгликоль и ацетон, «ч.д.а.».

При температуре 20±1 °С в экстракционных системах: гексан–вода, гексан–этиленгликоль (ЭГ), гексан–ацетонитрил (АН), гексан–смеси ацетонитрила и воды и гексан–смеси ацетонитрила и этиленгликоля было впервые систематически изучено распределение пестицидов различных классов: анилинопиримидины, динитроанилины, карбаматы, сульфамиды, тиокарбаматы, фенилмочевины, фосфорорганические соединения, хлорацетанилиды и др. Структурные формулы исследованных пестицидов приведены на рис. 1–3.

Концентрации пестицидов в равновесных фазах определяли на газовом хроматографе VarianCP3800 с тандемным масс-спектрометрическим детектором Varian 320-MS, на газовом хроматографе VarianCP3800 с импульсным пламенным фотометрическим детектором и на высокоэффективном жидкостном хроматографе Varian ProStar с тандемным масс-спектрометрическим детектором Varian 320-MS. Определение концентраций в растворах проводили при непосредственном вводе пробы в хроматограф или после предварительного ее перевода (выдувания в токе азота или реэкстракции и растворения) в подходящий растворитель (гексан или ацетон – для газовых хроматографов, ацетонитрил – для жидкостного).

Константы распределения пестицидов между гексаном и водой в диапазоне от 0,25 до 200 рассчитывали по убыли концентрации пестицида из гексановой фазы при соотношении объемов фаз гексан–вода, равном 1:100. При величинах *P* более 200 константы распределения рассчитывали методом реэкстракции равновесной полярной фазы гексаном с последующим анализом гексанового экстракта [1].

Константы распределения пестицидов в остальных экстракционных системах определяли как соотношение равновесных концентраций в гексановой и полярной фазах соответственно. Стандартные отклонения рассчитанных констант распределения *P* не превышали 10 %.

Инкременты функциональных групп, а также отклонения рассчитанных по инкрементам констант распределения веществ от экспериментальных величин $\Delta \lg P$ рассчитывали по методикам, приведенным в работах [1–3].

Стандартные отклонения рассчитанных инкрементов функциональных групп не превышали 0,2. В соответствии с изложенными в [10] подходами, значимо отличающимися от нуля, величинами $\Delta \lg P$ считались большие чем ±0,2–0,3.

Результаты исследований и их обсуждение. Рассмотрим полученные результаты. Из табл. 1 видно, что в системе гексан–вода для подавляющего большинства пестицидов величины логарифмов констант распределения значительно больше нуля. При этом наблюдаются очень большие различия в величинах $\lg P$, достигающие более 5,5 единиц. Замена воды на этиленгликоль

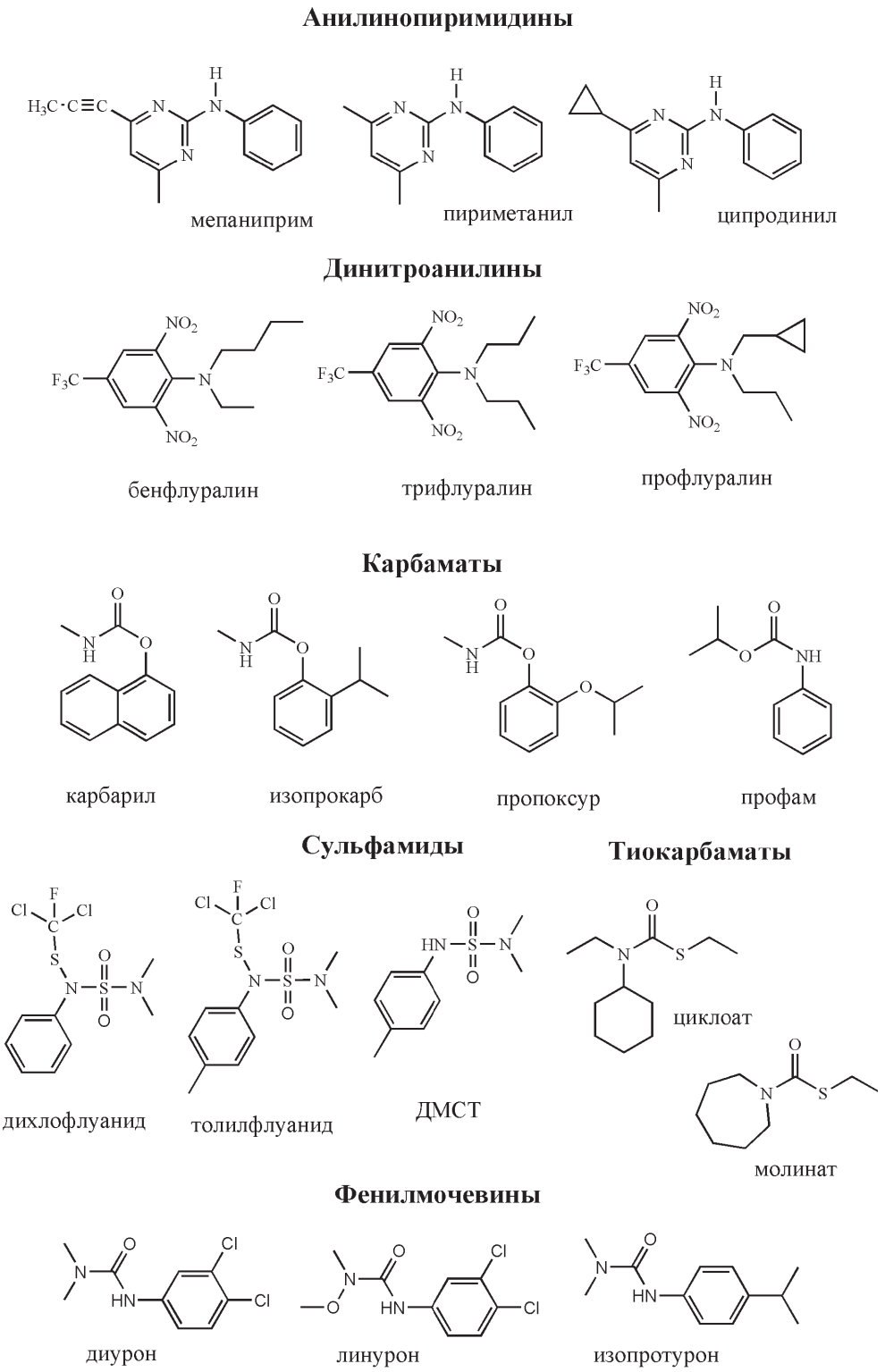


Рис. 1. Структурные формулы исследованных пестицидов класса анилинопиримидинов, динитроанилинов, карбаматов, сульфамидов, тиокарбаматов, фенилмочевин

и ацетонитрил приводит к резкому падению и нивелированию величин логарифмов констант распределения пестицидов. Причины указанных явлений обсуждены в работах [1–7].

На основании констант распределения пестицидов (табл. 1), в которых исходя из структуры будут наблюдаться незначительные внутримолекулярные взаимодействия, можно рассчитать инкременты некоторых функциональных групп. Так, для расчета инкремента амидной

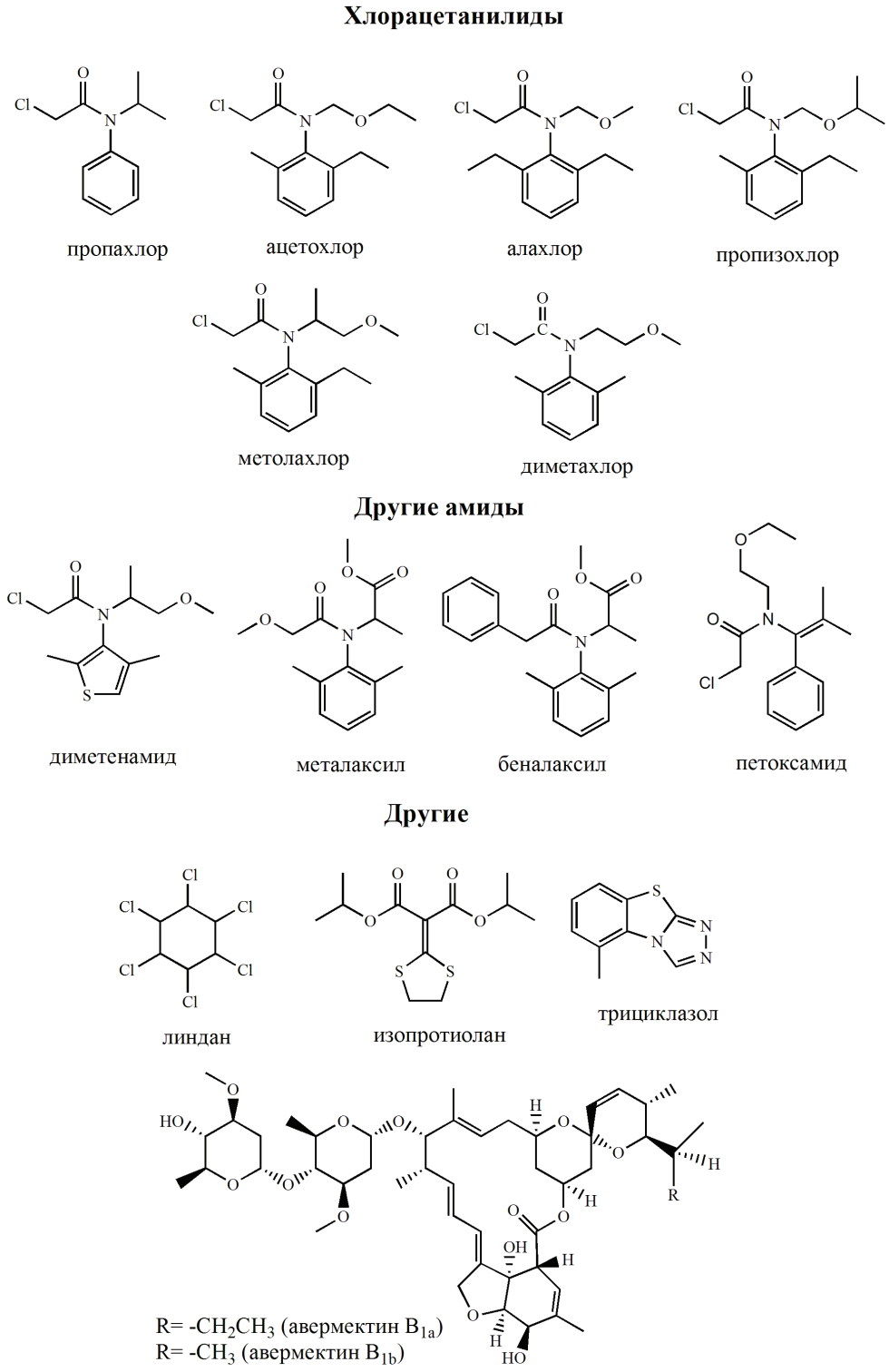
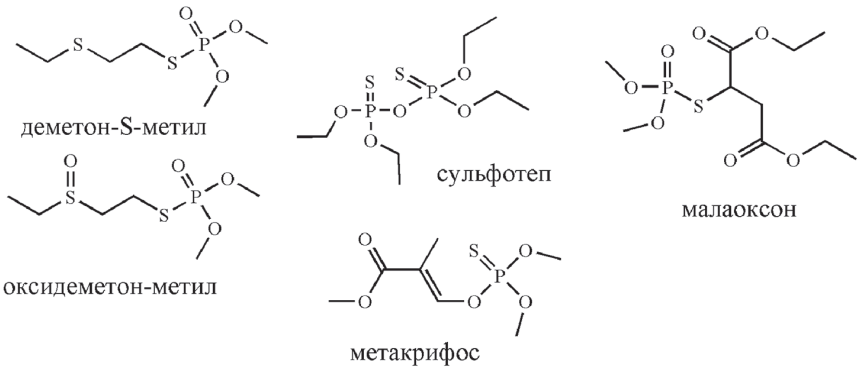


Рис. 2. Структурные формулы исследованных пестицидов класса хлорацетанилидов, макролидов и др.

и хлорацетамидной группы, связанной с ароматическим заместителем через атом азота, базовым соединением был выбран пропахлор. Для расчета инкремента карбаматной группы, связанной с ароматическим заместителем через атом кислорода, базовым соединением выбран изопрокарб, а связанной через атом азота – профам. Рассчитанные таким образом инкременты групп и использованные для расчета уравнения приведены в табл. 2. Инкременты $-CH_2-$, $C_6H_5^{ал}-$, $Cl^{ал}-$, $-O^{ал}-$, $-S^{ал}-$групп, использованные в расчетах, были взяты из [1–3].

Фосфорорганические соединения

Тиофосфаты



Дитиофосфаты

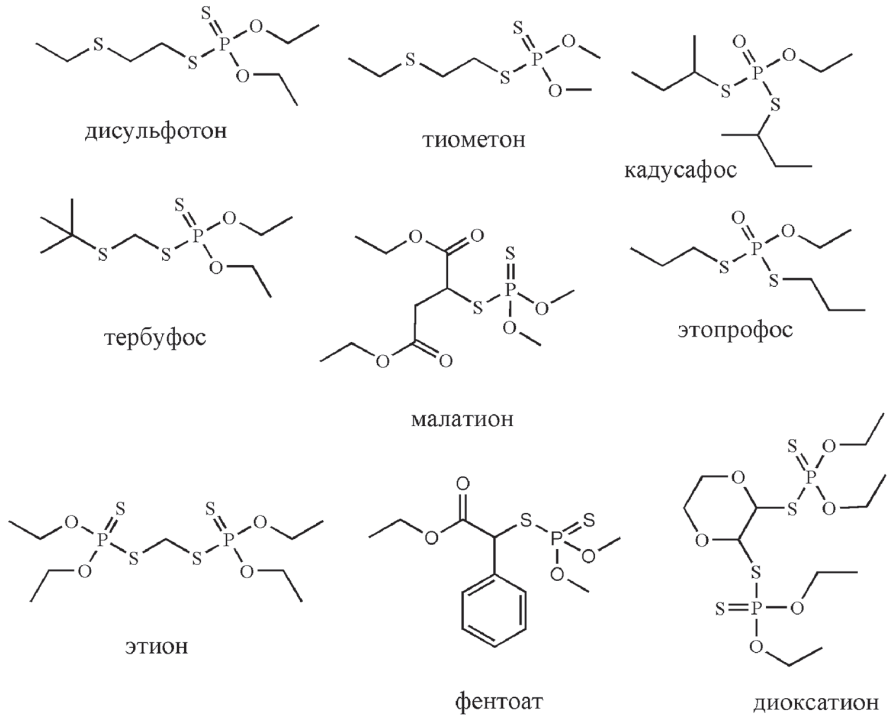


Рис. 3. Структурные формулы фосфорорганических пестицидов

Таблица 1. **Логарифмы констант распределения пестицидов в системах гексан–вода, гексан–этиленгликоль (ЭГ), гексан–ацетонитрил (АН), гексан–смеси ацетонитрила и воды и гексан–смеси ацетонитрила и этиленгликоля**

Соединение	Вода	ЭГ	АН	5% воды в АН	10% воды в АН	20% воды в АН	10% ЭГ в АН	20% ЭГ в АН
Анилинопиримидины								
Ципродинил	2,90	0,55	–0,52	–0,60	–0,40	–0,18	–0,72	–0,73
Мепаниприм	2,97	–0,39	–1,10	–1,32	–1,56	–1,06	–1,28	–1,33
Пириметанил	2,51	–0,33	–0,63	–0,92	–1,03	–0,61	–1,02	–0,93
Динитроанилины								
Бенфлуралин	>4,7	2,05	–0,40	–0,31	–0,14	0,54	–0,25	–0,11
Трифлуралин	>4,7	2,09	–0,43	–0,30	–0,13	0,53	–0,26	–0,10
Профлуралин	–	>1,9	–0,51	–0,39	–0,35	0,40	–0,48	–0,33

Окончание табл. 1

Соединение	Вода	ЭГ	АН	5% воды в АН	10% воды в АН	20% воды в АН	10% ЭГ в АН	20% ЭГ в АН
Карбаматы								
Карбарил	0,85	–1,52	–1,42	–1,78	–1,83	–1,52	–1,83	–1,50
Изопрокарб	0,74	–0,40	–1,35	–1,48	–1,34	–1,22	–1,57	–1,52
Пропоксур	–0,08	–0,74	–1,61	–1,96	–1,67	–1,62	–1,80	–1,88
Профам	1,93	–0,45	–0,90	–1,26	–1,01	–0,59	–1,08	<–1,2
Сульфамиды								
Дихлофлуанид	3,40	0,22	–1,14	–1,26	–1,31	–0,93	–1,31	–1,19
Толилфлуанид	3,80	0,48	–1,01	–1,17	–1,30	–0,78	–1,15	–1,09
ДМСТ	0,37	<–2,0	–1,50	–1,72	–1,78	–1,53	–1,91	–1,56
Тиокарбаматы								
Молинат	2,52	0,84	–0,03	–0,04	0,31	0,95	0,15	0,21
Циклоат	3,52	1,42	0,26	0,27	0,52	1,11	0,35	0,43
Фенилмочевины								
Изопротурон	0,30	–1,20	–1,28	–1,59	–1,54	–1,47	–1,66	–1,64
Диурон	0,65	–1,20	–1,10	–1,53	–1,58	–1,28	–1,45	–1,18
Линурон	1,56	–0,23	–1,24	–1,44	–1,06	–1,05	–1,35	–1,40
Фосфорорганические соединения								
тиофосфаты								
Деметон-S-метил	–0,13	–0,13	–1,25	–1,70	–1,51	–1,51	–1,47	–1,48
Оксидеметон-метил	<–0,8	–1,58	–2,09	–2,03	–2,35	–2,10	–2,62	–2,29
Сульфотеп	3,58	1,41	–0,74	–0,82	–0,44	–0,05	–0,73	–0,58
Малаоксон	0,16	–1,02	–1,64	–1,93	–2,11	–1,84	–2,09	–1,70
Метакрифос	2,28	0,41	–0,97	–1,02	–0,71	–0,13	–0,76	–0,80
дитиофосфаты								
Дисульфотон	3,64	1,51	–0,43	–0,43	–0,10	0,23	–0,45	–0,27
Тиометон	2,97	0,72	–0,79	–0,73	–0,56	0,01	–0,59	–0,58
Тербуфос	4,03	1,73	–0,37	–0,20	–0,02	0,74	0,09	0,09
Этопрофос	2,26	0,24	–0,79	–1,02	–0,86	–0,66	–0,94	–0,91
Кадусафос	3,12	0,80	–0,30	–0,34	–0,25	0,14	–0,24	–0,23
Фентоат	3,72	0,79	–1,01	–1,19	–1,03	0,69	–1,10	–0,99
Малатион	2,35	0,95	–1,43	–1,38	–1,12	–0,85	–1,42	–1,28
Этион	4,57	1,61	–0,78	–0,72	–0,45	–0,10	–0,32	–0,47
Диоксатион	3,50	1,12	–1,07	–1,21	–1,01	–0,66	–1,12	–0,97
Хлорацетанилиды								
Пропахлор	1,47	–0,47	–0,82	–1,19	–1,09	–0,88	–1,04	–1,00
Ацетохлор	2,77	0,47	–0,71	–0,90	–1,00	–0,61	–0,85	–0,77
Алахлор	2,84	0,47	–0,70	–0,93	–1,02	–0,61	–0,88	–0,72
Пропизохлор	3,12	0,75	–0,60	–0,67	–0,84	–0,36	–0,72	–0,60
Метолахлор	2,75	0,41	–0,70	–0,87	–1,06	–0,60	–0,80	–0,74
Диметахлор	1,33	–0,25	–0,99	–1,42	–1,58	–1,25	–1,31	–1,21
Другие амиды								
Диметенамид	2,30	0,04	–0,82	–1,08	–1,25	–0,87	–0,95	–1,00
Металаксил	0,60	–0,69	–1,16	–1,73	–1,81	–1,73	–1,55	–1,51
Беналаксил	3,11	0,17	–0,98	–1,28	–1,47	–1,02	–1,23	–1,09
Петоксамид	2,55	0,22	–0,88	–1,15	–1,39	–1,00	–1,09	–1,02
Другие								
Изопротиолан	2,18	0,61	–0,87	–0,88	–0,72	–0,47	–0,87	–0,78
Линдан	3,41	0,27	–0,59	–0,75	–0,65	–0,15	–0,74	–0,60
Трициклазол	–0,56	–1,93	–1,59	–1,93	–2,29	–2,21	–2,28	–1,95
Абамектин	2,46	–	–2,20	–	–2,48	–2,40	–	–

Таблица 2. **Инкременты логарифмов констант распределения некоторых функциональных групп $I_ф$ в системах гексан–вода, гексан–этиленгликоль (ЭГ), гексан–ацетонитрил (АН), гексан–смеси ацетонитрила и воды, гексан–смеси ацетонитрила и этиленгликоля и метод их расчета**

Функциональная группа	Вода	ЭГ	АН	5% воды в АН	10% воды в АН	20% воды в АН	10% ЭГ в АН	20% ЭГ в АН	Метод расчета
Анилинопиримидины									
$C_{10}H_8N_3$	0,93	–1,01	–0,95	–1,34	–1,50	–1,16	–1,44	–1,36	lg*P*(пиримет анил)–2,5*I(CH_2)
Динитроанилины									
$C_7H_2F_3N_3O_4$	–	0,18	–1,33	–1,50	–1,46	–1,01	–1,44	–1,29	(lg*P*(бенфлуралин)+ lg*P*(трифлуралин))/2–7*I(CH_2)
Карбаматы									
$NHCOO^{O\text{-ap}}$	–4,07	–2,32	–1,94	–2,25	–2,20	–2,41	–2,24	–2,29	lg*P*(изопрокарб)+4,5*I(CH_2)–I(C_6H_5)
$NHCOO^{N\text{-ap}}$	–2,26	–2,09	–1,36	–1,85	–1,68	–1,56	–1,57	–	lg*P*(профам)–I(C_6H_5)–3,5*I(CH_2)
Сульфамиды									
$NSO_2NSFCl_2^{ap}$	–0,47	–1,29	–1,53	–1,77	–1,88	–1,79	–1,72	–1,70	lg*P*(дихлофлуанид)–I(C_6H_5)–3*I(CH_2)
NSO_2NH^{ap}	–4,13	–	–2,02	–2,40	–2,54	–2,61	–2,49	–2,24	lg*P*(ДМСТ)–I(C_6H_5)–4*I(CH_2)
Тиокарбаматы									
$NCOS^{ал}$	–3,10	–1,42	–1,10	–1,52	–1,48	–1,20	–1,44	–1,36	lg*P*(циклоат)–10,5*I(CH_2)
Фенилмочевины									
$NCONH^{ap}$	–5,46	–3,52	–2,06	–2,61	–2,68	–2,99	–2,58	–2,66	lg*P*(изопротурон)–I(C_6H_5)–6*I(CH_2)
$ONCONH^{N\text{-ap}}$	–4,55	–2,55	–2,21	–2,52	–2,16	–2,76	–2,48	–2,89	lg*P*(линурон)–lg*P*(диурон)+I$(NCONH)^{ap}$
Фосфорорганические соединения									
$O{=}PO_2S^{ал}$	–4,46	–1,70	–1,43	–2,21	–1,95	–2,48			(lg*P*(деметон–S–метил)– lg*P*(тиометон)+I$(S{=}PSO_2)^{ал}$
$(S{=}PO_2)_2O^{ал}$	–2,72	–1,29	–2,04	–2,52	–2,34	–2,25	–2,43	–2,28	(lg*P*(сульфотеп)– 10*I(CH_2))
$S{=}PO_2S^{ал}$	–1,37	–0,85	–0,97	–1,24	–1,00	–0,96	–	–	(lg*P*(дисульфотон)–I$(S)^{ал}$– 9,5*I(CH_2))
$O{=}POS_2^{ал}$	–3,73	–2,33	–2,02	–2,63	–2,66	–2,75	–2,56	–2,53	(lg*P*(этопрофос)–9,5*I(CH_2))
Хлорацетанилиды									
$NCO^{N\text{-ap}}$	–3,14	–2,08	–0,70	–1,25	–1,25	–1,37	–	–	lg*P*(пропахлор)–I$(Cl)^{ал}$–I(C_6H_5)–4,5*I(CH_2)
$NCOCH_2Cl^{N\text{-ap}}$	–2,72	–2,11	–1,27	–1,78	–1,76	–1,85	–1,53	–1,60	lg*P*(пропахлор)–I(C_6H_5)–3,5*I(CH_2)
Другие									
$C_8H_4N_3S$	–1,50	–2,33	–1,78	–2,18	–2,58	–2,54	–2,53	–2,20	lg*P*(трициклазол)–1,5*I(CH_2)
$C_4O_4S_2$	–3,49	–1,82	–2,04	–2,41	–2,43	–2,45	–2,40	–2,31	lg*P*(изопротиолан)–9*I(CH_2)

Примечание. $^{O\text{-ap}}$ – функциональная группа связана с ароматическим заместителем через атом кислорода; $^{N\text{-ap}}$ – функциональная группа связана с ароматическим заместителем через атом азота; ^{ал} – функциональная группа связана с алифатическим заместителем.

Представляет интерес рассмотреть влияние природы полярной фазы и строения функциональных групп на величины их инкрементов.

Из табл. 2 видно, что на величину инкрементов функциональных групп сильно влияет положение и природа углеводородного заместителя. Так, инкремент карбаматной группы, связанный с ароматическим заместителем через атом кислорода, имеет более низкое значение, чем связанный через атом азота. Это, по-видимому, вызвано лучшей делокализацией заряда на атомах группы при нахождении ароматического заместителя у атома азота. Более сильное увеличение инкремента аминогруппы, чем эфирной группы, при замене алкильного радикала на ароматический также известно из литературы [3]. Наибольшая разница в инкрементах карбаматной группы, связанной с разными заместителями, естественно, наблюдается в системе гексан–вода.

Следует отметить, что значение инкремента мочевинной I$(NCONH)^{ap}$ группы значительно ниже значения инкремента карбаматной I$(NHCOO)^{N\text{-ap}}$ группы. Вероятным объяснением этому может быть более высокая величина локального отрицательного заряда на атоме кислорода, связанного двойной связью с атомом углерода мочевинной группы. Аналогичным данному является известное из литературы [3] явление, когда инкремент третичной аминогруппы меньше инкремента эфирной группы.

Не менее важно строение функциональной группы и количество полярных участков в ней. Так, весьма интересным представляется увеличение или незначительное изменение инкремента мочевинной группы при введении в нее атома кислорода (см. фенилмочевины, табл. 2). Данное явление, по всей видимости, вызвано лучшей делокализацией электронной плотности на атомах функциональной группы при введении дополнительного атома кислорода.

Еще одним интересным примером является значительно большая величина инкремента N-дихлорфторметилтиосульфадиамидной группы по сравнению с инкрементом сульфадиамидной группы (см. сульфамиды, табл. 2). Как и в приведенном выше примере, введение электроноакцепторного заместителя приводит к увеличению инкремента функциональной группы, что также можно объяснить сильной делокализацией электронной плотности на атомах группы и заместителя при их взаимодействии. Кроме того, значительное влияние на увеличение $I_ф$ оказывает отсутствие подвижного атома водорода, связанного с азотом, а также большой размер вводимого заместителя.

Большее значение инкремента дитиофосфатной $S{=}PO_2S^{ал}$-группы по сравнению с инкрементом тиофосфатной $O{=}PO_2S^{ал}$-группы легко объясняется меньшей электроотрицательностью атома серы по сравнению с атомом кислорода и, как следствие, меньшей полярностью связи S=P, чем связи O=P. Следует учитывать и больший радиус атома серы, чем радиус атома кислорода. Большее значение инкремента $S{=}PO_2S^{ал}$-группы по сравнению с инкрементом изомерной ей $O{=}POS_2^{ал}$-группы объясняется аналогично с учетом большего влияния на полярность функциональной группы двойной связи, чем одинарной.

Из табл. 2 видно, что инкременты практически всех полярных функциональных групп при переходе от воды к этиленгликолю и ацетонитрилу увеличиваются (уменьшаются по модулю). Уменьшение инкрементов анилинопиримидильной, динитроанилиновой, N-дихлорфторметилтиосульфадиамидной, 1,2,4-триазоло[3,4-b][1,3]бензотиазолильной групп можно объяснить большим размером самих групп и, как следствие, значительным вкладом гидрофобной составляющей в их значение при переходе от одного растворителя к другому. Кроме того, ввиду значительной делокализации заряда отнесение данных групп к полярным весьма условно.

Добавка небольших количеств воды и этиленгликоля к ацетонитрилу приводит к сходному эффекту и заключается в увеличении сольватации полярных групп и незначительном увеличении сольвофобного эффекта растворителя (табл. 2).

Рассмотрим возможности прогнозирования констант распределения пестицидов на основании полученных инкрементов функциональных групп. В табл. 3 приведены разности логарифмов констант распределения пестицидов, полученные экспериментальным и расчетным путем. Как видно из приведенных данных, расчетный метод позволяет определить с точностью до порядка константы распределения веществ с одной или несколькими полярными функциональными группами, отделенными друг от друга, как минимум, двумя метиленовыми группами. При наличии нескольких близкорасположенных полярных групп, или при наличии эффекта сопряжения $\Delta\lg P$ становится больше. Причем эта разница в большинстве случаев максимальна в системе гексан–вода.

Таблица 3. **Отклонения $\Delta\lg P$ расчетных логарифмов констант распределения пестицидов от экспериментальных в системах гексан–вода, гексан–этиленгликоль (ЭГ), гексан–ацетонитрил (АН), гексан–смеси ацетонитрила и воды и гексан–смеси ацетонитрила и этиленгликоля**

Соединение	Вода	ЭГ	АН	5% воды в АН	10% воды в АН	20% воды в АН	10% ЭГ в АН	20% ЭГ в АН
Анилинопиримидины								
Мепаниприм	0,1	–0,2	–0,3	–0,3	–0,4	–0,4	–	–
Ципродинил	–0,2	0,6	0,0	0,1	0,4	0,2		
Карбаматы								
Карбарил	0,7	–0,5	0,5	0,3	0,0	0,4	–	–

Окончание табл. 3

Соединение	Вода	ЭГ	АН	5% воды в АН	10% воды в АН	20% воды в АН	10% ЭГ в АН	20% ЭГ в АН
Сульфамиды								
Толилфлуанид	–0,2	0,0	0,0	–0,1	–0,2	–0,1	0,0	–0,1
Тиокарбаматы								
Молинат	0,3	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,1	0,1
Фосфорорганические соединения								
Оксидеметон-метил	–	1,7	0,8	1,9	1,7	2,5	–	–
Малаоксон	3,0	–0,3	0,9	1,5	1,0	1,6	–	–
Метакрифос	0,3	–0,7	–0,3	–0,5	–0,2	0,1	–	–
Тербуфос	–0,2	–0,1	–0,1	0,1	–0,1	0,3	–	–
Кадусафос	–0,4	0,0	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3
Фентоат	1,5	0,1	0,4	0,4	0,3	1,6	–	–
Малатион	2,1	0,8	0,7	1,0	1,1	1,0	–	–
Этион	0,4	0,3	–0,3	–0,1	–0,5	–0,6	–	–
Диоксатион	1,5	0,5	0,4	0,7	0,1	0,0	–	–
Хлорацетанилиды								
Ацетохлор	1,8	0,7	0,3	0,6	0,3	0,4	–	–
Алахлор	1,8	0,7	0,3	0,5	0,3	0,4	–	–
Пропизохлор	1,5	0,7	0,3	0,6	0,3	0,4	–	–
Метолахлор	1,1	0,4	0,2	0,4	0,1	0,2	–	–
Диметахлор	1,0	0,3	0,2	0,2	–0,1	0,0	–	–
Другие амиды								
Диметенамид	1,7	0,7	0,6	0,6	0,3	0,4	–	–
Металаксил	1,3	–0,1	0,3	0,4	0,2	0,0	–	–
Беналаксил	0,4	–0,1	0,1	0,3	0,0	0,0	–	–
Петоксамид	1,0	0,5	1,0	1,1	0,6	0,7	–	–
Другие								
Линдан	2,8	1,3	3,2	2,9	3,0	3,4	–	–
Абамектин	14,7	–	6,8	–	8,3	6,9	–	–

Рассмотрим несколько примеров влияния количества полярности и расположения функциональных групп в молекулах пестицидов на $\Delta \lg P$. Из табл. 3 видно, что введение в молекулу хлорацетанилидов эфирной группы, отделенной от атома азота двумя метиленовыми группами, $\Delta \lg P$ составляет 1,0–1,1, а отделенной одной метиленовой группой – 1,5–1,8. При этом эффект повышения логарифмов констант распределения при сближении эфирной и амидной групп от двух до одной метиленовой группы составляет в системе гексан–вода 0,4–0,8 единицы. Указанный эффект типичен также и для других классов полярных органических веществ [1–3, 7, 10, 11].

В структуре молекул малооксона и малатиона имеются три близкорасположенные друг к другу полярные группы – две сложноэфирные и одна тиофосфатная или дитиофосфатная (малооксон и малатион соответственно, рис. 3). Естественно, такое «нагромождение» полярных групп приводит к взаимному нивелированию полярности молекулы в целом и снижению ее гидрофильности. Большее значение $\Delta \lg P$ для малооксона можно объяснить большей полярностью тиофосфатной группы по сравнению с дитиофосфатной и, как следствие, большим взаимным влиянием функциональных групп (табл. 3).

Значение $\lg P$ фентоата, рассчитанное с использованием инкрементов трех фунциональных (сложноэфирной, фенильной и дитиофосфатной) и метиленовых групп, в системе гексан–вода отличается от экспериментального значения на 1,5 единицы (табл. 3). При этом значение $\Delta \lg P$ диоксатиона, рассчитанное для системы гексан–вода с использованием инкрементов трех функциональных (диоксановой и двух дитиофосфатных) и метиленовых групп, примерно такое же (1,5).

В то же время $\Delta \lg P$ диоксатиона, рассчитанное с использованием инкрементов четырех функциональных (двух эфирных и двух дитиофосфатных) и метиленовых групп, составляет уже 2,8

(Δlg*P* диоксана составляет 1,3 [1, 11]). Таким образом, для снижения погрешности расчетов lg*P* полифункциональных соединений следует использовать, по возможности, инкременты полифункциональных групп (диоксановой и т.д.) или вводить поправку на «близость» расположения полярных функциональных групп.

Известно, что увеличение числа функциональных групп в молекуле обычно приводит к повышению Δlg*P* [1–3, 7, 10, 11]. В полном соответствии с данным положением находится Δlg*P* линдана с шестью атомами хлора в молекуле (табл. 3). В этом плане неудивительно, что инсектицид макролидного ряда абамектин (смесь авермектина B_{1a} и B_{1b} в соотношении 4:1), содержащий 14 атомов кислорода, проявляет в системе гексан–вода Δlg*P*=14,7 (табл. 3).

Точность прогнозирования констант распределения методом инкрементов можно значительно повысить, если в качестве базовых использовать соединения с максимально близкой структурой. Так, при известной константе распределения одного из трех хлорацетанилидов ацетохлора, алахлора, пропизохлора, у которых эфирная группа отделена от амидной одной метиленовой группой, можно с большой точностью спрогнозировать константы распределения двух других, так как два первых соединения являются структурными изомерами, а третье отличается на одну $–CH_2$-группу. То же самое относится к метолахлору и диметахлору, у которых эфирная группа отделена от амидной двумя метиленовыми группами.

Следует также отметить некоторые особенности распределения гомологов. Так, в системе гексан–вода увеличение длины алифатического радикала в рассмотренных фосфорорганических соединениях часто приводит к меньшему увеличению lg*P*, чем следует на основании расчетов. Это можно объяснить отклонением от правила аддитивности при сравнении гомологов начала ряда и разветвлением алифатического радикала. Указанные явления обусловлены более высокой величиной положительного индукционного эффекта этильного радикала по сравнению с метильным и вторичного алкильного радикала по сравнению с первичным.

Так, при переходе от метиловых эфиров к соответствующим этиловым эфирам дитиофосфатов (тиометон и дисульфотон) увеличение lg*P* составляет всего 0,67 единицы вместо расчетных 1,26. Аналогично меньшее увеличение lg*P* (0,86 вместо расчетных 1,26) наблюдается при увеличении алифатического радикала одновременно с его разветвлением (этопрофос и кадусафос).

Таким образом, использование известных и рассчитанных на основе экспериментальных данных инкрементов функциональных групп позволяют в большинстве случаев с удовлетворительной точностью предсказать константы распределения пестицидов, в молекулах которых не наблюдаются выраженные эффекты внутримолекулярного взаимодействия. При сближении функциональных групп на расстояние до 2 и менее метиленовых групп или появлении эффекта сопряжения могут наблюдаться значительные отклонения расчетных констант распределения от экспериментальных. Причем максимальные значения отклонений характерны для системы гексан–вода. Для более точных расчетов lg*P* таких веществ могут быть использованы полученные величины Δlg*P* для пестицидов со схожей молекулярной структурой. Альтернативным подходом в прогнозировании констант распределения может служить выделение достаточно крупного фрагмента молекулы, в котором проявляются внутримолекулярные взаимодействия, в отдельные функциональные группы.

Список использованной литературы

1. *Leschev, S. M.* Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of impotant hydrophobic substances / S. M. Leschev // Ion Exchange and Solvent extraction. – 2001. – Vol. 15. – P. 295–330.

2. *Лещёв, С. М.* О границах применимости правила аддитивности для описания и прогнозирования распределения органических неэлектролитов между н-октаном и водой / С. М. Лещёв // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 10. – С. 1765–1771.

3. Роль природы углеводородного радикала органических неэлектролитов в эффективности гидратации их функциональных групп / С. М. Лещёв [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 3. – С. 22–36.

4. Distribution of pesticides in n-hexane/water and n-hexane/acetonitrile systems and estimation of possibilities of their extraction isolation and preconcentration from various matrices / M. F. Zayats [at al.] // Analytica Chimica Acta. – 2013. – Vol. 774. – P. 33–43.

5. *Zayats, M. F.* An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography / M. F. Zayats, S. M. Leschev, M. A. Zayats // Analytical Chemistry Research. – 2015. – Vol. 3. – P. 37–45.

6. Распределение пестицидов между н-октаном и полярными органическими растворителями / С. М. Лещёв, М. А. Заяц, М. Ф. Заяц, Н. В. Петрашкевич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 1. – С. 30–35.

7. *Лещев, С. М.* Экстракция полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов полярными органическими растворителями / С. М. Лещев, Н. В. Буневич, О. В. Шуляковская // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – № 1. – С. 47 – 52.

8. Постановление Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 27 сентября 2012 г. № 149. Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов (средств защиты растений) в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах / Гигиенический норматив. – Минск, 2012.

9. Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь: справ. изд. / Л. В. Плешко [и др.]. – Минск, 2014.

10. Природа и количественная оценка эффектов внутримолекулярных взаимодействий в молекулах органических неэлектролитов – производных бензола / С. М. Лещев, А. В. Зайдель, В. С. Кондрев // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География. – 2010. – № 2. – С. 22–26.

11. Возможности применения аддитивных методов расчета для описания и прогнозирования экстракции органических неэлектролитов циклического строения / С. М. Лещев, А. В. Зайдель, С. Ф. Фурс // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География. – 2009. – № 2. – С. 20–25.

Поступила в редакцию 23.02.2016

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.183.2: 661.183.4

А. О. САРГСЯН[1], О. А. САРГСЯН[1], Л. Р. АРУТЮНЯН[1], Г. Г. БАДАЛЯН[1], И. А. ПЕТРОСЯН[1], Р. С. АРУТЮНЯН[1], Т. Ф. КУЗНЕЦОВА[2], А. И. ИВАНЕЦ[2]

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ПРИ КИСЛОТНОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКАХ

[1]Ереванский государственный университет, Ереван, Армения,
e-mail: info@ysu.am,
[2] Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: kouzn@igic.bas-net.by; tatyana.fk@gmail.com

Методами дифракции рентгеновских лучей и жидкостной пикнометрии изучено изменение свойств цеолитов Ноемберянского месторождения (Армения) после их обработки щелочными и кислотными растворами (1–6 моль/л). Установлено, что при концентрациях натрия гидроксида ≥ 2 моль/л изменяются химический состав и удельный суммарный объем пор клиноптилолита, а также образуются новые фазы, такие как содалит, жисмондин и филлипсит. Выявлено, что увеличение концентрации соляной кислоты до ≈ 6 моль/л приводит к изменению размеров и форм сорбционных каналов клиноптилолита, а свыше этих значений – к его разрушению. Методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота доказано наличие мезопористой составляющей в образцах клиноптилолитовой породы.

Ключевые слова: природные цеолиты, клиноптилолит, жидкостная пикнометрия, адсорбция, объем пор, микропоры, мезопоры.

A. O. SARGSYAN[1], O. A. SARGSYAN[1], L. R. HARUTYUNYAN[1], G. G. BADALYAN[1], I. A. PETROSYAN[1], R. S. HARUTYUNYAN[1], T. F. KOUZNETSOVA[2], A. I. IVANETS[2]

PHASE TRANSFORMATIONS OF NATURAL ZEOLITES UNDER ACID AND ALKALI TREATMENTS

[1]Yerevan State University, Yerevan, Armenia,
e-mail: info@ysu.am,
[2]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: kouzn@igic.bas-net.by; tatyana.fk@gmail.com

The change of zeolite properties of the 'Noyemberyanskoe' deposit (Armenia) after their processing with alkaline and acidic solutions (1-6 mol/dm^3) has been studied by X-ray diffraction and dip pycnometry. It has been established that chemical composition and specific total pore volume of clinoptilolite were changed, and also new phases, such as sodalite, gismondine and fillipsite, were formed at sodium hydroxide concentration of ≥ 2 mol/dm^3. It has been found that increasing the hydrochloric acid concentration up to ≈ 6 mol/dm^3 leads to size and form change of clinoptilolite sorption channels, and further increase causes its destruction. The method of low-temperature nitrogen adsorption-desorption proved the presence of mesoporous constituent in a clinoptilolite rock.

Keywords: natural zeolites, clinoptilolite, dip pycnometry, adsorption, pore volume, micropores, mesopores.

Введение. Природные цеолиты, относящиеся к микропористым материалам, являются ценным минеральным сырьем, применяемым в качестве эффективных сорбентов в различных отраслях [1–3]. Их используют для решения широкого круга проблем катализа и разделения. В настоящее время известно несколько десятков минералов цеолитовой группы, но лишь немногие из них масштабно потребляются промышленностью и обладают полезными свойствами – высокой сорбционной и ионообменной способностью, каталитической активностью и т. д. К таким минералам относятся клиноптилолит, морденит, анальцим и некоторые другие [1–5]. Сорбционную емкость цеолитов, как правило, увеличивают путем их химической и физической модификации [6–9]. С этой точки зрения изучение структурной стабильности цеолитовых пород в сильнощелочных

и сильнокислотных средах, применяемых в качестве химических модификаторов, имеет большое теоретическое и практическое значение. Цель настоящей работы – изучение влияния обработки щелочными и кислотными растворами на изменение ряда свойств клиноптилолитовых пород Армении, используемых при очистке воды и вин в качестве адсорбентов металлов на поверхности раздела твердое тело/раствор.

Экспериментальная часть. Объектом исследования служил природный клиноптилолитовый туф Ноемберянского месторождения (Армения) с оксидной формулой основного вещества $(Na_2, K_2)\times Al_2O_3\cdot 10SiO_2\cdot 8H_2O$, моноклинной симметрией структурной ячейки и пределами изменения Si/Al – 4,25–5,25, характерными для клиноптилолита. Для приготовления щелочных и кислотных водных растворов использовали химически чистые вещества натрия гидроксида и соляной кислоты.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 М, химический анализ – на атомно-абсорбционном спектрофотометре PG-990.

Характеристики пористой структуры клиноптилолита определяли главным образом методом жидкостной пикнометрии, используя в качестве пикнометрических жидкостей воду и бензол. Кинетические диаметры (d_k) молекул этих веществ составляют 0,264 и 0,535 нм соответственно. Из данных пикнометрического анализа находили массу адсорбированной жидкости и удельный суммарный объем пор (V_Σ) по Гурвичу. Согласно Бреку, значение d_k наибольшей адсорбируемой молекулы для «чистого» клиноптилолита составляет 0,350 нм [5]. Поскольку адсорбция на «чистом» клиноптилолите предполагает объемное заполнение микропор, то обычные представления о площади поверхности, применяемые к другим твердым адсорбентам, в данном случае не имеют смысла. Свободный объем клиноптилолита равен 0,34 $см^3/см^3$, а плотность каркаса 1,71 $г/см^3$ [10]. В отличие от «чистого» клиноптилолита в реальной клиноптилолитовой породе имеет место более широкий набор размеров пор – от некоторого (очень небольшого) объема мезопор ($2\text{ нм} \le D \le 50\text{ нм}$, по *IUPAC*) через супермикропоры, размером 2–5 молекулярных диаметров адсорбтива, до ультрамикропор, размером до двух молекулярных диаметров адсорбтива (≈ 0,8 нм для адсорбции азота при –196 °С). Наличие мезопористых свойств у ряда образцов клиноптилолитовой породы определяли с помощью метода низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, значение d_k молекулы которого составляет 0,386 нм, а молекулярная площадь a_m = 0,162 $нм^2$. Изменение текстуры мезопористой составляющей в образцах, прогретых при разных температурах, фиксировали по изменению удельных характеристик площади поверхности и объема пор, вычисленных из изотерм статической низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Изотермы измеряли объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости *ASAP* 2020*MP*.

Площадь поверхности в расчете на единицу массы, или удельную поверхность, определяли методами БЭТ (A_{BET}) и Ленгмюра (A_L), площадь внешней поверхности (A_{ext}) – сравнительным методом *t*-графика. Среднюю статистическую толщину *t* адсорбционной пленки определяли по уравнению Гаркинса-Юры:

$$t = (n/n_м) \cdot \sigma, \qquad (1)$$

где $n/n_м$ – число статистических монослоев в пленке; $n_м$ – емкость монослоя в молях адсорбата; σ – толщина одного слоя, равная для азота при –196 °С 0,354 нм в предположении плотнейшей гексагональной упаковки молекул в адсорбционной пленке.

Анализируемую изотерму перестраивали в *t*-график в виде функции $n = f(t)$. Замена p/p_0 на *t* позволяла проводить сравнение изотермы и стандартной *t*-кривой. Площадь поверхности той микропористой составляющей, которая была измерима по азоту (A_{micro}), в расчете на единицу массы твердого тела получали как разность удельной поверхности по Ленгмюру и внешней площади поверхности (A_{ext}), вычисленной *t*-методом (2):

$$A_{micro} = A_L - A_{ext}. \qquad (2)$$

Методом одной точки рассчитывали также сорбционный объем ($V_{sp\ ads}$ и $V_{sp\ dess}$) пор. Адсорбционный и десорбционный кумулятивный объем ($V_{BJH\ ads}$ и $V_{BJH\ des}$) группы пор диаметром в диапазоне от 1,7 до 300 нм и распределение пор по размерам в логарифмической форме определяли

методом *BJH* (Барретта–Джойнер–Халенды). Прокаленные образцы перед анализом «тренировали», т. е. вакуумировали при температуре 523 K и остаточном давлении $133{,}3 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 2 ч. Относительная ошибка определения объема пор составляла ±1 %, площади поверхности и размера пор ±15 %.

Сравнение адсорбционной способности обработанного и необработанного клиноптилолита на границе раздела твердое тело/раствор относительно ионов Co^{2+} производили иммерсионным методом, вводя образец в виде порошка фракцией 5–30 мкм в растворы хлорида кобальта(II). Объем исследуемого раствора составлял 50 мл, концентрация иона Co^{2+} – 0,5 г/л. Растворы перемешивали в течение 30 мин на магнитной мешалке и отфильтровывали. В фильтрате определяли равновесное содержание иона Co^{2+} и рассчитывали массовую долю кобальта(II), адсорбированного цеолитом. Концентрация Co^{2+} в модельных растворах превышала аналогичный параметр в промышленных или сточных водах. Значения адсорбции иона Co^{2+} практически совпадали при использовании дистиллированной и природной питьевой воды для приготовления солевых растворов.

Результаты и их обсуждение. Результаты обработки клиноптилолита щелочными растворами различной концентрации показывают, что их адсорбционные и структурные свойства зависят от температурных и концентрационных параметров. Если при 20–50 °С трансформация образцов в целом была незначительной, то при повышении температуры до 80 °С, во-первых, уменьшалось содержание кремнезема в твердой фазе, во-вторых, менялось массовое соотношение SiO_2/Al_2O_3 и, в-третьих, увеличивалось содержание оксидов щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 1).

Изучение структурных характеристик клиноптилолита методом жидкостной пикнометрии свидетельствует о том, что при 20–40 °С в области высоких концентраций NaOH (≈ 4 моль/л) удельный суммарный объем пор остается практически постоянным. Максимальных значений данная величина достигает с ростом температуры до 60–80 °С. Из результатов, приведенных в табл. 1 и 2, следует, что обработка клиноптилолита 2 М раствором NaOH не вносит существенных изменений в состав образцов и их сорбционные свойства, однако при более высоких концентрациях щелочи изменения становятся ощутимыми. При этом образуются новые фазы, такие как содалит, жисмондин, филлипсит и др.

Таблица 1. **Результаты химического анализа клиноптилолита, обработанного растворами натрия гидроксида**

Номер образца	C_{NaOH}, моль/л	Состав, мас.%						
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SiO_2/Al_2O_3
1	0	68,70	12,08	4,44	0,95	1,45	2,12	9,7
2	0,1	68,50	12,12	4,50	1,00	2,30	2,00	9,6
3	0,5	68,30	12,20	4,72	1,05	2,60	2,22	9,5
4	1,0	66,10	12,34	5,28	1,10	2,80	2,25	9,1
5	2,0	64,00	13,21	5,65	1,15	3,40	2,36	8,3
6	3,0	62,20	14,55	6,12	1,20	3,50	2,40	7,2
7	4,0	58,80	16,05	7,20	1,22	3,78	2,65	6,2
8	5,0	54,00	19,40	7,25	1,35	4,50	3,08	4,7
9	6,0	52,60	21,20	7,30	1,36	5,20	3,66	4,2

Таблица 2. **Характеристики пористой структуры клиноптилолита, обработанного растворами натрия гидроксида, из данных пикнометрического анализа**

Номер образца	C_{NaOH}, моль/л	Масса адсорбированной жидкости, г/г		V_Σ, $см^3/г$
		вода	бензол	
1	0,5	1,20	0,77	0,34
2	1,0	1,42	0,72	0,41
3	2,0	1,53	0,63	0,51
4	3,0	1,57	0,56	0,51
5	4,0	1,49	0,56	0,47
6	5,0	1,24	0,57	0,43
7	6,0	1,15	0,58	0,41

В слабощелочной среде примесь аморфного кремнезема, по всей вероятности, вымывается из цеолитовых пород, приводя к их обогащению клиноптилолитом. Удаление кремниевой кислоты из структуры клиноптилолита при повышении концентрации щелочи сопровождается образованием нового минерала – гидросодалита. В табл. 3 приведены наиболее характерные значения межплоскостных расстояний (*d*) и интенсивностей (*I*) для образцов клиноптилолита, обработанных разным количеством натрия гидроксида. Видно, что при малых концентрациях растворов NaOH, т. е. до 4 моль/л, параметры решетки клиноптилолита практически не претерпевают изменений. Однако с ростом концентрации растворов происходит фазовое превращение моноклинной решетки в объемноцентрированную кубическую с параметром ячейки 8,843 ± 0,006 Е, что четко отражается на интенсивности дифракционных пиков обеих фаз (табл. 3).

Таблица 3. **Рентгенографические данные клиноптилолита, обработанного растворами натрия гидроксида**

Номер образца	Концентрация NaOH, моль/л									
	0		0,5		2,0		4,0		6,0	
	d	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*
1	8,90	40	8,90	37	8,90	22	8,80	16	6,28	80
2	7,80	18	7,75	17	7,80	10	7,70	6	5,12	8
3	6,78	14	6,75	14	6,70	8	6,70	5	4,44	30
4	5,91	9	5,91	9	5,90	6	5,90	–	3,63	100
5	5,12	19	5,12	18	5,10	11	5,10	–	2,81	60
6	3,95	100	3,94	100	3,94	57	3,90	37	2,56	80
7	3,91	40	3,91	40	3,91	15	–	–	2,37	30
8	3,42	27	3,42	26	3,40	16	3,40	7	2,22	12

Для изучения устойчивости клиноптилолита к кислотному воздействию образцы в течение 1–6 ч обрабатывали 0,1–6,0 М растворами HCl при температурах 40–95 °С. Химический состав твердой фазы после обработки показан в табл. 4. Видно, что в результате кислотной обработки происходит обогащение образцов клиноптилолитом вплоть до 90–95 %. Кислотная обработка образцов приводит к их декатионированию и существенному понижению содержания оксидов металлов (табл. 4). Этот процесс интенсифицируется с ростом температуры и количества соляной кислоты. В процессе деалюминирования, т. е. удаления алюминия из тетраэдрических положений в каркасной структуре клиноптилолита, соотношение Al_2O_3 и оксидов обмениваемых металлов остается практически постоянным, что свидетельствует об одинаковой степени удаления Al^{3+} и других катионов. Оптимальное количество алюминия, после извлечения которого образуется термически стабильный продукт, составляет 25–50 %, согласно Бреку [5].

Таблица 4. **Результаты химического анализа клиноптилолита, обработанного растворами соляной кислоты**

Номер образца	C_{HCl}, моль/л	Состав, мас.%						
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SiO_2/Al_2O_3
1	0	68,70	12,08	4,44	0,95	1,45	2,12	9,7
2	0,1	70,66	12,02	3,62	0,94	1,40	2,12	9,9
3	0,5	75,60	9,63	2,46	0,79	0,70	2,10	13,4
4	1,0	77,75	8,52	1,84	0,70	0,68	1,64	15,6
5	2,0	79,90	7,52	1,82	0,62	0,65	1,52	18,2
6	3,0	80,86	7,39	1,72	0,52	0,60	1,46	18,6
7	4,0	80,95	6,69	1,42	0,44	0,60	1,35	20,4
8	5,0	83,00	5,40	1,13	0,44	0,56	1,30	26,6
9	6,0	84,05	4,81	1,10	0,44	0,56	1,30	29,8

Как следует из данных табл. 3 и 5, рост концентрации растворов HCl приводит, во-первых, к уменьшению интенсивности дифракционных пиков в широкоугловой области, что свидетельствует об уменьшении окристаллизованности, и, во-вторых, к исчезновению дифракционных

пиков в малоугловой области, что эквивалентно разрушению структур с периодами идентичности больших размеров. Это сопровождается уменьшением межплоскостных расстояний, и при концентрации 5 М HCl происходит полное разрушение кристаллической структуры. В то же время дифракционные пики кварца не изменяются, $d_1 = 3{,}35$ и $d_2 = 3{,}19$. Данное обстоятельство, как и в случае обработки образцов щелочью, свидетельствует об отсутствии фазового превращения. Однако даже после полного разрушения каркасной структуры цеолита при обработке кислотой в высокой концентрации анализ химического состава раствора выявляет присутствие в нем катионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} и K^{+}, что доказывает наличие в образцах таких примесных фаз, как полевой шпат и монтмориллонит, устойчивых в данных условиях.

Таблица 5. **Рентгенографические данные клиноптилолита, обработанного растворами соляной кислоты**

Номер образца	Концентрация соляной кислоты, моль/л									
	0		0,5		2		4		6	
	d	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*
1	8,90	100	8,90	80	8,90	70	8,90	40	8,90	10
2	7,80	18	7,20	10	7,80	5	7,80	–	7,80	–
3	6,78	14	6,78	9	6,78	4	6,78	–	6,78	–
4	5,12	19	5,12	12	5,12	10	5,12	5	5,12	–
5	3,84	100	3,84	50	3,84	40	3,84	35	3,84	20
6	3,42	27	3,42	15	3,42	10	3,42	8	3,42	5
7	2,79	20	2,73	10	2,73	5	2,73	–	2,73	–

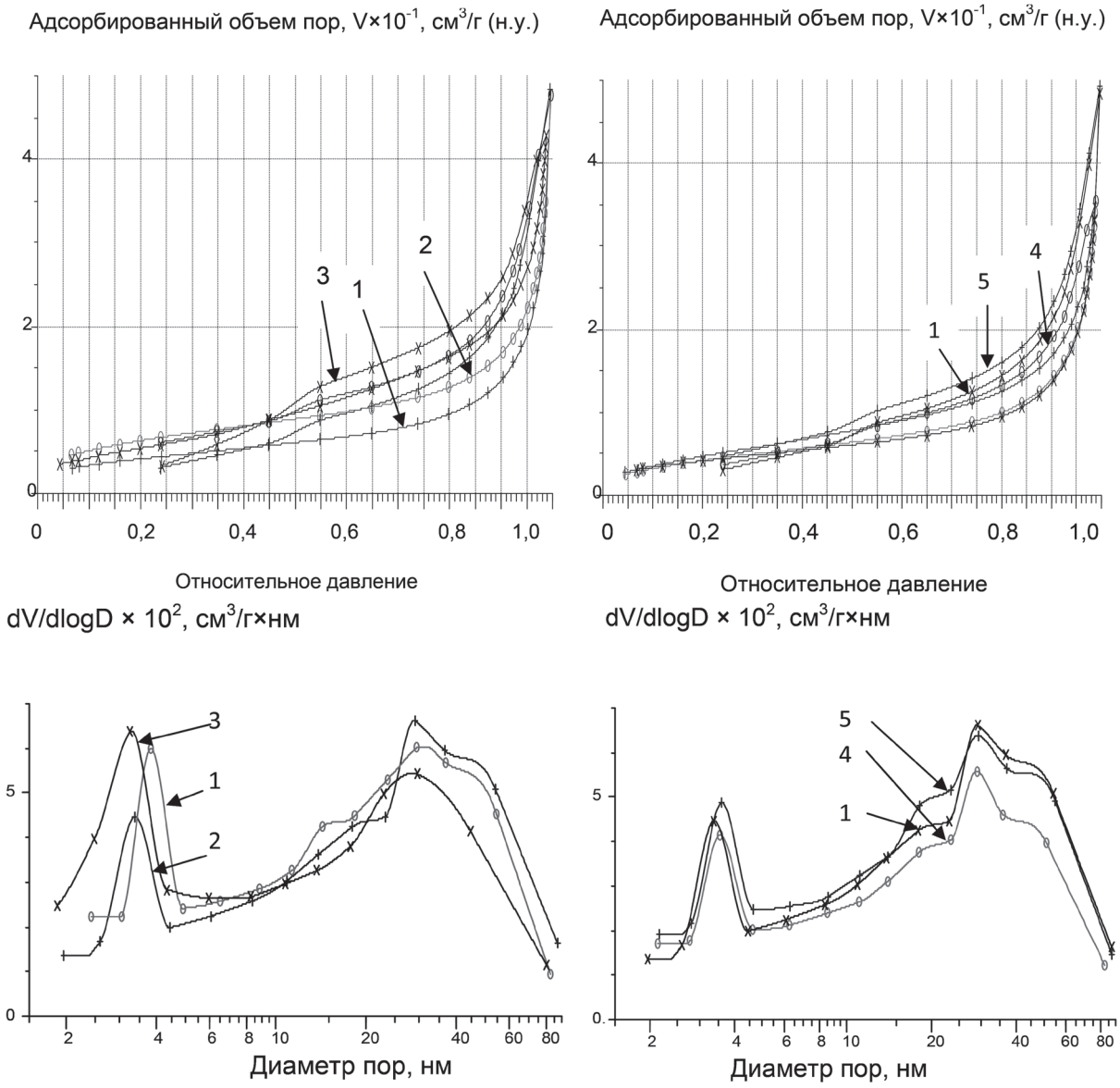
Вследствие разрыхления каркасной структуры цеолита при декатионировании и деалюминировании, вероятно, происходит увеличение объема пор, переходных от ультрамикропор к супермикропорам или даже к очень мелким мезопорам (из левой части диапазона мезопор, по *IUPAC*). Граница между названными классами пор не является жестко определенной, поскольку зависит от формы пор и природы адсорбтива. Несомненно, что наличие упомянутых переходных пор в каркасной структуре клиноптилолита повышает доступ больших молекул во внешние открытые поры. Теоретически с точки зрения больших молекул реагентов присутствие таких пор эквивалентно увеличению внешней поверхности и доступности большего количества открытых пор для реагента.

Подтверждением наличия супермикро- и мезопористых свойств у образцов клиноптилолитовой породы являются данные, сгруппированные в табл. 6. Характерные адсорбционные и капиллярно-конденсационные свойства мезопористых областей в образцах, прогретых при различных

Таблица 6. **Изменение адсорбционных параметров образцов клиноптилолитовой породы в зависимости от температуры термообработки из данных статической низкотемпературной адсорбции–десорбции азота**

Адсорбционный параметр	Температура термообработки, °С				
	20	200	500	600	700
A_{sp}, м^2/г	14,4	21,9	18,8	14,6	16,4
A_{BET}, м^2/г	15,4	23,5	20,7	16,3	18,7
A_{L}, м^2/г	21,9	33,4	30,0	23,9	28,0
A_{micro}, м^2/г	4,7	7,2	3,9	2,7	1,9
A_{ext}, м^2/г	17,2	26,2	26,1	21,2	26,1
$A_{BJH\ ads}$, м^2/г	13,5	16,5	25,7	14,9	19,6
$A_{BJH\ des}$, м^2/г	26,0	26,4	38,0	22,9	27,4
$V_{sp\ ads}$, см^3/г	0,0477	0,0491	0,0590	0,0478	0,0518
$V_{sp\ des}$, см^3/г	0,0616	0,0625	0,0615	0,0496	0,0637
$V_{BJH\ ads}$, см^3/г	0,0744	0,0714	0,0672	0,0557	0,0773
$V_{BJH\ des}$, см^3/г	0,0750	0,0749	0,0664	0,0551	0,0767
$D_{sp\ ads}$, нм	12,4	8,4	11,4	11,8	11,1
$D_{sp\ des}$, нм	16,0	10,6	11,9	12,2	13,6
$D_{BJH\ ads}$, нм	22,1	17,3	10,5	14,9	15,8
$D_{BJH\ des}$, нм	11,5	11,3	7,0	9,6	11,2

температурах, нашли также свое выражение в изотермах низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (рисунок). Изотермы адсорбции–десорбции азота на рисунке обнаруживают петли гистерезиса, подтверждающие мезопористую природу образцов, и соответствуют типу IV, согласно классификации *IUPAC*. На петлях капиллярно-конденсационного гистерезиса преобладают в основном черты гистерезиса типа *H*3, свидетельствующего о наличии щелевидных мезопор. Цилиндрические мезопоры в образцах отсутствуют. Из табл. 6 видно, что при повышении температуры до 700 °С одновременно с ростом значений удельной поверхности мезопор ($A_{\text{BJH ads}}$ и $A_{\text{BJH des}}$), внешней поверхности (A_{ext}), а также удельных поверхностей по БЭТ и Ленгмюру (A_{BET} и A_{L}), происходит уменьшение площади поверхности микропор (A_{micro}). Такие адсорбционные параметры, как объемы пор ($V_{\text{sp ads}}$, $V_{\text{sp des}}$, $V_{\text{BJH ads}}$, $V_{\text{BJH des}}$), изменяются при этом сложным образом и средние диаметры пор ($D_{\text{sp ads}}$, $D_{\text{sp des}}$, $D_{\text{BJH ads}}$, $D_{\text{BJH des}}$) несколько уменьшаются. Согласно бимодальному *BJH*-распределению на рисунке, преобладающие диаметры мезопор в клиноптилолитовой породе изменяются в двух диапазонах – 3–4 и 29–35 нм. В целом благодаря высокому содержанию кремнезема образцы клиноптилолита термостабильны.



Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и кривые *BJH*-распределения мезопористой составляющей в образцах клиноптилолитовой породы, обработанных при различных температурах, °С:
1 – 20; *2* – 200; *3* – 500; *4* – 600; *5* – 700

Вариация характеристик пористой структуры образцов при кислотной обработке отражена в табл. 7. Предположительно, образование более крупных, т. е. переходных (от микропор к мезопорам), полостей облегчает адсорбцию пикнометрических жидкостей. Этот вывод подтверждается увеличением массы адсорбированной жидкости (табл. 7).

Т а б л и ц а 7. **Характеристики пористой структуры клиноптилолита, обработанного растворами соляной кислоты, из данных пикнометрического анализа**

Номер образца	C_{HCl}, моль/л	Масса адсорбированной жидкости, г/г		V_{Σ}, $см^3/г$
		вода	бензол	
1	0,1	2,39	1,85	0,34
2	0,3	2,50	1,80	0,34
3	0,5	2,52	1,67	0,36
4	1,0	2,54	1,47	0,39
5	2,0	2,44	1,25	0,43
6	4,0	2,41	1,18	0,45
7	6,0	2,40	1,17	0,47

Как показывают рентгенографические данные, декатионирование и деалюминирование цеолита не приводит к полному разрушению его кристаллической структуры. Однако при более высоких концентрациях кислоты, т. е. > 3 моль/л, и с ростом длительности обработки структура образцов нарушается в значительной степени – происходит ее аморфизация. При этом, как следует из данных табл. 4, соотношение SiO_2/Al_2O_3 увеличивается в диапазоне от 9,5 до 29,8. Рост концентрации кислоты до определенных, пороговых значений сопровождается изменением структуры и форм сорбционных каналов клиноптилолита.

Исследования адсорбционной способности модифицированных цеолитов на границе раздела твердое тело/раствор относительно катиона Co^{2+} показали ее рост по сравнению с аналогичной величиной у необработанных образцов. Если степень поглощения иона Co^{2+} исходным образцом составляла 70 %, то после его обработки 2 М раствором соляной кислоты – 80 % и 2 М раствором щелочи – 90 %.

Выводы. Методами дифракции рентгеновских лучей и жидкостной пикнометрии изучено изменение свойств клиноптилолитового туфа Ноемберянского месторождения (Армения) после его обработки щелочными и кислотными растворами (1–6 моль/л). Установлено, что при концентрациях натрия гидроксида ≥ 2 моль/л изменяются химический состав и удельный суммарный объем пор клиноптилолита, а также образуются новые фазы, такие как содалит, жисмондин и филлипсит. Выявлено, что увеличение концентрации соляной кислоты до ≈ 6 моль/л приводит к изменению размеров и форм сорбционных каналов клиноптилолита, а свыше этих значений – к разрушению каркасной структуры последнего. Методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота доказано наличие мезопористых свойств в образцах клиноптилолитовой породы, прогретых при различных температурах. Найдено, что рост удельной поверхности мезопор и внешней поверхности, а также удельных поверхностей по БЭТ и Ленгмюру сопровождается уменьшением площади поверхности той части микропористой составляющей, которая доступна для молекул азота.

Работа выполнена при поддержке Государственного комитета по науке Министерства образования Республики Армения (проект 13 РБ-033) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Х14АРМ-011).

Список использованной литературы

1. *Armbruster, T.* Dehydration Mechanism of Clinoptilolite and Heulandite: Single-Crystal X-Ray Study of Na-Poor, Ca-, K-, Mg-Rich Clinoptilolite at 100 K // Amer. Mineralog. – 1993. – Vol. 78. – P. 260–265.

2. *Баррер, Р.* Гидротермальная химия цеолитов / Р. Баррер. – М.: Мир, 1985. – 420 с.

3. Химия цеолитов и катализ на цеолитах: под ред Дж. Рабо. В 2-х т. М.: Мир, 1980.

4. *Lin, H.* Physicochemical Properties and Mechanism Study of Clinoptilolite Modified by NaOH / H. Lin, Q. Liu, Y. Dong, He Yin-hai [et al.] // Microp. Mesopor. Mater. – 2015. – Vol. 218. – P. 174–179.

5. *Брек, Д.* Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М.: Мир, 1976. – 781 с.

6. *Ivanova, E.* Ethanol Vapours Adsorption by Natural Clynoptilolite / E. Ivanova, M. Karsheva // J. Univer. Chem. Technol. and Metallurgy. – 2007. – Vol. 42, N 4. – P. 391–398.

7. *Onal, M.* Preparation and Characterization of Acid-activated Bentonite Powders / M. Onal, Y. Sarıkaya // Powder Technology. – 2007. – Vol. 172, N 1. – P. 14–18.

8. *Epelde, E.* Controlling Coke Deactivation and Cracking Selectivity of MFI Zeolite by H_3PO_4 or KOH Modification / E. Epelde, J. I. Santos, P. Florian [et al.] // Appl. Cat. A: General. – 2015. – Vol. 505. – P. 105–115.

9. *Jin, Y. Ch.* Mesopore Modification of Beta Zeolites by Sequential Alkali and Acid Treatments: Narrowing Mesopore Size Distribution Featuring Unimodality and Mesoporous Texture Properties Estimated Upon a Mesoporous Volumetric Model / Y. Ch. Jin, J. Liu [et al.] // Micropor. and Mesopor. Mater. – 2015. – Vol. 218. – P. 180–191.

Поступила в редакцию 26.01.2016

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 577.175.62

Н. В. КОВГАНКО, В. И. ДОЛГОПАЛЕЦ, Ю. Г. ЧЕРНОВ

СИНТЕЗ ПРОПИОНАТА 19-НОРТЕСТОСТЕРОНА ИЗ ПРОПИОНАТА ТЕСТОСТЕРОНА

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: kovganko@iboch-bas.net.by

Разработана новая схема синтеза 19-гидроксистероидов ряда андростана. Исходным соединением в данной схеме является коммерчески доступный тестостерон пропионат, который был превращен в 3β-ацетокси-17β-пропионилоксиандрост-5-ен. Присоединение бромноватистой кислоты по 5(6)-двойной связи этого соединения привело к 3-ацетату 17-пропионату 5-бром-5α-андростан-3β,6β,17β-триола. Окисление последнего тетраацетатом свинца дает 3-ацетат 17-пропионат 5-бром-6β,19-оксидо-5α-андростан-3β,17β-диола, из которого при селективном метанолизе 3β-ацетоксигруппы получен 17-пропионат 5-бром-6β,19-оксидо-5α-андростан-3β,17β-диола. В результате окисления 3β-гидроксигруппы в данном соединении хромовой кислотой и последующего восстановления образовавшегося 3-кетона цинковой пылью в метилэтилкетоне получен 19-гидрокситестостерон 17-пропионат. Окисление полученного 19-гидроксистероида хромовой кислотой с последующим декарбоксилированием 19-карбоновой кислоты при нагревании в смеси пиридина с бензолом привело к образованию целевого 19-нортестостерон пропионата.

Ключевые слова: 19-нортестостерон пропионат, тестостерон пропионат, стероиды, андрогены, химический синтез.

M. U. KAUHANKA, V. I. DOLGOPALETS, Yu. G. CHARNOU

SYNTHESIS OF 19-NORTESTOSTERONE PROTIONATE FROM TESTOSTERONE PROTIONATE

Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: kovganko@iboch-bas.net.by

Synthesis of androgen 19-nortestosterones via new synthetic scheme has been achieved. The synthesis commenced with commercially available testosterone propionate which was transformed to 3β-acetoxy-17β-propyonyloxy-androst-5-en. Hypobromous acid was added to the 5(6)-double bond of the latter compound leading to 3-acetate 17-propionate 5-bromo-5α-androstane-3β,6β,17β-triol that was oxidized by lead tetraacetate giving the 3-acetate 17-propionate 5-bromo-6β,19-oxido-5α-androstan-3β,17β-diol. Selective hydrolysis of the acetate group of the latter provided 17-propionate 5-bromo-6β,19-oxido-5α-androstan-3β,17β-diol. Oxidation of the 3β-hydroxy group of the obtained compound by chromic acid followed by reduction of the resulting 3-keto group by zinc dust in methylethylketone gave 19-hydroxytestosterone-17-propionate. Oxidation of the resulting 19-hydroxysteroid by chromic acid and subsequent decarboxylation of 19-carboxylic acid by its heating in a mixture of pyridine and benzene led to the target 19-nortestosterone propionate.

Keywords: 19-nortestosterone propionate, testosterone propionate, steroids, androgens, chemical synthesis.

Введение. 19-Норстероиды ряда андростана относятся к важной группе биологически активных веществ. Эти соединения находят применение в медицине в качестве лекарственных средств. К числу таких соединений можно отнести 19-нортестостерон пропионат **1**. Разработанные к настоящему времени методы синтеза 19-нортестостерона имеют ряд недостатков, к числу которых относятся малая селективность процесса ацилирования или необходимость предварительной защиты 3-кетогруппы.

Для превращения андростановых стероидов в эстрановые наиболее удобный путь заключается в функционализации ангулярной 19-метильной группы в 19-гидроксиметильную, дальнейшем

© Ковганко Н. В., Долгопалец В. И., Чернов Ю. Г., 2016

получении из нее 19-карбоксильной группы и ее декарбоксилировании [1]. Именно такой подход использован нами ранее в синтезах 19-гидрокситестостерона [2] и 19-гидроксипрогестерона [3].

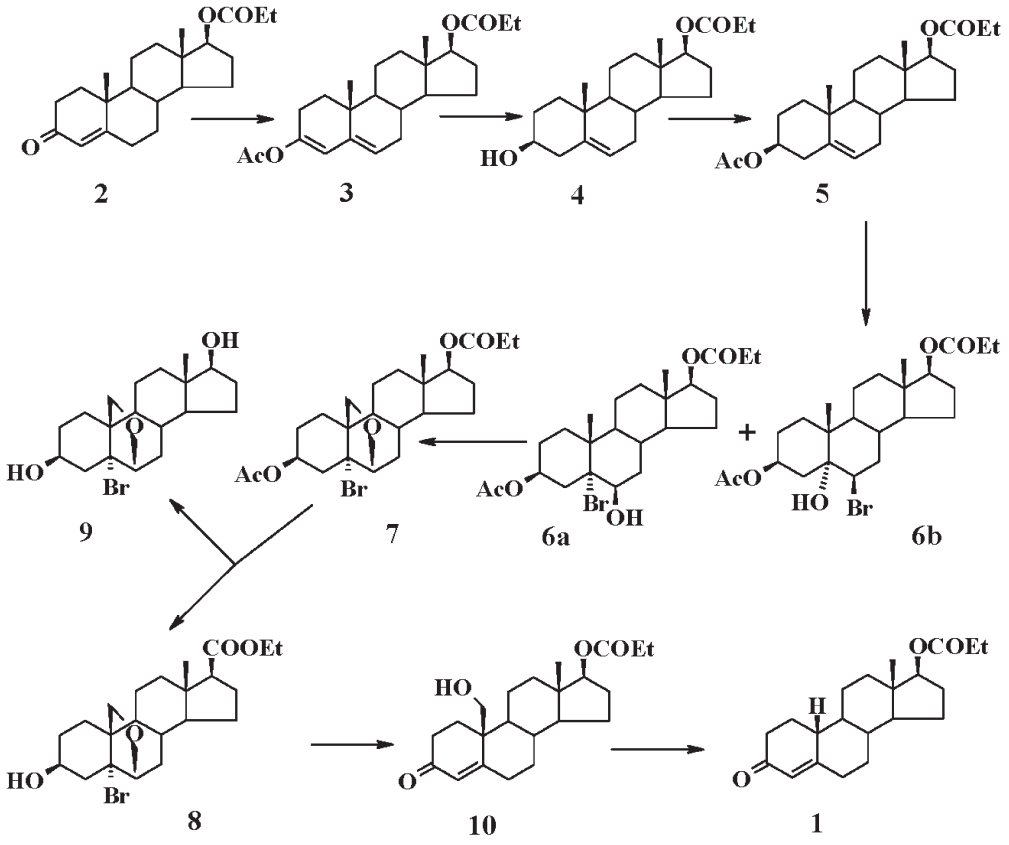
Для того чтобы сделать возможным использование в данной схеме тестостерон пропионата **2**, необходимо превращение Δ^4-3-кетонной функции в его молекуле в 3β-гидрокси-Δ^5-группировку. С этой целью соединение **2** подвергнуто реакции с уксусным ангидридом и ацетилхлоридом в пиридине. В результате удалось получить с выходом 85% енолацетат **3**. Его строение однозначно подтверждается данными спектра ^{1}H ЯМР. В частности, присутствие в спектре сигналов винильных протонов при С-4 (δ 5.77 м.д.) и С-6 (δ 5,48 м.д.), а также метила ацетоксигруппы (δ 2,13 м.д.) с уверенностью доказывает наличие в молекуле данного соединения 3-ацетокси-$\Delta^{3,5}$-группировки. Спектральные данные также подтверждают сохранение в молекуле этого вещества 17β-пропионилоксигруппы.

Превращение 3-ацетокси-$\Delta^{3,5}$-группировки в соединении **3** в 3β-гидрокси-Δ^5-группировку осуществлено в результате реакции восстановления боргидридом натрия. Это позволило получить с выходом около 70% спирт **4**.

В соответствии с избранной схемой синтеза далее необходима защита 3β-гидроксигруппы в соединении **4**. Это сделано в результате реакции ацетилирования данного стероида под действием ацетилхлорида в пиридине. При этом с выходом 90% получен ацетат **5**.

На следующей стадии синтеза предпринято присоединение элементов бромноватистой кислоты, которая генерировалась непосредственно в реакционной смеси из N-бромацетамида и хлорной кислоты, по 5(6)-двойной связи соединения **5**. Данный процесс протекает с образованием бромгидринов **6a** и **6b** в соотношении 3:1, выделенных с выходами 51 и 18% соответственно.

С целью функционализации ангулярной 19-метильной группы нами предпринято фотохимическое окисление соединения **6a** тетраацетатом свинца и иодом. Установлено, что основным продуктом данной реакции является 5α-бром-6β,19-оксидостероид **7**, выделенный с выходом около 80%. Строение этого вещества установлено по данным спектра ^{1}H ЯМР, в частности, по отсутствию в нем трехпротонного синглета протонов 19-метильной группы и наличию двух дублетов (δ 3,72 м.д. и 3,91 м.д.) протонов 19-оксиметиленовой группы.



На одной из следующих стадий синтеза предполагалось превращение 3β-гидроксигруппы в 3-кетогруппу. Для этого нами предпринята попытка селективного гидролиза стерически более доступной 3β-ацетоксигруппы в соединении **7** с одновременным сохранением 17β-пропионилоксигруппы. При действии на 3β-ацетокси-17β-пропионилоксистероид **7** карбоната калия в безводном метаноле в качестве основного продукта получен 3β-гидрокси-17β-пропионилоксистероид **8**, выделенный из реакционной среды с выходом 85%. Минорным продуктом в этой реакции, выделенным с выходом 11%, является 5α-бром-6β,19-эпоксиандростан-3β,17β-диол **9**.

Успешный синтез соединения **8** позволил перейти к реализации следующего этапа работы – получению 19-гидроксистероида. С этой целью 3-гидрокси-17β-пропионилоксистероид **8** вначале был подвергнут окислению хромовой кислотой в ацетоне и образовавшийся при этом 3-кетон затем в результате реакции с цинковой пылью и уксусной кислотой в метилэтилкетоне был превращен с общим выходом 65% в 19-гидрокситестостерон 17-пропионат **10**.

Переход от 19-гидроксистероида **10** к целевому 19-норстероиду **1** был осуществлен с умеренным выходом (33%) по реакции окисления 19-гидроксистероида **10** хромовой кислотой в ацетоне и последующего декарбоксилирования образовавшейся 19-карбоновой кислоты при нагревании в смеси пиридина с бензолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления определены на блоке Кофлера. Спектры ^{1}H ЯМР записаны на приборе Bruker Avance 500 (рабочая частота 500.13 МГц) в растворах. Химические сдвиги приведены относительно ТМС как внутреннего стандарта. Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали с помощью пластинок Kieselgel 60 F_{254} фирмы Merck.

3-Ацетокси-17β-пропионилоксиандроста-3,5-диен 3. К 5,4 г (15,7 ммоль) тестостерон пропионата **2** добавляли 15,0 мл уксусного ангидрида, 20,0 мл ацетилхлорида, 1,0 мл сухого пиридина. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Далее смесь охлаждали, упаривали в вакууме, добавляли 80 мл этилацетата, промывали последовательно водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия, водой, насыщенным раствором хлорида натрия, сушили безводным сульфатом натрия, растворитель упаривали в вакууме. Остаток кристаллизовали дважды из смеси этилацетата с гексаном (1:1). Получили 4,1 г енолацетата **3**. Обработкой маточников получено дополнительно 1,8 г продукта. Общий выход енолацетата составил 5,2 г (85%). Т. пл. 133–135 °С. Спектр ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0,82 (3H, с, 18-Me), 1,03 (3H, с, 19-Me), 1,13 (3H, т, J 7,5 Гц, 17-OCOCH$_2$<u>CH$_3$</u>), 2,13 (3H, с, AcO), 2,23 (2H, кв, J 7,5 Гц, 17-OCO<u>CH$_2$</u>CH$_3$), 4,62 (1H, т, J 8,5 Гц, H-17α), 5,48 (1H, уш. с., H-6), 5.77 (1H, д, J 2,0 Гц, H-4).

17β-Пропионилоксиандрост-5-ен-3β-ол 4. К 5,0 г (13 ммоль) 3-ацетокси-17β-пропионилоксиандроста-3,5-диена **3** (растворяется не полностью) в смеси 100 мл этанола, 100 мл 2-пропанола и 20 мл этилацетата прибавляли при перемешивании с интервалами 8, 16, 8 и 16 ч по 0,52 г (12 ммоль) боргидрида натрия, затем перемешивали еще сутки при комнатной температуре. Затем к смеси прибавляли 4,5 мл ледяной уксусной кислоты и упаривали в вакууме. К остатку добавляли 100 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия и 200 мл этилацетата, перемешивали до полного растворения твердых веществ и прекращения газообразования. Слои разделяли, органическую фазу промывали водой, насыщенным раствором хлорида натрия, сушили безводным сульфатом натрия, после удаления осушителя растворитель упаривали в вакууме. Остаток кристаллизовали из метанола. Получили 3,44 г продукта. Обработкой маточника выделили дополнительно 0,26 г продукта. Перекристаллизация объединенных партий полученного вещества (3,7 г) из метанола дает 3,36 г (69%) спирта **4**. Т. пл. 142–144 °С. Спектр ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0,81 (3H, с, 18-Me), 1,03 (3H, с, 19-Me), 1,13 (3H, т, J 7,5 Гц, 17-OCOCH$_2$<u>CH$_3$</u>), 2,23 (2H, кв, J 7,5 Гц, 17-OCO<u>CH$_2$</u>CH$_3$), 3,51 (1H, м, H-3α), 4,60 (1H, т, J 8,5, H-17α), 5.38 (1H, д, J 7,5 Гц, H-6).

3β-Ацетокси-17β-пропионилоксиандрост-5-ен 5. 3,0 г (8,6 ммоль) 17β-пропионилоксиандрост-5-ен-3β-ола **4** растворяли в 70 мл этилацетата, прибавляли 3,0 мл сухого пиридина, затем по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли 2,0 мл ацетилхлорида и перемешивали 30 мин до исчезновения исходного спирта по данным ТСХ (этилацетат–гексан 1:2). Затем при

перемешивании добавляли 10 мл 4%-ной соляной кислоты, разделяли слои, органическую фазу дважды промывали 2%-ным раствором аммиака, водой, насыщенным раствором хлорида натрия, сушили безводным сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Остаток кристаллизовали из этанола. Получили 3,0 г (90%) продукта **5**. Т. пл. 137–139 °С. Спектр ^{1}Н ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0,81 (3Н, с, 18-Ме), 1,03 (3Н, с, 19-Ме), 1,13 (3Н, т, J 7,5 Гц, 17-OCOCH$_2$<u>CH$_3$</u>), 2,03 (3Н, с, OAc), 2,23 (2Н, кв, J 7,5 Гц, 17-OCO<u>CH$_2$</u>CH$_3$), 4,60 (2Н, м, Н-3α, Н-17α), 5.38 (1Н, д., J 5,5 Гц, Н-6).

5-Бром-3β-ацетокси-17β-пропионилокси-5α-андростан-6β-ол 6a. К раствору 2,33 г (6 ммоль) 3β-ацетокси-17β-пропионилоксиандрост-5-ена **5** в 90 мл диоксана прибавляли при перемешивании раствор 1,0 мл 60%-ной хлорной кислоты в 10 мл воды. К полученной смеси при перемешивании постепенно добавляли 1,38 г (10 ммоль) N-бромацетамида в течение 10 мин. Смесь перемешивали при комнатной температуре 30 мин, после чего добавляли раствор 1,3 г сульфита натрия в 15 мл воды. Затем к смеси добавляли 30 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 50 мл этилацетата. Смесь интенсивно перемешивали 10 мин, слои разделяли и водный слой дополнительно экстрагировали 50 мл этилацетата. Объединенные экстракты промывали насыщенным раствором хлорида натрия, сушили безводным сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Спектр ^{1}Н ЯМР остатка показал, что региоизомерные бромгидрины **6a** и **6b** находятся в соотношении 3:1. Кристаллизация из ацетона дала 1,49 г (51%) бромгидрина **6a**. Т. пл. 145–147 °С. Спектр ^{1}Н ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0,81 (3Н, с, 18-Ме), 1,13 (3Н, т, J 7,5 Гц, 17-OCOCH$_2$<u>CH$_3$</u>), 1,33 (3Н, с, 19-Ме), 2,02 (3Н, с, OAc), 2,23 (2Н, кв, J 7,5 Гц, 17-OCO<u>CH$_2$</u>CH$_3$), 2,48 (1Н, дд, J_1 13,5 Гц, J_2 10,5 Гц, Н-4β), 4,18 (1Н, уш. с., Н-6α), 4,58 (1Н, т, J 8,5 Гц, Н-17α), 5,41 (1Н, м, Н-3α). При сильном охлаждении упаренного маточного раствора выпало 0,51 г (18%) **6β-бром-3β-ацетокси-17β-пропионилокси-5α-андростан-5-ола 6b**. Т. пл. 204–207 °С. Спектр ^{1}Н ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0,81 (3Н, с, 18-Ме), 1,14 (3Н, т, J 7,5 Гц, 17-OCOCH$_2$<u>CH$_3$</u>), 1,36 (3Н, с, 19-Ме), 2,04 (3Н, с, OAc), 2,32 (2Н, кв, J 7,5 Гц, 17-OCO<u>CH$_2$</u>CH$_3$), 2,36 (1Н, дд, J_1 13,0 Гц, J_2 11,5 Гц, Н-4β), 3,98 (1Н, уш. д., J 2,5 Гц, Н-6α), 4,61 (1Н, т, J 8,5 Гц, Н-17α), 5,08 (1Н, м, Н-3α).

5-Бром-3β-ацетокси-17β-пропионилокси-6β,19-оксидо-5α-андростан 7. В трехгорлой колбе емкостью 100 мл, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником, приготовили раствор 1,36 г (2,8 ммоль) бромгидрина **6a**, 2,50 г (5,6 ммоль) тетраацетата свинца и 0,20 г (0,2 ммоль) иода в 50 мл сухого бензола. Раствор доводили до кипения при интенсивном перемешивании и освещении лампой накаливания мощностью 60 Вт, кипятили 40 мин, охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали. Осадок на фильтре промывали горячим бензолом. Объединенные фильтраты промывали раствором 2,5 г тиосульфата натрия в 60 мл воды (3×20 мл), 20 мл насыщенного раствора хлорида натрия и сушили безводным сульфатом натрия. Остаток после отгонки растворителя кристаллизовали из 10 мл циклогексана и получили 0,79 г чистого 6β,19-оксидостероида **7**. Флеш-хроматографией маточных остатков на силикагеле ЛЛ 5/40 (циклогексан–этилацетат 30:1) выделили дополнительно 0,28 г продукта. Суммарно получили 1,07 г (79%) 6β,19-оксидостероида **7**. Т. пл. 140–142 °С. Спектр ^{1}Н ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0,83 (3Н, с, 18-Ме), 1,13 (3Н, т, J_1 7,6 Гц, 17-OCOCH$_2$<u>CH$_3$</u>), 2,04 (3Н, с, OAc), 2,23 (2Н, кв, J 7,5 Гц, 17-OCO<u>CH$_2$</u>CH$_3$), 3,72 (1Н, д, J 8,5 Гц, Н-19), 3,91 (1Н, д, J 8,5 Гц, Н-19), 4,03 (1Н, д, J 4,5 Гц, Н-6α), 4,58 (1Н, дд, J_1 9,0 Гц, J_2 8,0 Н-17α), 5,14 (1Н, м, Н-3α).

5-Бром-17β-пропионилокси-6β,19-оксидо-5α-андростан-3β-ол 8. К раствору 0,78 г (1,6 ммоль) 5-бром-3β-ацетокси-17β-пропионилокси-6β,19-оксидо-5α-андростана **7** в 60 мл сухого метанола прибавляли 0,12 г (0,87 ммоль) безводного карбоната калия и перемешивали при комнатной температуре до полного исчезновения исходного продукта в реакционной смеси по данным ТСХ (8 ч при 17 °С). Далее к смеси прибавляли 0,2 мл ледяной уксусной кислоты и упаривали в вакууме. Флеш-хроматографией на силикагеле ЛЛ 5/40 (циклогексан–этилацетат, от 10:1 до 3:1) получили 0,59 г (85%) монопропионата **8**. Т. пл. 168–170 °С (этилацетат–гексан). Спектр ^{1}Н ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0,83 (3Н, с, 18-Ме), 1,13 (3Н, т, J 7,5 Гц, 17-OCOCH$_2$<u>CH$_3$</u>), 2,23 (2Н, кв, J 7,5 Гц, 17-OCO<u>CH$_2$</u>CH$_3$), 3,72 (1Н, д, J 8,5 Гц, Н-19), 3,93 (1Н, д, J 8,5 Гц, Н-19), 4,08 (1Н, д, J 4,5 Гц, Н-6α), 4,14 (1Н, м, Н-3α), 4,63 (1Н, т, J 8,5 Гц, Н-17α). Дальнейшим элюированием этилацетатом получили 0,07 г (11%) **5-бром-6β,19-оксидо-5α-андростан-3β,17β-диола 9**. Т. пл. 231–232 °С (этилацетат).

Спектр ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$+CD_3OD, δ, м.д.): 0,78 (3H, с, 18-Me), 3,64 (1H, т, J 8,5 Гц, H-17α), 3,73 (1H, д, J 8,5 Гц, H-19), 3,93 (1H, д, J 8,5 Гц, H-19), 4,07 (1H, д, J 4,0 Гц, H-6α), 4,08 (1H, м, H-3α).

17β-Пропионилоксиандрост-4-ен-19-ол-3-он (19-гидрокситестостерон пропионат) 10. К раствору 0,38 г (0,85 ммоль) монопропионата **8** в 30 мл ацетона при перемешивании по каплям в течение 5 мин прибавляли 0,5 мл 8 н. хромовой кислоты, поддерживая температуру смеси не выше 25 °С. Через 20 мин к смеси прибавляли 0,2 мл 2-пропанола, спустя 20 мин растворитель упаривали при пониженном давлении и температуре в бане не выше комнатной. Остаток растворяли в 20 мл метилэтилкетона, прибавляли 0,2 мл уксусной кислоты, 3,0 г цинковой пыли и смесь кипятили 4 ч при интенсивном перемешивании. После охлаждения до комнатной температуры избыток цинка отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха. Осадок на фильтре промывали 50 мл горячего этилацетата, фильтрат присоединяли к сухому остатку после упаривания метилэтилкетона. Полученный раствор промывали водой, 2%-ной соляной кислотой, насыщенным раствором хлорида натрия, сушили безводным сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Флеш-хроматографией на силикагеле ЛЛ 5/40 (дихлорэтан–метанол, от 100:1 до 50:1) получили 0,20 г (65%) гидроксиенона **10**. Т. пл. 159,5–161,5 °С (ацетон–гексан). Спектр ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0,83 (3H, с, 18-Me), 1,13 (3H, т, J 7,5 Гц, 17-OCOCH$_2$<u>CH$_3$</u>), 2,23 (2H, кв, J 7,5 Гц, 17-OCO<u>CH$_2$</u>CH$_3$), 3,91 (1H, дд, J_1 10,5 Гц, J_2 6,5 Гц, H-19), 4,06 (1H, д, J 10,5 Гц, H-19), 4,59 (1H, т, J 8,5 Гц, H-17α), 5,94 (1H, с, H-4).

17β-Пропионилоксиэстр-4-ен-3-он (19-нортестостерон пропионат) 1. К охлажденному до 0 °С раствору 0,16 г (0,45 ммоль) гидроксиенона **10** в 15 мл ацетона по каплям при перемешивании в течение 10 мин прибавляли 1,0 мл 8 н. хромовой кислоты. По окончании прибавления перемешивали при той же температуре 1,5 ч, затем прибавляли 0,5 мл 2-пропанола. Через 0,5 ч осадок отфильтровывали, промывали на фильтре дихлорэтаном. Объединенные экстракты трижды промывали водой до нейтральной реакции водного слоя и насыщенным раствором хлорида натрия, органический слой сушили безводным сульфатом натрия. Остаток после удаления растворителя смешивали с 0,5 мл пиридина и 15 мл бензола, после чего смесь перемешивали 4 ч при 50 °С. Затем растворители отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 20 мл дихлорэтана, промывали 10%-ной соляной кислотой, насыщенным раствором хлорида натрия, сушили безводным сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Флеш-хроматографией на силикагеле ЛЛ 5/40 (дихлорэтан–метанол, от 200:1 до 100:1) получили 0,05 г (33%) 19-нортестостерон пропионата **1**. Т. пл. 60–65°С (гексан); лит.: т.пл. 60–65 °С, 71–73 °С (моногидрат из водного метанола), 52–55 °С (полугидрат из диизопропилового эфира) [4, 5]; 55–60 °С [6]. Спектр ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0,87 (3H, с, 18-Me), 1,13 (3H, т, J 7,5 Гц, 17-OCOCH2<u>CH$_3$</u>), 2,23 (2H, кв, J 7,5 Гц, 17-OCO<u>CH$_2$</u>CH$_3$), 4,62 (1H, т, J 8,0 Гц, H-17α), 5,83 (1H, с, H-4).

Выводы. В результате проведенного исследования получена новая схема синтеза 19-гидроксистероидов ряда андростана. Описан синтез 19-нортестостерон пропионата из коммерчески доступного сырья – тестостерон пропионата.

Список использованной литературы

1. *Zeelen, F. J.* Medicinal Chemistry of Steroids / F. J. Zeelen. – Amsterdam, 1990.
2. *Kovganko, N. V.* Synthesis of 19-hydroxysteroids I. New synthesis of 19-hydroxytestosterone / N. V. Kovganko, Zh. N. Kashkan, Yu. G. Chernov // Chem. Nat. Compd. – 1992. – Vol. 28, N 6. – P. 584–588.
3. *Kovganko, N. V.* Synthesis of 19-hydroxysteroids II. New synthesis of 19-hydroxyprogesterone / N. V. Kovganko, Zh. N. Kashkan, Yu. G. Chernov // Chem. Nat. Compd. – 1992. – Vol. 28, N 6. – P. 589–592.
4. *Rao, P. N.* The preparation of 19-nortestosterone-17-propionate / P. N. Rao // J. Org. Chem. – 1960. – Vol. 25. – P. 1058–1059.
5. Manufacture of 19-nortestosterone-17-propionate: пат. США № 3014933 (1961) / P. N. Rao.
6. Upjohn Co. Steroid esters: брит. пат. № 755129 (1956).

Поступила в редакцию 19.01.2016

УДК 547.466

Е. И. ГОРДАШНИКОВА, В. А. ГАЙДУКЕВИЧ, Л. А. ПОПОВА, В. А. КНИЖНИКОВ

ПРЕПАРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ L-ПРОЛИЛ-L-ЛЕЙЦИЛГЛИЦИНА

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: knizh@ifoch.bas-net.by

L-пролил-L-лейцилглицин пролучен из L-пролил-L-лейцина с использованием для наращивания пептидной цепи методов активированных эфиров или смешанных ангидридов.

Ключевые слова: L-пролил-L-лейцилглицин, активированный эфир, смешанный ангидрид.

H. I. GORDASHNIKOVA, V. A. GAIDUKEVICH, L. A. POPOVA, V. A. KNIZHNIKOV

PREPARATIVE SYNTHESIS OF PROLYLLEUCYLGLYCINE

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: knizh@ifoch.bas-net.by

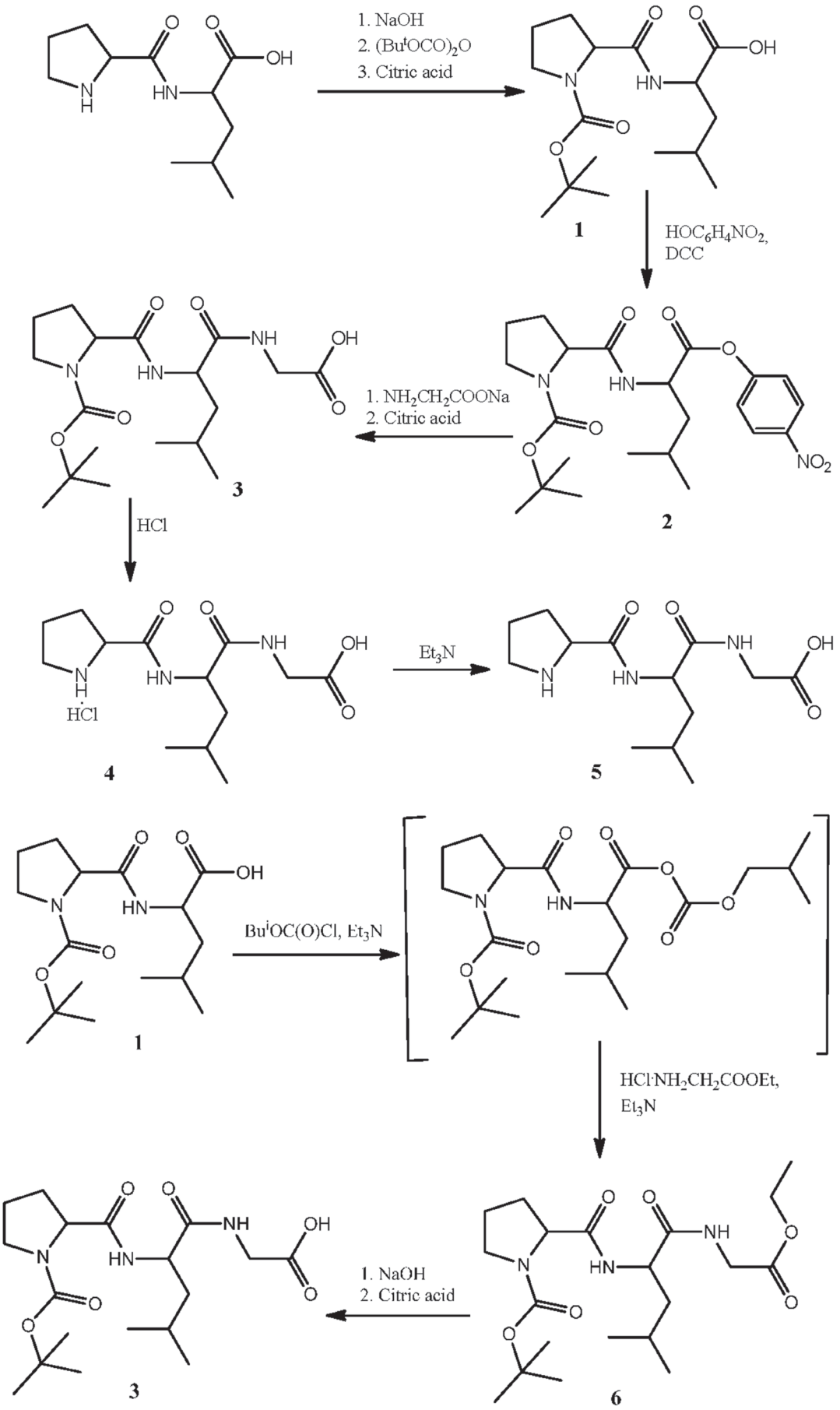
Using methods of activated esters or mixed anhydrides to increase peptide chain, L-prolyl-L-leucylglycine has been prepared from L-prolyl-L-leucine.

Keywords: L-prolyl-L-leucylglycine, activated ester, mixed anhydride.

Ряд соединений, содержащих в своем составе фрагмент -Pro-Leu-, обладает высокой биологической активностью [1–5] и может быть использован для создания новых лекарственных средств. Поэтому разработка удобных препаративных способов синтеза соединений этого типа является актуальной задачей. Для получения значительных количеств высокочистых пептидов важным является как выбор оптимальной комбинации защитных групп, так и последовательность и способ наращивания пептидной цепи. Цель настоящей работы – выбор оптимального пути получения L-пролил-L-лейцилглицина.

В литературе описан синтез ряда производных пептидов, содержащих фрагмент -Pro-Leu-$GlyNH_2$ [6]. Для получения этих соединений авторы работы использовали стратегию последовательного наращивания цепи с помощью метода смешанных ангидридов. Для синтеза L-пролил-L-лейцилглицина нами была выбрана стратегия фрагментной конденсации с использованием в качестве исходного соединения L-пролил-L-лейцина, для которого ранее нами был разработан удобный метод получения, основанный на использовании трифторацетильной аминозащитной группы [7].

Взаимодействием натриевой соли L-пролил-L-лейцина с ди-*трет*-бутилдикарбонатом с последующим подкислением реакционной смеси лимонной кислотой получен *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцин (**1**), конденсация которого с 4-нитрофенолом под действием дициклогексилкарбодиимида дает 4-нитрофениловый эфир *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцина (**2**). Обработка этанольного раствора соединения (**2**) избытком натриевой соли глицина и последующее подкисление реакционной смеси лимонной кислотой приводят к образованию *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцилглицина (**3**). Удаление *трет*-бутилоксикарбонильной защитной группы под действием раствора хлористого водорода в диоксане и обработка образующегося при этом гидрохлорида L-пролил-L-лейцилглицина (**4**) эквимолекулярным количеством триэтиламина приводят к целевому L-пролил-L-лейцилглицину (**5**).


1. NaOH
2. (Bu^{t}OCO)$_2$O
3. Citric acid
1
HOC$_6$H$_4$NO$_2$,
DCC
2
1. NH$_2$CH$_2$COONa
2. Citric acid
3
HCl
4
Et$_3$N
5
1
Bu^{i}OC(O)Cl, Et$_3$N
HCl·NH$_2$CH$_2$COOEt,
Et$_3$N
6
1. NaOH
2. Citric acid
3

Следует отметить, что выделяемый из реакционной смеси *трет*-бутил-оксикарбонил-L-пролил-L-лейцилглицин содержит примеси 4-нитрофенола, которые полностью отделяются от целевого продукта на стадии выделения гидрохлорида L-пролил-L-лейцилглицина.

Для синтеза L-пролил-L-лейцилглицина в настоящей работе был использован и метод смешанных ангидридов. Так, добавление триэтиламина к смеси смешанного ангидрида, полученного из *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцина и *изо*-бутилхлорформиата и вводимого в дальнейшие превращения без выделения из реакционной смеси в индивидуальном виде, и гидрохлорида этилового эфира глицина при температуре –15 °С приводит к образованию этилового эфира *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцилглицина (**6**). Обработкой этанольного раствора соединения (**6**) водным раствором гидроксида натрия с последующим подкислением реакционной смеси лимонной кислотой получено производное (**3**), которое описанным выше способом переведено в целевой трипептид (**5**).

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК, ЯМР спектров и элементного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проведены с использованием безводных органических растворителей. Гидрохлорид этилового эфира глицина получали по стандартной методике [8]. L-пролил-L-лейцин получен по методике, описанной в работе [7]. Выделенные из реакционных смесей промежуточные соединения использовали без дополнительной очистки. ИК-спектры соединений записаны на ИК Фурье спектрофотометре Protégé-460 с приготовлением образцов в виде таблеток с KBr. Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker «Avance-400», химические сдвиги протонов измерены относительно сигналов остаточных протонов растворителей. Оптическая активность соединений измерена на поляриметре Polamat A.

***Трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцин (1).** К раствору 4,16 г (104 ммоль) гидроксида натрия в 100 мл воды при перемешивании добавляли 22,8 г (100 ммоль) пролил-лейцина, раствор 5,2 г гидрокарбоната натрия в 160 мл воды, 100 мл этанола и 28,38 г (130 ммоль) ди-*трет*-бутилдикарбоната. К реакционной смеси при перемешивании в течение 4 ч порциями добавляли 150 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч. Этанол удаляли при пониженном давлении, образовавшуюся смесь промывали гексаном (3×150 мл) и водную фазу подкисляли лимонной кислотой pH ~ 3,5. Продукт реакции экстрагировали этилацетатом (3×10 мл). Органические вытяжки объединяли, сушили над сульфатом магния и растворитель удаляли при пониженном давлении. После переосаждения из эфира гексаном получали 26,2 г (80%) соединения (**1**), т. пл. 66–68 °С, $[\alpha]_D^{20}$= –45,3° (c = 2,8; MeOH). ИК-спектр, ν см$^{-1}$: 1753, 1703, 1666 (C=O), 1545 ($NH_{амид}$). ЯМР ^{1}H спектр (дейтерохлороформ), δ м.д.: 0,81 уш.с (6H), 1,12–1,18 м (1H), 1,32 с (9H), 1,46–1,57 м (3 H), 1,75–1,98 м (3 H), 3,23–3,37 м (2 H), 4,20–4,24 м (1H), 4,46–4,51 м (1H). ЯМР ^{13}C спектр (дейтерохлороформ), δ м.д.: 21.55, 22.50, 22.77, 24.51, 28.09, 31.39, 41.05, 46.87, 50.53, 59.53, 80.55, 155.13, 172.23, 175.31. Найдено, %: C 58,77, H 8,85, N 8,37, $C_{16}H_{28}N_2O_5$. Вычислено, %: C 58,52, H 8,59, N 8,53.

***4*-Нитрофениловый эфир *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцина (2).** К раствору 16,4 г (50 ммоль) *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцина в 150 мл тетрагидрофурана при интенсивном перемешивании последовательно добавляли раствор 10,72 г (52 ммоль) дициклогексилкарбодиимида в 150 мл тетрагидрофурана и 7,23 г (52 ммоль) 4-нитрофенола в 100 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток промывали гексаном и сушили в вакууме. Получали 19,1 г (85%) соединения (**2**), т. пл. 113–114 °С, $[\alpha]_D^{20}$ = –49,3° (c = 3,1; MeOH). ИК-спектр, ν см$^{-1}$: 1769, 1679, 1661 (C=O); 1528, 1349 (N-O). ЯМР ^{1}H спектр (дейтерохлороформ), δ м. д.: 0,94 уш.с (6H), 1,38 с (9H), 1,67–1,91 м (6H), 2,04–2,14 м (1H), 3,29–3,46 м (2H), 4,25–4,32 м (1H), 4,60–4,72 м (1H), 7,22 д (J 9 Гц, 2H), 8,18 д (J 9,5 Гц, 2H). ЯМР ^{13}C спектр (дейтерохлороформ), δ м.д.: 21.39, 22.66, 24.68, 28.06, 31.31, 33.61, 40.32, 46.95, 51.16, 59.26, 80.43, 122.12, 124.97,

140.35, 145.21, 155.12, 163.22, 170.26. Найдено, %: C 58,97, H 7,18, N 9,48. $C_{22}H_{31}N_3O_7$. Вычислено, %: C 58,78, H 6,95, N 9,35.

Этиловый эфир *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцилглицина (6). К охлажденному до –15°C раствору 16,4 г (50 ммоль) *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцина в 300 мл хлористого метилена добавляли 5,45 г (54 ммоль) триэтиламина. Смесь перемешивали 15 мин. К полученному раствору добавляли охлажденный раствор 7,38 г (54 ммоль) *изо*-бутилхлорформиата в 50 мл хлористого метилена и перемешивание продолжали в течение 30 мин при –15 °C. К реакционной смеси последовательно добавляли охлажденную суспезию 7,62 г (55 г ммоль) гидрохлорида этилового эфира глицина и 5,56 г (55 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали при температуре –12 °C в течение 3 ч, охлаждение снимали и перемешивание продолжали в течение 10 ч. Полученную смесь промывали водой (3×100 мл), органические вытяжки сушили сульфатом натрия и растворитель удаляли на вакуумном роторном испарителе. Остаток растворяли в 50 мл эфира, раствор фильтровали, к фильтрату добавляли 60 мл гексана и смесь выдерживали при температуре 0 °C в течение 12 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в вакууме. Получали 15,1 г (73%) соединения (**6**), т. пл. 104–105 °C, $[\alpha]_D^{20} = -76{,}9°$ (c = 2,8, MeOH). ИК-спектр, ν $см^{-1}$: 1760, 1744, 1698, 1647 (C=O), 1548 ($NH_{амид}$). ЯМР ^1H спектр (дейтерохлороформ), δ м. д.: 0,80 д (J 7,5 Гц, 3H), 0,82 д (J 7,0 Гц, 3H), 1,16 т (J 7,5 Гц, 3H), 1,35 с (9H), 1,42–1,57 м (2H), 1,62–1,70 м (1H), 1,73–1,83 м (2H), 1,88–2,12 м (2H), 3,28–3,40 м (2H), 3,78–3,91 м (2H), 4,07 к (J 7 Гц, 2H), 4,15–4,22 м (1H), 4,37–4,44 м (1H). ЯМР ^{13}C спектр (дейтерохлороформ), δ м.д.: 14.08, 21.52, 23.06, 24.75, 28.27, 28.56, 40.39, 41.21, 47.20, 51.58, 60.34, 61.20, 80.70, 155.99, 169.59, 172.30, 172.85. Найдено, %: C 58,26, H 8,71, N 10,03. $C_{20}H_{35}N_3O_6$. Вычислено, %: C 58,09, H 8,53, N 10,16.

***Трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцилглицин (3).** К раствору 20,68 г (50 ммоль) этилового эфира *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцилглицина в 70 мл этанола добавляли раствор 2,2 г (55 ммоль) гидроксида натрия в 75 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 ч, этанол отгоняли при пониженном давлении, полученную смесь фильтровали и фильтрат подкисляли лимонной кислотой до pH 4. Продукт реакции экстрагировали этилацетатом, органические вытяжки сушили сульфатом натрия, полученный раствор фильтровали и растворитель удаляли при пониженном давлении. После переосаждения из эфира гексаном получали 14,65 г (76%) соединения (**3**), т. пл. 85–86 °C, $[\alpha]_D^{20} = -62{,}5°$ (c = 3,5, MeOH). ИК-спектр, ν $см^{-1}$: 1731, 1700, 1676, 1645 (C=O); 1545, 1523 ($NH_{амид}$). ЯМР ^1H спектр (дейтерохлороформ), δ м. д.: 0,82 д (J 7,2 Гц, 6H), 1,36 уш.с (9H), 1,46–1,65 м (3H), 1,72–2,01 м (3H), 2,03–2,17 м (1H), 3,27–3,43 м (2H), 3,88–4,07 м (2H), 4,15–4,29 м (1H), 4,50–4,71 м (1H). ЯМР ^{13}C спектр (дейтерохлороформ), δ м.д.: 21.12, 22.39, 24.14, 27.77, 28.58, 30.86, 40.15, 40.76, 46.91, 51.17, 59.93, 80.79, 155.39, 171.60, 172.85, 175.43. Найдено, %: 56,28, H 8,32, N 10,76. $C_{18}H_{31}N_3O_6$. Вычислено, %: C 56,09, H 8,11, N 10,91.

Гидрохлорид L-пролил-L-лейцилглицина (4).

а). К раствору 13,,5 г (35 ммоль) *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцилглицина в 50 мл диоксана при интенсивном перемешивании добавляли 20 мл 6 н. раствора хлористого водорода в диоксане. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 ч, выпавший осадок отделяли от растворителя, промывали эфиром и растворяли в метаноле. Раствор фильтровали и концентрировали отгонкой растворителя при пониженном давлении до объема 30 мл. Выпавший после добавления 150 мл эфира осадок отфильтровывали, промывали эфиром и сушили в вакууме. Получали 8,69 г (77%) соединения (**4**), т. пл. 45–47 °C, $[\alpha]_D^{20} = -37{,}5°$ (c = 3, H_2O). ИК-спектр, ν $см^{-1}$: 1744, 1683, 1651 (C=O), 1552, 1526 ($NH_{амид}$). ЯМР ^1H спектр (D_2O), δ м. д.: 0,74 д (J 6 Гц, 3H), 0,78 д (J 6 Гц, 3H), 1,44–1,60 м (3H), 1,83–1,98 м (3H), 2,27–2,38 м (1H), 3,21–3,32 м (2H), 3,78–3,90 м (2H), 4,20–4,33 м (2H). ЯМР ^{13}C спектр (D_2O), δ м. д.: 20.88, 22.03, 23.71, 24.27, 29.83, 39.69, 41.06, 46.59, 52.78, 59.80, 169.70, 172.97, 174.65. Найдено, %: C 48,41, H 7,72, Cl 11,24, N 12,83. $C_{13}H_{24}ClN_3O_4$. Вычислено, %: C 48,52, H 7,52, Cl 11,02, N 13,06.

б). К раствору метилата натрия, полученному из 1,38 г (60 ммоль) натрия и 100 мл метанола, добавляли 4,5 г (60 ммоль) глицина. После растворения аминокислоты к реакционной смеси

добавляли 13,49 г (30 ммоль) 4-нитрофенилового эфира *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцина и перемешивание продолжали в течение 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывали и фильтрат упаривали досуха, остаток промывали эфиром и растворяли в воде. Полученный раствор фильтровали, подкисляли лимонной кислотой до pH 4, продукт экстрагировали из образовавшейся смеси этилацетатом, органические вытяжки сушили сульфатом магния, полученный раствор фильтровали и растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток растворяли в 50 мл диоксана и к раствору при интенсивном перемешивании добавляли 20 мл 6 н. раствора хлористого водорода в диоксане. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 ч. Выделение целевого продукта проводили по описанной ранее методике. Получали 6,44 г (67%) соединения (**4**). ИК и ЯМР спектры соединения аналогичны описанным ранее.

L-Пролил-L-лейцилглицин (5). К раствору 6,44 г (20 ммоль) гидрохлорида L-пролил-L-лейцилглицина в 150 мл смеси метанол: хлористый метилен, взятых в соотношении 1:1, при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор 2,02 г (20 ммоль) триэтиламина в 10 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, последовательно промывали хлористым метиленом, эфиром и сушили в вакууме. Получали 4,85 г (85%) соединения (**5**), т. пл. 218–221 °С, $[\alpha]_D^{20} = -43{,}6$ (с-2,6, H_2O). ИК-спектр, ν $см^{-1}$: 1677, 1653, 1614 (C=O), 1564 ($NH_{амид}$). ЯМР ^1H спектр (D_2O), δ м. д.: 0,71 д (J 6 Гц, 3H), 0,73 д (J 6 Гц, 3H), 1,36–1,51 м (3H), 1,81–1,95 м (3H), 2,20–2,30 м (1H), 3,16–3,30 м (2H), 3,56 с (2H), 4,16–4,27 м (2H). ЯМР ^{13}C спектр (D_2O), δ м. д.: 20.70, 22.13, 23.70, 24.30, 29.75, 39.73, 43.24, 46.47, 52.82, 59.56, 169.55, 173.76, 176.05.

Список использованной литературы

1. *Pan, W.* From MIF-1 to endomorphin: The Tyr-MIF-1 family of peptides / W. Pan, A.J. Kastin // Peptides. – 2007. – Vol. 28, N 12. – P. 2411–2434.

2. *Mishra, R. K.* Pharmacology of L-prolyl-L-leucyl-glycinamide (PLG) / R.K. Mishra [et al.] // Methods Find. Exp. Clin. Pharmacol. – 1983. – Vol. 5, N 4. – P. 203–233.

3. *Castensson, S.* Studieson the inhibition of oxotremorine induced tremor by a melanocyte-stimulating hormone release-inhibiting factor, thyrotropin releasing hormone and related peptides /S. Castensson [et al.] // FEBS Lett. – 1974. – Vol. 44, N 1. – P. 101–105.

4. *Chiu, S.* Effect of L-Prolyl-L-Leucyl-Glycinamide (PLG) on Neuroleptic-Indu-ced Catalepsy fnd Dopamine/Neuroleptic Receptor Bindings / S. Chiu, C. S. Paulose, R. R. Mishra // Peptides. – 1981. – Vol. 2, N 1. – P. 105–111.

5. *Takashi, A.* Synthesis of Calf Thymosin β_4 Fragment 16-38 and Its Effect on the Impaired Blastogenic Response of T-Lymphocytes of a Uremic Patient with Pneu-monia / A. Takashi, S. Hiroshi // Chem. Pharm. Bull. – 1987. – Vol. 35, N 9. – P. 3757–3765.

6. *Иванов, А. К.* Синтез амида С-концевого тетрапептида последовательности окситоцина / А. К. Иванов, А. А. Антонов, И. А. Донецкий // Химия природных соединений. – 1992. – № 3, 4. – С. 393–400.

7. *Юшкин, Д. В.* Препаративный синтез пролиллейцилпролина / Д. В.Юшкин [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 4. – С. 56–61.

8. *Гершкович, А. А.* Синтез пептидов. Реагенты и методы / А. А. Гершкович, В. К. Кибирев. – Киев: Наук. думка, 1987. – С. 172.

Поступила в редакцию 19.12.2015

УДК 547.539.1, 615.012.1

В. Н. КОВГАНКО[1], Н. Н. КОВГАНКО[2], И. Н. СЛАБКО[2]

СИНТЕЗ НОВЫХ 3-ФТОРАРИЛ-2-ИЗОКСАЗОЛИНОВ, ОБЛАДАЮЩИХ АНТИМИКОБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

[1]Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: umkauhanka@belstu.by
[2] Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь,
e-mail: KauhankaMM@bsmu.by

Исходя из 3-(2,3-дифтор-4-метоксифенил)-5-гидроксиметил-2-изоксазолина синтезирован ряд фторбензоатов. Изучены антимикобактериальные свойства синтезированных соединений.

Ключевые слова: 2-изоксазолин, фторбензоаты, микобактерицидная активность.

U. M. KAUHANKA[1], M. M. KAUHANKA[2], I. N. SLABKO[2]

SYNTHESIS OF NEW 3-FLUOROARYL-2-ISOXAZOLINES WITH ANTIMYCOBACTERIAL PROPERTIES

[1]Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,
e-mail: umkauhanka@belstu.by
[2] Belarusian State Medical University, Minsk, Belarus,
e-mail: KauhankaMM@bsmu.by

A number of fluorobenzoates have been synthesized from 3-(2,3-difluoro-4-metoxyphenyl)-5-hydroxymethyl-2-isoxazoline. Antimycobacterial properties of the synthesized compounds have been studied.

Keywords: 2-isoxazoline, fluorobenzoates, mycobacterial activity.

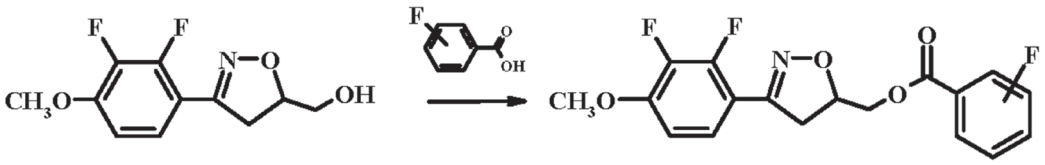
Введение. На основе литературных данных [1, 2] мы предположили, что перспективные микобактерициды могут быть получены на основе различных фторсодержащих 2-изоксазолинов [3]. Для экспериментальной проверки данного предположения синтезирован ряд эфиров пиразинкарбоновой кислоты и замещенных 3-фторарил-5-гидроксиметил-2-изоксазолинов [3]. Однако микобактерицидная активность полученных пиразинкарбоксилатов оказалась невысокой.

В то же время хорошая антимикобактериальная активность обнаружена у различных фторбензоатов, которые также синтезированы нашей исследовательской группой [4]. На основании этого логичной выглядит цель данной работы – синтезировать ряд фторбензоатов 3-фторарил-5-гидроксиметил-2-изоксазолинов, доступных в результате предыдущих исследований.

Основная часть. В предыдущей работе [3], исходя из 4-метокси-2,3-дифторбензальдегида, нами осуществлен синтез 2-изоксазолинсодержащего спирта **1**. Разработанная схема синтеза включает превращение фторбензальдегида в соответствующий оксим. Дальнейшее хлорирование оксима с помощью *N*-хлорсукцинимида и последующее дегидрохлорирование под действием триэтиламина привело к соответствующему нитрилоксиду. Без выделения нитрилоксид вводили в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с аллиловым спиртом. Такая последовательность превращений позволила получить 2-изоксазолин **1**, который выделен с выходом 77% [3].

Дальнейшая этерификация полученного соединения **1** фторбензойными кислотами в присутствии дициклогексилкарбодиимида привела к соответствующим сложным эфирам **2a-f**. Строение полученных веществ подтверждено с помощью УФ-, ИК- и ЯМР-спектров. Например,

© Ковганко В. Н., Ковганко Н. Н., Слабко И. Н., 2016



1 **2a-f**

a Ar= 4-F-C_6H_4; b Ar= 3-F-C_6H_4; c Ar= 3,4-F,F-C_6H_3; d Ar= 3,5-F,F-C_6H_3;
e Ar= 4-OMe-3-F-C_6H_3; f 4-OMe-2,3-F,F-C_6H_2.

в ИК-спектрах синтезированных соединений **2a-f** присутствует полоса, соответствующая колебаниям C=O связи сложноэфирной группы. В ЯМР-спектрах фторбензоатов **2a-f** в дополнение к сигналам, характерным для исходного спирта **1**, появляются сигналы протонов и атомов углерода фрагментов фторбензойных кислот.

Для изучения микобактериальных свойств полученных соединений **2a-f** по отношению к *Mycobacterium terrae 15755* использован метод разведений в плотной питательной среде (Middlebrook 7H9 Broth with Glycerol) в чашках Петри. Раствор образца в диметилсульфоксиде добавляли в питательную среду, в которой высевали культуру микобактерий. В параллельных экспериментах в качестве эталонов использовали циклосерин, изониазид и пиразинамид, которые обладают антимикобактериальным действием и используются для лечения туберкулеза [3, 4]. Минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) определяли как концентрацию, при которой роста микобактерий в чашке Петри не наблюдалось. Результаты определения антимикобактериальных свойств соединений **2a-f** приведены в таблице.

Антимикобактериальная активность синтезированных соединений

Соединение	МИК, мкг/мл	Соединение	МИК, мкг/мл
2a	12,5	**2f**	> 200
2b	< 6,25	Эталоны	
2c	> 200	Циклосерин	100
2d	200	Пиразинамид	> 200
2e	> 200	Изониазид	200

Из данных таблицы видно, что среди синтезированных соединений есть вещества, активность которых выше, чем антимикобактериальная активность эталонных циклосерина, пиразинамида и изониазида. Наиболее активным оказался 3-фторбензоат **2b**. Также из данных таблицы видно, что на активность фторсодержащих эфиров **2** влияет количество атомов фтора в бензоатном фрагменте. Так, 4- и 3-фторбензоаты **2a,b** обладают высокой активностью. В то же время 3,4-дифторбензоат **2c** и 3,5-дифторбензоат **2d** не обладают существенными антимикобактериальными свойствами. Таким образом, микобактерицидная активность монофторбензоатов **2a,b** оказались выше, чем дифторбензоатов **2c-d.** К снижению микобактерицидной активности приводит введение 4-метоксигруппы в бензоатный фрагмент сложного эфира. Это видно при сопоставлении свойств эфиров **2b** и **2e**.

Выводы. В результате проведенного исследования синтезирован ряд фторбензоатов 3-(2,3-дифтор-4-метоксифенил)-5-гидроксиметил-2-изоксазолина. Среди синтезированных веществ обнаружены соединения с высокой микобактерицидной активностью. Это подтверждает перспективность синтеза новых микобактерицидов на основе фторсодержащих 2-изоксазолинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления определены на приборе SMP11 (Stuart). ИК-спектры записаны на ИК-Фурье спектрометре Nexus (Thermo) в области 4000–400 $см^{-1}$, УФ-спектры – в этаноле на спектрофотометрах Specord M500 и Solar PB2201 в области 220–900 нм. Спектры ЯМР 2–5%-ных

растворов дейтерированных растворителей регистрировали на приборе Bruker Avance-500 (рабочая частота 500.13 МГц для ядер ^{1}H и 125.75 МГц для ядер ^{13}C). Химические сдвиги приведены относительно ТМС как внутреннего стандарта. Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали с помощью пластин Kieselgel 60 F_{254} фирмы Merck.

3-(2,3-Дифтор-4-метоксифенил-2-изоксазолин-5-ил-метиловый эфир 4-фторбензойной кислоты 2a. К смеси 0,052 г (0,37 ммоль) 4-фторбензойной кислоты, 0,084 г (0,35 ммоль) спирта **1** [3] и 0,075 г (0,36 ммоль) *N,N*-дициклогексилкарбодиимида в 10 мл метиленхлорида добавляли каталитические количества *N,N*-диметиламинопиридина. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч. Выпавший осадок отделяли фильтрованием через слой оксида алюминия, сорбент дополнительно промывали метиленхлоридом. Фильтрат упаривали при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывали из 2-пропанола. Выход 0,093 г (74%). Т. пл. 134–135 °С (2-пропанол). УФ-спектр, λ_{max}, (этанол): 269 нм. ИК-спектр, см$^{-1}$ (KBr): 2975, 2943, 2849 (С-Н), 1719 (С=О), 1637 (С=N), 1607, 1520, 1511 (С=$С_{аром}$). Спектр ЯМР ^{1}Н (дейтеродиоксан, δ, м.д.): 3,27 (2Н, ддд, J_1 2 Гц, J_2 7 Гц, J_3 17 Гц, CH_2O); 4,35 (1Н, дд, J_1 6 Гц, J_2 12 Гц), 4,45 (1Н, дд, J_1 4 Гц, J_2 12 Гц) {4-CH_2}; 3,92 (3Н, с, OCH_3), 4,99–5,06 (1Н, м, 5-СН); 6,94 (1Н, дт, J_1 1,5 Гц, J_2 8 Гц), 7,18 (2Н, т, J 9 Гц), 7,60 (1Н, дт, J_1 2 Гц, J_2 9 Гц), 8,03 (1Н, дд, J_1 5,5 Гц, J_2 9 Гц) {аром. протоны}. Спектр ЯМР ^{13}С (дейтеродиоксан, δ, м.д.): 38,82 (д, J_{C-F} 21,5 Гц, 4-CH_2); 56,79 (OCH_3); 79,31 (5-СН); 109,46, 116,17 (д, J_{C-F} 88,5 Гц), 123,10, 132,91 (д, J_{C-F} 37 Гц), 151,11.

Соединения **2b-f** получены по методике, аналогичной для соединения **2a**.

3-(2,3-Дифтор-4-метоксифенил)-2-изоксазолин-5-ил-метиловый эфир 3-фторбензойной кислоты 2b. Выход 77%. Т. пл. 125–126 °С (2-пропанол). УФ-спектр, λ_{max}, нм (этанол): 270. ИК-спектр, см$^{-1}$ (KBr): 3068, 3040, 2983, 2962, 2945, 2848 (С-Н), 1728 (С=О), 1625 (С=N), 1590, 1518 (С=$С_{аром}$). Спектр ЯМР ^{1}Н (дейтеродиоксан, δ, м.д.): 3,27 (2Н, ддд, J_1 2 Гц, J_2 7 Гц, J_3 17 Гц, CH_2O); 4,36 (1Н, дд, J_1 6 Гц, J_2 12 Гц), 4,46 (1Н, дд, J_1 4 Гц, J_2 12 Гц) {4-CH_2}; 3,92 (3Н, с, OCH_3), 4,97–5,06 (1Н, м, 5-СН); 6,96 (1Н, дт, J_1 1,3 Гц, J_2 8 Гц), 7,35 (1Н, дт, J_1 2 Гц, J_2 8 Гц), 7,45 (1Н, дт, J_1 5,7 Гц, J_2 8 Гц), 7,62 (1Н, дт, J_1 2 Гц, J_2 8 Гц), 7,71 (1Н, тд, J_1 2 Гц, J_2 8 Гц), 7,81 (1Н, уш.д, J 8 Гц) {аром. протоны}. Спектр ЯМР ^{13}С (дейтеродиоксан, δ, м.д.): 38,83 (д, J_{C-F} 24 Гц, 4-CH_2); 56,77 (OCH_3); 79,18 (5-СН); 109,46, 112,33 (д, J_{C-F} 37,5 Гц), 117,00 (д, J_{C-F} 92 Гц), 120,70 (д, J_{C-F} 85 Гц), 123,11, 126,11, 130,92 (д, J_{C-F} 30 Гц), 152,60, 161,28, 162,28, 164,23, 165,39.

3-(2,3-Дифтор-4-метоксифенил)-2-изоксазолин-5-ил-метиловый эфир 3,4-дифторбензойной кислоты 2c. Выход 96%. Т. пл. 120,5–122,5 °С (2-пропанол). УФ-спектр, λ_{max}, нм (этанол): 228, 241, 246, 251, 259, 269, 283, 297. ИК-спектр, см$^{-1}$ (KBr): 3080, 3020, 2954, 2946, 2851 (С-Н), 1720 (С=О), 1617 (С=N), 1515 (С=$С_{аром}$). Спектр ЯМР ^{1}Н (дейтеродиметилформамид, δ, м.д.): 3,53 (1Н, ддд, J_1 1,2 Гц, J_2 7 Гц, J_3 17 Гц), 3,74 (1Н, ддд, J_1 1,2 Гц, J_2 11 Гц, J_3 17 Гц) {CH_2O}; 4,50 (1Н, дд, J_1 5 Гц, J_2 12 Гц), 4,59 (1Н, дд, J_1 4 Гц, J_2 12 Гц) {4-CH_2}; 4,02 (3Н, с, OCH_3), 5,17–5,23 (1Н, м, 5-СН); 7,19 (1Н, дт, J_1 2 Гц, J_2 8,5 Гц), 7,54–7,64 (2Н, м), 7,86–7,93 (2Н, м) {аром. протоны}. Спектр ЯМР ^{13}С (дейтеродиметилформамид, δ, м.д.): 38,79 (4-CH_2); 57,31 (OCH_3); 67,01 (OCH_2); 78,79 (5-СН); 109,96, 112,05, 118,75 (д, J_{C-F} 72,5 Гц), 119,17 (д, J_{C-F} 74,5 Гц), 124,20, 127,76 (д, J_{C-F} 18,5 Гц), 127,97, 153,28, 164,64.

3-(2,3-Дифтор-4-метоксифенил)-2-изоксазолин-5-ил-метиловый эфир 3,5-дифторбензойной кислоты 2d. Выход 93%. Т. пл. 145–147 °С (2-пропанол). УФ-спектр, λ_{max}, нм (этанол): 228, 241, 246, 251, 259, 269, 280, 284. ИК-спектр, см$^{-1}$ (KBr): 3085, 2944, 2852 (С-Н), 1724 (С=О), 1626 (С=N), 1597, 1516 (С=$С_{аром}$). Спектр ЯМР ^{1}Н (дейтеродиметилформамид, δ, м.д.): 3,55 (1Н, ддд, J_1 1,3 Гц, J_2 7 Гц, J_3 17 Гц), 3,75 (1Н, ддд, J_1 1,3 Гц, J_2 11 Гц, J_3 17 Гц) {CH_2O}; 4,51 (1Н, дд, J_1 5 Гц, J_2 12 Гц), 4,61 (1Н, дд, J_1 3 Гц, J_2 12 Гц) {4-CH_2}; 4,02 (3Н, с, OCH_3), 5,18–5,25 (1Н, м, 5-СН); 7,19 (1Н, дт, J_1 3 Гц, J_2 8,5 Гц), 7,53–7,62 (4Н, м) {аром. протоны}. Спектр ЯМР ^{13}С (дейтеродиметилформамид, δ, м.д.): 38,77 (д, J_{C-F} 11,5 Гц, 4-CH_2); 57,29 (OCH_3); 67,35 (OCH_2); 78,64 (5-СН); 109,33, 109,53, 109,74, 109,92, 113,08 (дд, J^1_{C-F} 26 Гц, J^2_{C-F} 83 Гц), 124,21, 133,97, 15,99, 153,27, 164,36.

3-(2,3-Дифтор-4-метоксифенил)-2-изоксазолин-5-ил-метиловый эфир 4-метокси-3-фторбензойной кислоты 2e. Выход 72%. Т. пл. 127,5–129,5 °С (2-пропанол-толуол). УФ-спектр, λ_{max}, нм (этанол): 251, 259, 271. ИК-спектр, см$^{-1}$ (KBr): 3024, 2987, 2945, 2925, 2849 (С-Н), 1726 (С=О), 1619

(C=N), 1517 (C=$C_{аром}$). Спектр ЯМР ^{1}H (дейтеродиметилформамид, δ, м.д.): 3,50 (1H, ддд, J_1 1,3 Гц, J_2 7 Гц, J_3 17 Гц), 3,73 (1H, ддд, J_1 1,3 Гц, J_2 11 Гц, J_3 17 Гц) {CH_2O}; 4,46 (1H, дд, J_1 5 Гц, J_2 12 Гц), 4,55 (1H, дд, J_1 3,5 Гц, J_2 12 Гц) {4-CH_2}; 3,99 (3H, с, OCH_3), 4,02 (3H, с, OCH_3), 5,14–5,22 (1H, м, 5-CH); 7,19 (1H, дт, J_1 2 Гц, J_2 8,5 Гц), 7,33 (1H, т, J 8,5 Гц), 7,57 (1H, дт, J_1 2 Гц, J_2 8,5 Гц), 7,68 (1H, дд, J_1 2 Гц, J_2 12 Гц), 7,82 (1H, ддд, J_1 1,2 Гц, J_2 2 Гц, J_3 8,5 Гц) {аром. протоны}. Спектр ЯМР ^{13}C (дейтеродиметилформамид, δ, м.д.): 38,78 (д, J_{C-F} 15 Гц, 4-CH_2); 56,83 (OCH_3); 57,27 (OCH_3); 66,54 (OCH_2); 78,88 (5-CH); 109,91, 114,08, 117,04 (д, J_{C-F} 77,5 Гц), 124,17, 127,61.

3-(2,3-Дифтор-4-метоксифенил)-2-изоксазолин-5-ил-метиловый эфир 4-метокси-3-фторбензойной кислоты 2f. Выход 94%. Т. пл. 164–165 °C (2-пропанол-толуол). УФ-спектр, λ_{max}, нм (этанол): 255, 259, 265. ИК-спектр, $см^{-1}$ (KBr): 3027, 2959, 2942, 2852 (C-H), 1716 (C=O), 1627 (C=N), 1515 (C=$C_{аром}$). Спектр ЯМР ^{1}H (дейтеродиметилформамид, δ, м.д.): 3,50 (1H, ддд, J_1 1,4 Гц, J_2 7 Гц, J_3 17 Гц), 3,72 (1H, ддд, J_1 1,3 Гц, J_2 11 Гц, J_3 17 Гц) {CH_2O}; 4,48 (1H, дд, J_1 5 Гц, J_2 12 Гц), 4,59 (1H, дд, J_1 3,5 Гц, J_2 12 Гц) {4-CH_2}; 4,02 (3H, с, OCH_3), 4,04 (3H, с, OCH_3), 5,13–5,21 (1H, м, 5-CH); 7,19 (2H, м), 7,56 (1H, дт, J_1 2 Гц, J_2 9 Гц), 7,76 (1H, дт, J_1 2 Гц, J_2 9 Гц) {аром. протоны}. Спектр ЯМР ^{13}C (дейтеродиметилформамид, δ, м.д.): 38,74 (д, J_{C-F} 15 Гц, 4-CH_2); 57,27 (OCH_3); 57,45 (OCH_3); 66,44 (OCH_2); 78,87 (5-CH); 109,32, 109,89, 112,10, 124,12, 127,54 (д, J_{C-F} 14,5 Гц), 153,15.

Список использованной литературы

1. *Tangallapally, R. P.* Discovery of novel isoxazolines as anti-tuberculosis agents / R. P. Tangallapally, D. R. Sun, N. Budha, R. E. B. Lee, A. J. Lenaerts, B. Meibohm, R. E. Lee // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2007. – Vol. 17, N 23. – P. 6638–6642.

2. *Sun, R. D.* Synthesis, optimization and structure–activity relationships of 3,5-disubstituted isoxazolines as new anti-tuberculosis agents / R. D. Sun, R. B. Lee, R. P. Tangallapally, R. E. Lee // Eur. J. Med. Chem. – 2009. – Vol. 44, N 2. – P. 460–472.

3. *Ковганко, Н. Н.* Синтез и антимикобактериальные свойства фторарил-2-изоксазолинов / Н. Н. Ковганко, В. Н. Ковганко, Л. И. Симоненко, И. Н. Слабко // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 1. – С. 73–77.

4. *Ковганко, В. Н.* Замещенные 3-арил-3-кетоэфиры в синтезе микобактерицидов / В. Н. Ковганко, Н. Н. Ковганко, Л. И. Симоненко, И. Н. Слабко // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 2. – С. 39–42.

Поступила в редакцию 02.02.2016

УДК 547.772+547.775

Е. А. СЕМЕНОВА, Е. А. ДИКУСАР

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЗОМЕТИНОВ

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: che.semenovaea@mail.ru, dikusar@ifoch.bas-net.by

Описан синтез ароматических функционально замещенных производных азометинов конденсацией функционально замещенных ароматических альдегидов и ароматических аминов. Функционально замещенные азометины могут служить исходными соединениями для получения на их основе оптических материалов.

Ключевые слова: функционально замещенные производные азометинов, замещенные ароматические альдегиды, ароматические амины, производные ферроцена.

E. A. SEMENOVA, E. A. DIKUSAR

SYNTHESIS OF AROMATIC FUNCTIONALLY SUBSTITUTED AZOMETHINES

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: che.semenovaea@mail.ru, dikusar@ifoch.bas-net.by

The synthesis of aromatic functionally substituted azomethines by condensation of functionally substituted aromatic aldehydes and aromatic amines has been described. The functionally substituted azomethines can serve as starting compounds for making optical materials.

Keywords: functionally substituted azomethine derivatives, substituted aromatic aldehydes, aromatic amines, ferrocene derivatives.

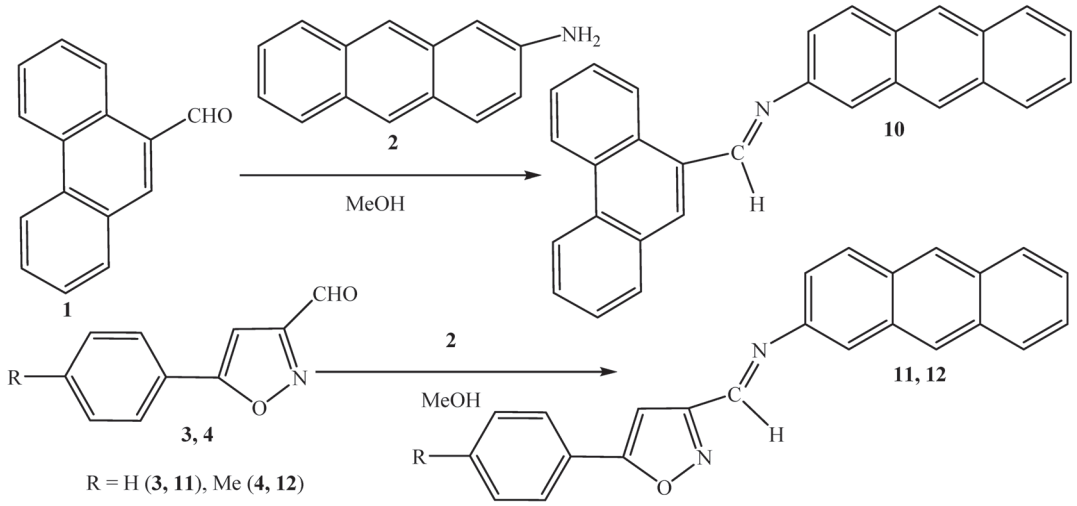
Многие производные функционально замещенных азометинов обладают высокой биологической активностью [1–5] или могут служить исходными соединениями для получения оптических материалов на их основе [6–8]. В этом отношении также являются перспективными N-производные фенилгидразона [9] и функционально замещенных амидразонов [10–13].

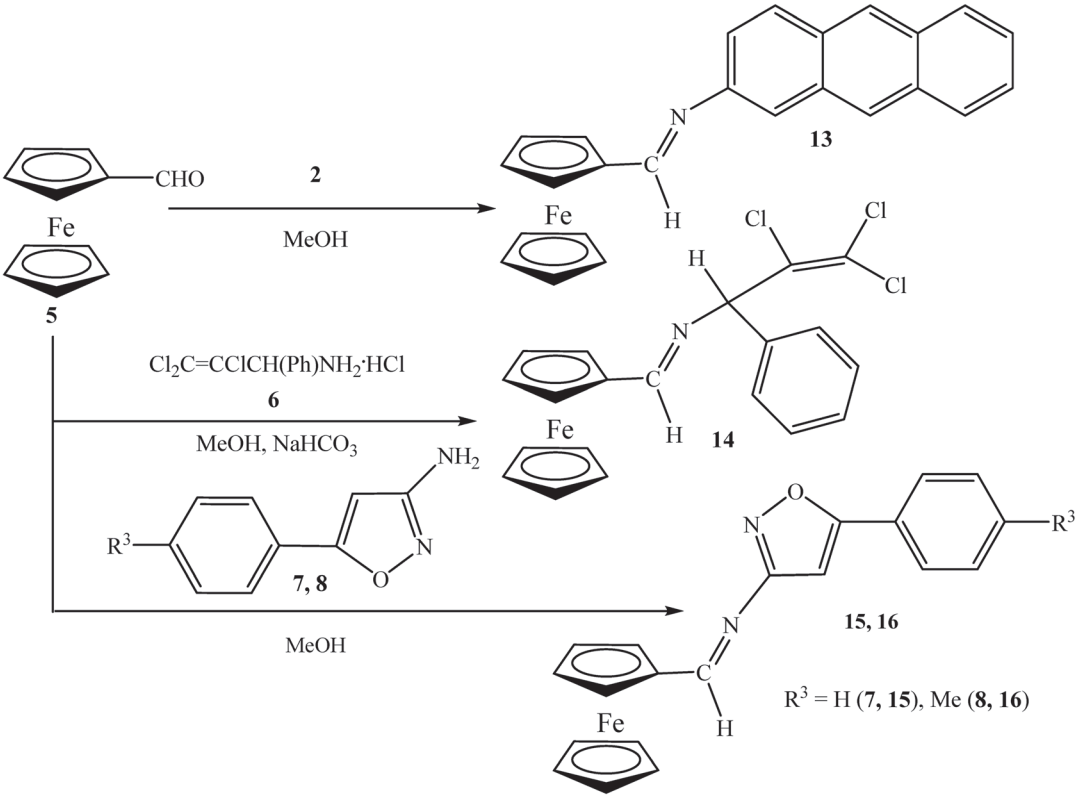
Цель данной работы – синтез некоторых функционально замещенных производных азометинов **10–17** – полученных конденсацией ароматических **1**, гетероциклических **3, 4** и ферроценсодержащих **5, 9** альдегидов с ароматическими **2**, алкилароматическими **6** и гетероциклическими **7, 8** аминами.

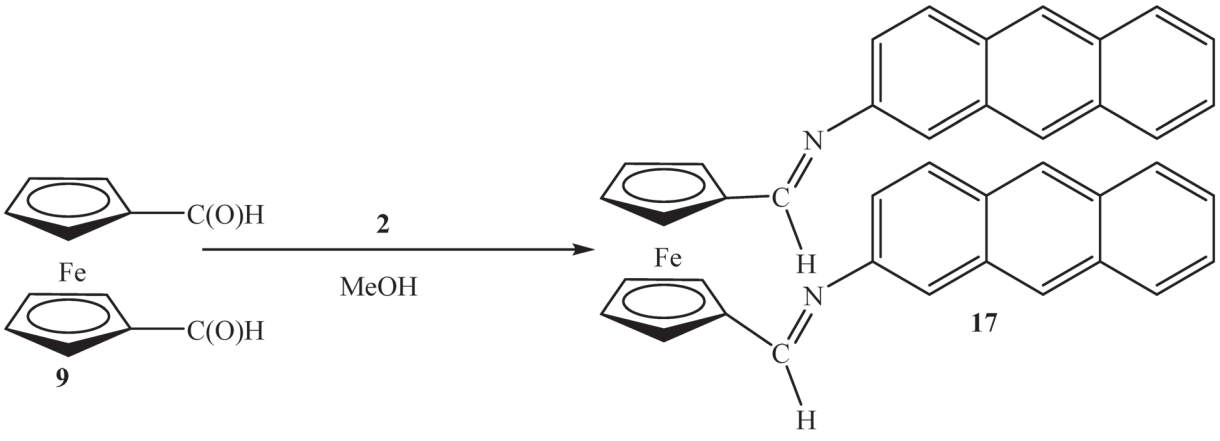
Синтез соединений **10–13, 15–17** проводили кипячением смеси соответствующих исходных альдегидов **1, 3, 4, 5, 9** с соответствующими аминами **2, 7, 8**, взятых в соотношении 1:1 или 1:2, в безводном метаноле в присутствии каталитических количеств ледяной уксусной кислоты. Азометин **14** получали кипячением смеси ферроценилальдегида **5**, гидрохлорида 2,3,3-трихлор-1-фенилпроп-2-ен-1-амина **6** и гидрокарбоната натрия (1:1:1.1) в безводном метаноле. Выход соединений **10–17** составлял 80–89%.

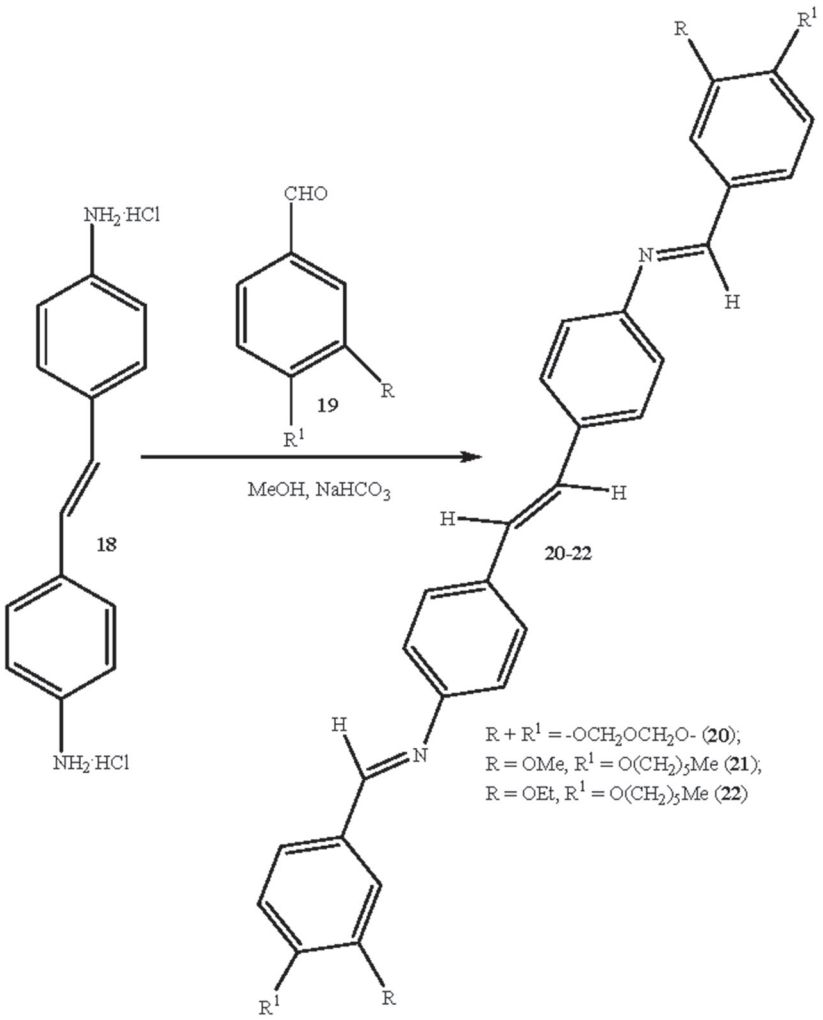
По методике, аналогичной получению соединения **14**, были синтезированы (*E ,E*)-*транс*-диазометины **20–22** (кипячением смеси 5 ммоль дигидрохлорида *транс*-4,4[1]-диаминостильбена **18**, 10 ммоль соответствующего бензальдегида **19** и 12 ммоль гидрокарбоната натрия (1:2:2,2) в 50 мл абсолютного метанола в течение 1 ч. Выход соединений **20–22** составлял 88–92%.

© Семенова Е. А., Дикусар Е. А., 2016


CHO
NH2
2
MeOH
N
C
H
10
1
CHO
R
N
O
2
MeOH
N
C
H
11, 12
3, 4
R = H (3, 11), Me (4, 12)


13
CHO
2
Fe
MeOH
5
Cl
Cl
Cl
H
N
C
H
Fe
14
Cl2C=CClCH(Ph)NH2·HCl
6
MeOH, NaHCO3
NH2
R3
N
O
7, 8
15, 16
MeOH
R3 = H (7, 15), Me (8, 16)


C(O)H
2
Fe
MeOH
C(O)H
9
N
C
H
17



Состав и строение соединений **10–17, 20–22** установлены на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Из-за плохой растворимости ароматических и функционально замещенных азометинов **10–13, 15–17, 20–22** в большинстве обычных органических растворителей и парамагнитного эффекта соединений Fe − **13–17**, спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C были записаны только для соединения **14**. (*E*)-Конфигурация синтезированным азометинам **10–17, 20–22** была приписана на основании данных, ранее полученных для родственных соединений [1–3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений **10–17, 20–22** записаны на ИК-Фурье-спектрофотометре Protégé-460 фирмы Nicolet в KBr. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C соединения **14** сняты на спектрометре Bruker Avance-500 в $CDCl_3$, химические сдвиги измерены относительно остаточных сигналов $CHCl_3$ в дейтерированном растворителе − $CDCl_3$ (δ = 7.26 м.д. в спектрах ЯМР ^{1}H и δ = 77.2 м.д. в спектрах ЯМР ^{13}C). Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Hewlett Packard 5890/5972 в режиме ионизации электронным ударом с энергией электронов 70 эВ; капиллярная колонка HP-5MS 30 м × 0,25 мм, фаза (5% PhMe Silicone) 0,25 мкм, температура испарителя – 250 °C. Физико-химические характеристики исходных соединений **1–9, 18–19** соответствовали литературным данным [2, 14].

Функционально замещенные (*E*)-азометины 10–13, 15–17 (общая методика). Раствор 2 ммоль амина **2, 7,8** и 2 ммоль альдегида **1, 3-5** (1 ммоль диальдегида **9**) в 30 мл абсолютного метанола кипятили 1 ч. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр,

охлаждали и оставляли на 10–15 ч при 0–5 °С. Образовавшиеся соединения **10–13, 15–17** отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре или декантацией, промывали небольшим количеством (2–5 мл) холодного метанола и сушили на воздухе.

***(E)-N*-Фенантрен-9-илметиленантрацен-2-амин 10.** Выход 83%, т. пл. 237–238 °С. ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 3076, 3051, 3020, 2970, 2923, 2870, 2853, 1633 (C=N), 1620, 1612, 1584, 1527, 1443, 1165, 1145, 1108, 960, 907, 895, 865, 815, 770, 746, 726. Найдено, %: C 91.58; H 5.19; N 3.40. $[M]^+$ 381. $C_{29}H_{19}N$. Вычислено, %: C 91.31; H 5.02; N 3.67. *M* 381.47.

***(E)-N*-(5-Фенилизоксазол-3-ил)метиленантрацен-2-амин 11.** Выход 85%, т. пл. 208–209 °С. ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 3051, 2960, 2921, 2845, 1634 (C=N), 1611, 1590, 1572, 1498, 1447, 1166, 935, 895, 860, 825, 810, 790, 764, 748, 684. Найдено, %: C 83.15; H 4.86; N 7.81. $[M]^+$ 348. $C_{24}H_{16}N_2O$. Вычислено, %: C 82.74; H 4.63; N 8.04. *M* 348.40.

***(E)-N*-[5-(4-Метилфенил)изоксазол-3-ил]метиленантрацен-2-амин 12.** Выход 84%, т. пл. 265–267 °С. ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 3051, 3030, 2960, 2919, 2855, 1635 (C=N), 1615, 1593, 1567, 1508, 1447, 1166, 957, 947, 932, 896, 860, 823, 810, 793, 747. Найдено, %: C 83.22; H 5.15; N 7.48. $[M]^+$ 362. $C_{25}H_{18}N_2O$. Вычислено, %: C 82.85; H 5.01; N 7.73. *M* 362.42.

***(E)*-3-Антрацен-2-илиминометилферроцен 13.** Выход 85%, т. пл. 172–173 °С. ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 3100, 3085, 3070, 3040, 2970, 2930, 2840, 1633 (C=N), 1602, 1575, 1530, 1484, 1451, 1410, 1371, 1311, 1296, 1280, 1270, 1240, 1220, 1180, 1162, 1140, 1120, 1106, 1055, 1040, 1024, 1002, 1060, 893, 820, 807, 744, 650, 620, 439, 497, 475. Найдено, %: C 77.45; H 5.16; Fe 14.08; N 3.22. $[M]^+$ 389. $C_{25}H_{19}FeN$. Вычислено, %: C 77.14; H 4.92; Fe 14.35; N 3.60. *M* 389.28.

***(E)*-Ферроценил-*N*-5-фенилизоксазол-3-илметанамин 15.** Выход 80%, т. пл. 188–190 °С. ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 3122, 3078, 2923, 2840, 1606 (C=N), 1592, 1574, 1500, 1480, 1450, 1440, 1413, 1373, 1253, 1187, 1110, 1070, 1055, 1035, 1020, 1006, 945, 930, 840, 820, 800, 760, 720, 706, 687, 660. Найдено, %: C 67.85; H 4.63; Fe 15.14; N 7.29. $[M]^+$ 356. $C_{20}H_{16}FeN_2O$. Вычислено, %: C 67.44; H 4.53; Fe 15.68; N 7.86. *M* 356.21.

***(E)*-Ферроценил-*N*-5-(4-метилфенил)изоксазол-3-илметанамин 16.** Выход 81%, т. пл. 200–202 °С. ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 3126, 3070, 3030, 2919, 2851, 1597, 1567, 1512, 1485, 1440, 1419, 1407, 1372, 1253, 1190, 1006, 980, 935, 915, 840, 822, 803, 700, 665, 635. Найдено, %: C 68.37; H 5.01; Fe 14.70; N 7.22. $[M]^+$ 370. $C_{21}H_{18}FeN_2O$. Вычислено, %: C 68.13; H 4.90; Fe 15.08; N 7.57. *M* 370.23.

1,1^1-*Бис*[*(E)*-антрацен-2-илиминометил]ферроцен 17. Выход 89%, т. пл. 260 °С, разл. ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 3145, 3070, 3060, 3031, 2921, 2874, 1627 (C=N), 1606, 1584, 1509, 1439, 1382, 1350, 1330, 1307, 1276, 1242, 1167, 1105, 1045, 1020, 960, 949, 870, 837, 820, 797, 780, 730, 710, 670, 640, 625, 601, 533. Найдено, %: C 81.38; H 4.92; Fe 9.20; N 4.37. $[M]^+$ 592. $C_{40}H_{28}FeN_2$. Вычислено, %: C 81.08; H 4.76; Fe 9.42; N 4.73. *M* 592.52.

***(E)*-(2,3,3-Трихлор-1-фенилаллилиминометил)ферроцен 14.** Раствор 2 ммоль гидрохлорида амина **6,** 2 ммоль альдегида **5** и 2,2 ммоль $NaHCO_3$ в 50 мл абсолютного метанола кипятили 1 ч. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10–15 ч при 0–5 °С. Образовавшийся азометин **14** отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре или декантацией, промывали небольшим количеством (2–5 мл) холодного метанола и 4–5 порциями по 30–50 мл дистиллированной воды, продукт сушили на воздухе при 25–27 °С в течение 3–4 сут. Выход 82%, т. пл. 100–101 °С. ИК-спектр, ν, $см^{-1}$: 3110, 3095, 3078, 3050, 3027, 2970, 2922, 2879, 2853, 1634 (C=C, C=N), 1593, 1580, 1494, 1470, 1449, 1420, 1395, 1385, 1370, 1340, 1330, 1315, 1260, 1240, 1220, 1190, 1107, 1046, 1022, 999, 970, 914, 850, 835, 819, 789, 759, 735, 699, 677, 640, 622, 595. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 4.23 с (5H, CH_{Cp}), 4.47 с, 4.80 с и 4.81 с (4H, CH_{Cp}), 5.97 с (1H, CH), 7.12–7.50 м (5H, Ph), 8.32 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ^{13}C δ, м.д.: 69.03 (CH_{Cp}), 69.13 (CH_{Cp}), 69.29 ($5CH_{Cp}$), 71.13 ($2CH_{Cp}$), 72.46 (CH), 127.38 ($2CH_{аром}$), 127.92 ($1CH_{аром}$), 128.58 ($2CH_{аром}$), 163.82 (N=CH), 119.41, 134.45, 139.68 ($3C_{четв}$). Найдено, %: C 55.76; H 3.85; Cl 24.08; Fe 12.67; N 2.93. $[M]^+$ 431. $C_{20}H_{16}Cl_3FeN$. Вычислено, %: C 55.54; H 3.73; Cl 24.59; Fe 12.91; N 3.24. *M* 432.55.

(*E, E*)-*транс*-Диазометины 20–22. Раствор 5 ммоль дигидрохлорида *транс*-4,4^1-диаминостильбена **18**, 10 ммоль соответствующего замещенного бензальдегида **19** и 12 ммоль бикарбоната натрия в 50 мл абсолютного метанола кипятили в течение 1 ч. После охлаждения реакционной смеси образовавшиеся азометины отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре,

2–3 раза промывали небольшим количеством (2–5 мл) холодного метанола и 5–7 раз (30–50 мл) дистиллированной водой, сушили на воздухе при 25–27 °С в течение 3–4 сут.

Дигидрохлорид *транс*-4,4[1]-диаминостильбена 18. Т. пл. > 300 °С. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 1611 (C=C); 1578, 1557, 1509, 1431 (Ar); 956, 940, 828, 760, 720, 640, 532 (CH_{Ar}).

(*E,E*)-*транс*-4,4[1]-Этен-1,2-диил-*бис*[(*N*-бензо[*d*][1,3]диоксол-5-илметилен)]амин 20. Выход 90%, т. пл. 262–263 °С. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 1624 (C=N); 1604, 1581, 1501, 1484, 1450, 1383 (Ar); 1260, 1224, 1210, 1170, 1110, 1096, 1042, 980, 961 (C-O); 929, 890, 865, 845, 815, 611, 580, 545, 520 (CH_{Ar}). Масс-спектр: *m/z* 474 $[M]^+$. Найдено, %: C 76.19; H 4.78; N 5.62. $C_{30}H_{22}N_2O_4$. Вычислено, %: C 75.94; H 4.67; N 5.90. *M* 474.51.

(*E,E*)-*транс*-4,4[1]-Этен-1,2-диил-*бис*[(*N*-4-гексилокси-3-метоксибензилиден)]амин 21. Выход 88%, т. пл. 206–207 °С. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 1620 (C=N); 1600, 1590, 1572, 1511, 1467, 1455, 1420, 1390 (Ar); 1329, 1271, 1234, 1138, 1127, 1060, 1031, 1004, 995, 970 (C-O); 930, 875, 860, 840, 815, 785, 740, 730, 620, 545 (CH_{Ar}). Масс-спектр: *m/z* 646 $[M]^+$. Найдено, %: C 78.26; H 7.93; N 3.95. $C_{42}H_{50}N_2O_4$. Вычислено, %: C 77.98; H 7.79; N 4.33. *M* 646.86.

(*E,E*)-*транс*-4,4[1]-Этен-1,2-диил-*бис*[(*N*-3-этокси-4-гексилоксибензилиден)]амин 22. Выход 92%, т. пл. 202–203 °С. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 1620 (C=N); 1600, 1590, 1573, 1512, 1468, 1434, 1390 (Ar); 1334, 1271, 1236, 1210, 1170, 1160, 1138, 1127, 1110, 1070, 1041, 995, 970 (C-O); 935, 905, 870, 860, 840, 830, 820, 745, 730, 620, 540 (CH_{Ar}). Масс-спектр: *m/z* 674 $[M]^+$. Найдено, %: C 78.59; H 8.16; N 3.88. $C_{44}H_{54}N_2O_4$. Вычислено, %: C 78.30; H 8.06; N 4.15. *M* 674.91.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант № Х15СО-006.

Список использованной литературы

1. *Дикусар, Е. А.* Азометины на основе ванилина и ванилаля / Е. А. Дикусар, Н. Г. Козлов, Р. Т. Тлегенов, К. У. Утениязов. – Нукус, Каракалпакстан, 2007.

2. *Дикусар, Е. А.* Простые и сложные эфиры в линкерных технологиях. Современные аспекты молекулярного дизайна – от душистых веществ до биологически активных соединений / Е. А. Дикусар. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2014.

3. *Дикусар, Е. А.* Бензальдегиды ванилинового ряда. Синтез производных, применение и биологическая активность / Е. А. Дикусар, В. И. Поткин, Н. Г. Козлов. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co. KG, 2012.

4. *Волкова, Т.* Ароматические и жирноароматические азометины: структура и свойства. Строение молекул, реакционная способность в жидкофазном каталитическом гидрировании, биологическая активность / Т. Волкова, М. Клюев. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012.

5. *Овчинников, К. А.* Синтез и химические свойства азометинов адамантанового ряда / К. А. Овчинников: автореф. канд. хим. наук. – Самара, 2011.

6. *Азарко, В. А.* Пленкообразующие, термо- и светочувствительные свойства ароматических азометинов ванилинового ряда / В. А. Азарко [и др.] // Оптика неоднородных структур – 2007: материалы междунар. науч.-практ. конф., 2–3 октября 2007 г. – Могилев: МГУ им. А. А. Кулешова, 2007. – С. 27–30.

7. *Метелица, А. В.* Фотохромизм *о*-гидроксиазометинов и бисхелатных комплексов металлов на их основе / А. В. Метелица [и др.] // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. 48, № 1. – С. 87–92.

8. *Берачевский, В. А.* Фотохромизм и его применение / В. А. Берачевский, Г. И. Лашков, В. А. Цехомский. – М.: Химия, 1977.

9. *Дикусар, Е. А.* Синтез и изучение свойсив фенилгидразонов замещенных бензальдегидов / Е. А. Дикусар, В. И. Поткин // ЖОХ. – 2009. – Т. 79, вып. 5. – С. 781–784.

10. Общая органическая химия: в 12 т. / под общей ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Т. 3. Азотсодержащие соединения / под ред. О. И. Сазерленда – М.: Химия, 1982.

11. *Киляева, Н. М.* Синтез и свойства амидразонов адамантанового ряда / Н. М. Киляева: автореф. канд. хим. наук. – Самара, 2011.

12. *Kumar, N. S.* Design, synthesis, and antimicrobial screening of novel pyridyl-2-amidrazone incorporated isatin mannich bases / N. S. Kumar, T. Pradeep, G. Jani, D. Silpa, B. V. Kumar // J. Adv. Pharm. Technol. Res. – 2012. – Vol. 3, N 1. – P. 57–61.

13. *Бумагин, Н. А.* Изоксазол-3-ил(изотиазол-3-ил)-1,2,4-триазолы, -тетразолы и -1,3,4-оксадиазолы: синтез, комплексы с палладием, использование в катализе / Н. А. Бумагин [и др.] // ХГС. – 2013. – № 10. – С. 1633–1649.

14. *Несмеянов, А. Н.* Химия ферроцена. Избранные труды / А. Н. Несмеянов. – М.: Наука, 1969.

Поступила в редакцию 01.03.2016

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 547.466:547.057: 579.66

А. Л. МИХАЛЬЧУК[1], Е. В. РУДАК[1], П. В. КУРМАН[1], С. В. БАБИЦКАЯ[1], М. А. КИСЕЛЬ[1], Н. К. КАЛАНТАРЯН[2], Л. О. САГАТЕЛЯН[2], В. Б. ГОГИНЯН[2]

СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ 5-АМИНОЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РОСТ ФОТОТРОФНЫХ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

[1]Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: babitskaya@iboch.bas-net.by,
[2]Научно-производственный центр «Армбиотехнология» НАН Армении, Ереван, Армения

Описан метод получения эфиров 5-аминолевулиновой кислоты (АЛК) с алифатическими спиртами (С1–С16). Определены температуры плавления, спектральные и хроматографические параметры полученных эфиров. Для гексилового эфира АЛК и более высших гомологов рассчитаны значения критических концентраций мицеллообразования (ККМ) в водном буферном растворе. Установлен стимулирующий эффект мицеллообразующих эфиров АЛК при концентрации 0,1 мМ на накопление сухой биомассы фототрофных микроводорослей *Chlorella* и *Scenedesmus obliquus* (106–182% к контролю).

Ключевые слова: эфиры 5-аминолевулиновой кислоты, критическая концентрация мицеллообразования, микроводоросли *Chlorella* и *Scenedesmus,* выход биомассы.

A. L. MIKHALCHUK[1], E. V. RUDAK[1], P. V. KURMAN[1], S. V. BABITSKAYA[1], M. A. KISEL[1], N. K. KALANTARYAN[2], L. H. SAGHATELYAN[2], V. B. GOGINYAN[2]

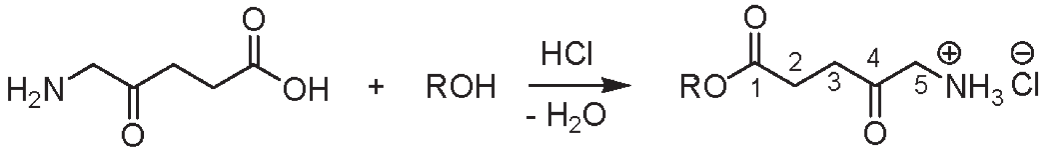
SYNTHESIS OF ALIPHATIC ESTERS OF 5-AMINOLEVULINIC ACID AND THEIR EFFECT ON THE PHOTOTROPHIC MICROALGAE GROWTH

[1]Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: babitskaya@iboch.bas-net.by,
[2]Scientific and Production Center "Armbiotechnology" of the National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

Method for preparation of 5-aminolevulinic acid (ALA) aliphatic esters with aliphatic alcohols (C1–C16) is described. Melting points, spectral parameters and chromatographic characteristics for the esters obtained have been determined. Critical micelle concentration values of ALA hexyl ester and higher homologs in aqueous buffered system have been estimated. The stimulatory effect of micelle forming ALA esters at 0.1 mM concentration on the accumulation of phototrophic microalgae *Chlorella* and *Scenedesmus obliquus* dry biomass has been established (106–182% of the control).

Keywords: 5-aminolevulinic acid esters, critical micelle concentration, *Chlorella*, *Scenedesmus*, biomass yield.

Уникальное химическое соединение 5-аминолевулиновая кислота (АЛК) – биосинтетический предшественник хлорофилла и гемопротеинов сегодня находит все большее применение в медицине и сельском хозяйстве. Так, обработка растений растворами АЛК оказывает стимулирующее действие на рост и урожайность сельскохозяйственных культур [1–4]. Однако ее эффективность ограничивается малой доступностью к клеткам растений из-за высокой гидрофильности АЛК, препятствующей проникновению молекулы через липидный бислой клеточной мембраны. В работах [5–7] было показано, что АЛК в виде эфиров с гексиловым и октиловым спиртами легче встраивается в растительные клетки, в которых возможно ее высвобождение гидролазами. В лабораторных и мелкоделяночных экспериментах на растениях было установлено, что применение



1

при R = CH_3 (**2**); C_4H_9 (**3**); C_6H_{13} (**4**);

C_8H_{17} (**5**); $C_{10}H_{21}$ (**6**); $C_{12}H_{25}$ (**7**);

$C_{14}H_{29}$ (**8**); $C_{16}H_{33}$ (**9**)

гексилового эфира АЛК приводит к улучшению ряда вегетативных показателей, увеличению содержания хлорофилла, каротиноидов, белка и, в конечном итоге, повышению урожайности. При этом эффект достигается при концентрациях в 5 и более раз меньших, чем при обработке неэтерифицированной АЛК [5–7]. Мы предположили, что аналогичное действие эфиры АЛК могут оказывать на рост микроводорослей *Chlorella* и *Scenedesmus*, культивирование которых используется в сельском хозяйстве, в пищевой промышленности, парфюмерии, фармакологии, медицине и в других областях народного хозяйства [8]. Цель данной работы – получение эфиров АЛК с алифатическими спиртами разной длины углеводородной цепи и за счет этого отличающихся гидрофобно-гидрофильным балансом молекулы, изучение их физико-химических свойств и влияния на рост фототрофных микроводорослей *Chlorella* и *Scenedesmus*.

В литературе описаны методы получения эфиров АЛК с высшими алифатическими спиртами путем взаимодействия АЛК с избытком 1-октанола и более низших гомологов в присутствии хлористого тионила [9, 10]. Этерификация посредством хлористого тионила сопровождается выделением в окружающую среду эквивалентных количеств хлористого водорода и двуокиси серы. Умеренные выходы эфиров АЛК достигаются при использовании больших избытков спирта, которые необходимо удалять из реакционной среды, что является проблематичным в случае длинноцепочечных алканолов. При выполнении этих исследований мы разработали метод получения алифатических эфиров АЛК, заключающийся в конденсации гидрохлорида АЛК с 15–25%-ным мольным избытком выбранного спирта в присутствии каталитического количества (1–3%) концентрированной HCl при перемешивании с нагреванием до 65–105 °C и отводом выделяющейся воды. Выход целевых продуктов составил 72–92%, а непрореагировавшую АЛК практически полностью удается регенерировать при обработке реакционной смеси.

Структура полученных эфиров подтверждена с помощью ИК-спектроскопии, ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопии (табл. 1) и хромато-масс-спектрометрии (табл. 2). В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения при 3438, 2930, 1590 и 1730 $см^{-1}$, характерные для аминогруппы, метиленовых групп и карбонильных групп соответственно. Отнесения сигналов в спектрах ^{1}H и ^{13}C ЯМР для АЛК и ее эфиров, приведенные в табл. 1, подтверждают структуру полученных эфиров АЛК. Следует отметить, что в спектрах соединений **7**–**9** наблюдается смещение сигналов C^5H_2 и C^3H_2 при карбонильной группе в область сильного поля на 0,26–0,31 м.д. и 0,23–0,26 м.д. соответственно, а для сигналов протонов алкильных групп такое смещение происходит только для эфира **9**. Наблюдаемое поведение спектрального отклика можно объяснить различиями в надмолекулярной структуре частиц в хлороформе, зависимой от гидрофобно-гидрофильного баланса молекул эфиров.

Установлено, что АЛК и ее эфиры **2** и **3** растворяются в воде, тогда как эфиры более высших спиртов (**4**–**9**) образуют мицеллярные структуры, для которых определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Вклад неполярной составляющей в проявление физико-химических свойств эфиров АЛК в водном растворе хорошо согласуется со значениями времен удерживания при высокоэффективной хроматографии (ВЭЖХ) полученных эфиров на обращенно-фазовой колонке (табл. 2).

Таблица 1. **Положение сигналов ядер ^{1}H и ^{13}C в спектрах ЯМР 5-аминолевулиновой кислоты и ее эфиров**

Группы	Соединения		
	1	**2**	**3–9**
^{1}H ЯМР спектры			
NH_3^+	–	5.16	8.17–8.28
C^5H_2	3.99	4.10	3.96–4.27
C^3H_2	2.376	2.83	2.74–2.91
C^2H_2	2.58	2.61	2.62–2.64
OCH_2	–	–	3.41–4.04
CH_2	–	–	1.53–1.58
$(CH_2)_n$	–	–	1.18–1.36
CH_3	–	3.60	0.80–0.91
^{13}C ЯМР спектры			
C^5H_2	47.146	47.399	47.122–48.025
C^4O	204.201	202.045	201.334–202.486
C^3H_2	34.401	34.552	34.356–35.082
C^2H_2	27.463	27.225	30.430–32.045
C^1O	176.900	173.174	172.635–172.805
OCH_2	–	–	64.791–65.260
$(CH_2)_n$	–	–	25.524–29.695
CH_2	–	–	19.076–22.762
CH_3	–	51.900	13.691–14.198

Таблица 2. **Температура плавления (т.пл.), критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), выходы и хромато-масс-спектрометрические характеристики эфиров АЛК**

Соединение	М*, Да	Т.пл.*, °С	ККМ, мМ	Выход*, %	Время удерживания (t_R)	$[M]^+$
1	167,6	156–158	–	–	0,944	132,1
2	181,6	114–117	–	92	5,159	146,1
3	223,7	109–111	–	91	7,393	188,1
4	251,8	97–99	20	89	7,626	216,2
5	279,8	98–99	10	78	9,288	244,2
6	307,9	99–102	2,5	75	10,668	272,3
7	335,9	106–108	0,75	80	11,698	300,3
8	364,0	108–110	н.о.	84	12,057	328,3
9	392,0	109–111	0,3	72	12,587	356,3

Примечание. *В виде гидрохлорида.

Таблица 3. **Выход сухой биомассы микроорганизмов в зависимости от концентрации АЛК (1) и ее эфиров (2–9) с разной длиной алкильного радикала**

С, мМ	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	Контроль
Выход сухой биомассы *Chlorella vulgaris* Ра-001, мг										
0,1	148	115	120	169	152	157,5	159,5	169	150	144
0,01	124	104	107	130	104	146	159	143	121	
Выход сухой биомассы *Chlorella emersonii* Ра-003, мг										
0,1	102	131	107	84	105	102	101	97	91	72
0,01	80	88	104	83	67	86	91	80	84	
Выход сухой биомассы *Scenedesmus obliquus* Ра-005, мг										
0,1	91	103	144	140	105	127	108	132	126	98
0,01	87	106	104	136	95	113	127	107	107	

Для установления влияния АЛК и ее сложных эфиров на рост фототрофных микроводорослей *Chlorella* и *Scenedesmus* эффекторы добавляли к соответствующим питательным средам в конечных концентрациях 0,01 и 0,1 мМ, одновременно внося взвесь культур микроводорослей

в количестве 10% от общего объема среды. В результате экспериментов выявлено, что АЛК и ее эфиры оказывают эффект на формирование и последующее накопление зеленой биомассы исследованных штаммов микроводорослей. Установлено, что максимальный выход сухой биомассы наблюдается при концентрации 0,1 мМ (табл. 3). Кроме того, действие АЛК и ее эфиров на развитие микроводорослей также находится в зависимости от внутривидовых и межвидовых особенностей испытанных штаммов. Так, например, не способные к образованию мицеллярных структур метиловый и бутиловый эфиры (**2** и **3**) в отличие от мицеллообразующих эфиров **4–9** даже ингибируют накопление сухой биомассы *Chlorella vulgaris*, тогда как таких выраженных различий на других испытанных штаммах не наблюдается (табл. 3).

В целом на основании совокупности полученных данных можно утверждать что АЛК и ее алифатические эфиры оказывают стимулирующий эффект на развитие и рост фототрофных микроводорослей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5-Аминолевулиновую кислоту (АЛК) получали по технологии, разработанной в Институте биоорганической химии НАН Беларуси (патент BY 10019 от 30.08.2007 г.). Высшие спирты (C8-16) получены из фирмы «Fluka». ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре Bomem-Michelson 100 в области частот 700–3600 $см^{-1}$. ЯМР спектры эфиров АЛК получали на приборе Bruker Avance 500(^{1}H)/126(^{13}C) МГц в растворах $CDCl_3$ с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. ЯМР спектры АЛК гидрохлорида получены в растворе D_2O в присутствии внутреннего стандарта 3-(триметилсилил)-1-пропансульфоната натрия. Спектры обрабатывали демоверсией программы «MestRe-C». Хромато-масс-спектрометрическое исследование АЛК и ее эфиров выполнено на приборе Agilent 1200 с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6410 Triple Quad. Условия хроматографии: колонка Zorbax Eclipse XDB-C18; подвижная фаза – 0,05%-ный водный раствор муравьиной кислоты в деионизованной воде и ацетонитрил в режиме градиентного элюирования при скорости потока 0,5 мл/мин; температура колонки – 35 °C; объем вносимого раствора – 2 мкл. Результаты исследований обработаны и визуализированы с помощью программного комплекса прибора.

Синтез эфиров АЛК осуществляли по следующей общей методике. К 20,0 ммоль АЛК гидрохлорида добавляли 22,0–23,0 ммоль соответствующего алканола и 500 мкл концентрированной HCl. Колбу снабжали обратным холодильником, устанавливали на магнитную мешалку, перемешивали при нагревании (85–100 °C) до полной гомогенизации реакционной смеси (3,0–5,5 ч). Затем обратный холодильник заменяли аппаратом Сокслета, снаряженным поглотительным патроном с плавленым сульфатом магния, к реакционной смеси прибавляли хлороформ в объеме, удовлетворяющем условию циркуляции, и продолжали реакцию до прекращения образования азеотропа (7–12 ч). Затем реакционную смесь охлаждали, разбавляли 2–5 объемами хлороформа, выдерживали 1–2 ч, выпавший осадок отфильтровывали. Фильтрат упаривали до начала загустевания кубового остатка, который затем разбавляли 3 объемами ацетона, 5 объемами эфира и 3 объемами гексана и оставляли в холодильнике на 2 ч. Выпавший осадок отделяли фильтрованием, кристаллы промывали на фильтре эфиром и сушили первоначально в токе воздуха на фильтре, а затем в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Получали 15–18 ммоль (72–92%) соответствующего эфира АЛК гидрохлорида (табл. 2).

Для определения критической концентрации мицеллообразования эфиров использовали флуоресцентный метод [11], основанный на изменении интенсивности флуоресценции 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриена (ДГТ) при встраивании его в мицеллы. Для этого к 2 мл раствора эфиров различной концентрации в 0,1 М NaCl добавляли 5 мкл 2 мМ ДГТ, растворенного в тетрагидрофуране. Пробирки выдерживали при комнатной температуре 30 мин в темноте. Затем измеряли интенсивность флуоресценции при 430 нм при возбуждении образца светом с длиной волны 358 нм. Из зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации эфира в растворе определяли значения ККМ эфиров 5-АЛК, представленные в табл. 2.

Для тестирования влияния эфиров АЛК на рост микроводорослей были отобраны альгологически чистые культуры *Chlorella vulgaris, Chlorella emersonii* и *Scenedesmus obliquus*, выделенные и поддерживаемые в коллекции культур лаборатории фотосинтезирующих микроорганизмов Научно-производственного центра «Армбиотехнология» НАН Армении. Культуры микроводорослей *Chlorella vulgaris* и *Scenedesmus obliquus* выращивали в колбах объемом 250 $см^3$ на питательной среде Тамия, содержащей макроэлементы (г/л): KNO_3 – 2,0, KH_2PO_4 – 0,3, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,3 и микроэлементы (мг/л): $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 5,0, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – 0,02, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 0,01, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,04, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ – 1,0, H_3BO_3 – 0,6, $(NH_4)Mo_7O_{24}$ – 1, ЭДТА – 10,0, pH 7,5. Культуру *Chlorella emersonii* культивировали в объеме 120 $см^3$ на среде Болда состава (г/л): $NaNO_3$ – 25,0, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ – 2,5, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 7,5, K_2HPO_4 – 7,5, KH_2PO_4 – 17,5, NaCl – 2,5, ЭДТА – 50,0, $FeSO_4$ – 4,98, H_3BO_3 – 11,42, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 8,82, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ – 1,44, MoO_3 – 0,71, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 1,57, $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ – 0,49. АЛК и ее эфиры в конечных концентрациях 0,01 и 0,1 мМ добавляли к соответствующим питательным средам, одновременно внося взвесь культур микроводорослей в количестве 10% от общего объема среды. Культуры выращивали при стандартных условиях в режиме круглосуточного освещения (освещенность – 1800–2000 люкс, температура – 24–26 °С) на протяжении 49 сут. Динамику накопления биомассы микроводорослей оценивали спектрофотометрически, измеряя оптическую плотность питательных сред при длине волны 600 нм. Сухую биомассу получали путем центрифугирования (8000 об/мин) опытных групп микроводорослей с последующим отделением надосадочной жидкости и высушиванием осадка (культуры) в стерильном ламинарном потоке воздуха при температуре 24–26 °С. Взвешивание сухой биомассы микроводорослей проводили с помощью торсионных весов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант № Х14АРМ-034 и Государственного комитета по науке Министерства образования и науки Республики Армения, грант № 13РБ-043.

Список использованной литературы

1. *Аверина, Н. Г.* Изучение влияния 5-аминолевулиновой кислоты на рост растений ячменя / Н. Г. Аверина, Е. Б. Яронская // Физиол. растен. – 1988. – Т. 35, вып. 5. – С. 916–920.

2. *Averina, N. G.* Involvement of 5-aminolevulinic acid in the regulation of plant growth / N. G. Averina, E. B. Yaronskaya // Photosynthetica. – 1991. – Vol. 25, N 1. – P. 27–31.

3. New physiological effects of 5-aminolevulinic acid in plants: the increase of photosynthesis, chlorophyll content and plant growth / Y. Hotta [et al.] // Biosci. Biotech. Biochem. – 1997. – Vol. 61, N 12. – P. 2025–2028.

4. *Roy, C. B.* Role of aminolevulinic acid in improving biomass production in Vigna catjung, V. mungo, V. radiata / C. B. Roy, M. Vivekanandan // Biol. Plantarum. – 1998. – Vol. 41, N 2. – P. 211–215.

5. Стимуляция роста и развития растений ячменя липофильными эфирами 5-аминолевулиновой кислоты / С. Г. Спивак [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2007. – Т. 51, № 5. – С. 95–99.

6. Влияние липофильных эфиров 5-аминолевулиновой кислоты на рост и развитие растений / С. Г. Спивак [и др.] // Вестн. Алтайского гос. аграр. ун-та. – 2007. – № 7. – С. 28–31.

7. *Яронская, Е. Б.* Экологически безопасные регуляторы роста растений на основе 5-аминолевулиновой кислоты / Е. Б. Яронская, Н. Г. Аверина, М. А. Кисель // Труды БГУ. – 2012. – Т. 7, ч. 1. – С. 127–134.

8. *Макарова, Е. И.* Прикладные аспекты применения микроводорослей – обитателей водных экосистем / Е. И. Макарова, И. П. Отурина, А. И. Сидякин // Экосистемы, их оптимизация и охрана. – 2009. – Вып. 20. – С. 120–133.

9. *Kloek, J.* Derivatives of 5-aminolevulinic acid for photodynamic therapy: enzymatic conversion into protoporphyrin / J. Kloek, W. Akkermans, G. M. Beijersbergen van Henegouwen // Photochem. Photobiol. – 1998. – Vol. 67, N 1. – P. 150–154.

10. Comparative effect of ALA derivatives on protoporphyrin IX production in human and rat skin organ cultures / A. Casas [et al.] // Br. J. Cancer. – 1999. – Vol. 80. – P. 1525–1532.

11. *Chattopadhyay, A.* Fluorimetric determination of critical micelle concentration avoiding interference from detergent charge / A. Chattopadhyay, E. London // Anal. Biochem. – 1984. – Vol. 139, N 2. – P. 408–412.

Поступила в редакцию 16.02.2016

УДК 573.6.086.83:57.083.3+619.636

И. И. ВАШКЕВИЧ[1], Т. В. ТЕРЕНТЬЕВА[1], Г. С. КОРНИЛОВИЧ[2], Л. Н. СУХЕНКО[2], А. И. ШИБЕКО[2], О. В. СВИРИДОВ[1]

НОВЫЙ НАБОР РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ИММУНОФЕРМЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АФЛАТОКСИНА B_1 В КОРМАХ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

[1]Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: vashkevich@iboch.bas-net.by,
[2]Центральная научно-исследовательская лаборатория хлебопродуктов, Минск, Беларусь,
e-mail: cnilhp@ya.ru

Разработан и испытан набор реагентов ИФА-АФЛАТОКСИН для определения микотоксина афлатоксина B_1 в кормах и пищевой продукции методом прямого конкурентного иммуноферментного анализа в микропланшетном формате. Установленные технико-аналитические параметры набора и метрологические характеристики методики выполнения измерений соответствуют современному уровню развития иммуноанализа и позволяют с надлежащей точностью определять содержание афлатоксина B_1 в диапазоне от 2,0 до 50,0 мкг/кг в сельскохозяйственной продукции.

Ключевые слова: микотоксины, афлатоксин B_1, иммуноферментный анализ.

I. I. VASHKEVICH[1], T. V. TERENTIEVA[1], G. S. KORNILOVICH[2], L. N. SUKHENKO[2], A. I. SHIBEKO[2], O. V. SVIRIDOV[1]

NEW REAGENT KIT FOR ENZYME IMMUNOASSAY OF AFLATOXIN B_1 IN FEEDS AND FOODS

[1]Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: vashkevich@iboch.bas-net.by,
[2]Central Research Laboratory of Bakeries, Minsk, Belarus, e-mail: cnilhp@ya.ru

A reagent kit EIA-AFLATOXIN for the determination of mycotoxin (aflatoxin $B_{1)}$ in feeds and foods by direct competitive enzyme immunoassay (EIA) has been developed and tested. The evaluated technico-analytical parameters of the kit and metrological characteristics of the measurement technique correspond to the modern level of EIA development and provide the determination of aflatoxin B1 content in agricultural products in the range from 2.0 to 50.0 μg/kg with proper accuracy and precision.

Keywords: mycotoxins, aflatoxin B_1, enzyme immunoassay.

Введение. Микотоксины, присутствующие в кормах, продовольственном сырье и продуктах питания, могут вызывать различные патологические изменения в организме, представляя угрозу для здоровья человека и животных. Поэтому во многих странах мира существует обязательная система контроля кормов и продуктов на наличие и содержание основных микотоксинов, к которым относятся афлатоксины, зеараленон, фумонизины, токсин Т-2, охратоксин А и дезоксиниваленол [1]. В частности, в странах Европейского союза это отражено в ряде регламентов и директив, таких как 2002/32/ЕС, ЕЕС №1881/ 2006, 2006/576/ЕС и т.д. В Республике Беларусь эти мероприятия регулируются санитарными правилами и гигиеническими нормами, утвержденными Постановлением Минсельхозпрода РБ от 09.06.2009 № 63 и ветеринарно-санитарными правилами обеспечения безопасности кормов, кормовых добавок и сырья для производства комбикормов (ВСП от 10.02.2011 № 10 в редакции № 33 от 20.05.2011), а также прописаны в нормативных документах Минздрава и Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь.

Для скрининговых исследований содержания микотоксинов в сельскохозяйственной продукции растительного происхождения во всем мире используются наборы реагентов для иммуноферментного анализа (ИФА) микропланшетного формата. Производители иммуноферментных

наборов для определения микотоксинов представлены на рынке Республики Беларусь в основном компаниями дальнего зарубежья. Так, в настоящее время в нашей стране для количественного определения конкретных микотоксинов в кормах, пищевой продукции и продовольственном сырье практически повсеместно применяются наборы реагентов серии RIDASCREEN®, производства «R-Biopharm AG» (Германия). Данные наборы имеют микропланшетный формат, рассчитаны на 48 одиночных исследований, включая калибровочные пробы. Применение наборов RIDASCREEN® в Республике Беларусь имеет экономические ограничения из-за их высокой цены. В странах СНГ не проводились разработки тест-систем современного технического уровня для определения микотоксинов методом быстрого прямого ИФА, к которым относятся наборы RIDASCREEN® и их лучшие мировые аналоги. Отечественные технологии ИФА микотоксинов, как и соответствующие лабораторные тест-системы и коммерческие наборы реагентов отсутствуют.

Сложившаяся ситуация не позволяет осуществлять контроль содержания микотоксинов в сельскохозяйственной продукции на должном уровне и в соответствии с принятыми национальными и международными правилами. Мы поставили цель создать новые конструкции, разработать собственные технологии производства, освоить опытно-промышленный выпуск и осуществить коммерческую реализацию наборов реагентов для количественного определения шести главных микотоксинов в кормах и продовольствии. В данной публикации описаны разработка и свойства набора реагентов ИФА-АФЛАТОКСИН.

Материалы и методы. Чистый афлатоксин B_1, гемигидрохлорид (аминоокси)уксусной кислоты, диизопропилкарбодиимид, N-гидроксисукцинимид, детергеннты и бактериостатики приобретены у фирмы «Sigma-Aldrich» (США). Очищенная пероксидаза из корней хрена (ПХ) поступила от фирмы «Диаэм» (РФ). Разборные микропланшеты из полистирола, состоящие из двенадцати 8-луночных полосок (стрипов), куплены у «Greiner bio-one» (Германия). Моноклональное антитело (МАт) к афлатоксину и хромоген-субстратный раствор (3,3',5,5'-тетраметилбензидин (ТМБ) в смеси с органическим пероксидом) получены от ООО «ИЛ Тест-Пущино» (РФ). Индивидуальные хромоген (раствор ТМБ) и субстрат (раствор H_2O_2), а также стоп-реагент (раствор H_2SO_4) поступили от УП «ХОП ИБОХ НАН Беларуси».

В экспериментах применяли воду с удельным электрическим сопротивлением 17–18 МОм·см$^{-1}$, очищенную в модульной установке Water Pro Plus (Labconco, США). Для детекции колориметрического сигнала в ИФА использовали приборы АИФ М/340 (Беларусь). Спектры ультрафиолетового поглощения растворов афлатоксина B_1 и его производных снимали в кювете с длиной оптического пути 1 см в приборе Specord M 40 («Carl Zeiss», Германия).

Ферментный конъюгат афлатоксина B_1 получали через промежуточный О-карбоксиметилоксим, как описано ранее для стероидов [2]. К раствору афлатоксина B_1 (порядка 15 мкмоль) в абсолютном метаноле в два приема добавляли около 60 мкмоль пирролидина и после выпадения осадка вносили 30 мкмоль гемихлорида аминооксиуксусной кислоты и перемешивали при 50–60 °С, наблюдая исчезновение осадка и обесцвечивание раствора. После отгонки растворителя остаток растворяли в воде с pH 8,0 (при необходимости применяли обработку ультразвуком) и очищали несколькими экстракциями бензолом. Карбоксиметилоксим микотоксина высаждали из водного раствора доведением pH до 2 концентрированной соляной кислотой и затем несколько раз экстрагировали порциями этилацетата. Такой же экстракции этилацетатом подвергалась после высушивания и растворения в воде бензольная фаза. Все этилацетатные экстракты объединяли и экстрагировали 1 М NaOH, водный слой промывали этилацетатом. Щелочной раствор подкисляли соляной кислотой до pH 2 и экстрагировали этилацетатом. Органический слой собирали, промывали водой до нейтрального pH, сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали. Конечный продукт при необходимости очищали с помощью ВЭЖХ на колонке с C_{18}, используя смесь вода–ацетонитрил (90:10) в качестве подвижной фазы. Затем к раствору карбоксиметилоксима афлатоксина B_1 (около 5 мкмоль) в диоксане добавляли около 6 мкмоль N-гидроксисукцинимида в диоксане и порядка 6 мкмоль диизопропилкарбодиимида также в диоксане. Перемешивали на ледяной бане, а затем при комнатной температуре. Осадок

диизопропилмочевины отфильтровывали. Далее получали целевые конъюгаты микотоксинов с пероксидазой из корней хрена (ПХ), не выделяя активированные эфиры карбоксиметилоксимов из фильтратов, путем прибавления к ним раствора чистой пероксидазы в бикарбонатном буфере с рассчитанной концентрацией фермента. Продукты очищали гель фильтрацией на колонке PD-10 Desalting Column (General Electric Healthcare). Содержание остатков микотоксина в конъюгате афлатоксин-ПХ определяли путем дифференциальной спектрофотометрии, используя $\varepsilon_{350} \sim 20\,000\ M^{-1}см^{-1}$ для афлатоксина B_1. Очищенные конъюгаты переводили в 50 %-ный глицерин и хранили при –20 °С.

Микропланшетный иммуносорбент получали биоспецифической иммобилизацией или пассивной (физической) адсорбцией МАт в лунках. В первом случае полистирольную поверхность лунки предварительно покрывали авидином, а МАт модифицировали производным биотина [3] и использовали в количествах 10–100 нг на лунку. Для простой адсорбции брали немодифицированное МАт в количествах 100–200 нг на лунку. Для стабилизации иммобилизованного МАт применяли специальные растворы, содержащие инертные для анализа белки, неорганические соли, сахара и антибактериальные добавки.

В состав готового набора ИФА-АФЛАТОКСИН входят следующие компоненты:

– иммуносорбент, 96-луночный полистирольный планшет, 12 стрипов по 8 лунок, с иммобилизованным МАт, готов к использованию, 1 планшет;

– планшет для смешивания, 96-луночный полистирольный планшет, 12 стрипов по 8 лунок, 1 планшет;

– градуировочные растворы афлатоксина B_1, жидкие препараты, 5 флаконов, 0,7 ± 0,02 мл. Массовая концентрация афлатоксина B_1 в диапазоне 0; 0,2–10 нг/мл (с учетом фактора разведения при пробоподготовке соответствует массовой доле афлатоксина B_1 в пробах 0; 1–50 мкг/кг или ppb);

– конъюгат афлатоксин-ПХ, жидкий препарат, 1 флакон, 12,0 ± 0,5 мл;

– промывочный раствор, 11-кратный концентрат, жидкий препарат, 1 флакон 30,0 ± 0,5 мл;

– хромоген-субстратный раствор, жидкий препарат, 1 флакон, 12,0 ± 0,5 мл;

– стоп-реагент, жидкий препарат, 1 флакон, 15,0 ± 0,5 мл.

Если при подготовке набора к работе предусматривается приготовление хромоген-субстратной смеси, то компонентами набора являются раствор ТМБ, 1 флакон 0,7 ± 0,02 мл и субстратный буферный раствор, 1 флакон, 14,0 ± 0,5 мл.

В кратком изложении методика применения набора ИФА-АФЛАТОКСИН состоит в следующем. Образец корма или пищевого продукта размалывают на мельнице типа «Циклон» и просеивают через лабораторное сито с отверстиями диаметром 1 мм. Точную навеску (5,0 г) размолотого образца экстрагируют 25 мл смеси метанол–вода в объемном соотношении 70:30, фильтруют, доводят pH до значения 6–8, и раствор используют для проведения ИФА в течение 2 ч. В лунки планшета для смешивания восьмиканальным дозатором вносят по 100 мкл конъюгата афлатоксин-Пх, а затем вносят в дубликатах по 50 мкл каждого градуировочного раствора и растворов двух параллельных проб каждого исследуемого образца. Немедленно после перемешивания отбирают восьмиканальным дозатором и вносят в лунки микропланшетного иммуносорбента по 100 мкл градуировочных растворов и растворов проб вместе с коньюгатом. Закрытый иммуносорбент инкубируют в течение 20 мин в термостате или на воздухе способом, исключающим попадание света, при температуре от 20 до 25 °С. По окончании времени инкубации удаляют растворы из всех лунок и с применением восьмиканального дозатора проводят 5-кратное промывание планшета рабочим промывочным раствором порциями по 200 мкл на одно промывание каждой лунки, выдерживая заполненные лунки не менее 10 с. Далее в каждую лунку промытого планшета-иммуносорбента восьмиканальным дозатором вносят 100 мкл хромоген-субстратного раствора. Общее время внесения должно быть не более 2 мин. Закрытый планшет инкубируют в течение 5 мин в термостате или на воздухе способом, исключающим попадание света, при температуре от 20 до 25 °С. По истечении времени инкубации в каждую лунку планшета восьмиканальным дозатором вносят 100 мкл стоп-реагента и перемешивают растворы

в лунках круговыми движениями планшета по поверхности лабораторного стола. В течение не более 15 мин после добавления стоп-реагента измеряют оптическую плотность в каждой лунке на микропланшетном фотометре при длине волны 450 нм.

Обработка результатов измерений проводится с применением разработанного к набору шаблона в формате Microsoft Excel. В соответствующие графы шаблона вносят полученные в условиях повторяемости результаты измерения оптической плотности градуировочных растворов C_0–C_4 и растворов исследуемых проб. Компьютерная программа автоматически рассчитывает параметры связывания конъюгата афлатоксин-ПХ иммобилизованным МАт для градуировочных растворов C_1–C_4 и для раствора неизвестной пробы относительно градуировочного раствора C_0, строит градуировочную зависимость и рассчитывает массовую долю афлатоксина B_1 в пробе, C_x, мкг/кг (ppb).

Метрологические характеристики методики выполнения измерений массовой доли афлатоксина B_1 набором реагентов ИФА-АФЛАТОКСИН получены на основании экспериментальных данных в ходе внутрилабораторных испытаний с использованием образцов зерна злаковых и масличных культур (пшеница, рожь, овес, тритикале, ячмень, кукуруза, соя, рапс), продуктов их переработки (мука, мучки, отруби), жмыхов, шротов и комбикормов. При этом концентрации микотоксина находились в начальном, среднем и конечном отрезках градуировочной кривой, что соответствовало 2,8; 5,9; 16,8; 19,2; 30,0; 44,9 мкг/кг (ppb). Подготовленные образцы анализировались в условиях повторяемости в лаборатории с изменяющимся фактором: «время+оператор». Показатели прецизионности и правильности определяли соответственно по СТБ ИСО 5725-3 и СТБ ИСО 5725-4, а оценки неопределенности делали, как описано в руководствах [4, 5].

Результаты исследований и их обсуждение. Афлатоксины – это метаболиты плесневых грибов *Aspergillus flavus* Link и *Aspergillus parasiticus* Speare, развивающиеся на разнообразных объектах растительного (зерно, орехи, семена зернобобовых и масличных культур, продукты их переработки) и животного происхождения (колбасы, ветчина, сыр, сухое молоко и др.) [6]. По относительной токсичности афлатоксины располагаются в следующий ряд: B_1=M_1>G_1>>B_2 и G_2. В США действует ограничение по общему (суммарному) содержанию афлатоксинов, а в Евросоюзе регламентируется содержание афлатоксина B_1. В Беларуси установлены предельно допустимые уровни содержания афлатоксина B_1 в зерне и продуктах его переработки, зернобобовых, масличных культурах, комбикормах для сельскохозяйственной птицы, крупного рогатого скота, овец, коз, лошадей и прудовых рыб – 0,02 мг/кг, в комбикормах для свиней, жмыхах и шротах – 0,05 мг/кг, в комбикормах для сеголеток и кормах для непродуктивных животных – 0,01 мг/кг, в комбикормах для форели – 0,005 мг/кг, а также регламентируется допустимая концентрация суммы афлатоксинов в зерне и зернобобовых – 0,02 мг/кг [7]. Строение афлатоксина B_1 представлено на рис. 1. Этот 6-метоксидифурокумарон имеет молекулярную массу 312 г/моль, широкий пик УФ-поглощения в области 360 нм с коэффициентами экстинкции в ацетонитриле $\varepsilon = 20700\ M^{-1}см^{-1}$ и метаноле $\varepsilon = 21500\ M^{-1}см^{-1}$, а пик голубой флуоресценции приходится на 425 нм.

В настоящее время разработаны и используются методы гетерогенного прямого (иммобилизованные на твердой фазе антитела и меченный ферментом антиген в растворе) [8, 10, 11] и непрямого (твердофазный антиген и растворенные антитела) [12, 13] конкурентного ИФА для определения афлатоксина B_1 с применением поликлональных [8–12] или моноклональных [9, 13] антител.

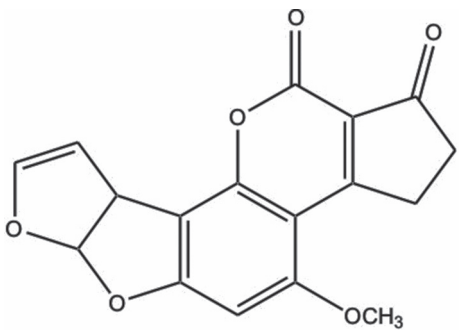


Рис. 1. Структурная формула афлатоксина B_1

Набор реагентов «ИФА-АФЛАТОКСИН» основан на принципе прямого конкурентного ИФА. Микотоксин экстрагируют из размолотого образца раствором метанол : вода = 70:30. В лунки планшета для предварительного смешивания вносят конъюгат афлатоксина B_1 с ПХ и добавляют градуировочные растворы афлатоксина B_1 с известной концентрацией и подготовленные к анализу растворы проб. Во время последующей инкубации в планшетном иммуносорбенте конъюгат афлатоксин-ПХ

в составе градуировочного раствора или исследуемой пробы конкурирует за связывание с антителами, иммобилизованными на внутренней поверхности лунок. После промывки, в ходе которой из лунок удаляют не прореагировавшие с антителами компоненты, к системе добавляют хромоген-субстратный раствор, который позволяет визуализировать реакции антиген–антитело. Интенсивность окраски обратно пропорциональна концентрации афлатоксина B_1 в анализируемом образце или градуировочном растворе. Затем добавляют стоп-реагент, останавливающий цветную реакцию и одновременно изменяющий цвет окраски. Интенсивность окрашивания раствора в лунках измеряют на микропланшетном фотометре как величину оптической плотности при длине волны 450 нм. По результатам измерений оптической плотности градуировочных растворов с известным содержанием афлатоксина B_1 строится градуировочная зависимость, с помощью которой определяется массовая доля афлатоксина B_1 в анализируемых образцах.

Базовым компонентом набора ИФА-АФЛАТОКСИН является разборный пластмассовый микропланшет (иммуносорбент), лунки которого покрыты специфическим МАт к афлатоксину. Лунки служат функционализированными контейнерами, в которых протекают иммунохимические реакции и процессы колориметрической детекции. Выбранные высококачественные формованные изделия из полистирола и способ их покрытия МАт, обеспечивают хорошую воспроизводимость результатов и стабильность иммуносорбента в условиях анализа и длительного хранения.

Градуировочные пробы как компоненты разработанного набора – это растворы на основе стабилизированных водно-органических сред с точными концентрациями афлатоксина B_1, проверенными по международным стандартам и независимыми физико-химическими методами.

Конъюгат антигена с ферментом представляет собой бифункциональное химическое соединение на основе афлатоксина B_1 и ПХ, имеющее высокие и стабильные показатели специфического сродства к иммобилизованному МАт и энзиматической активности в составе специального стабилизирующего раствора.

К вспомогательным компонентам в системе ИФА-АФЛАТОКСИН относятся: промывочный раствор, хромоген-субстратная смесь и стоп-реагент. Промывочный раствор – специально подобранная смесь минеральных солей и детергентов для удаления избыточных количеств компонентов иммунохимической реакции и обеспечения высокой специфичности анализа. Хромоген-субстратная смесь – химические соединения, индифферентные в подобранных условиях совместного хранения, но взаимодействующие в ходе ферментативной реакции на заключительной стадии анализа с образованием продуктов, высокочувствительная детекция которых обеспечивается регистрацией колориметрического сигнала в видимой области спектра многоканальным планшетным спектрофотометром. Стоп-реагент – разбавленная H_2SO_4 в нужной концентрации, останавливающая ферментативный процесс с изменением окраски продуктов реакции и фиксацией ее на уровне и во времени, которые оптимальны для надежной детекции. Типичный градуировочный график представлен на рис. 2.

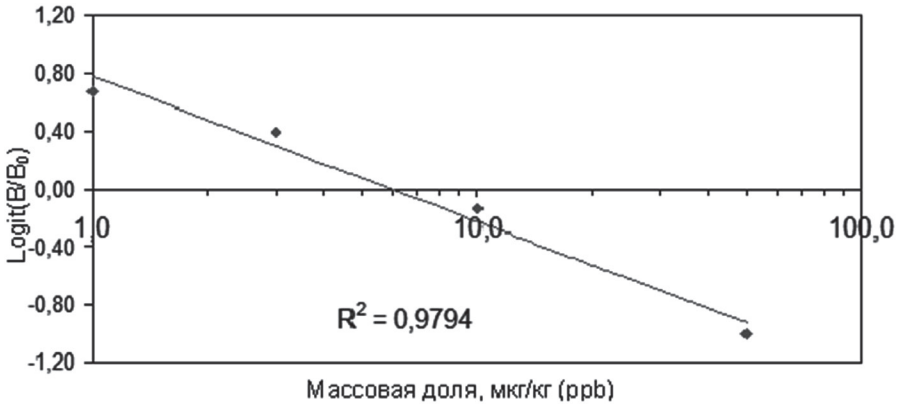


Рис. 2. Типичный градуировочный график набора реагентов ИФА-АФЛАТОКСИН

В табл. 1 приведены значения технико-аналитических параметров набора реагентов ИФА-АФЛАТОКСИН, усредненные по результатам независимых ИФА, которые были выполнены в ходе внутрилабораторных испытаний опытной партии набора. Установленные в результате испытаний технико-аналитические показатели набора ИФА-АФЛАТОКСИН соответствуют ТУ BY 100185129.135-2015 и общим требованиям качества иммуноанализа, что обеспечивает количественное определение афлатоксина B_1 в сельскохозяйственной продукции.

Таблица 1. **Технико-аналитические параметры набора ИФА-АФЛАТОКСИН**

Наименование показателя	Предписанное значение	Полученное значение
Соотношение B_0, B_1, B_2, B_3, B_4[1], о.е.	$B_0 > B_1 > B_2 > B_3 > B_4$	$B_0 > B_1 > B_2 > B_3 > B_4$
B_0, о. е.	1,3–2,7	1,45
B_4, о.е., не более	0,3	0,1
B_1/B_0, %	70–95	84,0
B_4/B_0, %	5–30	6,0
Чувствительность[2], нг/мл, не более	0,2	< 0,2
50% интерсепт[3], мкг/кг (ppb), в пределах	3,8–8,0	5,2
Коэффициент вариации[4], %, не более	15	4,2

Примечания: [1]B_0–B_4 – оптические плотности растворов в лунках, содержащих градуировочные растворы с увеличивающейся концентрацией афлатоксина B_1, (C_0–C_4) соответственно, измеряемые в оптических единицах (о.е.).

[2]Минимальная массовая концентрация афлатоксина B_1, определяемая набором, которая рассчитана на основании удвоенного значения среднего квадратичного отклонения от среднего арифметического значения B_0.

[3]Массовая доля афлатоксина B_1 при 50 %-ном связывании от B_0, полученная в результате измерения градуировочных растворов.

[4]Для результатов определения массовой концентрации афлатоксина B_1 в лунках, содержащих градуировочный раствор C_3.

Определение метрологических характеристик методики выполнения измерений содержания афлатоксина B_1 в кормах и комбикормах набором реагентов ИФА-АФЛАТОКСИН проводилось в соответствии с существующими требованиями и действующими правилами. В табл. 2 приведены полученные относительные значения показателя повторяемости σ_r, показателя промежуточной прецизионности $\sigma_{I(TO)}$ с изменяющимся фактором «время+оператор», предела повторяемости r, предела промежуточной прецизионности с изменяющимся фактором «время+оператор» $r_{I(TO)}$ и относительной расширенной неопределенности U измерений массовой доли афлатоксина B_1 в кормах при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 2. **Метрологические характеристики методики выполнения измерений с использованием набора ИФА-АФЛАТОКСИН**

Диапазон измерений, мкг/кг	σ_r, %	$\sigma_{I(TO)}$, %	r, %	$r_{I(TO)}$, %	U, %
2,0–50,0	7	11	20	31	32

Примечание. Предел измерений определяется значением величины нижней границы диапазона измерений.

Из данных табл. 2 следует, что разработанная методика обеспечивает получение результатов измерений массовой доли афлатоксина B_1 с надлежащими параметрами точности.

Заключение. Разработанный набор реагентов ИФА-АФЛАТОКСИН имеет современную конструкцию, основан на принципе конкурентного связывания определяемого и меченного ферментом афлатоксина B_1 со специфическим МАт, иммобилизованным в 96 лунках разборного микропланшета, содержит эффективные вспомогательные реагенты и дает возможность исследовать 43 образца на содержание афлатоксина B_1. Технико-аналитические параметры набора и метрологические характеристики методики выполнения измерений соответствуют современному уровню ИФА и требованиям контроля безопасности пищевых продуктов питания и кормов. Изделие устойчиво при хранении и применении в обычных лабораторных условиях.

Список использованной литературы

1. Mycotoxins: risks in plant, animal and human systems / Task Force Report. Council for Agricultural Science and Technology. Ames, Iowa, USA. – 2003. – N 139. – P. 199.

2. *Janoski, A. H.* Selective 3-(O-carboxymethyl)oxime formation in steroidal 3,20-diones for hapten immunospecificity / A. H. Janoski, F. C. Shulman, G. E. Wright // Steroids. – 1974. – Vol. 23. – P. 49–64.

3. *Дубовская, Л. В.* Биоспецифический метод детекции биотинилированных иммуноглобулинов / Л. В. Дубовская, И. И. Вашкевич, О. В. Свиридов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім навук. – 2008. – № 1. – С. 84–88.

4. Руководство ЕВРАХИМ / СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях; под общ. ред. Л. А. Конопелько. – СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. – 149 с.

5. VAM Project 3.2.1. Development and Harmonisation of Measurement. Uncertainty Principles. Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data. LGC (Teddington) Ltd. – 2000. – 87 p.

6. *Stoloff, L.* Incidence, distribution and disposition of products containing aflatoxin / L. Stoloff // Proc. Amer. Phytopathol. Soc. – 1976. – Vol. 3. – P. 156–172.

7. Ветеринарно-санитарные правила обеспечения безопасности кормов, кормовых добавок и сырья для производства комбикормов: утв. постановлением М-ва сельск. хоз-ва и продовол. Респ. Беларусь 10.02.2011. – № 10.

8. *Pestka, J.J.* Quantitation of aflatoxin B_1 and aflatoxin B_1 antibody by an enzyme-linked immunosorbent microassay / J. J. Pestka, P. K. Gaur, F. S. Chu // Appl. Environ. Microbiol. – 1980. – Vol. 40. – P. 1027–1031.

9. Production and characterisation of polyclonal and monoclonal antibodies against aflatoxin B_1 oxime–BSA in an enzyme-linked immunosorbent assay / C. M . Ward [et al.] // Mycotoxin Res. – 1990. – Vol. 6. – P. 73–83.

10. Application of immunoaffinity chromatography and enzyme immunoassay in rapid detection of aflatoxin B_1 in chicken liver tissues / J. K. Gathumbi [et al.] // Poultry Science. – 2003. – Vol. 82. – P. 585–590.

11. AFB1-AP conjugate for enzyme immunoassay of aflatoxin B1 in corn samples / D. Neagu [et al.] // Analytical Letters. – 2009. – Vol. 42. – P. 1170–1186.

12. Иммуноферментная тест-система определения афлатоксина B_1 / А. А. Буркин [и др.] // Прикл. биохимия и микробиология. – 2000. – Т. 36. – С. 93–97.

13. Сравнительная иммунохимическая характеристика поликлональных и моноклональных антител к афлатоксину B_1 / М. А. Буркин [и др.] // Прикл. биохимия и микробиология. – 2000. – Т. 36. – С. 575–581.

Поступила в редакцию 15.12.2015

УДК 577.17.083:175.322

А. М. ГОРЬКАВАЯ, Г. В. СЕРГЕЕВ, А. А. ГИЛЕП

МОЛЕКУЛЯРНОЕ КЛОНИРОВАНИЕ, ГЕТЕРОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПРЕССИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ РЕКОМБИНАНТНОГО СОМАТОТРОПИНА *GALLUS GALLUS*

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: annagorkavaya@gmail.com, gvserg@iboch.bas-net.by, agilep@ iboch.bas-net.by

Соматотропины относятся к группе полипептидных гормонов, запускающих различные каскады биохимических процессов. Основная функция соматотропина – влияние на анаболические и катаболические процессы организма, а также иммуномодулирующая функция. В представленной работе проведено молекулярное клонирование, гетерологическая экспрессия и очистка рекомбинантного соматотропина *Gallus gallus.* Созданы две технологические схемы получения соматотропина: бактериальная экспрессия с последующей солюбилизацией телец включения и периплазматическая экспрессия соматотропина в бактериальных клетках. Выход целевого гормона составил 2,43 и 15 мг белка на литр культуральной среды соответственно. В работе показано, что наиболее оптимальной является стратегия периплазматической экспрессии, при которой нет необходимости в сложных процедурах солюбилизации и рефолдинга и получаемый белковый продукт характеризуется более высоким выходом и степенью очистки.

Ключевые слова: соматотропин, рекомбинантный белок, бактериальная экспрессия, периплазматическая экспрессия, *E.coli, G. gallus.*

ссия, E.coli, G. gallus.

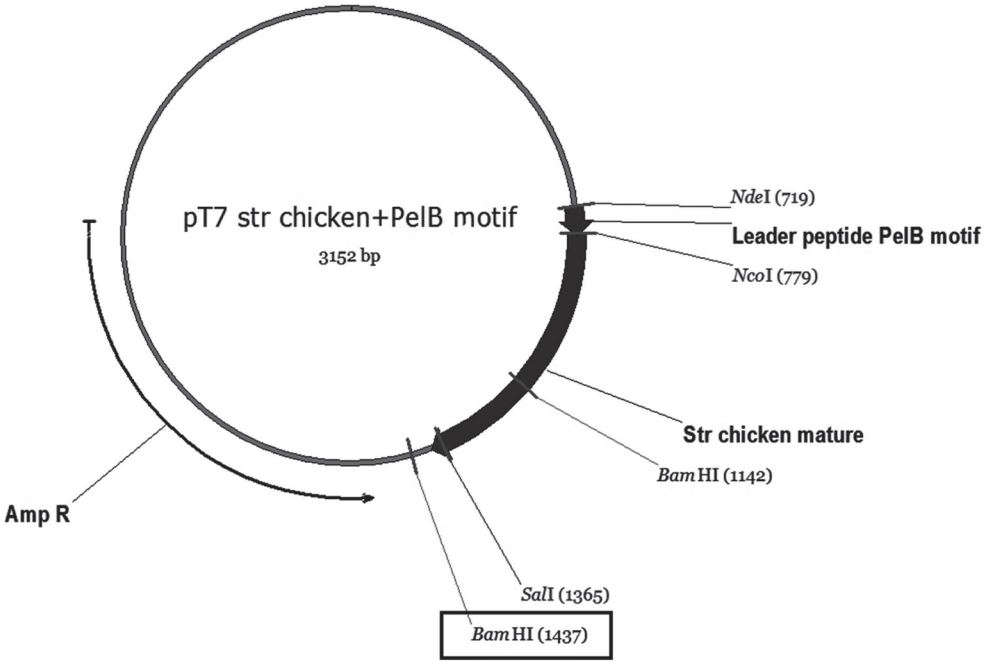


Рис. 2. Векторная конструкция для периплазматической экспрессии рекомбинантного соматотропина *(G. gallus)*, удаляемый сайт рестрикции выделен рамкой

ими клеток *E. coli DH5α*. После пересева и наработки трансформантов из них была выделена искомая плазмида pT7-chGH со вставкой, кодирующей кДНК активной формы соматотропина и не содержащей дополнительного сайта рестрикции *BamHI*.

Далее была проведена рестрикция *NdeI*/*BamHI* модифицированного вектора pT7 и вектора, содержащего синтетическую конструкцию, с последующим анализом методом электрофореза в агарозном геле. Из геля были выделены только необходимые фрагменты вектора и вставки.

Вектор был обработан щелочной фосфатазой для предотвращения лигирования без участия вставки. Затем было произведено лигирование с последующей трансформацией клеток *E. coli*. Были получены клоны *E. coli* штаммов *DH5α* и *BL21*, содержащие плазмиду pT7-chGHPelB со вставкой, кодирующей кДНК активной формы соматотропина и сигнальный пептид PelB.

Нуклеотидная последовательность полученной плазмидной конструкции была подтверждена секвенированием.

Далее была проведена бактериальная экспрессия (24ч, 30°C) с последующим выделением периплазматических белков и очисткой целевого продукта на колонке с Ni-NTA агарозой. Анализ полученных фракций проводился методом ПААГ-электрофореза (рис. 3).

Общее количество выделенного рекомбинантного соматотропина (*G. gallus*) составило 15 мг на литр культуральной среды. Полученный данным способом белок также содержит меньше примесей, чем при выделении с последующей солюбилизацией телец включения. Для удобства хранения и дальнейших исследований препарат был переведен в лиофилизированную форму.

Заключение. В результате проведенного исследования подобраны оптимальные условия для бактериальной экспрессии способы выделения белкового препарата рекомбинантного соматотропина *(G. gallus)* и разработана векторная конструкция для периплазматической экспрессии рекомбинантного соматотропина *(G. gallus)* в клетках *E. coli*.

Получен препарат целевого белка в лиофилизированной форме.

Общее количество рекомбинантного соматотропина (*G. gallus*), выделенного при помощи бактериальной экспрессии с последующей солюбилизацией телец включения, составило 2,43 мг на литр культуральной среды. Общее количество рекомбинантного соматотропина (*G. gallus*), выделенного при помощи периплазматической экспрессии, составило 15 мг на литр культуральной среды.

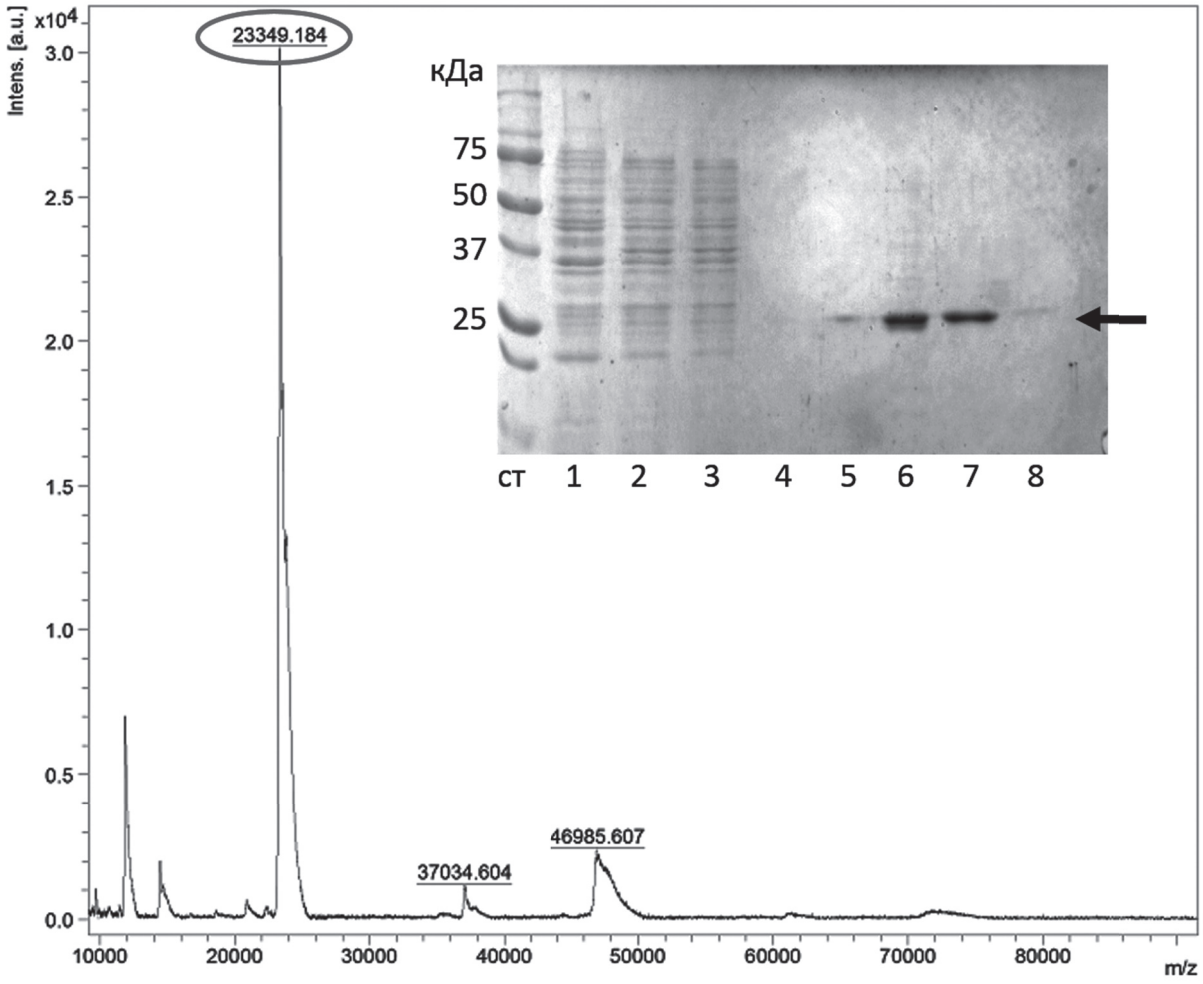


Рис. 3. Масс-спектр рекомбинантного соматотропина *G. gallus*. На вставке приведены результаты электрофореза в 15% ПААГ (в присутствии SDS). Ст – маркер молекулярных масс; *1* – элюат при нанесении белка на колонку, *2–3* – фракции, собранные при промывке; *4–8* – фракции, собранные при элюции. Стрелкой указан целевой белок

Таким образом, наиболее оптимальной является стратегия периплазматической экспрессии, при которой нет необходимости в сложных процедурах солюбилизации и рефолдинга, и получаемый белковый продукт характеризуется более высокими выходом и степенью очистки.

Список использованной литературы

1. Retinal Growth Hormone in the Chick Embryo / M. L. Baudet [et al.] // Endocrinology. – 2003. – Vol. 144, N 12. – P. 5459–5468.

2. Structure of the chicken growth hormone-encoding gene and its promoter region / Minoru Tanaka [et al.] // Gene. – 1992. – Vol. 112. – P. 235–239.

3. Optimization of inclusion bodies solubilization and renaturation of recombinant human growth hormone from Escherichia coli / Ashok K. Patra [et al.] // Protein Expression and purification. – 2000. – Vol. 18. – P. 182–192.

4. Solubilization of recombinant ovine growth hormone with retention of native-like secondary structure and its refolding from the inclusion bodies of Escherichia coli / R. H. Khan [et al.] // Biotechnol. Prog. – 1998. – Vol. 14 – P. 722–728.

5. Preparation and Characterization of Recombinant Chicken Growth Hormone (chGH) and Its Putative Antagonist chGH G119R Mutein / H. E. Paczoska-Eliasiewicz [et al.] // Ann. N.Y. Acad. Sci. – 2006. – Vol. 1091. – P. 501–508.

6. Commercial-Scale Refolding of Recombinant Methionyl Bovine Somatotropin / S. Bradley [et al.] // Protein Refolding. – 1991. – P. 197–202.

7. High-level expression of ovine growth hormone in Escherichia coli: single-step purification and characterization / K. B. C. Appa Rao [et al.] // Protein Expression and Purification. – 1997. – Vol. 11. – P. 201–208.

8. Complete Solubilization and Purification of Recombinant Human Growth Hormone Produced in Escherichia coli / Kim M.-J. [et al.] // PLoS One. – 2013. – Vol. 8, N 2:e56168.

9. *Dalbey, R. E.* Leader peptidase / R. E. Dalbey // Molecular Microbiology. – 1991. – Vol. 5, N 12. – P. 2855–2860.

10. *Paetzel, M.* Structure and mechanism of Esherichia coli type I signal peptidase/ M. Paetzel //Biochim. Biophys. Acta. – 2013. – P. 1–10.

11. Secretion of active bovine somatotropine in Escherichia coli / B. K. Klein [et al.] // Biotechnology. – 1991. – Vol. 9 – P. 869–872.

12. High-level production and one-step purification of biologically active human growth hormone in Escherichia coli / Reema Mukhija [et al.] // Gene. – 1995. – Vol. 165 – P. 303–306.

13. High-level secretion of human growth hormone by Escherichia coli / Clung Nan Chang [et al.] // Gene. – 1987. – Vol. 55. – P. 189–196.

14. Periplasmic production via the pET expression system of soluble, bioactive human growth hormone / J. T. Sockolosky [et al.] // Protein Expression and Purification. – 2013. – Vol. 87, N 2. – P. 129–135.

Поступила в редакцию 15.03.2016

УДК 547.721/.729 + 615.275+615.31:547.9

Ф. С. ПАШКОВСКИЙ, М. А. ШИНКОВИЧ, Ф. А. ЛАХВИЧ,
М. Б. ГОЛУБЕВА, Б. Б. КУЗЬМИЦКИЙ

СИНТЕЗ И ИММУНОМОДУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ 13-АЗА-11-ОКСА-9-ОКСО-10-МЕТИЛ-5-(3-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1,2,3,4-ТЕТРАНОРПРОСТ-8(12)-ЕНА

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: pashkovsky61@mail.ru

Описаны результаты исследования иммуномодулирующей активности полученного авторами ранее 13-аза-11-окса-9-оксо-10-метил-5-(3-метоксифенил)-1,2,3,4-тетранорпрост-8(12)-ена и альтернативный метод его синтеза, включающий использование кислоты Мельдрума в качестве доступного исходного соединения.

Ключевые слова: аналоги простагландинов, 11-окса-13-азапростаноид, иммуномодулирующая активность, кислота Мельдрума, органический синтез.

F. S. PASHKOVSKY, M. A. SHINKOVICH, F. A. LAKHVICH, M. B. GOLUBEVA, B. B. KUZ'MITSKY

SYNTHESIS AND IMMUNOMODULATING ACTIVITY OF 13-AZA-11-OXA-9-OXO-10-METHYL-5-(3-METHOXYPHENYL)-1,2,3,4-TETRANORPROST-8(12)-ENE

Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: pashkovsky61@mail.ru

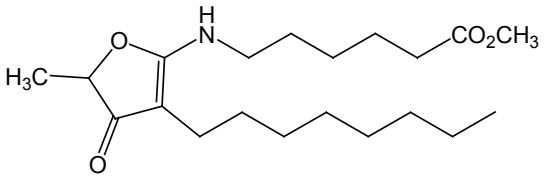
Immunomodulating activity of 13-aza-11-oxa-9-oxo-10-methyl-5-(3-methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetranorprost-8(12)-ene obtained by us earlier is discussed. Alternative method of its synthesis on the basis of Meldrum's acid as a readily available starting material is described.

Keywords: prostaglandin analogues, 11-oxa-13-azaprostanoid, immunomodulating activity, Meldrum's acid, organic synthesis.

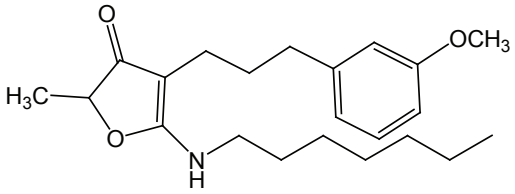
Введение. Простагландины (ПГ), будучи тканенеспецифическими «локальными» (клеточными) гормонами, принимают участие в широком спектре физиологических процессов в организме человека и животных (процесс воспроизводства [1], пролиферация и дифференциация клеток [2–4], апоптоз [2, 5], онкогенез [2, 6, 7], водно-солевой баланс [2, 8], нейро-эндокринные процессы [2, 9], иммунный ответ [10, 11] и др.). С учетом огромной роли ПГ в регуляции функций иммунитета, аллергии и воспаления [10–13] поиск иммунотропных простаноидов с более специфическим и пролонгированным по сравнению с природными ПГ действием представляет собой важную научную и практическую задачу. Химические модификации ПГ могут приводить не только к усилению иммунотропной активности аналогов ПГ, но и полярному ее изменению [12, 13].

Ранее в процессе поиска фармакологически значимого селективного иммуномодулятора активирующего типа действия в ряду 13-азапростаноидов типа В нами был получен метиловый эфир 7-аза-9-окса-10-метил-11-оксопрост-8(12)-еновой кислоты **(1)** [14,15], обладающий высокой иммуностимулирующей активностью. В работе [16] нами описан синтез 11-окса-13-азапростаноида серии B_1 – 13-аза-11-окса-9-оксо-10-метил-5-(3-метоксифенил)-1,2,3,4-тетранорпрост-8(12)-ена **(2)** на основе 3-ацетил-5-метилтетроновой кислоты и 3-метоксибензальдегида. Биологические испытания соединения **(2)** показали, что оно, подобно гетеропростаноиду **(1)**, обладает выраженным иммуностимулирующим типом действия.

В настоящей работе описываются результаты биологических исследований 11-окса-13-аза-простаноида **(2)** и альтернативный метод его синтеза, включающий использование кислоты Мельдрума в качестве доступного исходного соединения.



1



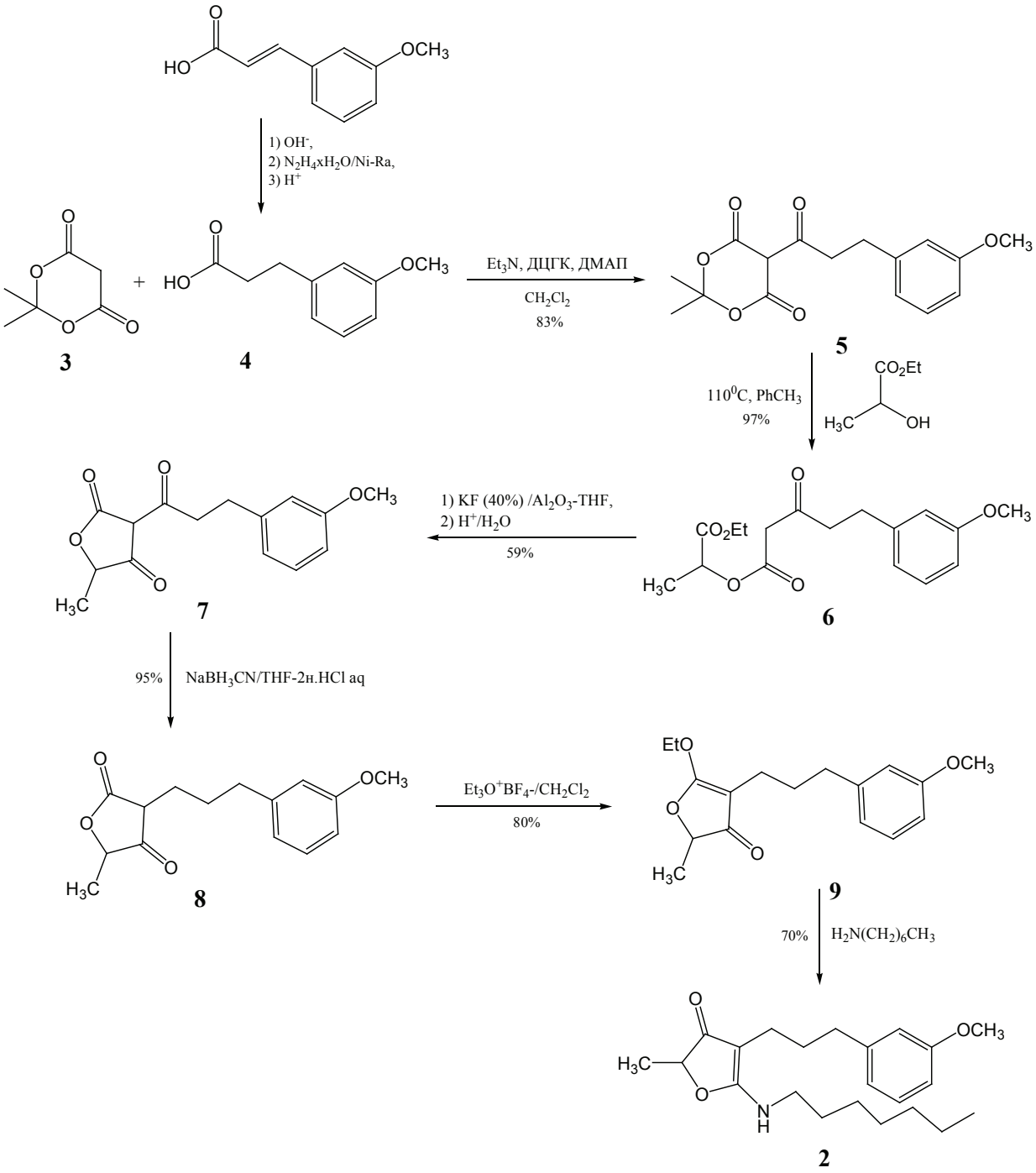
2

Результаты исследований и их обсуждение. Ацилирование кислоты Мельдрума **(3)** 3-(3-метоксифенил)пропановой кислотой **(4)**, полученной восстановлением легкодоступной 3-метоксикоричной кислоты гидразин-гидратом в присутствии никеля Ренея [17], под действием 1,2 мольного избытка триэтиламина и дициклогексилкарбодиимида (ДЦГК), а также каталитических количеств 4-(диметиламино)пиридина (ДМАП) в хлористом метилене приводит к образованию ацилпроизводного **(5)**. При термолизе последнего в присутствии эквимолярных количеств этилового эфира молочной кислоты (толуол, 110 °С) с почти количественным выходом образуется сложный эфир γ-(арилалкил)замещенной ацетоуксусной кислоты **(6)**. Следующая стадия синтеза предполагает циклизацию по Дикману соединения **(6)** в 3-ацилтетроновую кислоту **(7)**. Для этой цели обычно используют дорогостоящий фторид тетрабутиламмония в растворе тетрагидрофурана [18,19]. Для получения 3-ацилтетроновой кислоты **(7)** мы заменили указанный реагент на более дешевый фторид калия (40%), сорбированный на окиси алюминия. Такой катализатор легко приготовить по методу [20]. Циклизация сложного эфира γ-замещенной ацетоуксусной кислоты **(6)** под действием $KF(40\%)/Al_2O_3$ в тетрагидрофуране при комнатной температуре привела к целевому соединению **(7)** с выходом 59%. Дальнейшая трансформация предшественника **(7)** в гетеропростаноид **(2)** осуществлялась, как описано нами в работе [16]. В частности, региоселективный гидрогенолиз карбонильной группы ацильной цепи соединения **(7)** под действием цианоборогидрида натрия в смеси ТГФ – 2н. соляная кислота дает β-дикарбонильное соединение **(8)**, региоселективное О-алкилирование которого тетрафторборатом триэтилоксония в хлористом метилене приводит к енольному эфиру **(9)** по лактонной карбонильной группе. Взаимодействие енолэфира **(9)** с гептиламином завершает получение 13-аза-11-окса-9-оксо-10-метил-5-(3-метоксифенил)-1,2,3,4-тетранорпрост-8(12)-ена. Общий выход целевого гетеропростаноида **(2)** в данной шестистадийной схеме синтеза составил 25%.

Структура соединения **(2)** и его предшественников **(5–9)** подтверждена совокупностью данных спектроскопии ^1H_ и ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии, что отражено в экспериментальной части.

Экспериментальная оценка специфических иммунотропных эффектов гетеропростаноида **(2)** проведена в соответствии с методическими указаниями по изучению новых фармакологических веществ [21]. Показатели испытания иммуномодулирующей активности указанного соединения вычислены с помощью параметрического метода: выборочное среднее, выборочное стандартное отклонение, объем выборки. Сравнительная оценка исследованных параметров подопытных и контрольных групп животных выполнена с помощью критерия *t* Стьюдента.

Результаты биологических испытаний соединения **(2)** представлены в таблице. Данные п. 1.1–1.3 таблицы показывают, что соединение **(2)** в оптимальной экспериментальной терапевтической дозе 5 мкг/кг внутрь активирует гуморальное (В-клеточное) звено иммунитета у высокореагирующих на антиген эритроцитов барана (ЭБ) мышей линии СВА, обусловливая увеличение количества антителообразующих клеток (АОК) на 80–90% в расчете на 10^6 спленоцитов и на всю селезенку. Титр сывороточных антител к гетероэритроцитам нарастает на 35%. С увеличе-



нием дозы на порядок (50 мкг/кг) наблюдается снижение кооперативных реакций гуморального иммунитета. При этом количество АОК на 10^6 спленоцитов уменьшается на 62%, на селезенку – на 61%, титр сывороточных антител к ЭБ достоверно не снижается. Данные п. 2.1–2.3 таблицы показывают, что исследуемое соединение в диапазоне доз 5–50 мкг/кг не оказывает заметного влияния на массу и клеточность селезенки, так как показатели селезеночного индекса, абсолютного числа спленоцитов и относительной концентрации клеток в лимфоидном органе подопытных и контрольных мышей практически одинаковые. Следовательно, пролиферативная активность гетеропростаноида **(2)** распространяется преимущественно на специфические процессы превращения спленоцитов в плазматические клетки, синтезирующие антитела. Полученные данные также позволяют сделать вывод об отсутствии иммунотоксичности у данного соединения.

В п. 3.1 таблицы представлены результаты испытания влияния соединения **(2)** на клеточно-опосредованный иммунный ответ. Очевидно, что выраженность реакции гиперчувствительности замедленного типа (РГЗТ), опосредуемой сенсибилизированными Т-лимфоцитами и лимфокинами, под влиянием гетеропростаноида **(2)** в дозе 5 мкг/кг нарастает на 22%. С увеличением дозы соединения до 50 мкг/кг индекс РГЗТ уменьшается на 53%, что обусловлено ингибированием клеточных механизмов иммунного ответа.

Дозозависимость иммуномодулирующего влияния соединения (2) и величины индексов активации (+) и торможения (–) иммунологических показателей в использованных тест-системах, %

Номер опыта	Иммунологические показатели	Доза, кг, в/ж	
		5	50
1	Реакция гуморального (В-клеточного) иммунитета		
1.1	Количество антителообразующих клеток на 10^6 спленоцитов в селезенке мышей, иммунизированных эритроцитами барана	$+82^{***}$	-62^{***}
1.2	Количество антителообразующих клеток на селезенку иммунизированных гетероэритроцитами мышей	$+84^{***}$	-61^{***}
1.3	Титр сывороточных IgM-антител (гемагглютининов) к гетероэритроцитам	$+35^{***}$	–20
2	Масса и клеточность селезенки		
2.1	Относительная масса селезенки	+4	–1,8
2.2	Абсолютное число спленоцитов в селезенке	+1,1	–4,3
2.3	Относительная концентрация спленоцитов (число клеток/масса органа) в селезенке	–0,4	+2,4
3	Реакция клеточного иммунитета и иммунокомплексного механизма		
3.1	Реакция гиперчувствительности замедленного типа (РГЗТ)	$+22^{**}$	-53^{*}
3.2	Реакция гиперчувствительности III типа (феномен Артюса) при введении соединения за 24 ч до разрешающей дозы антигена	$+25^{***}$	-40^{***}

Примечание. * $p < 0{,}001$; ** $p < 0{,}01$; *** $p < 0{,}05$.

Результаты испытания, представленные в п. 3.2 таблицы, показывают, что соединение **(2)** в дозе 5 мкг/кг стимулирует на 25% интенсивность реакции гиперчувствительности III типа (феномен Артюса), обусловленной образованием иммунных комплексов и их фиксацией в сосудах. После введения исследуемого соединения в дозе 50 мкг/кг за 24 ч до разрешающей дозы антигена реакция типа феномена Артюса снижается на 40%.

Таким образом, соединение **(2)** в малых дозах (5–7 мкг/кг внутрь) вызывает умеренную стимуляцию гуморального (В-клеточного), Т-клеточного иммунитета и процесса образования иммунных комплексов – важного компонента иммунного ответа, направленного на нейтрализацию или элиминацию антигена. Чрезмерная стимуляция отдельных звеньев иммунной системы ведет к нарушению сбалансированности иммунитета и способствует усилению аллергизации организма и развитию аутоиммунной патологии. Оптимальная терапевтическая доза (5 мкг/кг) гетеропростаноида **(2)** составляет одну миллионную часть максимально испытанной, но нетоксичной дозы (5000 мг/кг) при оценке острой токсичности вещества. С увеличением дозы до 50 мкг/кг соединение **(2)** обусловливает торможение механизмов специфического иммунитета и ингибиро-вание реакции гиперчувствительности, опосредованной образованием иммунных комплексов и их фиксацией в сосудах. Очевидно, что эта же доза находится в диапазоне микрограммовых доз и составляет одну стотысячную часть максимальной испытанной дозы, не проявляющей общетоксического действия.

Широкий диапазон иммуномодулирующих влияний и эффективных экспериментальных терапевтических доз соединения **(2)** предполагает возможность разработки разнообразных схем применения потенциального иммуномодулятора в клинике, в частности, в комплексном лечении различных заболеваний.

Исследуемый гетеропростаноид относится к VI классу токсичности – относительно безвредное вещество [22]. Максимальная переносимая, минимальная токсическая и летальная дозы в опытах на мышах ICR не определяются. DL_{50} при введении в желудок > 5000 мг/кг, при вве-

дении внутрибрюшинно > 1500 мг/кг. Индексы широты терапевтического действия находятся в пределах 100 000 – 1 000 000. Очевидно, что терапевтическая широта иммуномодулирующего действия также свидетельствует о степени безопасности соединения **(2)**.

Экспериментальная часть. Температуры плавления синтезированных соединений измерены на блоке Boetius. ИК-спектры сняты на приборах UR-20 и FT IR Bomem Michelson 100 для образцов в пленке или в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^{1}H (500 МГц) и ^{13}C (125 МГц) записаны на спектрометре Bruker Avance-500 для растворов в $CDCl_3$ с ТМС в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры зарегистрированы на масс-хроматографе Accela-LCQ Fleet в режиме APCI.

5-[3-(3-Метоксифенил)пропаноил]-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион (5). К перемешиваемой суспензии 2,45 г (17 ммоль) кислоты Мельдрума **(3)** в хлористом метилене при охлаждении (0 °С) приливали по каплям 2,78 мл (20 ммоль) триэтиламина. К образовавшемуся гомогенному раствору триэтиламмонийной соли последовательно добавляли 0,41 г (3,4 ммоль) 4-(диметиламино) пиридина, 3,0 г (17 ммоль) 3-(3-метоксифенил)пропановой кислоты **(4)** и, наконец, по порциям – 4,12 г (20 ммоль) дициклогексилкарбодиимида. Охлаждение убирали и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 15 ч. Выпавшую дициклогексилмочевину отфильтровывали и промывали хлористым метиленом. Объединенные фильтраты упаривали. К остатку добавляли 80 мл диэтилового эфира, 25 мл охлажденной 1,5 н. соляной кислоты и полученную смесь встряхивали в делительной воронке. После отделения водного слоя органическую фазу промывали 1,5 н. HCl (20 мл) и водой (20 мл), сушили сульфатом натрия. После выпаривания растворителя продукт реакции пропускали через слой силикагеля (гексан – эфир, градиентное элюирование). Получали 4,3 г (выход 83%) продукта реакции в виде маслообразного вещества. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.68 с (6H, $2CH_3$), 2.99 т (2H, CH_2, ^{3}J 7.5 Гц), 3.41 т (2H, CH_2, ^{3}J 7.5 Гц), 3.79 с (3H, OCH_3), 6.75 д.д ($1H_{аром}$, ^{3}J 8.0, ^{4}J 2.0 Гц), 6.81 уш. с ($1H_{аром}$), 6.84 уш. д ($1H_{аром}$, ^{3}J 8.0 Гц), 7.20 т ($1H_{аром}$, ^{3}J 8,0 Гц), 15.29 с (1H, OH енольн.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 26.72 ($2CH_3$), 32.00 (CH_2), 37.09 (CH_2), 55.16 (OCH_3), 91.86 (C), 104.93 (C), 112.07 ($CH_{аром}$), 114.02 ($CH_{аром}$), 120.80 ($CH_{аром}$), 129.56 ($CH_{аром}$), 141.24 (C), 159.75 (C), 170.47 (C), 196.44 (C).

1-Этокси-1-оксопропан-2-ил-5-(3-метоксифенил)-3-оксопентаноат (6). Раствор 4,3 г (14 ммоль) ацилпроизводного **(5)** и 1,6 мл (14 ммоль) этиллактата в толуоле (50 мл) кипятили 2 ч. Растворитель удаляли в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (гексан – эфир, градиентное элюирование). Получали 4,37 г (выход 97%) соединения **(6)** в виде бледно-желтого маслообразного вещества. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.27 т (3.3H, $CO_2CH_2C\underline{H}_3$, ^{3}J 7.0 Гц), 1.50 д (3.3H, $C\underline{H}_3CH$, ^{3}J 7.0 Гц), 2.52 т (0.2H, CH_2 енола, ^{3}J 7.0 Гц), 2.86 м (4.2H, $2CH_2$), 3.51 с [2H, $C(O)CH_2C(O)$ кето-формы], 3.79 с (3.3H, OCH_3), 4.20 к (2.2H, $CO_2C\underline{H}_2CH_3$, ^{3}J 7.0 Гц), 5.11 с (0.1H, $CH_{винильн}$ енольной формы), 5.11 к (1.1H, $CH_3C\underline{H}$, ^{3}J 7.0 Гц), 6.72–6.76 м ($2.2H_{аром}$), 6.78 д ($1.1H_{аром}$, ^{3}J 7.5 Гц), 7.19 т ($1.1H_{аром}$, ^{3}J 8.0 Гц), 11.87 с (0.1H, OH енольной формы). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 14.01 (CH_3), 16.76 (CH_3), 16.93 (CH_3, слаб.), 29.36 (CH_2), 32.30 (CH_2, слаб.), 36.79 (CH_2, слаб.), 44.19 (CH_2), 49.03 (CH_2), 55,08 (OCH_3), 61.37 (CH_2, слаб.), 61.50 (CH_2), 68.29 (CH, слаб.), 69.40 (CH), 88.95 ($CH_{винильн}$), 111.50 ($CH_{аром}$), 113.95 ($CH_{аром}$, слаб.), 114.01 ($CH_{аром}$), 120.60 ($CH_{аром}$), 129.45 ($CH_{аром}$), 142.08 (C), 159.64 (C), 166.40 (C), 170.22 (C), 178.56 (C, слаб.), 201.25 (C).

3-[3-(3-Метоксифенил)пропаноил]-5-метилтетрагидрофуран-2,4-дион (7). К 4,37 г (13,6 ммоль) соединения **(6)** добавляли 12,36 г 40%-ного фторида калия на окиси алюминия, приготовленного по методу [20], и 20 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 6 сут, затем добавляли 50 мл метилового спирта и интенсивно взбалтывали в течение 20 мин. После оседания частиц окиси алюминия метанольный раствор сливали. Данную процедуру повторяли еще четыре раза. Метанол из объединенных смывов (250 мл) удаляли в вакууме. К остатку добавляли 50 мл диэтилового эфира и 50 мл 6 н. соляной кислоты. Продукт реакции из водной фазы экстрагировали эфиром, вытяжки сушили сульфатом натрия. После выпаривания растворителя остаток очищали на колонке с силикагелем (гексан – эфир, градиентное элюирование) и перекристаллизовывали из диэтилового эфира. Получали 2,21 г (выход 59%)

целевого соединения в виде слегка желтоватого кристаллического вещества с т. пл. 78–79 °С. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 1169, 1258, 1273, 1468, 1491, 1597, 1659 (max), 1742, 2837, 2941, 3001. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.43–1.55 м (3H, $C\underline{H}_3CH$), 2.99 т (2H, CH_2Ar, ^3J 7.5 Гц), 3.20–3.30 м [2H, $C(O)CH_2$], 3.79 с (3H, OCH_3), 4.67 уш. сигнал + 4.83 уш. сигнал (0.4H + 0.6H, $CH_3C\underline{H}$), 6.76 д.д ($1H_{аром}$, ^3J 8.0, ^4J 1.5 Гц), 6.79 уш. с ($1H_{аром}$), 6.83 д ($1H_{аром}$, ^3J 7.5 Гц), 7.20 т ($1H_{аром}$, ^3J 7.5 Гц), 10.58 уш. сигнал (1H, OH енольн.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 16.80 (CH_3), 30.38 (CH_2 мажор.), 31.70 (CH_2 минор.), 34.15 (CH_2 минор.), 37.48 (CH_2 мажор.), 55.17 (OCH_3), 75.87 (CH алифат.), 81.78 (C), 100.08 (C), 111.95 ($CH_{аром}$), 114.03 ($CH_{аром}$), 120.71 ($CH_{аром}$), 129.58 ($CH_{аром}$), 141.22 (C), 159.72 (C), 167.57 (C), 194.86 (C), 197.21 (C), 199.12 (C). Масс-спектр (*m/z*): 277 $[MH]^+$.

3-[3-(3-Метоксифенил)пропил]-5-метилтетрагидрофуран-2,4-дион (8). К раствору 2,21 г (8,02 ммоль) β-трикарбонильного соединения **(7)** в 45 мл ТГФ при перемешивании добавляли 40 мл 2н. водного раствора HCl. Затем к перемешиваемой смеси прибавляли порциями 1,27 г (20,1 ммоля) цианоборогидрида натрия. Перемешивание продолжали до окончания реакции (контроль методом ТСХ). После упаривания ТГФ в вакууме продукт реакции из водной фазы экстрагировали хлороформом. Объединенные вытяжки сушили сульфатом натрия. После упаривания растворителя продукт реакции очищали хроматографически на колонке с силикагелем (элюент – хлороформ). Получали 1,99 г (выход 95%) целевого соединения в виде маслообразного вещества, которое в сотоянии покоя медленно затвердевает, т. пл. 59–62 °С. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 1400, 1455, 1585-1685 (ушир. полоса), 1720, 2710 (широк. полоса). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.49 д (3H, CH_3 у гетероцикла, ^3J 6.6 Гц), 1.84 квинтет (2H, $CH_2C\underline{H}_2CH_2Ar$, ^3J 7.8 Гц), 2.27 т [2H, $C\underline{H}_2(CH_2)_2Ar$, ^3J 7.8 Гц], 2.61 т (2H, CH_2Ar, ^3J 7.8 Гц), 3.78 с (3H, OCH_3), 4.83 к (1H, $C\underline{H}CH_3$ гетероцикла, ^3J 6.6 Гц), 6.76 м ($3H_{аром}$), 7.19 м ($1H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 17.82 (CH_3), 20.93 (CH_2), 29.45 (CH_2), 35.66 (CH_2), 55.08 (CH_3), 75.52 (CH), 100.43 (C), 111.15 (CH), 114.28 (CH), 120.85 (CH), 129.24 (CH), 143.74 (C), 159.70 (C), 177.87 (C), 178.10 (C). Масс-спектр (*m/z*): 263 $[MH]^+$.

2-Метил-4-[3-(3-метоксифенил)пропил]-5-этокси-2,3-дигидрофуран-3-он (9). К раствору 1,99 г (7,59 ммоль) 3-арилалкилтетроновой кислоты **(8)** в 30 мл хлористого метилена при перемешивании добавляли 4,33 г (22,77 ммоль) тетрафторбората триэтилоксония. По окончании реакции (контроль методом ТСХ) реакционную смесь пропускали через слой силикагеля (элюент – хлороформ). Элюат упаривали в вакууме. После хроматографирования остатка на короткой колонке с окисью алюминия (гексан – эфир, градиентное элюирование) получали 1,76 г (выход 80%) енольного эфира **(9)** в виде подвижного маслообразного вещества. ИК-спектр, $см^{-1}$: 1270, 1285 (пл.), 1310, 1365, 1395, 1440, 1450, 1495, 1615 (max), 1705. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.42 т (3H, $OCH_2C\underline{H}_3$, ^3J 7.0 Гц), 1.48 д (3H, $C\underline{H}_3CH$, ^3J 7.0 Гц), 1.77 квинтет (2H, $CH_2C\underline{H}_2CH_2Ar$, ^3J 7.5 Гц), 2.15 т [2H, $C\underline{H}_2(CH_2)_2Ar$, ^3J 7.5 Гц], 2.58 т (2H, CH_2Ar, ^3J 7.5 Гц), 3.80 с (3H, OCH_3), 4.41 к (2H, $OC\underline{H}_2CH_3$, ^3J 7.0 Гц), 4.60 к (1H, $CH_3C\underline{H}$, ^3J 7.0 Гц), 6.68-6.82 м ($3H_{аром}$), 7.19 уш. т ($1H_{аром}$, ^3J 7.5 Гц). Масс-спектр, *m/z*: 291 $[MH]^+$.

5-(Гептиламино)-2-метил-4-[3-(3-метоксифенил)пропил]-2,3-дигидрофуран-3-он [13-аза-11-окса-9-оксо-10-метил-5-(3-метоксифенил)-1,2,3,4-тетранорпрост-8(12)-ен] (2). К 1,76 г (6,07 ммоль) енольного эфира **(9)** добавляли 3,0 мл (20,31 ммоль) гептиламина и реакционную смесь перемешивали при 35–40 °С до окончания реакции (контроль методом ТСХ). Холодную смесь обрабатывали 2н. HCl до pH 2. Продукт реакции из водной фазы экстрагировали диэтиловым эфиром, вытяжки сушили сульфатом натрия. После выпаривания растворителя остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – хлороформ). Получали 1,53 г (выход 70%) целевого простаноида **(2)** в виде маслообразного вещества. ИК-спектр, $см^{-1}$: 1270, 1285 (пл.), 1315, 1365 (пл.), 1380, 1450, 1465, 1475, 1500, 1565 (пл.), 1580 (max), 1685, 3215. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.89 т (3H, CH_3, ^3J 7.0 Гц), 1.21–1.36 м (8H, $4CH_2$ ω-цепи), 1.44 д (3H, $C\underline{H}_3CH$, ^3J 6.5 Гц), 1.54 квинтет (2H, $NHCH_2C\underline{H}_2$, ^3J 6.5 Гц), 1.75 квинтет (2H, $CH_2C\underline{H}_2CH_2Ar$, ^3J 7.0 Гц), 2.10 т [2H, $C\underline{H}_2(CH_2)_2Ar$, ^3J 7.0 Гц], 2.60 т (2H, CH_2Ar, ^3J 7.0 Гц), 3.31 к (2H, $NHC\underline{H}_2$, ^3J 6.5 Гц), 3.79 с (3H, OCH_3), 4.57 к (1H, $CH_3C\underline{H}$, ^3J 6.5 Гц), 5.13 ушир. сигнал (1H, NH), 6.72–6.75 м ($2H_{аром}$),

6.77 д (1$H_{аром}$, ^{3}J 7.5 Гц), 7.18 т (1$H_{аром}$, ^{3}J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 13.99 (CH_3), 17.24 (CH_3), 19.52 (CH_2), 22.52 (CH_2), 26.53 (CH_2), 28.78 (CH_2), 29.77 (CH_2), 30.12 (CH_2), 31.64 (CH_2), 35.25 (CH_2), 41.47 (CH_2), 55.10 (OCH_3), 82.00 (CH), 90.16 (C), 111.02 ($CH_{аром}$), 114.25 ($CH_{аром}$), 120.81 ($CH_{аром}$), 129.21 ($CH_{аром}$), 143.90 (C), 159.62 (C), 176.33 (C), 195.32 (C). Масс-спектр, *m/z*: 360 $[MH]^+$. Найдено, %: C 73.45; H 9.22. $C_{22}H_{33}NO_3$. Вычислено, %: C 73.50; H 9.25.

Выводы. Показано, что подобно гетеропростаноиду **(1)** 11-окса-13-аза-простаноид **(2)** обладает выраженной иммуностимулирующей активностью в сочетании с крайне низкой токсичностью. На основе легкодоступной кислоты Мельдрума разработана альтернативная схема синтеза соединения **(2)**, в которой на стадии получения 3-ацилтетроновой кислоты **(7)** вместо дорогостоящего фторида тетрабутиламмония в качестве катализатора дикмановской циклизации сложного эфира γ-замещенной ацетоуксусной кислоты **(6)** была применена дешевая система KF(40%)/Al_2O_3. По описанной схеме целевой гетеропростаноид был получен с общим выходом 25%.

Указанные исследования послужат основой для дальнейшего целенаправленного поиска в ряду гетероаналогов простагландинов перспективных оригинальных иммуномодуляторов, представляющих интерес для медицины и фармации.

Список использованной литературы

1. *Pharriss, B. B.* Prostaglandins in Reproduction / B. B. Pharriss, J. E. Shaw // Annu. Rev. Physiol. – 1974. – Vol. 36. – P. 391–412.

2. *Narumiya, S.* Prostanoid Receptors: Structures, Properties, and Functions / S. Narumiya, Y. Sugimoto, F. Ushikubi // Physiol. Rev. – 1999. – Vol. 79, N 4. – P. 1193–1226.

3. Prostaglandin E_2 regulates Th17 cell differentiation and function through cyclic AMP and EP2/EP4 receptor signaling / K. Boniface [et al.] // J. Exp. Med. – 2009. – Vol. 206, N 3. – P. 535–548.

4. Enteric glia modulate epithelial cell proliferation and differentiation through 15-deoxy-12,14-prostaglandin J_2 / K. Bach-Ngohou [et al.] // J. Physiol. –2010. – Vol. 588, pt 14. – P. 2533–2544.

5. *Chen, Y.-C.* Prostaglandin D_2 and J_2 induce apoptosis in human leukemia cells via activation of the caspase 3 cascade and production of reactive oxygen species / Y.-C. Chen, S.-C. Shen, S.-H. Tsai // Biochim. Biophys. Acta., Mol. Cell Res. – 2005. – Vol. 1743, N 3. – P. 291–304.

6. *Wang, D.* Prostaglandins and cancer / D. Wang, R. N. DuBois // Gut. – 2006. – Vol. 55, N 1. – P. 115–122.

7. *Allaj, V.* Non-steroid anti-inflammatory drugs, prostaglandins, and cancer / V. Allaj, C. Guo, D. Nie // Cell Biosci. – 2013. – Vol. 3, N 1. – P. 1–13.

8. *Lote, C. J.* Renal prostaglandins and sodium excretion / C. J. Lote // Quart. J. Exp. Physiol. – 1982. – Vol. 67, N 3. – P. 377–385.

9. *Cardinali, D. P.* The role of prostaglandins in neuroendocrine junctions: studies in the pineal gland and the hypothalamus / D. P. Cardinali, M. N. Ritta // Neuroendocrinology. – 1983. – Vol. 36, N 2. – P. 152–160.

10. *Goodwin, J. S.* Regulation of the immune response by prostaglandins / J. S. Goodwin, J. Ceuppens // J. Clin. Immunol. – 1983. – Vol. 3, N 4. – P. 295–315.

11. Prostaglandins as modulators of immunity / S. G. Harris [et al.] // Trends Immunol. – 2002. – Vol. 23, N 3. – P. 144–150.

12. Модифицированные простагландины – новые возможности для фар-макологического контроля иммунодефицитных состояний / Г. С. Любин [и др.] // Хим.-фарм. журн. – 2007. – Т. 41, № 11. – С. 11–18.

13. Модифицированные простагландины – биорегуляторы функций иммунной системы и воспаления / Б. Б. Кузьмицкий [и др.] // Сб. науч. трудов «Биорегуляторы: исследование и применение». Вып. 2. Под ред. акад. Ф. А. Лахвича. – Минск: Белорус. наука, 2008. – С. 33–39.

14. Метиловый эфир 7-аза-9-окса-10-метил-11-оксопрост-8(12)-еновой кислоты, обладающий иммуностимулирующей активностью, и способ его получения: пат. 10155 Респ. Беларусь: МПК (2006) C 07D 307/00, A 61P 37/00 / М. Б. Голубева, М. Г. Грибовский, Н. А. Конопля, Б. Б. Кузьмицкий, Ф. А. Лахвич, Г. С. Любин, Ф. С. Пашковский, Е. М. Щукина; дата публ.: 30.12.2007.

15. Синтез и иммунобиологические свойства метилового эфира 7-аза-9-окса-10-метил-11-оксопрост-8(12)-еновой кислоты / Ф. С. Пашковский [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2009. – Т. 53, № 5. – С. 63–66.

16. Гетероциклические аналоги простагландинов. III. Синтез 10-окса-13-аза-, 11-окса-13-аза- и 9-окса-7-аза-простаноидов на основе 3-ацил(арил-метиленацил)тетроновых кислот / Ф. С. Пашковский [и др.] // ЖОрХ. – 2006. – Т. 42, вып. 4. – С. 545–559.

17. *Агрономов, А. Е.* Лабораторные работы в органическом практикуме / А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабаров. – М.: Химия, 1974. – С. 127.

18. *Booth, P.M.* Preparation of Acyltetronic Acids using t-Butyl Acetothio-acetate: Total Synthesis of the Fungal Metabolites Carolic, Carlosic, and Carlic Acids / P. M. Booth, C. M. J. Fox, S. V. Ley // J. Chem. Soc., Perkin Trans 1. – 1987. – N 1. – P. 121–129.

19. Гетероциклические аналоги простагландинов. I. Синтез 3-алкил(арил-алкил)замещенных 2,5-дигидро-2-фуранонов – синтонов для 10-окса-11-дезоксипростаноидов / Ф. С. Пашковский [и др.] // ЖОрХ. – 2003. – Т. 39, вып. 7. – С. 1060–1072.

20. An Efficient and General Procedure for Room-Temperature Synthesis of Benzofurans under Solvent-Free Conditions Using KF/Al_2O_3 / A. Sharifi [et al.] // J. Iran. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 5, Suppl. – P. S113–S117.

21. Методические указания по изучению иммунотропной активности фармакологических веществ / Хаитов Р. М. [и др.] // Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармаколо-гических веществ / отв. ред. В. П. Фесенко. – М., 2000. – С. 257–263.

22. Технический кодекс установившейся практики, ТКП 125 – 2008 (02040) / Надлежащая лабораторная практика. – Минск: МЗ Респ. Беларусь, 2008. – С. 24.

Поступила в редакцию 08.04.2016

ФІЗІКА-ХІМІЧНЫЯ ПРАБЛЕМЫ ЭКАЛОГІІ

УДК 577.346:57+504.064

А. К. КАРАБАНОВ[1], А. В. МАТВЕЕВ[1], Н. Т. ГИНДЮК[2], В. В. ГИНДЮК[2], В. И. МИЦУРА[3], И. В. ЖУК[4], Л. Л. ВАСИЛЕВСКИЙ[4], Т. Г. ЛЕОНТЬЕВА[4], Ж. А. ЛУКАШЕВИЧ[4]

РАДОН В ВОЗДУХЕ ЗДАНИЙ НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ НА ТЕРРИТОРИИ БРЕСТСКОЙ ОБЛАСТИ И ЭФФЕКТИВНЫЕ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ НАСЕЛЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ РАДОНОМ-222 И ДОЧЕРНИМИ ПРОДУКТАМИ ЕГО РАСПАДА

[1]Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: karabanov@ecology.basnet.by, matveyev@nature.basnet.by,
[2]Брестский областной центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья, Брест, Беларусь,
e-mail: ocgie@brest.by
[3]Брестский зональный центр гигиены и эпидемиологии, Брест, Беларусь, e-mail: brestses@brest.by
[4]Объединенный институт энергетических и ядерных исследований − «Сосны» НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, e-mail: zhuk@sosny.bas-net.by, lab13sosny@gmail.com, t.leontieva@tut.by

Проведен анализ особенностей геологического строения территории Брестской области, на основе которого выбраны населенные пункты для мониторинга радона. Описана методика и представлены результаты исследований объемной активности радона в воздухе жилых, общественных и производственных зданий, эквивалентной равновесной объемной активности радона ($ЭРОА_{Rn}$) и годовых эффективных доз (E_{Rn}) облучения населения, обусловленных радоном и его дочерними продуктами распада. Средние значения $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ в различных административных районах Брестской области варьируются от 15 до 60 Бк/м^3. Значение $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ более 200 Бк/м^3 определено в одном помещении Каменецкого района Брестской области. Максимальные значения среднегодовых эффективных доз облучения населения составляют от 6,8 до 13,9 мЗв/год.

Ключевые слова: радон, радиоактивное облучение, мониторинг радона, объемная активность радона, Брестская область.

A. K. KARABANOV[1], A. V. MATVEYEV[1], N. T. GINDYUK[2], V. V. GINDYUK[2], V. I. MITSURA[3], I. V. ZHUK[4], L. L. VASILEVSKIJ[4], T. G. LEONTIEVA[4], J. A. LUKASHEVICH[4]

RADON IN AIR INSIDE BUILDINGS IN SETTLEMENTS OF BREST REGION AND EFFECTIVE DOSES OF POPULATION IRRADIATION CAUSED BY RADON-222 AND PRODUCTS OF ITS DECAY

[1]Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: karabanov@ecology.basnet.by, matveyev@nature.basnet.by,
[2]Brest Regional Centre of Hygiene, Epidemiology and Public Health Brest, Belarus, e-mail: ocgie@brest.by,
[3]Brest Zonal Center of Hygiene and Epidemiology, Brest, Belarus, e-mail: brestses@brest.by,
[4]Joint Institute for Power and Nuclear Research – "Sosny" of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: zhuk@sosny.bas-net.by, lab13sosny@gmail.com, t.leontieva@tut.by

The analysis of specific features of the geological structure within the Brest region territory has been performed, on the basis of which settlements for radon monitoring have been selected. The technique has been described and results of the volume activity of radon in air of living, public and industrial buildings, equivalent to equilibrium volume activity of radon ($EROA_{Rn}$) and annual effective doses (E_{Rn}) population's irradiation caused by radon and its decay products, have been shown. Average values in various administrative districts of Brest region are within the range from 15 to 60 Bq/m^3. The value of 200 Bq/m^3 has been determined in one building of Kamenets district of Brest region. The maximum average of annual effective doses of population's irradiation is from 6,8 to 13,9 m3v/year.

Keywords: radon, radiation exposure, radon monitoring, radon volume activity, Brest region.

Введение. Негативное воздействие радиоактивного облучения на здоровье человека общеизвестно. Степень этого воздействия определяется величиной дозы от всех природных (естественных) и техногенных (искусственных) источников ионизирующего излучения (ИИИ). Основной вклад в суммарную дозу облучения от всех природных и техногенных ИИИ (до 70%) вносит природный радон-222 и дочерние продукты его распада (ДПР): свинец-214, висмут-214, полоний-214, полоний-210, висмут-210 и др. [1]. Ограничение облучения населения радоном является одним из главных направлений в практике радиационной защиты населения.

В радиоэкологическом аспекте Республика Беларусь является наиболее пострадавшей из всех стран мира в результате аварии на Чернобыльской АЭС (ЧАЭС). Однако сейчас, спустя почти 30 лет, радиационная обстановка существенно улучшилась: средняя доза облучения населения снизилась с 0,97 до 0,24 мЗв/год. Количество населенных пунктов со средними значениями эффективной дозы облучения населения 1 мЗв/год и более только за последние 5 лет снизилось с 193 до 82 [2]. Вклад «чернобыльских» радионуклидов в суммарную дозу облучения населения Беларуси от всех природных и техногенных ИИИ в настоящее время не превышает 5%. Превышения установленных в Беларуси нормативов по отдельным видам продуктов питания, производимым в общественном секторе экономики Беларуси (сельскохозяйственных кооперативах), нет. В частном секторе (крестьянских подворьях) доля продуктов с содержанием радионуклидов выше нормативов не превышает 0,3%. Это обусловлено использованием так называемых аккумуляторов радионуклидов – грибов, клюквы, брусники, черники и др., а также единичными случаями радиоактивности молока у скота, пасущегося в лесных и луговых угодьях, загрязненных «чернобыльскими» радионуклидами.

На первой «пилотной» стадии мониторинга радона в Беларуси (до 2009–2010 гг.) основным критерием выбора населенных пунктов, в которых планировались измерения концентраций радона в воздухе помещений, являлось расположение населенных пунктов в зонах разрывных нарушений или вблизи них. Однако геологические особенности конкретных территорий указывают лишь на вероятность повышенных уровней радона в зданиях, важнейшую роль в реализации этой вероятности играют инженерно-планировочные особенности конкретных сооружений, определяющие вентиляцию помещений, а также образ жизни и поведение жителей. Например, более высокая активность ДПР радона наблюдается в пыльных и задымленных комнатах, а не в «чистых». Это объясняется тем, что ДПР радона обладают сильной склонностью присоединяться к пыли и другим частицам в воздухе, а не оседать на поверхности стен и штор, где вероятность их ингаляционного поступления в легкие человека меньше [3, 4].

Воздействие альфа-излучения радона и его ДПР на чувствительные клетки легкого – одна из причин возникновения рака. По оценкам экспертов Научного комитета ООН по действию атомной радиации (НКДАР ООН) и Международного комитета по радиационной защите (МКРЗ) облучение населения за счет природного радона обуславливает до 20% всех случаев заболевания раком легкого. У курильщиков риск этого заболевания существенно возрастает. Поэтому проблема радона относится к важнейшим радиоэкологическим проблемам, непосредственно касающимся населения многих стран, в том числе и Республики Беларусь, в которой не менее 40% территории является потенциально радоноопасной [5]. Это связано с многочисленными зонами активных тектонических нарушений, участками развития озерно-ледниковых, моренных и лессовидных отложений, в которых значения объемной активности радона (OARn) в поровом воздухе чаще всего превышает 20000–30000 Бк/м^3, и территориями с неглубоким залеганием генерирующих радон кислых и сильновыветрелых пород кристаллического фундамента. В связи со всем сказанным выше следует подчеркнуть, что мониторинг радона в различных регионах Беларуси имеет важную социальную направленность, так как его результаты являются основой для создания базы данных по уровням объемной активности радона в воздухе зданий и годовым эффективным дозам облучения населения Беларуси, обусловленных радоном и его ДПР. Подобные исследования были выполнены в воздухе жилых и производственных помещений Брестской области. Полученные результаты приводятся в настоящей статье.

Основные особенности геологического строения Брестской области. На территории Брестской области выделены две крупные тектонические структуры с разной глубиной залега-

ния кристаллического фундамента и мощностью отложений платформенного чехла: восточная часть Подлясско-Брестской впадины и Полесская седловина. Подлясско-Брестская впадина на территории Беларуси простирается в субширотном направлении и имеет вид структурного залива, открывающегося к западу. Поверхность фундамента залегает на отметках от минус 0,4 км до минус 1,5 км. Субширотные разломы (Свислочский и Северо-Ратновский) ограничивают впадину с севера и юга. Внутри Подлясско-Брестской впадины также выявлены разломы, наиболее значительными из которых по амплитуде и протяженности являются Высоковский и Дивинский, менее протяженными – Прибугский и Кустинский. С этими линейными структурами связано формирование локальных новейших поднятий [6].

В пределах Полесской седловины поверхность фундамента залегает в основном на отметках минус 0,3–0,5 км, мощность чехла чаще всего не превышает 600 м. С востока к Полесской седловине примыкает Микашевичско-Житковичский выступ, кристаллический фундамент в его пределах перекрыт маломощной (до 10–50 м) осадочной толщей. Платформенный чехол в районе исследований сложен породами рифея, венда, палеозоя, мезозоя и кайнозоя, а в западной части и палеозоя, которые перекрываются четвертичными отложениями, как правило, небольшой (первые десятки метров) мощности с преобладанием водно-ледниковых песков, моренных супесей и суглинков, аллювиальных, озерно-аллювиальных и болотных отложений.

Таким образом, основные отличительные особенности геологического строения преобладающей части территории Брестской области определяются мощностью до 1500 м осадочных и вулканогенно-осадочных пород и отложений чехла, которые перекрывают радонопродуцирующие массивы кристаллических пород, а также относительно редкой сетью глубинных разломов. Эти особенности позволяют сделать заключение о сравнительно ограниченном распространении в пределах региона участков с аномально высоким содержанием радона в почвенном воздухе.

Методика исследований и аппаратура. Измерения объемной активности радона ($ОА_{Rn}$) в воздухе помещений проводили интегральным методом с использованием твердотельных трековых ядерных детекторов (ТТЯД) альфа-частиц, согласно методике [7]. При проведении мониторинга радона в воздухе зданий Брестской области использовали интегральные радиометры радона трекового (ИРРТ), разработанные в Радиевом институте им. В. Г. Хлопина [8]. В рамках исследований выполнен следующий комплекс работ: изготовлены трековые детекторы для регистрации альфа-частиц радона-222 и его ДПР из нитроцеллюлозной пленки LR-115 тип 2 (DOSIRAD, Франция); организованы и проведены полевые экспедиции в выбранные населенные пункты Брестской области для размещения, длительной (1–3 месяца) экспозиции радонометров и их сбора после завершения измерений; выполнены химическая обработка трековых детекторов после их экспозиции в воздухе помещений, подсчет треков альфа-частиц на искровом счетчике и математическая обработка результатов измерений.

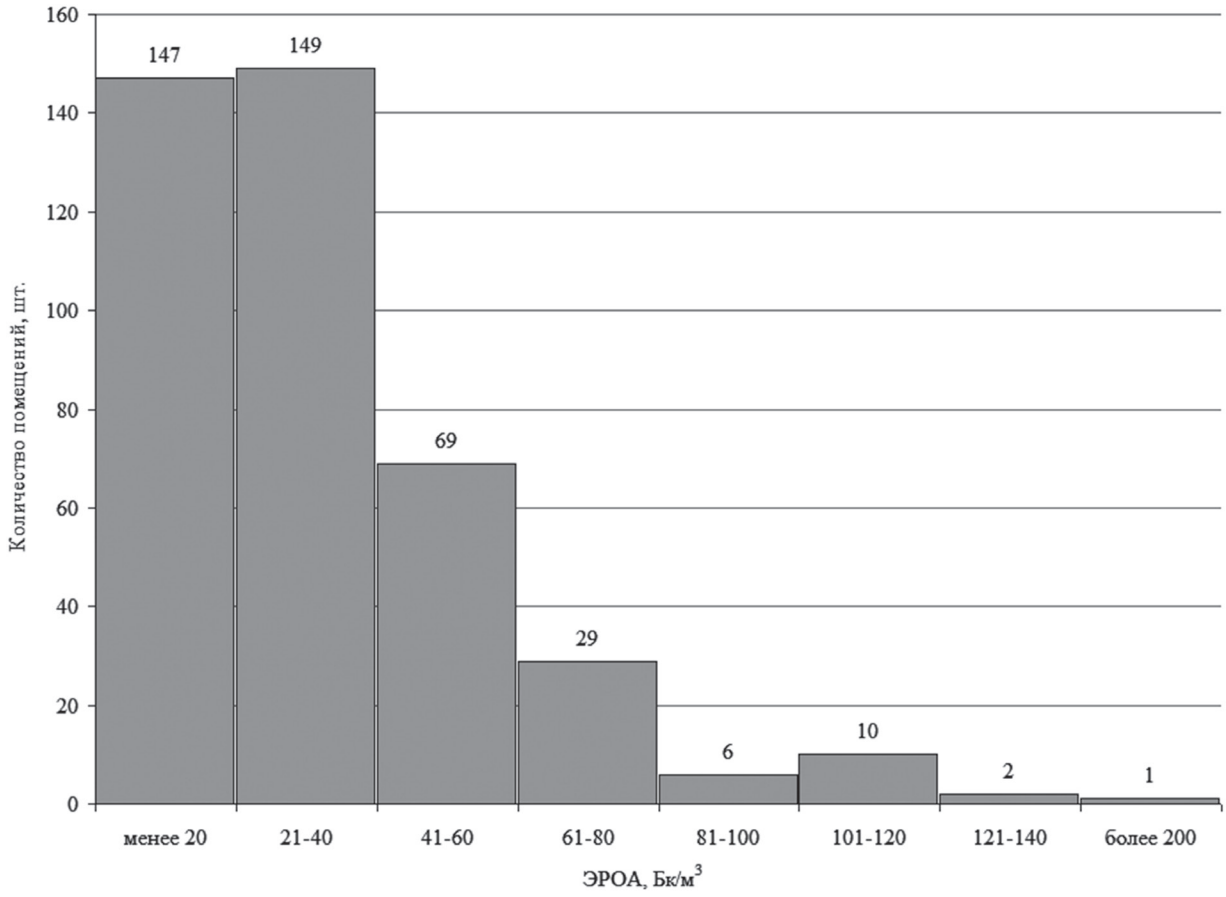
Результаты и анализ измерений объемной активности радона в воздухе зданий на территории Брестской области. Измеряемой величиной при мониторинге радона в помещениях является объемная активность радона ($ОА_{Rn}$). Нормируемым в Республике Беларусь параметром является среднегодовая эквивалентная равновесная объемная активность радона ($\overline{ЭРОА_{Rn}}$), которая в эксплуатируемых жилых зданиях не должна превышать 200 Бк/м^3, а в производственных и общественных зданиях – 310 Бк/м^3 [9, 10]. При превышении указанных значений $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ необходимо проведение противорадоновых мероприятий.

Используя измеренные значения $ОА_{Rn}$, в соответствии с методикой [11] определены среднегодовые значения $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ для каждого помещения. В табл. 1 приведены данные по уровням $ОА_{Rn}$ и $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ в воздухе помещений различных районов Брестской области.

Как видно из табл. 1, наибольшие уровни $ОА_{Rn}$ зафиксированы в Березовском, Жабинковском, Каменецком, Кобринском и Пружанском районах. Средние значения $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ в различных административных районах Брестской области варьируются от 15 до 60 Бк/м^3. Максимальное значение $\overline{ЭРОА_{Rn}}$, превышающее норматив, установлено для одного помещения Каменецкого района (220 Бк/м^3). В остальных районах значений $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ выше 200 Бк/м^3 не зарегистрировано.

Таблица 1. **Распределение значений $ОА_{Rn}$ и $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ в воздухе помещений в населенных пунктах Брестской области**

Административный район	Количество обследованных населенных пунктов, шт.	Объем выборки исследованных помещений, шт.	Значение $ОА_{Rn}$, Бк/м^3		Значение $\overline{ЭРОА_{Rn}}$, Бк/м^3		Доля помещений с $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ более 200 Бк/м^3, %
			среднее	максимальное	среднее	максимальное	
Березовский	6	48	64	235	36	123	0
Жабинковский	3	37	82	255	44	128	0
Каменецкий	8	46	90	445	47	220	2,2
Кобринский	5	47	81	215	43	108	0
Брестский	6	39	36	110	21	57	0
Пружанский	5	45	87	225	45	113	0
Дрогичинский	3	30	66	135	35	69	0
Малоритский	4	10	37	65	21	35	0
Ивацевичский	4	9	29	70	18	39	0
Пинский	15	34	22	45	15	26	0
Ивановский	6	16	30	60	19	34	0
Барановичский	5	12	54	135	49	118	0
Ляховичский	4	9	71	135	60	111	0
Ганцевичский	2	6	22	30	21	29	0
Лунинецкий	6	13	43	100	39	86	0
Столинский	5	12	40	100	37	86	0
В целом по Брестской области	87	413	53	445	34	220	0,2



Гистограмма распределения $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ в воздухе помещений Брестской области

Распределение величин $ОА_{Rn}$ и $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ подчиняется логнормальному закону (критерий χ^2, $p > 0{,}05$). Гистограмма распределения $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ для зданий, расположенных в Брестской области, представлена на рисунке. Объем выборки составил 413 зданий. Из рисунка видно, что для наибольшего количества зданий Брестской области наблюдается низкий уровень $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ (до 40 Бк/м^3).

Оценка годовых эффективных доз облучения населения, обусловленных радоном-222 и его ДПР, в воздухе зданий населенных пунктов Брестской области и доз облучения населения за счет «чернобыльских» радионуклидов. Согласно инструкции [12], являющейся нормативным документом Республики Беларусь при оценке индивидуальных эффективных доз облучения населения за счет природных ИИИ, значение коэффициента дозового перехода принято равным 9×10^{-6} мЗв·ч$^{-1}$/(Бк·м$^{-3}$) или 0,063 мЗв·год$^{-1}$/(Бк·м$^{-3}$), что соответствует рекомендациям НКДАР ООН [13, 14]. Для оценки влияния длительного радиационного воздействия радона-222 проведен расчет годовых эффективных доз облучения населения (E_{Rn}), обусловленных радоном и его ДПР [12]. Для расчета использованы полученные значения $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ и коэффициент дозового перехода (0,063 мЗв·год$^{-1}$/(Бк·м$^{-3}$)) при значении коэффициента равновесия $F = 0{,}5$ и условии пребывания людей в помещениях в течение 80% времени. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что средневзвешенная по 16 районам Брестской области годовая эффективная доза облучения населения, обусловленная радоном и его ДПР, составляет 2,2 мЗв/год, при вариации в отдельных районах в диапазоне от 0,9 до 3,8 мЗв/год. Максимальное значение E_{Rn}, составляющее 13,9 мЗв/год, зафиксировано в Каменецком районе.

Таблица 2. **Годовые эффективные дозы облучения населения (E_{Rn}), проживающего на территории Брестской области, обусловленные радоном и его ДПР, в воздухе помещений**

Административный район	E_{Rn}, мЗв/год	
	средняя	максимальная
Березовский	2,3	7,7
Жабинковский	2,8	8,0
Каменецкий	3,0	13,9
Кобринский	2,7	6,8
Брестский	1,3	3,6
Пружанский	2,9	7,1
Дрогичинский	2,2	4,3
Малоритский	1,3	2,2
Ивацевичский	1,1	2,5
Пинский	0,9	1,6
Ивановский	1,2	2,1
Барановичский	3,1	7,4
Ляховичский	3,8	7,0
Ганцевичский	1,3	1,8
Лунинецкий	2,5	5,4
Столинский	2,3	5,4
В целом по Брестской области	2,2	13,9

Среднегодовые эффективные дозы облучения жителей населенных пунктов Брестской области «чернобыльскими» радионуклидами представлены в табл. 3 [2].

Таблица 3. **Средняя суммарная доза от внешнего и внутреннего облучения «чернобыльскими» радионуклидами по населенным пунктам Брестской области**

Административный район	Средняя суммарная доза облучения, мЗв/год
Дрогичинский	0,16
Лунинецкий	0,45
Столинский	0,49
Пинский	0,37
В целом по Брестской области	0,37

Таким образом, сравнивая значения среднегодовых эффективных доз облучения (E_{Rn}) жителей, проживающих на территории Брестской области, обусловленные радоном и его ДПР в воздухе помещений, с аналогичными величинами, обусловленными «чернобыльскими» радионуклидами, можно сделать вывод, что E_{Rn} для 4 районов Брестской области превышает эффективную дозу облучения населения от «чернобыльских» радионуклидов в 2,4–13,8 раза, в целом по Брестской области – в 6 раз.

Как показали результаты проведенных в 2010–2015 гг. исследований, облучение населения радоном-222 и его ДПР для жителей, проживающих в Брестской области, является основным (от 50 до 70%) дозообразующим фактором по сравнению со всеми остальными компонентами природного и техногенного радиоактивных излучений, включая облучение от «чернобыльских» радионуклидов. Выявлена необходимость проведения комплекса исследований объемной активности радона-222 и его ДПР в различных регионах Беларуси для увеличения статистики измерений.

Заключение. С использованием рекомендуемого МКРЗ и НКДАР ООН пассивного интегрального метода и твердотельных трековых ядерных детекторов проведены широкомасштабные экспериментальные исследования по определению объемной активности радона-222 и его ДПР в воздухе жилых, производственных и общественных зданий 87 населенных пунктов 16 административных районов Брестской области. Результаты исследований объемной активности радона показали сильную вариабельность уровней концентрации радона в воздухе отдельных зданий в различных административных районах Брестской области (от 20 до 445 Бк/м^3). Средние значения эквивалентной равновесной объемной активности радона $\overline{\text{ЭРОА}_{Rn}}$ варьируются от 15 до 60 Бк/м^3. Значение $\overline{\text{ЭРОА}_{Rn}}$ более 200 Бк/м^3 зафиксировано в одном помещении Каменецкого района, что предполагает проведение там противорадоновых защитных мероприятий. Максимальные значения среднегодовых эффективных доз облучения населения составляют от 6,8 до 13,9 мЗв/год.

Проведенные радоновые исследования имеют важную социальную направленность и нацелены на уменьшение доз радиоактивного облучения населения от управляемой радоновой компоненты – основного дозообразующего фактора облучения населения Беларуси в настоящее время. Их результаты являются основой для создания базы данных по уровням объемной активности радона и его ДПР и годовым эффективным дозам облучения жителей Беларуси.

Список использованной литературы

1. *Charles, M.* UNSCEAR Report 2000: Sources and Effects of Ionizing Radiation / M. Charles // Journal of Radiological Protection. – 2001. – N 21(1). – P. 83–85.

2. Каталог средних годовых эффективных доз облучения жителей населенных пунктов Республики Беларусь / Н. Г. Власова [и др.] // Республ. науч.-практ. центр радиац. медицины и экологии человека, М-во здравоохр. Респ. Беларусь. – Гомель, 2014. – 114 с.

3. *Павленко, Т. А.* Рівні радону в повітрі будинків України / Т. А. Павленко // Довкілля та здоров'я. – 2007. – № 2. – С. 22–25.

4. *Павленко, Т. А.* Существующие дозы облучения населения Украины / Т. А. Павленко, И. П. Лось // Ядерна та радиацийна безпека. – 2009. – Т. 12, вып. 1. – С. 18–21.

5. Радон в природных и техногенных комплексах Беларуси / А.В. Матвеев [и др.] // Літасфера. – 1996. – № 5. – С. 156–160.

6. *Карабанов, А. К.* Неотектоника и неогеодинамика запада Восточно-Европейской платформы / А. К. Карабанов, Р. Г. Гарецкий, Р. Е. Айзберг. – Минск: Белорус. наука, 2009. – 258 с.

7. Методика определения объемной активности радона в воздухе жилых и производственных помещений с использованием интегральных радонометров на основе твердотельных трековых детекторов альфа-частиц: МВИ. Минск, 1808–2002. – Минск, 2002. – 18 с.

8. Application of the track method for radon measurements in Ukraine / V. A. Nikolaev, M. G. Buzynniy, I. V. Vorobiev [et al.] // Nuclear Tracks and Radiation Measurements. – 1979. – Vol. 159. – P. 395–400.

9. Гигиенический норматив: Критерии оценки радиационного воздействия. Введ. 28.12.2012. – Минск: М-во здравоохр. Респ. Беларусь, 2012. – 230 с.

10. Санитарные нормы и правила: Требования к радиационной безопасности. Введ. 28.12.2012. – Минск: М-во здравоохр. Респ. Беларусь, 2012. – 37 с.

11. Проведение радиационно-гигиенического обследования жилых и общественных зданий: Метод. указания МУК РБ №11-8-6-2002. – Минск, 2002. – 21с.

12. Оценка индивидуальных доз облучения населения за счет природных источников ионизирующего излучения: инструкция 2.6.1 М-ва здравоохр. Респ. Беларусь. – Минск, 2006. – 20 с.

13. Источники и эффекты ионизирующего излучения: отчет НКДАР ООН 2000 года Генеральной Ассамблее с научными приложениями. Т. 1: источники (Ч. 1) / Пер. с англ.; под ред. акад. РАМН Л. А. Ильина и проф. С. П. Ярмоненко. – М.: Радэкон, 2002. – 306 с.

14. *Vanmarke, H.* Radon: A special case in radiation protection / H. Vanmarce // Radiation Protection Dosimetry. – 2008. – N 130. – P. 1–5.

Поступила в редакцию 03.03.2016

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 661.183:665.7.032.5

А. Р. ЦЫГАНОВ[1], А. Э. ТОМСОН[1], С. Г. ПРОХОРОВ[2], В. П. СТРИГУЦКИЙ[1], Т. В. СОКОЛОВА[1], В. С. ПЕХТЕРЕВА[1], К. Г. БОГОЛИЦЫН[3], С. Б. СЕЛЯНИНА[3]

МЕХАНИЗМ СТАБИЛЬНОСТИ ТОРФЯНЫХ БИТУМОВ

[1]Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: nature@ecology.basnet.by,
[2]Чистопольский филиал «Восток» ФГБОУ ВПО КАИ, Чистополь, Россия,
[3]Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, Россия,
e-mail: smssb@yandex.ru

Установлено, что стабильность торфяных битумов в процессе метаморфизма обязана наличию систем «квазиполисопряжения», обусловленных синергическим эффектом взаимодействия одиночных ароматических колец и водородных связей функциональных групп.

Ключевые слова: торф, битумы, спектры ЭПР, парамагнетизм, системы молекулярного полисопряжения и квазиполисопряжения.

A. R. TSYHANOV[1], A. E. TOMPSON[1], S. G. PROHOROV[2], V. P. STRIGUTSKIJ[1], T. V. SOKOLOVA[1], V. S. PEHTEREVA[1], K. G. BOGOLITSYN[3], S. B. SELYANINA[3]

THE STABILITY MECHANISM OF PEAT BITUMENS

[1]Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail nature@ecology.basnet.by,
[2]Chistopol branch «Vostok» FSE HPE KAI, Chistopol, Russia,
[3]Institute of Ecological Problem of North UrBr RAS, Arhangelsk, Russia,
e-mail: smssb@yandex.ru

It has been established that the reason for stability of peat bitumes during metamorphism process is the presence of “quasipolyconjugation” systems caused by synergistic effect of the interaction of individual aromatic rings and hydrogen bondings functional groups.

Keywords: peat, bitumen, EPR spectra, paramagnetism, molecular polyconjugation, quasipolyconjugation.

Битумы являются второй по значимости групповой составляющей торфа [1, 2]. Наблюдается повышение битуминозности с усилением степени разложения торфа, в то время как содержание водорастворимых и легкогидролизуемых соединений снижается [2]. Таким образом, речь может идти только об увеличении относительного содержания битумов в органической матрице торфа. В связи с этим целью представляемой работы является установление структурных особенностей торфяных битумов, определяющих их устойчивость.

Для ее достижения использовали спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), поскольку наличие сигнала ЭПР является характерной особенностью торфяных битумов [3], а парамагнетизм твердых горючих ископаемых (ТГИ) обусловлен структурными особенностями их как образований в целом [3, 4]. Объектами исследования являлись битумы, выделенные из образцов торфа умеренно-континентального климата используемыми для этих целей экстрагентами [1].

Вследствие бесструктурности спектров ЭПР ТГИ упор сделан на анализ релаксационных параметров парамагнитных центров (ПМЦ). Исследования выполнены на модернизованном спектрометре, позволяющем регистрировать сигналы ЭПР при различных фазовых соотношениях

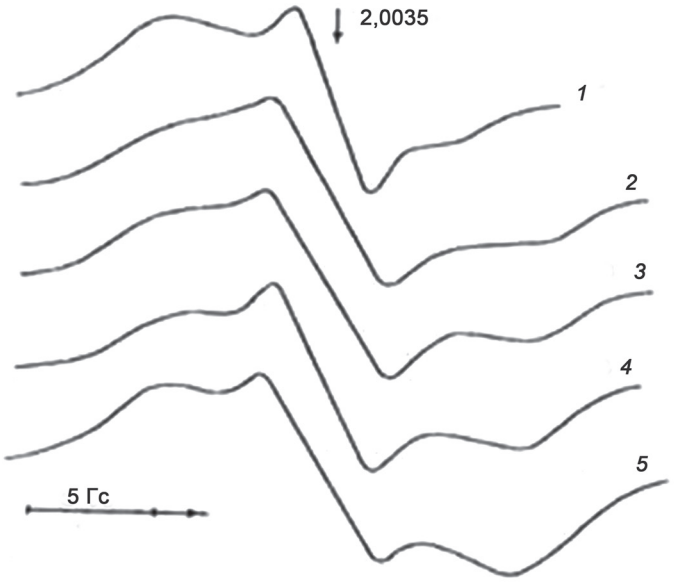
между опорным и полезным сигналами синхронного детектора [4]. В работе определяли параметр Δφ – разность фаз между опорным напряжением и напряжением модуляции, при которой наблюдается минимальный сигнал. Для коротких T_1 (время спин-решеточной релаксации) ненасыщающийся сигнал имеет Δφ = 90°. С увеличением T_1 Δφ уменьшается.

При низких уровнях СВЧ-мощности спектры ЭПР представляют собой относительно симметричную синглетную линию с шириной $\Delta H \sim 5$ Гс. При высоких же уровнях СВЧ-мощности регистрируется, как и в гуминовой кислоте (ГК), дополнительный более широкий спектр с $\Delta H \sim 15$ Гс (рисунок), что характерно для ароматических структур полисопряжения [4]. Однако имеют место и существенные различия по сравнению с ГК. Во-первых, последние характеризуются наименьшей шириной сигнала, несмотря на наибольшее содержание кислорода, что должно, казалось бы, приводить к росту *g*-фактора и уширению сигнала [5]. Принципиально и другое направление сдвига широкого спектра относительно узкого сигнала в битумах по сравнению с ГК (рисунок).

Вследствие популярности концепции семихинонных (СХ) радикалов в ТГИ [6] было проведено сравнительное изучение сигналов ЭПР исходных битумов и их СХ- и Н-форм. Первые были получены обработкой растворов исходных образцов спиртовой щелочью. Получение Н-формы производилось обработкой СХ-форм в смеси CCl_4 и этилового спирта 0,1 н. раствором HCl.

Возрастание концентрации ПМЦ в СХ-формах (таблица) указывает на образование анион-радикалов СХ-типа, восстановление же интенсивности и формы сигнала ЭПР после обработки HCl – о переходе СХ-форм в диамагнитное состояние. Ширина линии ЭПР в СХ-формах выше, чем в исходных образцах, и составляет 6–8 Гс (таблица), что объясняется наличием неразрешенной сверхтонкой структуры (СТС) [5]. Вклад же СТС в ширину линии исходных образцов битумов отсутствует. Для них она в основном обусловлена анизотропией *g*-фактора. Отметим, что ширина линии СХ-форм для битумов выше, чем для ГК [4].

Возрастание на 0,0009–0,0013 *g*-фактора в СХ-формах объясняется спин-орбитальным взаимодействием неспаренного электрона (н.э.) с электронной оболочкой атома кислорода. Значения *g*-фактора в битумах совпадают с установленными для мономерных СХ-радикалов [6], в отличие от СХ-форм полигидрохинонов и ГК [4], которые ближе к нафтасемихинону [6]. ПМЦ исходных образцов отличаются от СХ-ион-радикалов и по времени спин-решеточной релаксации, что объясняется спин-орбитальным взаимодействием н.э. с электронной оболочкой атома кислорода и сверхтонким взаимодействием с протонами атомов водорода в ароматическом кольце СХ-радикалов.



Спектры ЭПР при СВЧ мощности 50 мВт: *1* – ГК; *2* – бензинового битума; *3* – бензольного битума; *4* – диметилформамидного (ДМФА) битума; *5* – спиртовая фракция сланцевой присадки

Зависимость выхода и молекулярной структуры битумов от вида растворителя

Образец	Выход битума, мас.%	ΔH, Гс	g-фактор	I, 10^{16} спин/г	С/Н	D_{600}	Δφ, град
ГК	–						
Исходная		3,3	2,0034	114	0,78	0,70	45
СХ-форма		5,5	2,0042	570			85
Н-форма		3,7	2,0034	120			45
Торфяной воск	4,0						
Исходный		4,6	2,0035	2,6	0,52	0,01	55
СХ-форма		6,7	2,0046	14,0			85
Н-форма		4,6	2,0036	2,1			55
Смола торфяного воска							
Исходная		4,5	2,0034	4,2			55
СХ-форма		6,5	2,0047	25,2			85
Н-форма		4,6	2,0035	4,5			55
Этанольный экстракт							
Исходный		5,5	2,0038	0,65	–		60
СХ-форма		6,1	2,0044	10,4			85
Н-форма		5,7	2,0037	1,0			60
Амиловый битум	–	4,2	2,0034	8,6	0,57	0,06	–
Бензольный битум	7,6						
Исходный		5,4	2,0038	14,7	0,58	0,06	50
СХ-форма		6,8	2,0044	140			80
Н-форма		5,5	2,0037	15,1			50
Буроугольный воск	8,7						
Исходный		6,0	2,0036	3,9	0,57	0,05	55
СХ-форма		7,6	2,0045	13,5			85
Н-форма		5,8	2,0036	4,1			55
Буроугольная смола							
Исходная		6,0	2,0035	5,1			55
СХ-форма		7,0	2,0046	29,5			85
Н-форма		5,7	2,0035	7,7			55

Таким образом, парамагнетизм битумов обусловлен образованием ассоциатов, включающих соединения с одиночными ароматическими кольцами и водородными связями функциональных групп, синергический эффект взаимодействия которых придает битумам ТГИ свойства полимеров с развитой системой сопряженных связей (системы «квазиполисопряжения»).

Анализ сотен образцов ГК, выделенных (при несоблюдении одинаковых условий экстракции) из проб верхового торфа, отобранных на различных месторождениях, показал, что параметры их сигнала ЭПР находятся в узком диапазоне [7], поскольку их парамагнетизм обусловлен классическими молекулярными системами полисопряжения.

Формирование же вышеупомянутых таких ассоциатов в значительной мере определяется содержанием и природой функциональных групп, что объясняет вариабельность параметров сигнала ЭПР битумов в отличие от ГК с классическими молекулярными системами полисопряжения. В первую очередь существенное влияние оказывает природа экстрагента (таблица).

По мнению авторов, обменное взаимодействие между π-электронами систем молекулярного полисопряжения ГК и «квазиполисопряжения» битумов приводит к формированию своеобразных ассоциатов, что объясняет повышение содержания гуминовых веществ в композиции с битумами с усилением степени разложения [2]. Более того, авторами установлена независимость параметров сигнала ЭПР битумов одного месторождения от степени разложения пробы торфа.

Данная концепция подтверждается высокой степенью корреляции интенсивности сигнала ЭПР и оптической плотности совокупности битумов разных месторождений, выделенных при различных условиях экстракции, со степенью ароматичности С/Н (r = 0,96 и 0,95), поскольку для ГК, характеризующихся наличием классических молекулярных систем полисопряжения,

также наблюдается подобная корреляция. Именно совместное существование систем «квазиполисопряжения» и молекулярных систем полисопряжения ГК определяет и большее содержание битумной составляющей в буром угле по сравнению с торфом [1].

Предложенная интерпретация полностью согласуется с представлением о торфяных битумах как коллоидных олеофильных системах [8].

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского (проекты Х12Р-147 и Х14Р-233) и Российского (проекты 12-03-90018-Бел_а и 14-05-90011-Бел_а) фондов фундаметальных исследований.

Список использованной литературы

1. *Белькевич, П. И.* Битумы торфа и бурого угля / П. И. Белькевич, Н. Г. Голованов, Е. Ф. Долидович. – Минск: Наука и техника, 1989. – 127 с.

2. *Лиштван, И. И.* Физико-химические основы технологии торфяного производства / И. И. Лиштван, А. А. Терентьев, Е. Т. Базин. – Минск: Наука и техника, 1983. – 232 с.

3. *Лиштван, И. И.* Принципиальные аспекты ЭПР-спектроскопии гумусовых образований / И. И. Лиштван, В. П. Стригуцкий // Природопользование: Сб. науч. тр. – 2013. – Вып. 24. С. – 134–147.

4. *Навоша, Ю. Ю.* ЭПР-спектроскопические исследования строения полисопряженных природных (гуминовые кислоты) и синтетических макромолекулярных образований и их модификаций с металлами / Ю. Ю. Навоша: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Минск, 1982.

5. *Блюменфельд, Л. А.* Применение электронного парамагнитного резонанса в химии / Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. – 240 с.

6. *Блойс, М.* Точные измерения g-фактора свободных радикалов / М. Блойс, Г. Броун, Дж. Малинг // Свободные радикалы в биологических системах. – М.: ИЛ, 1963. – С. 150–167.

7. Новые принципы моделирования структуры гуминовых кислот / И. И. Лиштван [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1990. – № 4. – С. 7–10.

8. *Лиштван, И. И.* Исследование физико-химической природы торфа и процессов структурообразования в торфяных системах с целью регулирования их свойств / И. И. Лиштван: дис. … д-ра техн. наук. – Калинин, 1969.

Поступила в редакцию 15.12.2015

УДК 666.11.01

И. А. ЛЕВИЦКИЙ, Л. Ф. ПАПКО, М. В. ДЯДЕНКО

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: keramika@belstu.by

Представлены результаты исследования стекол системы $Na_2O–K_2O–B_2O_3–SiO_2$ при молярном соотношении модификаторов K_2O/Na_2O, равном 2:1. Установлено, что рост соотношения $(K_2O+Na_2O)/B_2O_3$ в составе стекол вызывает увеличение низкотемпературной вязкости и градиента вязкости в интервале значений $10^9–10^4$ Па·с. Установленные температурные зависимости вязкости позволяют оптимизировать составы боросиликатных стекол с заданными характеристиками, а также технологические параметры их синтеза и формования.

Ключевые слова: стекло боросиликатное, вязкость, хрупкость, температурный коэффициент линейного расширения, структура.

I. A. LEVITSKI, L. F. PAPKO, M. V. DYADENKO

EFFECT OF MODIFIERS ON RHEOLOGICAL AND THERMAL PROPERTIES OF BOROSILICATE GLASSES

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,
e-mail: keramika@*belstu.by*

Results of research for the glass system $Na_2O–K_2O–B_2O_3–SiO_2$ at 2:1 molar ratio of K_2O/Na_2O modifiers are presented. It has been found that increasing $(K_2O+Na_2O)/B_2O_3$ ratio in glass compositions leads to higher low-temperature viscosity and viscosity gradient in the range of $10^9–10^4$ Pa·s. The established temperature dependences of viscosity allow to optimize borosilicate glass compositions with predetermined characteristics, as well as technological parameters of their synthesis and formation.

Keywords: borosilicate glass, viscosity, fragility, temperature coefficient of linear expansion, structure.

Стеклообразующая система $Me_2O–B_2O_3–SiO_2$, где Me_2O – Na_2O и K_2O, является базовой для синтеза ряда стеклообразных материалов, в том числе оптических стекол, в частности стекол для волоконной оптики. При разработке данных стеклообразных материалов ставится задача достижения заданных характеристик, основными из которых являются показатели термических и реологических свойств. В случае получения жесткого оптического волокна должно быть обеспечено определенное соотношение показателей температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стекол световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек. В отличие от силикатных стекол, показатели ТКЛР которых могут быть рассчитаны по общепринятым методикам, в том числе по методу А. А. Аппена [1], свойства боросиликатных стекол не аддитивно зависят от химического состава ввиду особенностей координационного состояния ионов бора.

Показатели вязкости стекол определяют в целом технологический процесс изготовления любого изделия. Температурная зависимость вязкости стекол является сложной функцией их химического состава и зависит от ряда факторов: прочности связей Me–O, степени полимеризации структурных группировок, фазового разделения, характерного для боросиликатных стекол. Влияние структурных факторов, в том числе вызванных процессами ликвационного разделения,

© Левицкий И. А., Папко Л. Ф., Дяденко М. В., 2016

приводит к существенному изменению показателей структурно-чувствительных свойств, в частности реологических [2].

При исследовании стекол системы $Na_2O–CaO–B_2O_3–SiO_2$ установлено, что ликвационное фазовое разделение, которое развивается в процессе термической обработки стекол с содержанием B_2O_3 15–20 мол. %, приводит к росту показателей вязкости в диапазоне значений 10^9–10^4 Па·с на 1–2 порядка [3].

При исследовании стекол систем $K_2O–B_2O_3–SiO_2$ и $Na_2O–B_2O_3–SiO_2$, включающих, мол. %: 65–80 SiO_2, 10–25 B_2O_3, 10–25 Me_2O, установлено, что оксид калия обладает менее выраженным флюсующим действием, чем оксид бора, при значениях вязкости выше точки Литтлтона ($\eta = 10^{6,6}$ Па·с). Увеличение доли групп $[BO_{4/2}]K$ с ростом соотношения K_2O/B_2O_3 и вхождение данных групп в ассоциаты с тетраэдрическими группировками $[SiO_{4/2}]$ обусловливает повышение степени связности структурных группировок и соответственно менее активное влияние оксида щелочного металла на вязкость опытных стекол [4].

Цель настоящего исследования – установление закономерностей влияния модификаторов K_2O и Na_2O на термические и реологические свойства стекол системы $Me_2O–B_2O_3–SiO_2$ при совместном их введении в молярном соотношении 1:2. Составы стекол включают, мол. %: SiO_2 – 65,0–77,5; B_2O_3 – 10–22,5; K_2O+Na_2O – 7,5–20. Совместное введение оксидов натрия и калия позволяет подавить фазовое разделение и обеспечить получение некристаллизующихся в процессе длительной термообработки стекол. Синтез опытных стекол осуществлялся в газовой печи периодического действия при максимальной температуре 1450 ± 10 °С.

Исследование термических свойств стекол проводили с помощью электронного дилатометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch» в интервале температур 20–700 °С. Регистрация дилатометрических кривых в данном интервале температур позволяет определить характеристические температуры, в частности температуру стеклования исследуемых стекол T_g ($\eta = 10^{12,3}$ Па·с).

Показатели ТКЛР опытных стекол изменяются в широком диапазоне от $53 \cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$ до $87 \cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$ и определяются главным образом соотношением $(K_2O+Na_2O)/B_2O_3$ в составе стекол, при этом зависимость ТКЛР от данного соотношения имеет нелинейный характер (рис. 1).

Как известно [5], оксиды с отрицательным вкладом в величину ТКЛР, в частности B_2O_3, способны «поглощать» расширение за счет изгиба связей в структурной сетке стекла. Чем ниже содержание оксидов щелочных металлов, тем выше доля незаполненных пустот в структуре стекла. Соответственно отрицательный вклад в величину ТКЛР оксида бора уменьшается с ростом соотношения $(K_2O+Na_2O)/B_2O_3$, поскольку связанное с этим увеличение доли групп $[BO_{4/2}]Me^+$ обусловливает повышение степени связности борокремнекислородного каркаса и, как следствие, степени ковалентности связей.

По дилатометрическим кривым опытных стекол установлено влияние их химического состава на температуру стеклования T_g, определяемую в области перехода из пластичного состояния

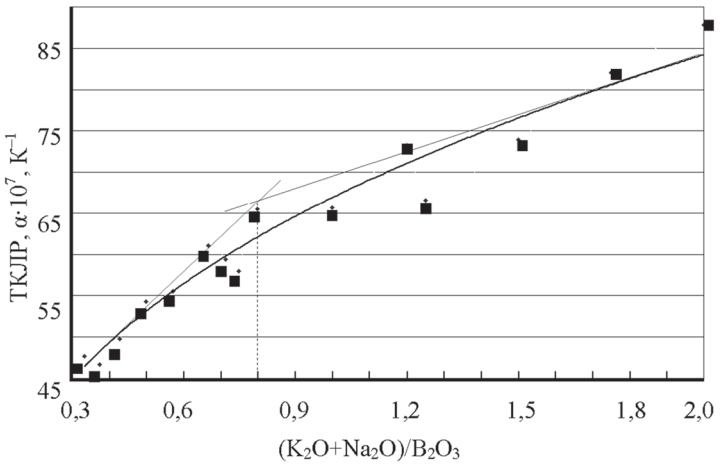


Рис. 1. Влияние соотношения $(K_2O+Na_2O)/B_2O_3$ в составе стекол на ТКЛР

в твердое. С ростом содержания оксидов щелочных металлов, вводимых взамен SiO_2 при постоянном содержании B_2O_3, происходит закономерное снижение температуры стеклования (рис. 2, *а*). При этом повышение содержания оксидов щелочных металлов от 7,5 до 10 мол. % обусловливает незначительное изменение температуры стеклования; с ростом содержания в составе стекол модификаторов K_2O и Na_2O от 10 до 20 мол. % наблюдается резкое снижение данного показателя.

Образование тетраэдрических группировок бора меняет роль оксидов натрия и калия как компонентов, вызывающих деполимеризацию структурного каркаса. Ионы натрия и калия в составе групп $[BO_{4/2}]Na$ и $[BO_{4/2}]K$ входят в ассоциаты с тетраэдрическими группировками $[SiO_{4/2}]$, что повышает прочность связей в структуре стекла. При соотношении $(K_2O+Na_2O)/B_2O_3$, составляющем менее 1, ионы щелочных металлов входят преимущественно в состав групп $[BO_{4/2}]Me$.

Как следует из рис. 2, *б*, на кривых зависимости температуры стеклования стекол при замене оксидов щелочных металлов оксидом бора имеются экстремумы при соотношении компонентов $(K_2O+Na_2O)/B_2O_3$, составляющем 0,8–1,2. Снижение низкотемпературной вязкости стекол системы $Na_2O–K_2O–B_2O_3–SiO_2$ с ростом содержания B_2O_3 связано с ростом доли групп $[BO_3]$ в структуре стекол. Это приводит к более выраженному снижению прочности связей в сравнении с влиянием оксидов щелочных металлов, главным образом оксида калия.

Температурная зависимость вязкости стекол в диапазоне значений 10^9–10^4 Па·с определялась методом сжатия сплошного стеклянного цилиндра с применением вискозиметра PPV-1000 фирмы Orton.

На рис. 3 представлены температурные зависимости вязкости опытных стекол при постоянном содержании B_2O_3, равном 10 мол. %. Увеличение суммарного содержания модификаторов K_2O+Na_2O, вводимых взамен оксида кремния в количестве от 7,5 до 20 мол. %, вызывает смещение температурной зависимости вязкости на 50–100 °С в низкотемпературную область.

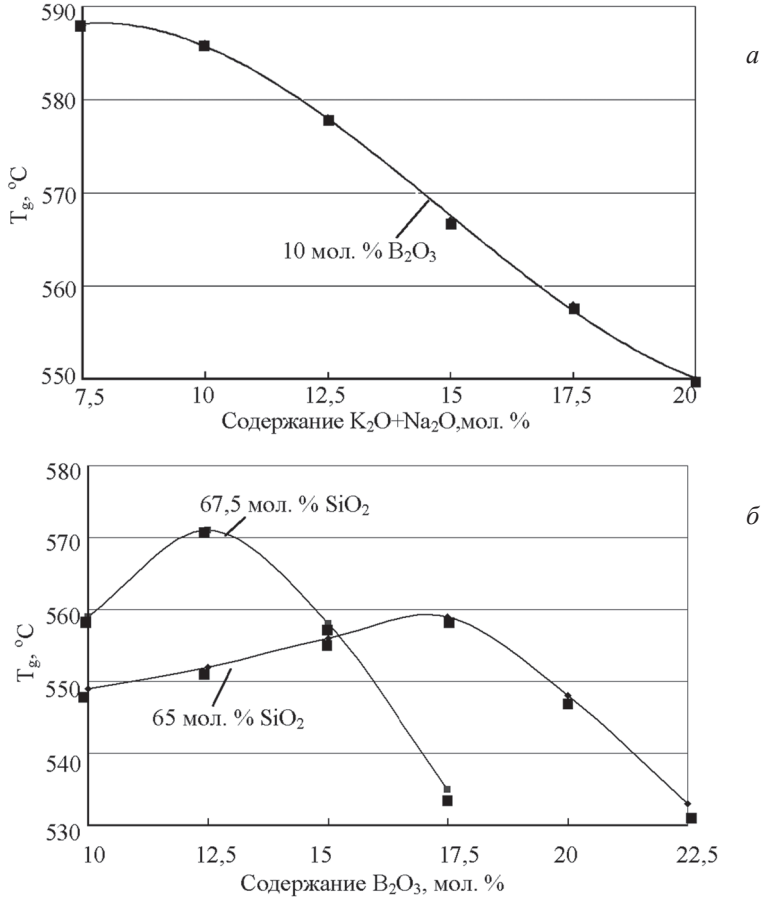


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования опытных стекол от содержания: *а* – K_2O+Na_2O; *б* – B_2O_3

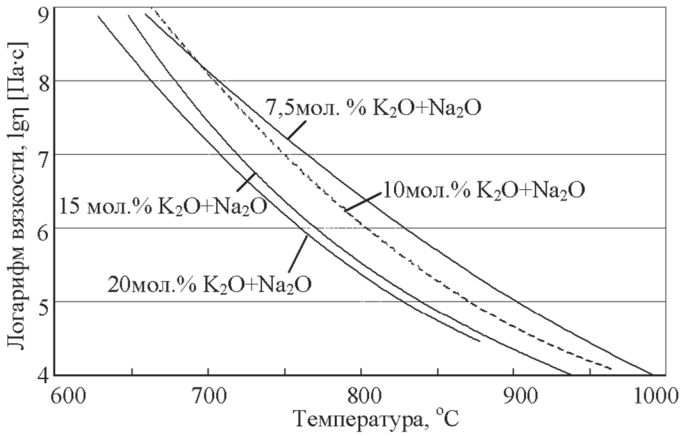


Рис. 3. Влияние модификаторов на вязкость стекол системы $Na_2O–K_2O–B_2O_3–SiO_2$

Как и в случае исследования стекол методом дилатометрии, по данным вискозиметрии установлено, что повышение содержания оксидов щелочных металлов может вызвать рост низкотемпературной вязкости боросиликатных стекол вследствие влияния структурных факторов. В температурном интервале жидкого стеклообразного состояния ($\eta \geq 10^8$ Па·с) влияние модификаторов вызывает закономерное уменьшение показателей вязкости за счет увеличения доли немостиковых связей кремний–кислород в структуре опытных стекол.

При замене SiO_2 на B_2O_3 при постоянном содержании оксидов щелочных металлов вязкость опытных стекол в интервале значений 10^9–$10^{6,6}$ Па·с снижается с ростом содержания оксида бора. Особенностью температурной зависимости вязкости стекла, содержащего 25 мол. % оксида бора, является рост показателей ниже температуры Литтлтона. Следует полагать, что на характер кривой вязкости многоборного стекла оказывает влияние фазовое разделение ликвационного типа.

По степени кривизны линий зависимости вязкости от величины T_g/T стеклорасплавы разделяют на прочные и хрупкие [5]. Прочными называются расплавы, изменение вязкости которых происходит в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta H_\eta}{RT}\right),$$

где η_0 – постоянная; ΔH_η – энергия активации вязкого течения, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Прочные расплавы характеризуются более высокой степенью упорядоченности, структурные группы образованы преимущественно за счет ковалентных групп. Хрупким расплавам, наоборот, присущи менее упорядоченная структура, значительное конфигурационное вырождение и преимущественно ионный тип связи. На графиках зависимости $\lg\eta = f(T_g/T)$, где T_g – температура стеклования, соответствующая вязкости $10^{12,3}$ Па·с, хрупким расплавам присуща определенная степень кривизны, в то время как для прочных расплавов эта зависимость имеет прямолинейный вид.

На рис. 4 представлена диаграмма хрупкости расплавов стекол в зависимости от содержания B_2O_3, вводимого взамен SiO_2, построенная по результатам исследования реологических свойств стекол системы $Na_2O–K_2O–B_2O_3–SiO_2$ методами дилатометрии и вискозиметрии.

Отклонение кривых $\lg\eta = f(T_g/T)$ от прямолинейной зависимости на диаграмме хрупкости расплавов не позволяет их характеризовать как прочные. Угол наклона кривых позволяет косвенно оценить степень деполимеризации структурного каркаса стекла. Очевидно, степень ионности связей в незначительной степени возрастает с увеличением содержания оксида бора, что связано с наличием полимеризованных структурных групп $[SiO_{4/2}]$ и $[BO_{4/2}]Me^+$.

По зависимости $\lg\eta = f(T_g/T)$ можно также оценить градиент вязкости стекол, который возрастает со снижением содержания B_2O_3. Следовательно, малоборные составы стекол характеризуются более высокой скоростью твердения.

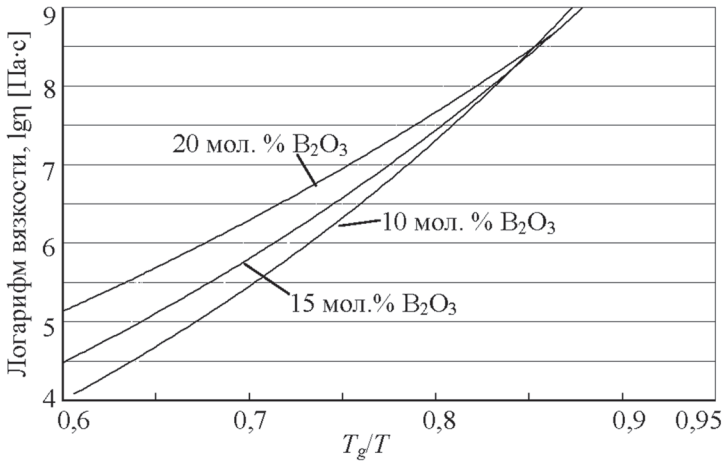


Рис. 4. Зависимость хрупкости расплавов от содержания B_2O_3

Таким образом, повышение содержания оксидов щелочных металлов, вводимых взамен SiO_2, приводит к закономерному повышению хрупкости расплавов, поскольку при этом возрастает степень ионности связей. Наименее хрупким в данном случае является стекло, включающее 7,5 мол. % (K_2O+Na_2O). Повышение содержания оксидов щелочных металлов в небольшой степени влияет на градиент вязкости. Так, изменение молярного соотношения компонентов (K_2O+Na_2O)/B_2O_3 в составе стекол от 0,33 до 2 вызывает увеличение градиента вязкости в интервале значений 10^9–10^4 Па·с.

По результатам исследования реологических и термических свойств стекол системы Na_2O–K_2O–B_2O_3–SiO_2 при молярном соотношении K_2O/Na_2O, равном 2:1, установлено, что показатели вязкости и температурного коэффициента линейного расширения сложным образом зависит от соотношения (K_2O+Na_2O)/B_2O_3 в составе опытных стекол, что обусловлено изменением соотношения групп $[BO_{4/2}]Me^+$и $[BO_3]$ в их структуре. Установленные температурные зависимости вязкости позволяют оптимизировать составы боросиликатных стекол с заданными характеристиками, а также технологические параметры их синтеза и формования, в частности параметры формирования жесткого оптического волокна.

Список использованной литературы

1. *Аппен, А. А.* Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.

2. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О. В. Мазурин [и др.]. – Л.: Наука, 1991. – С. 128–135.

3. *Левицкий, И. А.* Влияние состава и структурных факторов на вязкость боросиликатных стекол и расплавов / И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко // Стекло и керамика. – 2010. – № 11. – С. 4–7.

4. *Левицкий, И. А.* Реологический свойства боросиликатных стекол и расплавов / И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко // Стекло и керамика. – 2013. − № 6. – С. 6−10.

5. *Шелби, Дж.* Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.

Поступила в редакцию 05.04.2016

УДК 666.189.3

И. М. ТЕРЕЩЕНКО, О. Б. ДОРМЕШКИН, А. П. КРАВЧУК, Б. П. ЖИХ

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИСИЛИКАТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВСПЕНЕННЫХ ВОДОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА $R_2O \cdot nSiO_2$

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: terechtchenko@belstu.by, dormeshkin@yandex.ru,
kravchuk@belstu.by, zhih@belstu.by

Установлены закономерности синтеза полисиликатов натрия из суспензий аморфного кремнеземистого сырья с ограниченным водосодержанием. Получены гранулированные теплоизоляционные материалы с хорошими тепло- и звукоизоляционными характеристиками.

Ключевые слова: полисиликаты натрия, синтез, кремнегель.

I. M. TERESCHENKO, O. B. DORMESHKIN, A. P. KRAVCHUK, B. P. ZHIH

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF POLYSILICATES IN PRODUCTION OF FOAM WATER-RESISTANT $R_2O \cdot nSiO_2$ MATERIALS

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,
e-mail: terechtchenko@belstu.by, dormeshkin@yandex.ru, kravchuk@belstu.by, zhih@belstu.by

Regularities of sodium polysilicates' synthesis from suspensions of amorphous silica materials with limited water content have been establishmented. Granular insulating materials with good heat and sound insulating properties have been obtained.

Keywords: sodium polysilicates, synthesis, silica gel.

Как известно, к группе полисиликатов относятся соединения с кремнеземистым модулем M = 4–25, отличительной чертой которых является устойчивость к воде, особенно горячей. Гидрогели, а, вернее, получаемые на их основе ксерогели щелочных полисиликатов представляют технический интерес, поскольку наряду с другими полезными свойствами обладают способностью вспениваться при определенных условиях с образованием легких неорганических материалов с тонкопористой ячеистой структурой. Данные материалы могут использоваться в качестве тепло- и звукоизоляторов, поглотителей (жидкостей и газов), фильтров и др.

С точки зрения теории важен тот факт, что в данной работе синтез гидрогелей на основе высокомодульной ($M > 5{,}0$) части системы $Na_2O–SiO_2–H_2O$ осуществлялся при ограниченном водосодержании исходных смесей (<55%). Традиционно синтез полисиликатов осуществляется на основе гидрозолей кремнезема в многоводных системах при соотношении т/ж = 1 : (2,5–5,0) [1, 2]. Требование же ограничения влажности реакционных смесей связано с необходимостью последующего вспенивания полученных продуктов синтеза. Известно [3], что при синтезе гидрогелей из разбавленных растворов получаются рыхлые и весьма объемные структуры, уплотнение которых приводит к напряжениям и разрушению материала. Повышенное содержание воды при синтезе полисиликатов щелочных металлов в данном случае приводило к неоднородной структуре вспененных материалов, наличию крупных полостей, низким показателям механической прочности и водостойкости, т. е. отрицательно влияет на качество теплоизоляционных материалов.

Второй особенностью является использование в качестве аморфного кремнеземистого сырья кремнегеля, являющегося побочным продуктом производства минеральных удобрений путем кислотной обработки фосфатных руд в условиях ОАО «Гомельский химический завод». Данный

отходный продукт практически не используется в настоящее время и загрязняет окружающую среду, представляя собой дисперсную систему, включающую до 60 % воды в исходном состоянии. В сухом же состоянии – это высокопористый продукт с насыпной плотностью около 350 кг/м^3 и именно микропористая структура кремнезема определяет эффективность всего технологического цикла производства теплоизоляторов на его основе.

Предварительно проведенные попытки синтеза полисиликатов на основе смеси кремнегеля и NaOH выявили недостаточную реакционную способность исходного кремнегеля, поскольку свободный NaOH обнаруживался еще и после 3,0–3,5 ч синтеза при 80 °С.

Отсюда вытекает необходимость механоактивации кремнеземистого сырья, структура которого представлена агрегированными частицами аморфного SiO_2. В ходе исследований установлено, что лучший результат обеспечивает активация кремнегеля в шаровой мельнице. Помимо традиционных последствий механоактивации – диспергации частиц, получения свежеобразованных поверхностей, их гидратации – в данном случае происходит освобождение связанной воды кремнегеля с переходом ее в свободное состояние. В итоге образуется легкотекучая суспензия аморфного кремнезема в воде, которая может длительное время храниться без риска схватывания и оседания (при условии слабого перемешивания). Полученная суспензия активированного кремнезема в реакторе смешивалась с гидроксидом натрия для получения полисиликатов натрия. При этом дополнительного введения воды в производственный цикл не осуществлялось.

Исследования показали, что синтез полисиликатов – это сложный многостадийный процесс, причем отдельные его стадии могут протекать последовательно, но могут накладываться друг на друга. Основным химическим процессом при синтезе полисиликатов на основе кремнегеля является реакция деполимеризации кремнезема. При этом NaOH взаимодействует с реакционными центрами на поверхности частиц и в объеме, что приводит к их растворению. На этой стадии исчезает зернистость, система становится однородной (на уровне коллоида) на выходе. Лимитирующей стадией деполимеризации является диффузия групп OH^- к реакционным зонам, в связи с чем необходимо интенсивное перемешивание смеси. Далее в процессе перехода суспензии кремнезема в полисиликат протекают следующие стадии: коагуляции смеси в результате роста ионной силы суспензии после введения NaOH, сопровождающаяся легким схватыванием смеси; диспергации первично образовавшихся коагуляционных комплексов и ростом лиофильности системы. Данная стадия сопровождается разжижением начавшей сгущаться смеси.

В заключение протекает стадия поликонденсации – формирование вторичных структур, сопровождаемая монотонным повышением вязкости системы вплоть до полного ее затвердевания и перехода в хрупкое состояние. Структура получаемого продукта не содержит зерен (коллоид), однородна, вещество остекловано, но не прозрачно.

Таким образом, принципиальных отличий в ходе синтеза полисиликатов на основе суспензий кремнегеля в сравнении с синтезом из гидрозолей кремнезема не фиксируется. Следует отметить лишь сильную зависимость свойств получаемых гидрогелей от условий синтеза, а также условий их старения, что несомненно связано с относительно небольшим содержанием воды в смеси. Зачастую характеристики конечного продукта оказываются неоднородной функцией состава смеси. Эта неоднородность, с одной стороны, создает определенные сложности при получении материалов с заданными свойствами, хотя, с другой – растут возможности модифицирования свойств материалов.

Особую проблему при синтезе создавало наложение стадии поликонденсации на начальные, что сопровождалось быстрым схватыванием продуктов синтеза, незавершенностью стадий, зернистой структурой продукта. На основе подобных материалов не удается получить прочные вспененные материалы с равномерной мелкопористой структурой, что является основной целью проводимых исследований. В связи с этим особое значение приобрело создание условий синтеза, обеспечивающих разделение во времени и полное последовательное протекание всех стадий синтеза полисиликатов. Речь идет прежде всего о влиянии температуры, интенсивности режима перемешивания и их продолжительности на каждой стадии синтеза на характеристики конечного (вспененного) продукта.

Так, экспериментально установлено, что на первой стадии синтеза нагрев смеси нецелесообразен из-за быстрого ее схватывания. Увеличение температуры в ходе реакции растворения кремнезема (экзотермический процесс) до 30–35 °С не оказывает вредного воздействия при условии интенсивного перемешивания смеси, так же как некоторое возрастание вязкости в ходе образования первичных коагуляционных структур. Этот же режим сохраняется и на третьей стадии синтеза – диспергации (пептизации) первичных структур, сопровождающейся видимым снижением вязкости – «разжижением» системы. При отработанных параметрах синтеза общая продолжительность первых трех стадий составляет 25–30 мин, что является свидетельством высокой скорости процесса. На последней стадии (поликонденсация) режим резко изменяется: осуществляется быстрый нагрев смеси до 80–85 °С при периодическом перемешивании, необходимом для выравнивания температуры по объему реактора. При этом вязкость суспензии быстро возрастает с переходом суспензии в пластическое состояние с последующим твердением. Экспериментально показано, процесс поликонденсации продукта должен быть завершен как можно более полно, что весьма важно для механических характеристик вспененных продуктов, получаемых на основе гидрогеля. Это осуществляется в ходе дополнительной стадии – сушки и старения гидрогеля, режимы которых также должены быть оптимизированы.

Получаемый в ходе сушки ксерогель полисиликатов натрия представляет собой твердый хрупкий продукт, который подвергается механической грануляции с классификацией, обеспечивающих получение первичных гранул заданного размера. На последней технологической стадии осуществляется вспенивание исходных гранул с троекратным увеличением объема при температуре 250–400 °С. Получаемый вспененный остеклованный гранулированный материал обладает свойствами, представленными в таблице.

Характеристики вспененного материала

Характеристики	Гранулы базового (стандартного) размера		
Размер, мм	1–2	2–4	4–8
Насыпная плотность, кг/м^3	230 ± 30	200 ± 20	170 ± 20
Прочность при сжатии, кН/мм^2	1,4	1,2	1,0
Водостойкость (потери массы при кипячении), %	3,8	3,5	3,4
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,07	0,06	0,055
Температура размягчения, ºС	780		

Проведенные расчеты показали, что относительно низкая себестоимость синтезированного материала (55–60 у.е./м^3), а также высокий уровень основных характеристик делают его конкурентоспособным на рынке и обеспечивает широкий спектр областей применения.

Список использованной литературы

1. Способ получения водных силикатов или жидких стекол с использованием жидкой фазы гидротермального раствора: пат. 2320538 РФ, МПК C01B 33/32 / Л. М. Антипин, Н. А. Тюрина, В. Н. Кашпура, В. А. Горбач; заявитель Антипин Л. М., Тюрина Н. А., Кашпура В. Н., Горбач В. А.; заявл. 25.08.2006; опубл. 27.03.2008.

2. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокомпозиционных материалов / О. Л. Фиговский, П. Г. Кудрявцев // Инженерный вестник Дона. – 2014. – № 2.

3. *Корнеев, В. И.* Растворимое и жидкое стекло / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.

Поступила в редакцию 08.12.2015

УДК 536.46

К. Б. ПОДБОЛОТОВ[1], Т. В. БАРИНОВА[2]

СИНТЕЗ КЕРАМИКИ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

[1] Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь, e-mail: k.podbolotov@yahoo.com,
[2] Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), Черноголовка, Россия, e-mail: tbarinova@ism.ac.ru

Приведены исследования по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу минералоподобных матриц на основе фаз пирохлора ($Y_2Ti_2O_7$) и цирконолита ($CaZrTi_2O_7$) для иммобилизации актинидсодержащих отходов (ВАО). Показаны результаты термодинамического анализа в системе $Ti – ZrO_2 – CaO – Y_2O_3 – Me_nO_m$ (Me = Mo, Fe, Ni, Cr, Mn, Cu). Выявлены зависимости образования и соотношения кристаллических фаз в СВС-продуктах от состава шихты и концентрации ВАО. Показана возможность получения матриц на основе структуры титанатного пирохлора состава $Y_2Ti_2O_7$, обогащенного цирконием.

Ключевые слова: Иммобилизация, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, пирохлор, цирконолит, актинидсодержащие отходы.

K. B. PODBOLOTOV[1], T. V. BARINOVA[2]

SYNTHESIS OF CERAMICS WITH PYROCHLORE STRUCTURE FOR IMMOBILIZATION OF ACTINIDE-CONTAINING WASTE

[1] Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: k.podbolotov@yahoo.com,
[2] Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Chernogolovka, Russia, e-mail: tbarinova@ism.ac.ru

The article presents a study on self-propagating high-temperature synthesis of mineral matrix based on the pyrochlore phase ($Y_2Ti_2O_7$) and zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) for immobilization of actinide waste (HLW). The results of thermodynamic analysis of system $Ti–ZrO_2–CaO–Y_2O_3–Me_nO_m$ (Me = Mo,Fe,Ni,Cr,Mn,Cu) are presented. The formation and mass ratio of crystalline phases in the SHS products have been found to depend both on the charge composition and on the concentration of HLW. The possibility of producing a matrix based on the structure of pyrochlore titanate $Y_2Ti_2O_7$ enriched with zirconium has been demonstrated.

Keywords: immobilization, self-propagating high-temperature synthesis, pyrochlore, zirconolite, actinide-containing wastes.

Введение. Переработка отработавшего ядерного топлива приводит к накоплению большого количества высокоактивных отходов (ВАО), безопасное и долговременное хранение которых представляет сложную научно-техническую проблему. Пока единственные консервирующие материалы, нашедшие практическое применение, – боросиликатные и алюмофосфатные стекла, которые недостаточно химически стойки и имеют склонность к девитрификации при повышенных температурах [1]. Перспективными с этой точки зрения являются кристаллические матрицы, в которых радионуклиды входят в синтетические высокоустойчивые минералы в виде изоморфных примесей. В ряде работ для иммобилизации актинидсодержащих отходов предлагаются минералоподобные матрицы со структурой типа пирохлора состава $Y_2Ti_2O_7$ [2–9], которые могут включать в свою структуру значительные количества редкоземельных элементов и актинидов, а также продуктов деления и коррозии. Было показано, что матрицы на основе $Y_2Ti_2O_7$, в том числе и синтезированные методом СВС, обладают высокой степенью закрепления актинидов, но

© Подболотов К. Б., Баринова Т. В., 2016

не обладают достаточной радиационной стойкостью [4, 5, 8]. Радиационная и химическая стойкость матричного материала значительно увеличивается в случае введения в состав пирохлора $Y_2Ti_2O_7$ циркония [4, 5, 9]. Для введения циркония в решетку пирохлора можно использовать шихту, приготовленную на основе суммарных шихтовых составов для получения минералов пирохлора $Y_2Ti_2O_7$ и цирконолита $CaZrTi_2O_7$ [10], который также рассматривается как перспективный минерал для инкорпорирования долгоживущих ВАО [11–15].

Использование в качестве окислителя Fe_2O_3 для синтеза минералоподобных матриц на основе пирохлора ранее практически не проводилось. Для синтеза в работах [2–7] применялся MoO_3, однако его исключительное использование не оправдано ввиду высокой летучести и низкой температуры кипения, что способствует нарушению стехиометрии, сильному газовыделению в процессе СВС [10], в результате которого возможен захват и унос компонентов ВАО. Кроме того, при облучении нейтронами молибдена, могут образовываться изотопы с длительным временем жизни ^{93}Mo ($T_{½}$ = 4 тыс. лет) – наведенная радиоактивность. При облучении железа нейтронами основной вклад в наведенную радиоактивность вносит изотоп ^{55}Fe с периодом полураспада 2,7 лет, он образуется из легкого изотопа ^{54}Fe [16–17]. Применение в качестве окислителя Fe_2O_3, который при восстановлении образует металлическое железо, может существенно снизить вероятную наведенную радиоактивность. Использование в качестве окислителя Fe_2O_3 привлекательно из-за его широкого распространения и более низкой цены, чем MoO_3.

Экспериментальная часть. Для получения керамических матриц в качестве исходных компонентов использовали промышленно выпускаемые реактивы: титан (Ti) марки ПТОМ; оксид иттрия (Y_2O_3) х.ч.; оксид циркония (ZrO_2) х.ч.; оксид кальция (CaO) х.ч.; оксид железа (III) (Fe_2O_3) х.ч. Основной состав шихты для получения матриц включал компоненты, обеспечивающие реализацию окислительно-восстановительного процесса с большим экзотермическим эффектом. Составы для синтеза матриц рассчитывали, исходя из предположения полного протекания синтеза, согласно уравнениям:

$$6Ti + 3Y_2O_3 + 4Fe_2O_3 \rightarrow 3Y_2Ti_2O_7 + 8Fe, \quad (1)$$

$$6Ti + 3ZrO_2 + 3CaO + 4Fe_2O_3 \rightarrow 3CaZrTi_2O_7 + 8Fe. \quad (2)$$

Для синтеза матриц соотношение уравнений (1) и (2) выбиралось равным 2:1; 1:1 и 1:2 (далее составы № 1, 2 и 3 соответственно). Непременными компонентами шихты была механическая смесь оксидов металлов, имитирующая состав реальных отходов ВАО. Состав модельной смеси ВАО (%): CeO_2 – 25,0; La_2O_3 – 50,7; ZrO_2 – 19,6; MnO_2 – 3,8; Fe_2O_3 – 0,9. Общее содержание ВАО в шихте составляло 10 и 20 мас.%.

Шихтовую смесь готовили сухим способом путем смешения расчетных количеств необходимых компонентов, отвешенных на электронных весах. Инициировали процесс горения с верхнего торца заготовки путем локального нагрева через поджигающий слой порошка Ti. Далее процесс горения распространялся по образцу самопроизвольно в виде волны горения. После прохождения волны горения образцы охлаждались в естественных условиях.

Термодинамическое моделирование процессов СВС проведено с использованием программы АСТРА-4 (МГТУ им. Н. Э. Баумана). Для определения адиабатической температуры горения и равновесного состава основных продуктов синтеза при расчетах не учитывалось введение имитаторов ВАО.

Для анализа влияния различных окислителей на процесс синтеза и возможный состав керамической фазы продуктов проведен термодинамический анализ реакций синтеза для состава № 2 (рис. 1). Из данных расчета следует, что температура выше 2000 К обеспечивается при использовании оксидов железа, молибдена, меди, никеля и марганца, что говорит о возможности их использования для проведения СВС. Состав основных продуктов представлен в этом случае фазами пирохлора и цирконолита. Однако при высоких температурах оксиды и восстановленные металлы при использовании MoO_3, CuO, MnO_2 подвержены повышенному уносу ввиду испарения, а оксид никеля сравнительно дорогостоящий. В соответствии с этим перспективным представляется использование оксида железа (III) в качестве окислителя.

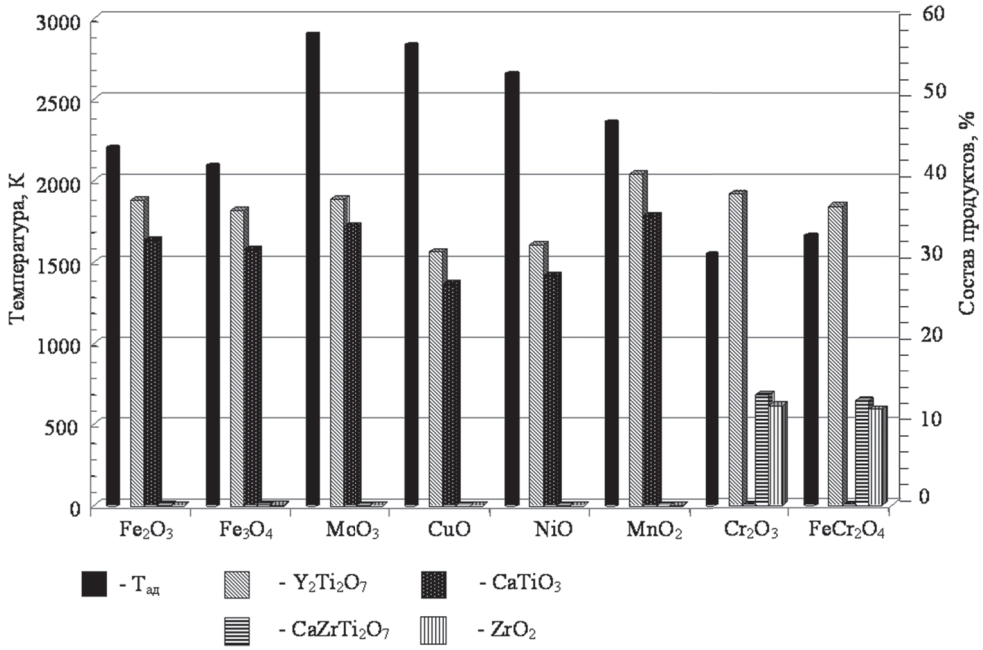


Рис. 1. Результаты термодинамических расчетов для синтеза продуктов на основе фаз пирохлора и цирконолита в соотношении 1:1 при использовании различных оксидов

На рис. 2 представлены данные расчетов для исследуемых составов при различном соотношении возможного образования фаз пирохлора и цирконолита.

Как видно, максимальная температура достигается для состава № 1 и составляет 2280 К. При повышении содержания оксида циркония и кальция в смеси температура горения снижается до 2110 К для состава № 3. При данных температурах основные продукты взаимодействия состоят из расплава цирконолита ($T_{пл}$ = 2073 К), железа ($T_{пл}$ = 1805 К) и твердой фазы – пирохлора ($T_{пл} \geq$ 2273 К). Наличие большого количества жидкой фазы способствует спеканию продуктов и благоприятствует получению плотных материалов при СВС-прессовании. Реальная температура горения ниже на 200–300 К, а скорость горения составляет около 4–5 мм/с.

По данным РФА (рис. 3, *а*) продукты синтеза представлены в зависимости от исходного состава фазами пирохлора, цирконолита, перовскита, ильменита и железа в различном соотношении.

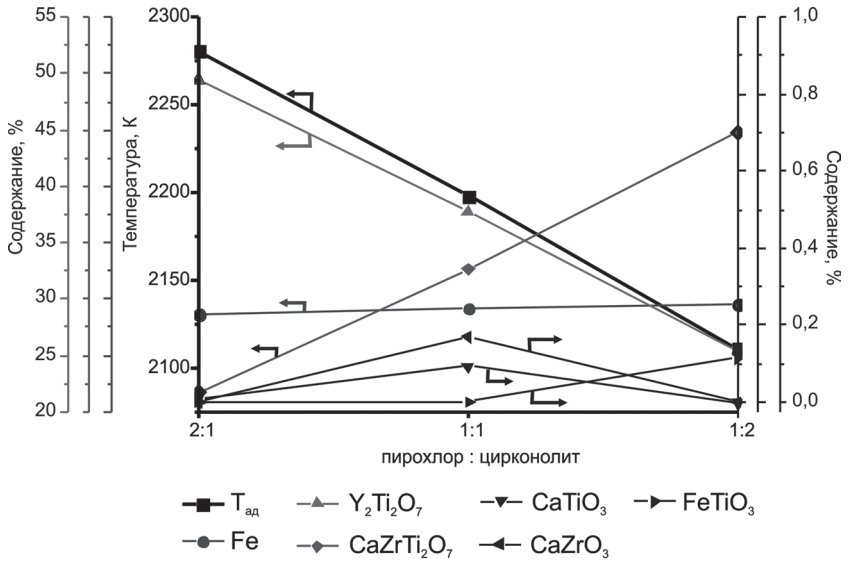
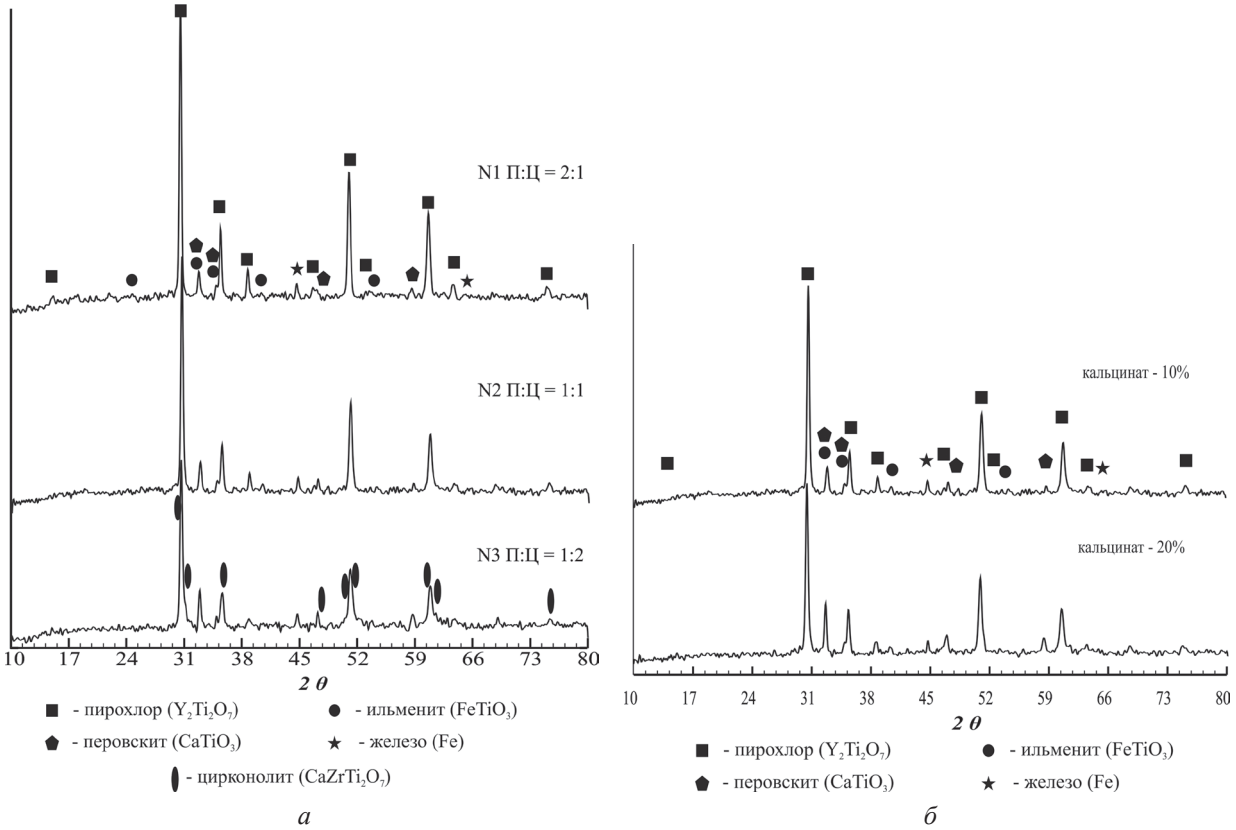


Рис. 2. Данные термодинамического расчета для синтеза продуктов с различным соотношением фаз пирохлор–цирконолит при использовании Fe_2O_3

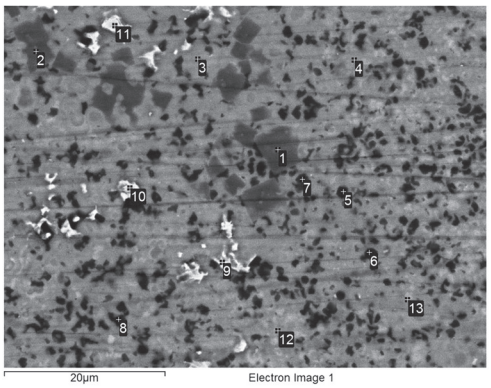


а *б*

Рис. 3. Дифрактограммы продуктов для различных шихтовых составов (*а*) при содержании 10 % ВАО и полученных из состава № 2 (*б*) при 10 и 20 % ВАО

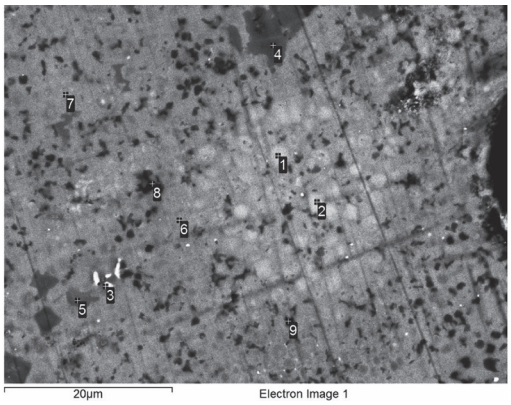
Максимальное количество пирохлора фиксируется в образце, полученном из состава № 1, что объясняется максимальным содержанием оксида иттрия, при минимальном – оксидов кальция и циркония, что создает благоприятные условия для синтеза фазы пирохлора. Однако с целью повышения радиационной стойкости необходимо включение в решетку пирохлора циркония, что не достигается при использовании состава №1, при этом увеличение содержания циркония в исходном составе приводит к формированию фазы цирконолита, образование которой в больших количествах также нежелательно ввиду меньшей прочности и стойкости. Во всех составах наблюдается формирование фазы ильменита, которая образуется, видимо, из-за избытка оксида железа в исходной шихте. Присутствие в материале фаз перовскита связано с вытеснением кальция лантаном и церием из цирконийсодержащей структуры и связыванием его диоксидом титана. При этом благодаря высокой изоморфной емкости в структуру перовскита включается основное количество оксидов РЗЭ модельной смеси. Это подтверждается данными структурного и элементного анализа приведенного на рис. 4, *а*.

Микроструктурный и элементный анализы показали, что все РЗЭ из модельной смеси ВАО включаются в структуру керамики. Синтезированный продукт представлен керамической матрицей, в которой распределены включения восстановленного железа в виде неизометрических округлых образований различных размеров. Структура керамической фазы представляет собой в основном округлые зерна пирохлора, окруженные фазой, близкой по составу к перовскиту, однако последний также образует и кубические кристаллы при свободной кристаллизации из расплава в условиях медленного охлаждения, например, в центре образца. Также в небольшом количестве присутствует фаза по составу близкая к ильмениту. Кристаллические образования не имеют четко выраженной формы, что связано с быстрым охлаждением расплава. По данным элементного анализа установлено, что концентрация лантаноидов происходит преимущественно в структурах перовскита и пирохлора. При этом концентрация циркония происходит в структурах пирохлора, что является одной из основных задач работы, а соотношение атомов Zr : Ti в структуре пирохлора с наибольшей концентрацией лантаноидов может достигать 1 : 2,6 (замещение атомов титана на цирконий до 27,8 ат.%).



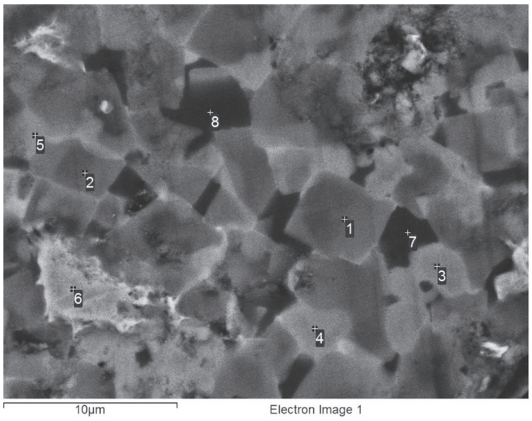
1	$La_{2,6}Ce_{1,2}Ca_{10}Y_{1,8}Fe_{1,7}Zr_{0,5}Ti_{15,3}O_{67}$
2	$La_{2,6}Ce_{1,1}Ca_{10,2}Y_{1,9}Fe_{1,7}Zr_{0,4}Ti_{15,5}O_{66,5}$
3	$La_{0,7}Ce_{0,4}Ca_{1,8}Y_{10,2}Mn_{0,2}Fe_{2,1}Zr_{4,8}Ti_{13,6}O_{66,1}$
4	$La_{2}Ce_{0,6}Ca_{3,5}Y_{5,6}Mn_{0,2}Fe_{2,3}Zr_{5,1}Ti_{13,1}O_{67,5}$
5	$La_{0,4}Ce_{0,1}Ca_{0,6}Y_{2,5}Mn_{0,7}Fe_{17,3}Zr_{2}Ti_{11,9}O_{64,6}$
6	$La_{0,6}Ce_{0,2}Ca_{1,1}Y_{2,8}Mn_{0,6}Fe_{14,4}Zr_{2,2}Ti_{12}O_{66,1}$
7	$La_{0,3}Ce_{0,1}Ca_{1}Y_{3,6}Mn_{0,7}Fe_{14}Zr_{2,6}Ti_{12,1}O_{65,6}$
8	$La_{0,1}Ce_{0,1}Ca_{0,5}Y_{2,8}Mn_{0,7}Fe_{16,9}Zr_{1,9}Ti_{11,9}O_{65,1}$
9	$La_{0,2}Ca_{0,3}Y_{2,5}Fe_{75,1}Zr_{1,7}Ti_{2,8}O_{17,3}$
10	$La_{0,2}Ce_{0,1}Ca_{0,3}Y_{1,1}Fe_{88,2}Zr_{0,8}Ti_{2,6}O_{6,8}$
11	$La_{0,3}Ce_{0,1}Ca_{0,6}Y_{2,1}Mn_{0,1}Fe_{86,8}Zr_{1,1}Ti_{3,3}O_{5,5}$
12	$La_{2,3}Ce_{0,9}Ca_{3,7}Y_{6,5}Mn_{0,1}Fe_{2}Zr_{5}Ti_{14,3}O_{65,4}$
13	$La_{1,6}Ce_{0,6}Ca_{2,8}Y_{6,3}Mn_{0,3}Fe_{3,8}Zr_{4,6}Ti_{13,8}O_{66,3}$

а



1	$La_{0,4}Ce_{0,2}Ca_{2,6}Y_{1,4}Mn_{0,2}Fe_{3,4}Zr_{13,6}Ti_{10,1}O_{68,1}$
2	$La_{0,4}Ce_{0,3}Ca_{2,7}Y_{2,2}Mn_{0,2}Fe_{3,1}Zr_{13,5}Ti_{10,7}O_{66,8}$
3	$La_{0,4}Ce_{0,3}Ca_{1,8}Y_{8}Mn_{0,1}Fe_{21,7}Zr_{3,9}Ti_{10,8}O_{53,1}$
4	$La_{2,7}Ce_{1,3}Ca_{10,6}Y_{1,3}Mn_{0,1}Fe_{1}Zr_{0,3}Ti_{16,8}O_{65,9}$
5	$La_{1,6}Ce_{0,8}Ca_{5,4}Y_{5,7}Mn_{0,1}Fe_{1,2}Zr_{2,5}Ti_{14,8}O_{67,9}$
6	$La_{0,6}Ce_{0,4}Ca_{2,3}Y_{8,1}Mn_{0,2}Fe_{1,6}Zr_{5,7}Ti_{14}O_{67,3}$
7	$La_{0,6}Ce_{0,4}Ca_{2}Y_{7,6}Mn_{0,2}Fe_{1,9}Zr_{6}Ti_{13,5}O_{67,7}$
8	$La_{0,3}Ce_{0,1}Ca_{0,6}Y_{2,6}Mn_{0,6}Fe_{16,1}Zr_{1,8}Ti_{12,2}O_{65,7}$
9	$La_{0,3}Ce_{0,1}Ca_{0,9}Y_{2,7}Mn_{0,6}Fe_{16,2}Zr_{3,4}Ti_{12,6}O_{63,2}$

б



1	$La_{3,1}Ce_{1,5}Ca_{9,7}Y_{1,4}Mn_{0,2}Fe_{2,3}Zr_{0,3}Ti_{15}O_{66,5}$
2	$La_{3,1}Ce_{1,9}Ca_{9,8}Y_{1,6}Mn_{0,4}Fe_{2,1}Zr_{0,3}Ti_{14,5}O_{66,6}$
3	$La_{0,6}Ce_{0,7}Ca_{2}Y_{11}Mn_{0,4}Fe_{1,4}Zr_{5,2}Ti_{12,4}O_{66,4}$
4	$La_{1,6}Ce_{1}Ca_{3,5}Y_{8,9}Mn_{0,3}Fe_{1,7}Zr_{5,8}Ti_{12,2}O_{65}$
5	$La_{1,8}Ce_{1,1}Ca_{4,8}Y_{6,8}Mn_{0,2}Fe_{1,8}Zr_{3,8}Ti_{12,5}O_{67,3}$
6	$Fe_{96,4}Ti_{1}O_{2,6}$
7	$La_{0,2}Ce_{0,1}Ca_{0,5}Y_{0,3}Mn_{1,9}Fe_{23}Zr_{0,6}Ti_{10,9}O_{62,5}$
8	$La_{0,8}Ce_{0,4}Ca_{1,8}Y_{0,2}Mn_{1,6}Fe_{19,3}Zr_{0,3}Ti_{10,9}O_{64,7}$

в

Рис. 4. Микроструктура и состав (ат. %) продуктов, полученных из составов № 2 (*а*) и № 3 (*б*) при содержании ВАО 10 %, и состава № 2 при содержании ВАО 20 % (*в*)

Исследование фазового состава образцов, полученных из состава № 2, с различным содержанием ВАО. Результаты, представленные на рис. 3, *б*, показывают, что увеличение содержания ВАО в исходной шихте до 20 % оказывает влияние на количественное соотношение кристаллических фаз и параметры кристаллической решетки. Так происходит усиление рефлексов, отвечающих фазам перовскита при незначительном снижении интенсивности рефлексов пирохлора. Это говорит о повышении образования фазы перовскита за счет вытеснения кальция и связывания его в перовскит с одновременным захватом лантаноидов. При этом также отмечается изменение параметров кристаллической решетки пирохлора и перовскита за счет внедрения лантаноидов в кристаллическую структуру, что выражается в смещении дифракционных максимумов. Образования самостоятельных фаз лантаноидов при увеличении количества ВАО не обнаруживается, что свидетельствует о полном связывании их в кристаллическую матрицу керамики.

Микроструктурные исследования, проведенные для состава, содержащего 20 % модельной смеси, с одновременным элементным анализом приведены на рис. 4, *в*. Микроструктура материала

аналогична образцам, полученным при содержании ВАО 10 %. При этом максимальное замещение атомов титана на цирконий возможно в количестве до 33 ат.%, при включении лантаноидов – 2,1 ат.%. Наибольшее содержание лантаноидов отмечается в кристаллической структуре перовскита, что связано с его высокой изоморфной емкостью.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования окислителя Fe_2O_3 для получения минералоподобных матриц на основе структуры пирохлора, обогащенного цирконием.

Выводы. Проведен термодинамический анализ в системе $Ti–ZrO_2–CaO–Y_2O_3–Me_nO_m$ (Me = Mo, Fe, Ni, Cr, Mn, Cu), определены адиабатические температуры горения и показана возможность синтеза фаз пирохлора и цирконолита при использовании различных окислителей. Однако при высоких температурах оксиды MoO_3, CuO, MnO_2 и восстановленные из них металлы подвержены повышенному уносу из-за испарения. В соответствии с этим перспективным представляется использование Fe_2O_3 в качестве окислителя, что предотвращает возможные потери элементов ВАО в газовую фазу ввиду низкой летучести Fe_2O_3 и более низкой температуры горения. Выявлена зависимость образования и соотношения кристаллических фаз в синтезированной матрице от состава шихты и содержания ВАО. Установлено, что компоненты ВАО не образуют самостоятельных кристаллических фаз и входят в виде изоморфных примесей в кристаллические решетки пирохлора, цирконолита и перовскита.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований гранты № 13-03-90912 и 15-33-50736.

Список использованной литературы

1. *Полуэктов, П. П.* Научные подходы и технические решения в области обращения с жидкими высокоактивными отходами / П. П. Полуэктов, Л. П. Суханов, Ю. И. Матюнин // Рос. хим. журн. – 2005. – Т. 49, № 4. – С. 29–41.

2. Изучение кристаллических матриц актиноидов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом / Э. М. Глаговский [и др.] // Радиохимия. – 2001. – Т. 43, № 6. – С. 557–562.

3. Исследование матриц для иммобилизации фракционированных ВАО, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С. В. Юдинцев [и др.] // Физ. хим. обраб. матер. – 2007. – № 2. – С. 86–94.

4. *Юдинцев, С. В.* Сложные оксиды структурных типов пирохлора, граната и муратаита – матрицы для иммобилизации актинидных отходов ядерной энергетики: автореф. … дис. д-ра геол.-минер. наук / С. В. Юдинцев. – М.: ИГЕМ, 2009. – 46 с.

5. Synthetic Minerals with the Pyrochlore and Garnet Structures for Immobilization of Actinide-Containing Wastes / N. P. Laverov [et al.] // Geokhimiya. – 2010. – Vol. 48, N 1. – P. 3–16.

6. *Перевалов, С. А.* Инкорпорирование актиноидов в минералоподобные матрицы / С. А. Перевалов // Рос. хим. журн. – 2005. – Т. XLIX, № 2. – С. 107–114.

7. Immobilisation of actinides in pyrochlore-type matrices produced by self-propagating high-temperature synthesis / S. E. Vinokurov [et al.] // C. R. Chimie. – 2007. – N 10. – P. 1128–1130.

8. Изучение титанатной керамики на основе пирохлора как формы для иммобилизации избыточного плутония. 1. Радиационная устойчивость / Ю. Ф. Волков [и др.] // Радиохимия. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 322–328.

9. Radiation stability of gadolinium zirkonate: a waste form for plutonium disposition / S. X. Wang [et al.] // J. Mater. Res. – 1999. – Vol. 14, N 12. – P. 4470–4473.

10. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) керамики на основе пирохлора для иммобилизации долгоживущих высокоактивных отходов / Т. В. Баринова [и др.] // Радиохимия. – 2013. – Т. 55, № 6. – С. 539–543.

11. Фазовое строение и радиационная устойчивость матриц для изоляции РЗЭ-актинидных отходов / Н. П. Лаверов [и др.] // Докл. РАН. – 2012. – Т. 443, № 6. – С. 726–731.

12. Отходы переработки ядерных материалов и вещества-матрицы для их иммобилизации (аналитический обзор) / А. В. Балуев [и др.] // Радиохимия. – 2000. – Т. 42, № 4. – С. 295–307.

13. Zirconoliterich ceramics for actinide wastes / E. R. Vance [et al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1995. – Vol. 353. – P. 767–774.

14. Керметные матрицы для изоляции отходов с долгоживущими радионуклидами, изготовленные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом / Н. П. Лаверов [и др.] // Радиохимия. – 2012. – Т. 54, № 5. – С. 472–475.

16. Радиохимическая переработка V-Cr-Ti-сплава после снятия с эксплуатации термоядерного реактора ДЕМО / С. А. Бартенев [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2003. – № 1. – С. 3–7.

17. Искусственная радиоактивность, создаваемая нейтронной бомбардировкой / Э. Амальди [и др.] // Успехи физ. – 1935. – Т. XV, Вып. 7. – С. 838–870.

Поступила в редакцию 08.12.2015

УДК 674.812

Е. П. ШИШАКОВ, С. И. ШПАК, П. А. ЧУБИС, М. О. ШЕВЧУК, В. В. КОВАЛЬ

КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: eshishakov@mail.ru

Изучено влияние диоксида кремния (ДОК) на физико-химические свойства карбамидоформальдегидных смол (КФС) и фанеры, изготовленной с использованием наполненных смол. Добавка ДОК в смолу приводит к увеличению ее кислотности и повышению реакционной способности. При этом снижается расход катализатора отверждения смолы в 1,5−2,0 раза, а фанера, полученная с использованием ДОК, имеет более высокую механическую прочность.

Ключевые слова: карбамидоформальдегидная смола, диоксид кремния, катализаторы, фанера.

E. P. SHISHAKOV, S. I. SHPAK, P. A. CHUBIS, M. A. SHAUCHUK, V. V. KOVAL'

UREA-FORMALDEHYDE RESINS FILLED WITH SILICON DIOXIDE

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,
e-mail: eshishakov@mail.ru

The effect of silicon dioxide (SDO) on the physico-chemical properties of urea-formaldehyde resins and plywood made with the modified resins, has been studied. SDO addition to the resin increases its acidity and reactivity. This reduces the consumption of catalyst for resin curing 1,5−2,0 times, and plywood, obtained using SDO, has higher mechanical strength.

Keywords: urea-formaldehyde resin, silicon dioxide, catalysts, plywood.

Введение. В настоящее время при производстве фанеры и древесно-стружечных плит используются преимущественно карбамидоформальдегидные смолы (КФС) различных марок. При этом они либо производятся на самом предприятии, где выпускают древесные плиты или фанеру, либо закупаются за рубежом, преимущественно в Российской Федерации. Доля затрат на смолу в структуре себестоимости готовой продукции довольно велика и составляет около 25–30%. В условиях жесткой конкуренции на рынке актуальным является снижение себестоимости продукции, например, за счет уменьшения расхода смолы. Применение эффективных наполнителей в составе связующего позволит уменьшить расход смолы, а также повысить ее качество за счет повышения прочностных показателей и снижения содержания свободного формальдегида в готовой продукции.

В качестве наполнителей в составе связующего на основе КФС могут использоваться отходы производства кристаллического кремния [1], отвержденный карбамидоформальдегидный полимер [2], природные алюмосиликаты [3], шунгиты [4], древесная мука [5–7], оксиды алюминия [8]. В последнее время усилился интерес по использованию в качестве наполнителя для КФС различных форм диоксида кремния [9–11]. По мнению авторов публикакций [9–11], использование кремнийсодержащих наполнителей, обладающих высокой удельной поверхностью, позволяет не только повысить прочностные показатели изделий, изготовленных с применением модифицированных КФС, но и снизить содержание свободного формальдегида в них. Однако информации по влиянию кремнийсодержащих наполнителей на физико-химические свойства связующего недостаточно.

Цель работы – изучение влияния диоксида кремния (ДОК) на физико-химические свойства карбамидоформальдегидного связующего и продукции, изготовленной с его использованием.

Материалы и методы исследования. В экспериментах использовали промышленные образцы КФС марок КФ-МТ-15 и КФ-НФП, показатели качества которых представлены в табл. 1. По результатам анализа КФС марок КФ-МТ-15 и КФ-НФП соответствуют требованиям технических условий.

В качестве наполнителя использовался ДОК – побочный продукт производства минеральных удобрений, техническая характеристика которого приведена в табл. 2.

Таблица 1. **Свойства КФС**

Наименование показателя	Смола КФ-МТ-15	Смола КФ-НФП
Внешний вид	Однородная суспензия белого цвета без механических включений	Однородная суспензия белого цвета без механических включений
Массовая доля сухого остатка, %	64,5	66,2
Массовая доля свободного формальдегида,%,	0,13	0,08
Условная вязкость при (20,0±0,5)°С по вискозиметру ВЗ-246, с	73	85
Концентрация водородных ионов, pH	7,7	7,8
Время желатинизации при 100°С, с	69	50
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция, в соотношении по объему	1:3	1:2

Таблица 2. **Свойства ДОК**

Наименование показателя	Результат анализа
Внешний вид	Порошок белого цвета
Массовая доля SiO_2 в пересчете на сухое вещество, %	78
Массовая доля воды, %	9,6
pH водной вытяжки	4,6
Остаток на сите с сеткой № 0063, %	3,2

Результаты и их обсуждение. Согласно технической документации ДОК может содержать некоторое количество минеральных кислот и солей алюминия, которые будут диффундировать из частиц ДОК в смолу и вызывать ее подкисление, а следовательно, и влиять на ее свойства. Для изучения этого явления исследовали изменение кислотности (величины pH) водной вытяжки ДОК во времени. Для этого в дистиллированную воду помещали навеску ДОК в количестве 1; 5 и 20%. Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки при скорости вращения 150–200 об/мин и температуре 20 ± 1 °С. Полученные зависимости приведены на рис. 1.

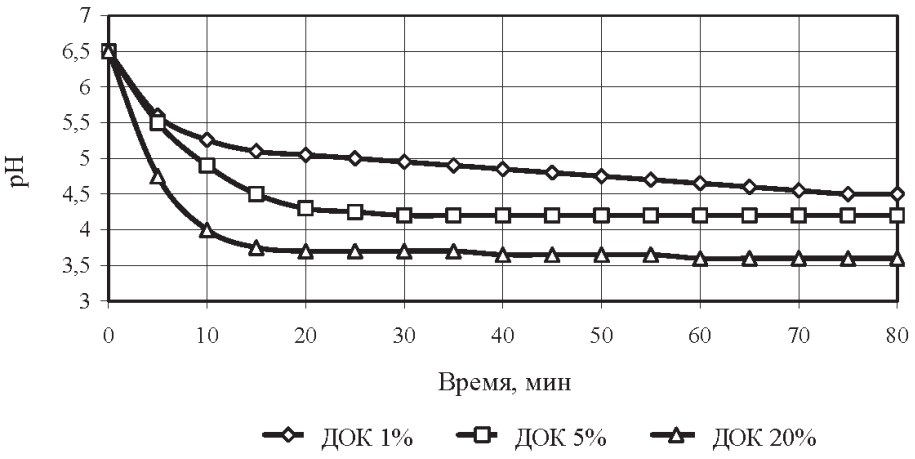


Рис. 1. Изменение величины pH водной вытяжки ДОК во времени

Даже при минимальной дозировке ДОК в количестве 1% в течение первых 20 мин происходит значительное подкисление среды: через 5 мин от начала экстракции величина pH снижается с 6,5 до 5,6, в течение 10 мин – до 5,25, а через 20 мин составляет 5,05. При последующем перемешивании скорость экстракции кислых компонентов замедляется: через 40 мин величина pH составляет 4,85, через 60 мин – 4,65, а через 80 мин – 4,50. С увеличением дозировки ДОК до 5% кислотность среды возрастает значительно быстрее: через 5 мин экстракции величина pH составляет 5,52, через 10 мин – 4,93, а через 20 мин снижается до 4,28. Основная часть кислых компонентов ТДК переходит в раствор в течение 20–30 мин. При продолжении экстракции величина pH изменяется незначительно. Аналогичная зависимость наблюдается при дозировке ДОК, равной 20%. Полная диффузия кислых компонентов из ДОК заканчивается в течение 50–60 мин.

КФС содержит амидные и аминогруппы способные нейтрализовать подкисление реакционной смеси, вызванное выделением кислых компонентов из ДОК. В то же время кислые реагенты могут активизировать процесс поликонденсации (отверждения) карбамидоформальдегидных олигомеров.

Классическими латентными катализаторами отверждения КФС являются аммонийные соли сильных минеральных кислот, главным образом хлорид и сульфат аммония (СА). Механизм действия аммонийных солей на процесс отверждения КФС протекает по следующей схеме [12]:

$$NH_4Cl + 2CH_2O \rightarrow CH_3NH_2 \cdot HCl + HCOOH, \quad (1)$$

$$-NH-CH_2OH + NH_2- \rightarrow -NH-CH_2-NH- + H_2O, \quad (2)$$

$$-NH-CH_2OH + HO-CH_2-NH- \rightarrow -NH-CH_2-O-CH_2-NH- + H_2O. \quad (3)$$

В результате прохождения реакции между аммонийными солями и свободным формальдегидом, присутствующем в КФС, образуется муравьиная кислота, вызывающая снижение pH (реакция 1). В результате подкисления среды активно протекают реакции поликонденсации, приводящие к образованию метиленовых и метиленэфирных связей (реакции 2 и 3).

В случае использования ДОК, содержащего неорганические кислоты и их соли, суммарное количество кислых реагентов может значительно увеличиваться. При использовании СА в количестве 1% от массы смолы происходит плавное подкисление клеевой композиции: в течение первого часа величина pH снижается с 7,45 до 6,55, в течение второго часа до 6,22, третьего – до 6,03, четвертого – до 5,92. При использовании комбинированных катализаторов-наполнителей подкисление клеевой композиции происходит значительно быстрее, особенно в течение первого часа. Так, для композиции (10% ДОК + 0,5% СА) после выдержки в течение 1 ч pH составляет 6,18, для композиции (20% ДОК + 0,4% СА) – 5,53, а для композиции (20% ДОК + 2% СА) – 5,44. При последующей выдержке клеевой композиции происходит ее дальнейшее подкисление, хотя и более медленное. Через 8 ч выдержки (1 рабочая смена) величина pH составляет 5,57 для композиции, содержащей 1% СА; 5,22 – для композиции (10% ДОК +0,5% СА); 4,61 – для композиции (20% ДОК +0,4% СА) и 4,56 – для композиции (20% ДОК + 2% СА).

В результате подкисления клеевого состава на основе КФС марки КФ-МТ-15 при его выдержке происходит дальнейшая конденсация карбамидоформальдегидных олигомеров связующего, приводящая к нарастанию вязкости клеевого состава (рис. 2).

При использовании СА увеличение условной вязкости, измеренной на вискозиметре ВЗ-246, невелико и составляет 2 с через 4 ч и 16 с через 8 ч от начала приготовления клеевой смеси. При использовании комбинированных систем наполнитель–отвердитель увеличение вязкости происходит значительно быстрее, особенно для систем (20% ДОК + 1% СА) и (20% ДОК + 0,4% СА). Из опыта работы деревообрабатывающих предприятий известно, что максимальная вязкость клеевой смеси должна составлять 180–200 с, а минимальное время ее хранения должно быть не менее 4–6 ч. Изученные композиции удовлетворяют этим требованиям.

При использовании смолы КФ-НФП рабочее время применения клеевой композиции на 10–20% меньше, это связано с более высокой вязкостью исходной смолы, а следовательно, с более высокой степенью конденсации олигомеров на стадии ее получения.

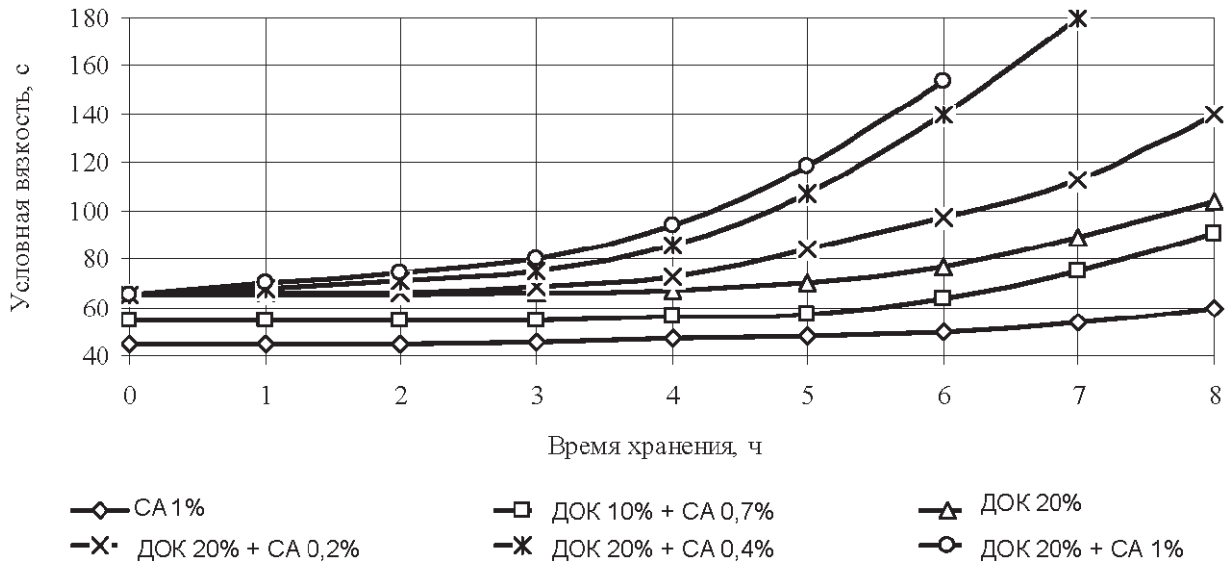


Рис. 2. Изменение вязкости клеевого состава во времени

В результате протекания реакции поликонденсации, происходящей при выдержке (хранении) клеевой композиции, снижается время желатинизации (отверждения) клеевой композиции при температуре 100°С. При использовании 1% СА время желатинизации свежеприготовленного клеевого состава составляет 95 с, через 4 ч снижается до 90 с, а через 8 ч – до 81 с. При использовании системы (20% ДОК + 0,4% СА) время желатинизации значительно меньше и составляет 80 с у свежеприготовленной композиции и 51 с – через 8 ч с момента приготовления клеевой композиции. Необходимо отметить, что композиция, содержащая 20% ДОК, может отверждаться без добавки СА. В этом случае время желатинизации составляет 105 с у свежеприготовленной композиции и снижается до 80 с через 8 ч. Благодаря присутствию примесей кислого характера, а также солей алюминия, содержащихся в ДОК, можно снизить количество основного катализатора отверждения КФС.

Для установления оптимального состава проведены исследования по влиянию дозировки СА на время желатинизации смолы КФ-МТ-15, содержащей 10 и 20% ДОК при времени выдержки 3 ч (рис. 3).

При использовании только СА оптимальное количество катализатора составляет 0,8–1,2% от массы смолы, что соответствует количеству, применяемому в промышленности. В этом случае время желатинизации составляет 81–82 с.

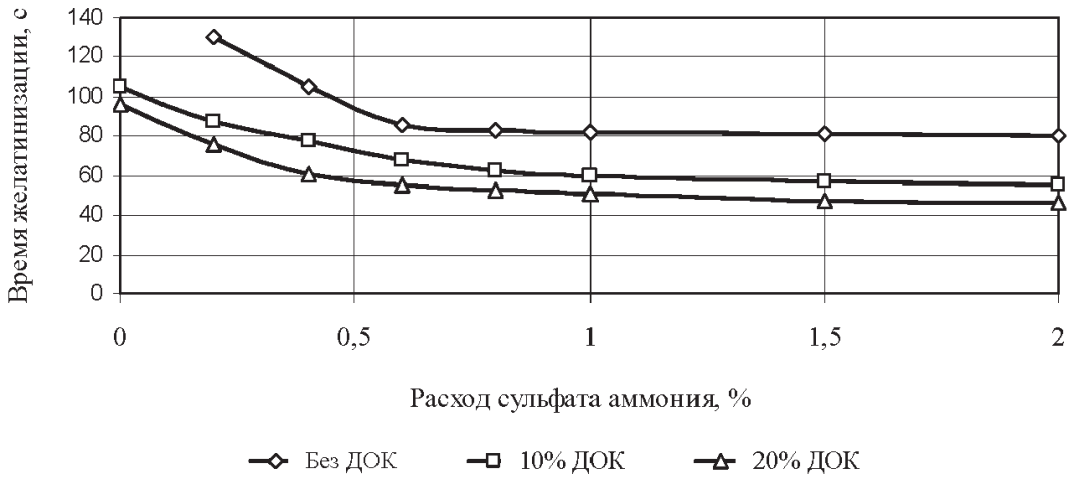


Рис. 3. Влияние количества сульфата аммония на время желатинизации клеевого состава

Для композиции, содержащей 10% ДОК, оптимальное количество СА составляет 0,6–0,8%, а для композиции с 20% ДОК – 0,5–0,7% СА. При этих дозировках время желатинизации составляет 63–65 и 55–58 с соответственно, что на 20–25 с меньше, чем при использовании СА. Меньшее время желатинизации позволит проводить более интенсивный режим прессования композиционных материалов (фанеры, древесно-стружечных плит), изготовленных с использованием композиционных клеев или снизить температуру прессования при их изготовлении.

С использованием изученных клеевых композиций были изготовлены опытные образцы пятислойной фанеры. Наружные слои были изготовлены из шпона древесины березы толщиной 1,5 мм. Для внутренних слоев использовали шпон из древесины ольхи. Расход клеев составлял 128 г/м^2 шпона, давление прессования – 2,0 МПа, температура плит пресса – 120ºС, время прессования пакета шпона – 2 мин, время снятия давления – 1 мин.

Испытания полученной фанеры проводили через 3-е суток после изготовления по ГОСТам 3916.1–96, 3916.2–96, 9624–93.

Полученные показатели и требования ГОСТов приведены в табл. 3.

Таблица 3. **Свойства опытных образцов фанеры**

Показатель	Состав связующего для получения фанеры			Требования ГОСТов 3916.1-96, 3916.2-96
	КФС+1% СА (контроль)	КФС + 10% ДОК +1%СА	КФС + 20% ДОК +0,5%СА	
Прочность на скалывание в сухом состоянии, МПа	2,1	2,5	2,6	Не нормируется
Прочность на скалывание после вымачивания в воде в течение 24 ч, МПа	1,8	2,2	2,1	Не менее 1,0
Содержание формальдегида, мг/100 г фанеры	5,5	5,2	5,0	До 8,0 для класса Е1

Все образцы полученной фанеры соответствовали требованиям ГОСТа.

Заключение. ДОК, образующийся в качестве побочного продукта при производстве минеральных удобрений, содержит примеси минеральных кислот и солей алюминия, переходящих в клеевую композицию и снижающих величину pH клея. Применение ДОК позволяет снизить расход традиционного катализатора отверждения (СА) в 1,5–2,0 раза. Использование ДОК повышает реакционную способность клеевой композиции (время желатинизации при 100 °С снижается на 20–30 с), а также позволяет снизить расход смолы при производстве фанеры на 10–20%.

Фанера, изготовленная с использованием ДОК, имеет более высокие механические показатели: прочность в сухом состоянии увеличивается на 19–23%, а после вымачивания в воде на 16–22%; содержание формальдегида снижается на 5–10%.

Список использованной литературы

1. Клеевая композиция: пат. 1703671 А1 СССР / Куликов В. А., Денисов С. В., Казакевич Т. Н.; заявл. 02.08.1989; опубл. 07.01.1992. Бюл. № 1. С. 3.

2. Клеевая композиция: пат. 1838357 А3 СССР / Буханько А. И., Андропов В. И.; заявл. 26.06.1991; опубл. 30.08.1993. Бюл. № 32. С. 2.

3. Низкотоксичная клеевая композиция на основе карбамидоформальдегидной смолы с алюмосиликатным наполнителем: пат. 2114144 С1 Рос. Федерация. №95107366/04 / Высоцкий А. В., Варанкина Г. С., Каменев В. П.; заявл. 06.05.1995; опубл. 27.06.1998. Бюл. № 13. С. 5.

4. Древесно-стружечные плиты на основе карбамидоформальдегидной смолы, модифицированной наноразмерным шунгитом / Н. Г. Панов [и др.] // Лесной вестник МГУЛ. – 2012. – № 2(85). – С. 135–139.

5. Клеевая композиция для изготовления клееных слоистых материалов и способ получения для нее наполнителя: пат. РФ №2264426 С1 / Лавлинская О. В. [и др.]; заявл. 17.03.2004; опубл. 20.11.2005. Бюл. № 32. С. 5.

6. Клеевая композиция для изготовления клееных слоистых материалов: пат. РФ № 2504567 С1 / Мурзин В. С. [и др.]; заявл. 22.10.2012; опубл. 20.01.2014. Бюл. № 2. С. 7.

7. Аминоформальдегидные смолы, их применение и изделия, изготовленные из них: пат. РФ № 2505566 С1 / Слейшер Джон Д., Шварцентрубен Джефор; заявл. 08.12.2010; опубл. 27.01.2014. Бюл. № 3. С. 30.

8. Связующие для изготовления древесных плит (варианты): пат. РФ № 2258728 С2 / Леонович А. А. [и др]; заявл. 26.12.2003; опубл. 20.08.2005. Бюл. № 23. С. 6.

9. *Леонович, А. А.* Использование золя кремнезема в качестве адгезива в производстве низкотоксичных древесно-стружечных плит / А. А. Леонович, Л. П. Ковриженых // Деревообрабатывающая пром-сть. – 1997. – № 4. –С. 13–14.

10. *Воронина, Г. С.* Высокоэффективная добавка в карбамидоформальдегидные связующие для производства низкотоксичных древесно-стружечных плит / Г. С. Воронина, А. В. Высоцкий, В. Г. Малютин // Деревообрабатывающая пром-сть. – 1996. – № 4. – С. 6–12.

11. *Чубинский, А. Н.* Формирование низкотоксичных древесно-стружечных плит с использованием модифицированных клеев / А. Н. Чубинский, Г. С. Воронина. – Лесной журн. – 2013. – № 6. – С. 67–73.

12. *Доронин, Ю. Г.* Синтетические смолы в деревообработке / Ю. Г. Доронин, С. Н. Мирошниченко, М. М. Свиткина. – М.: Лесная промыш-сть. – 1987. – 224 с.

Поступила в редакцию 10.11.2015

УДК 666.1.01

Н. М. БОБКОВА, Е. Е. ТРУСОВА

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: bobkova@belstu.by, trusovakaterina@mail.ru

Приведены результаты исследования поведения сульфата натрия в силикатных расплавах при различных условиях синтеза как перспективного компонента шихты для получения полых стеклянных микросфер.

Ключевые слова: полые стеклянные микросферы, силикатный расплав, газообразующие компоненты, сульфат натрия.

N. M. BOBKOVA, E. E. TRUSOVA

ABOUT SODIUM SULFATE BEHAVIOR IN THE SILICATE MELTS

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,
e-mail: bobkova@belstu.by, trusovakaterina@mail.ru

Knowledge on sodium sulfate behavior in the silicate melts at the different synthesis conditions as a promising component of the batch for the production of hollow glass microspheres was extended.

Keywords: hollow glass microspheres, silicate melts, gas-forming components, sodium sulfate.

Одним из перспективных ультралегковесных наполнителей для композитов на основе полимеров, а также лаков и красок являются полые стеклянные микросферы (ПСМ). Последние представляют собой мелкодисперсные сыпучие порошки, состоящие из полых микросфер диаметром от 20 до 250 мкм [1–4].

Ключевым моментом любого способа изготовления ПСМ является сохранение условий для растворения определенного количества газов в расплаве в процессе изготовления исходного стекла в качестве полупродукта и выделение их при последующем нагреве в результате термической диссоциации [5]. Существует три источника газов в стеклах: химически связанные газы шихты в виде карбонатов, нитратов и сульфатов; адсорбированные газы шихты – в основном O_2 и N_2, и газы пламенного пространства.

Процессы получения стеклообразующих расплавов непосредственно связаны как со взаимодействием газовой среды со стекольным расплавом, так и с растворением и последующим разложением газообразующих компонентов в процессе синтеза стекол. В том и другом случае эти причины являются источником образования в стекле так называемых «вторичных» пузырей, которые играют отрицательную роль в процессе осветления стекол при нарушении режимов охлаждения стекломассы или, наоборот, способствуют выделению растворенных в стекле газов при получении полых стеклянных микросфер.

Способность стекольного расплава растворять газы окружающей среды достаточно глубоко изучалось Н. А. Панковой [6–7]. В этих работах был предпринят термодинамический анализ процессов взаимодействия стекломассы с газами окружающей среды. Со стекломассой могут взаимодействовать газы CO_2, SO_2, H_2O, O_2 и N_2. При пропускании газов CO_2 и SO_2 через расплав они соединяются главным образом со щелочными оксидами по реакции (условно):

$$Na_2Si_2O_5 + CO_2 \leftrightarrow Na_2CO_3 + 2SiO_2,$$
$$Na_2Si_2O_5 + SO_2 + 1/2\ O_2 \leftrightarrow Na_2SO_4 + 2SiO_2.$$

Установлено, что с ростом температуры и повышением кислотности стекломассы реакция взаимодействия CO_2 и SO_2 со стекломассой сдвигается в сторону выделения газов из стекломассы.

Термодинамический анализ процессов растворения CO_2 в стекломассе показал, что углекислота из атмосферы печи в стекломассе не растворяется. SO_2 взаимодействует со стекольным расплавом при температурах ниже 1100–1200 °С. При температурах выше 1100–1200 °С этот процесс идет в сторону выделения SO_2 из расплава. Равновесные концентрации SO_2 в интервале температур 1300–1500 °С оказываются на 1–2 порядка ниже фактического содержания SO_3 в стекле.

Результаты термодинамических расчетов для процессов, протекающих с выделением SO_2, позволили определить предельную расчетную концентрацию SO_3 в стекле, ниже которой они теряют способность образовывать вторичные пузыри. Согласно расчетам, она составляет 0,05–0,1 мас.% SO_3. Но эта концентрация отличается от практически безопасной, равной 0,4 мас.% SO_3, и лишь при содержании 0,8 мас.% SO_3 давление газов в стекломассе становится выше атмосферного, что способствует возникновению вторичных пузырей.

В соответствии с работой [6] пропускание SO_2 (в чистом виде или в смеси с кислородом) через расплав силикатного стекла ведет к тому, что часть газа усваивается расплавом с образованием сульфата натрия. Растворимость SO_2 растет с ростом концентрации R_2O и ионов переменной валентности. Исследование процессов химического взаимодействия расплавленной стекломассы с газовой средой стекловаренных печей и дегазации стекломассы или ее пресыщения газами тесно связано с разработкой методов управления режимом дегазации стекломассы и количественной оценкой степени пресыщения стекломассы газами.

Но основным источником газов в стекле являются химически связанные газы шихты в виде карбонатов, нитратов и сульфатов. В шихтах наиболее распространенных стекол содержится до 20% химически связанных газов и лишь некоторая часть газов адсорбированных частицами шихты.

Ниже приведены данные по поведению при нагревании применяемых в шихтах газообразующих компонентов (в чистом виде) [8]:

Na_2CO_3: при 854 °С – плавление, при 1100 °С – разложение на $Na_2O + CO_2$;

$NaNO_3$: при 307 °С – плавление, при 380 °С – разложение на $NaNO_2 + 1/2O_2$, при 725 °С – разложение на $Na_2O + NO$;

Na_2SO_4: при 884 °С – плавление, при 1200–1220 °С – разложение на $Na_2SO_3 + 1/2O_2$, при температуре > 1400 °С – разложение на $Na_2O + SO_2$;

K_2CO_3: при 891 °С – плавление;

KNO_3: при 334 °С – плавление, при >400 °С – разложение на $KNO_2 + 1/2O_2$;

$CaCO_3$: при 850–894 °С – разложение на $CaO + CO_2$;

$MgCO_3$: при 740 °С – разложение на $MgO + CO_2$.

Таким образом, температура разложения сульфата натрия среди газообразующих компонентов оказывается самой высокой, что является следствием его достаточно высокой устойчивости в расплаве стекла (в окислительной среде).

Большая часть газообразующих компонентов шихты разлагается в процессе варки стекол на этапах силикато- и стеклообразования, а образующиеся газы уходят из стекломассы на этапах осветления и гомогенизации.

Сульфат натрия как источник Na_2O в производстве промышленных стекол имеет весьма ограниченное применение (всего 4–5 мас.% Na_2O от общего содержания оксида натрия в стекле), так как при разложении сульфата натрия в период варки в атмосферу выделяется SO_2, отрицательно влияющий на экологическую обстановку:

$$Na_2SO_4 + SiO_2 \leftrightarrow Na_2SiO_3 + SO_3,$$
$$2SO_3 \leftrightarrow SO_2 + O_2.$$

Сульфат натрия используют главным образом как интенсификатор процессов осветления стекломассы. Для ускорения процессов разложения сульфатов натрия в процессе варки и повышения степени однородности расплава в шихту сульфатсодержащих стекол добавляют восстановитель – уголь (С):

$$Na_2SO_4 + C \leftrightarrow Na_2SO_3 + CO_2.$$

Образующийся сульфит разлагается без плавления при более высоких температурах. Количество восстановителя ограничивается, так как при его избытке образуется сульфид натрия (Na_2S), который в присутствии примесей оксида железа образует комплексы, окрашивающие стекло в коричневые оттенки.

Особенность сульфата натрия среди других газообразующих компонентов – его раннее плавление без разложения. Реакция между Na_2SO_4 и SiO_2 в окислительной среде протекает с заметной скоростью только при температурах 1100–1200 °С, а в высоковязком силикатном расплаве она замедляется до температур 1400–1450 °С с выделением SO_3 и SO_2 [9].

Эта особенность поведения сульфата натрия при варке силикатных стекол позволяет сохранять его в расплаве при температурах варки 1300–1350 °С в растворенном состоянии, а затем при последующим нагреве до температур выше 1380–1440 °С способствует активному образованию «вторичных» пузырей и обеспечивает возможность получения полых стеклянных микросфер.

Ряд экспериментальных работ непосредственно посвящен изучению процесса прохождения реакций между силикатным расплавом и введенными в него сульфатами натрия и лития.

В работе [10] были синтезированы четыре серии стекол: две в литиевой силикатной и две в натриевосиликатной системах состава дисиликата и трисиликата щелочного металла. Затем стекла в порошкообразном состоянии смешивались с различным количеством сульфата лития или сульфата натрия. В натриевосиликатных системах соответствующие смеси плавились при 1150–1300 °С, а в литиевых – 1000–1050 °С. Количество SO_3 в полученных стеклах определялось химическим анализом.

Установлено, что максимальное содержание SO_3 в прозрачных стеклах натриевосиликатной системы составило 4,7 мол.%, а в литевосиликатной – 7,1 мол.%. Значит, щелочносиликатные расплавы способны растворять сульфат натрия с последующим образованием стекла. Однако температура варки стекла должна быть ниже температур разложения сульфата натрия в расплаве.

Изучалось также стеклообразование в присутствии сульфата натрия в системах $Na_2O(PbO)$–$SiO_2(B_2O_3,\ P_2O_5)$–SO_3 [11, 12]. Установлено, что в расплавах силикатных стекол разложение Na_2SO_4 происходит при температуре 1400–1440 °С, а растворимость растет с увеличением содержания Na_2O в стекле и снижением вязкости расплава.

В боратных стеклах с введением SO_3 химическим анализом установлено, что максимальное содержание SO_3 может составлять 23 мол.% [13].

Таким образом, на основе анализа литературных данных можно сформулировать основные требования к стеклу для получения полых стеклянных микросфер.

1. Температура синтеза сульфатсодержащих стекол не должна превышать 1300–1350 °С, так как температура разложения сульфата в силикатном расплаве составляет 1400–1440 °С.

2. Варка стекол должна протекать в окислительной среде.

3. Расплавы стекол должны обладать низкой энергией активации вязкого течения.

4. Количество SO_3, вводимое сульфатом, должно превышать безопасный предел его растворимости – 0,4 мас.%, ниже которого вторичные пузыри вообще не образуются.

С учетом этих предпосылок нами были синтезированы стекла на основе стеклообразующей системы Na_2O–CaO–SiO_2 при дополнительном введении постоянных добавок B_2O_3, K_2O, ZnO. Синтез стекол производился в газопламенной печи при максимальной температуре 1350 °С в окислительной среде, которая обеспечивалась введением K_2O в виде KNO_3. Количество сульфата составляло 5 мас.% оксида натрия от общего количества Na_2O в стекле. На рис. 1 приведена кривая ДСК сульфатсодержащего стекла. Как видим из рисунка четко проявляется эндоэффект в области 1380–1420 °С, обусловленный вторичным выделением SO_3 из синтезированного стекла

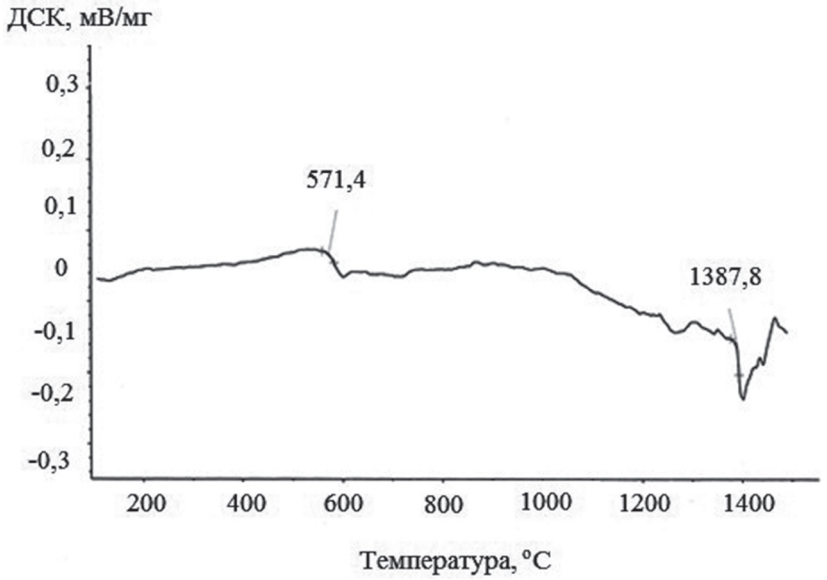


Рис. 1. Кривая ДСК сульфатсодержащего стекла

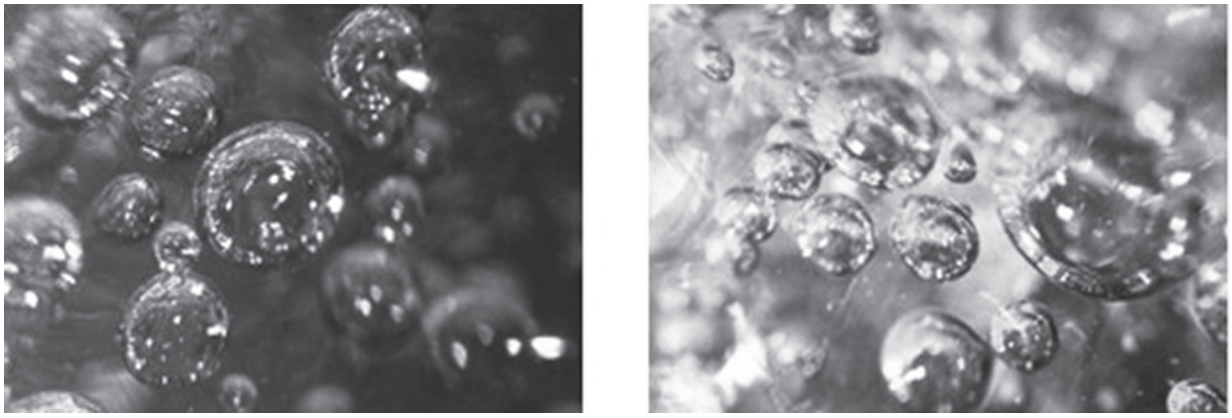


Рис. 2. Образование «вторичных» пузырей при повторной термообработке сульфатсодержащего стекла

при повторном нагреве. Рис. 2 демонстрирует образование «вторичных» пузырей в стекле при его повторном нагреве при 1450 °С.

Таким образом, поведение сульфата натрия в расплаве силикатных стекол существенно зависит от окислительно-восстановительного потенциала в процессе синтеза. В восстановительной среде Na_2SO_4 разлагается при температурах до 1100–1200 °С на сульфит или сульфид натрия и кислород, а в окислительной Na_2SO_4 способен сохраняться в расплаве стекла без разложения до температуры 1300–1350 °С и диссоциировать с выделением SO_3 только при повторном нагреве до 1400–1450 °С.

Список использованной литературы

1. *Асланова, М. С.* Полые неорганические микросферы / М. С. Асланова, В. Я. Стеценко, А. Ф. Шустров // Обзор. информ. Сер. хим. пром-сть за рубежом. – 1991. – Вып. 9. – С. 33–51.

2. *Костовская, Е. Н.* Производство и применение в лакокрасочных материалах техногенных наполнителей / Е. Н. Костовская, Л. В. Сутарева, Т. И. Подъячева // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1970. – № 2. – С. 29–32.

3. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справ. пособие / Под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 736 с.

4. *Берлин, А. А.* Упрочненные газонаполненные пластмассы / А. А. Берлин, Ф. А. Шутов. – М.: Химия, 1980. – 222 с.

5. *Будов, В. В.* Физико-химические процессы в технологии полых микросфер / В. В. Будов // Стекло и керамика. – 1990. – № 3. – С. 9–10.

6. *Панкова, Н. А.* Исследование механизмов процесса осветления стекломассы в промышленных условиях: автореф. дис. … д-ра техн. наук / Н. А. Панкова. – М., 1976. – 34 с.

7. *Панкова, Н. А.* Влияние состава газовой среды стекловаренных печей на растворимость газов в листовом стекле / Н. А. Панкова, Л. Я. Левин // Физика и химия стекла. – 1976. – Т. 2, № 2. – С. 162–165.

8. *Рипан, Р.* Неорганическая химия / Р. Рипан, Н. Читяну. – М.: Мир, 1971. – 351 с.

9. *Preston, E.* Study on the volitarization of sulfats from soda lime glasses / E. Preston, W. Turner, H. Laitwaite // J. Soc. Glass. Techn. – 1936. – Vol. 20, N 79. – P. 127–138.

10. *Колесова, В. А.* О сульфатных группировках в сетках щелочносульфатносиликатных стекол / В. А. Колесова, И. С. Игнатьев, Н. Е. Калинина // Физика и химия стекла. – 1976. – Т. 2, № 5. – С. 400–404.

11. *Стефановский, С. В.* Структура стекол систем $Na_2O–SiO_2(P_2O_5)–SO_3$ / С. В. Стефановский, Е. И. Кочеткова, Н. П. Соколова // Физика и химия стекла. – 1989. – Т. 15, № 1. – С. 57–61.

12. *Papadopoulos, K.* The sobulity SO_3 in sods lime melts / K. Papadopoulos // Phys.Chem. Glasses. – 1973. – Vol. 14, N 3. – P. 60–65.

13. *Zahiz, M.* Synthese et conductive de verres du systeme $B_2O_3–Na_2O–Na_2SO_4$ / M. Zahiz, R. Oleazcuaga, P. Hagenmuller // Mater. Res. Bull. –1982. – Vol. 17, N 2. – P. 217–222.

Поступила в редакцию 16.02.2016

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

АНАТОЛИЙ ИВАНОВИЧ ЛЕСНИКОВИЧ

(К 75-летию со дня рождения)



3 апреля исполнилось семьдесят пять лет со дня рождения заведующего кафедрой общей химии и методики преподавания химии Белорусского государственного университета, академика, доктора химических наук, профессора, заслуженного работника образования Республики Беларусь Анатолия Ивановича Лесниковича.

А. И. Лесников родился в совхозе Рачковичи Слуцкого района Минской области. В 1961 г. он поступил на химический факультет Белорусского государственного университета, где уже на младших курсах начал заниматься научными исследованиями на кафедре неорганической химии. Свою дипломную работу, которая была посвящена изучению закономерностей каталитического окисления сернистого ангидрида и получила очень высокую оценку, А. И. Лесникович выполнил в Институте неорганического катализа Немецкой академии наук (г. Берлин). В дальнейшем проблематика управления быстропротекающими химическими реакциями стала основой всей его научной деятельности.

После окончания химического факультета в 1965 г. А. И. Лесникович поступил в аспирантуру и в 1969 г. защитил кандидатскую диссертацию, которую выполнил под руководством академика НАН Беларуси В. В. Свиридова. В последующие годы он работал на кафедре неорганической химии в должности ассистента, а затем старшего преподавателя и доцента, успешно сочетая научную и педагогическую деятельность.

В 1978 г., не порывая с педагогической деятельностью на кафедре неорганической химии, А. И. Лесникович стал заведующим лабораторией высокотемпературных реакций в только что организованном Научно-исследовательском институте физико-химических проблем БГУ (НИИ ФХП БГУ).

В эти годы под руководством А. И. Лесниковича проводились масштабные систематические исследования закономерностей структурно-химических превращений при термическом разложении, окислительной деструкции и горении различных сложных конденсированных систем, содержащих окислитель и способный к окислению (горению) компонент. В результате были найдены новые пути управления кинетической стабильностью конденсированных систем такого рода, установлены принципы регулирования параметров их горения, в том числе выявлены особенности влияния на горение различных ультрадисперсных добавок и разработаны новые компоненты горючих систем (твердых ракетных топлив), характеризующихся рекордной энергоемкостью. Эти исследования не потеряли своего практического и научного значения и по сей день. Важным результатом работ А. И. Лесниковича явилась также разработка метода изопараметрических соотношений, который делает возможным определение инвариантных кинетических параметров и открывает новые подходы к решению обратной кинетической задачи.

В 1986 г. А. И. Лесникович защитил докторскую диссертацию. В период с 1990 по 1996 г., продолжая заведовать лабораторией высокотемпературных реакций в НИИ ФХП БГУ, он занимал должность проректора по научной работе БГУ. В 1993 г. А. И. Лесникович был избран членом-корреспондентом, а в 1996 г. – академиком Академии наук Беларуси. С 1996 по 2000 г. он занимал должность первого заместителя председателя Государственного высшего аттестационного комитета Республики Беларусь. В 2000 г. А. И. Лесникович был назначен председателем Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь. В 2003–2008 гг. он являлся заместителем Председателя Президиума НАН Беларуси. Всю эту сложную и ответственную организационную деятельность А. И. Лесникович совмещал с научной и педагогической работой на химическом факультете и в НИИ физико-химических проблем БГУ. С 1995 г. и по настоящее время он заведует кафедрой общей химии и методики преподавания химии БГУ.

В последние годы под руководством А. И. Лесниковича выполнен целый ряд исследований, относящихся к проблеме термического разложения и горения, а также к проблеме синтеза ультрадисперсных веществ с регулируемой дисперсностью. Разработаны принципы химического осаждения ультрадисперсных металлов и их соединений на границе раздела водного раствора и несмешивающегося с водой органического растворителя, позволяющего регулировать как размеры наночастиц твердого продукта, так и его локализацию в водной среде или среде органического растворителя. Показана перспективность этого метода для получения нанокомпозитных материалов. Полученные различными методами нанокристаллические оксиды и металлы нашли применение в качестве компонентов антипиренов полимерных материалов, регуляторов характеристик горения горючих конденсированных систем различного назначения, а также для изготовления присадок к моторным маслам и в качестве магнитоабразивных материалов. Существенный вклад внесли исследования А. И. Лесниковича и в понимание механизма влияния различных огнеретардантов горения полимерных материалов. Под руководством академика А. И. Лесниковича защищено 13 кандидатских и одна докторская диссертация. Он является автором и соавтором более 400 научных статей и 60 авторских свидетельств на изобретения и патентов.

Много внимания А. И. Лесникович уделяет преподавательской и научно-методической работе, читает лекционные курсы по теоретическим основам неорганической химии и химии координационных соединений, а также кинетике гетерогенных реакций, он являлся одним из инициаторов внедрения в практику подготовки студентов БГУ обучающе-исследовательского принципа.

В 2006 г. за многолетнюю плодотворную работу и значительный вклад в развитие науки и образования в Республике Беларусь академик А. И. Лесникович был награжден медалью Ф. Скорины, а в 2012 г. за исследования в области создания новых наноматериалов удостоен Государственной премии Республики Беларусь.

Широкий научный кругозор, выдающиеся организаторские способности и человеческие качества создали А. И. Лесниковичу заслуженный авторитет в научном сообществе нашей страны. Коллеги по работе в Белорусском государственном университете и Национальной академии наук Беларуси, а также редколлегия журнала «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук», ученики сердечно поздравляют академика А. И. Лесниковича с юбилеем и желают крепкого здоровья и дальнейших успехов в научной работе и деле подготовки нового поколения специалистов-химиков!

Редакционная коллегия