

# ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

---

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК НАВУК. 2017. № 1

---

# ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

---

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2017. № 1

---

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

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

#### Главный редактор

**Сергей Александрович Усанов**, член-корреспондент,  
доктор химических наук, профессор

#### Редакционная коллегия

**Н. П. Крутько**, академик, доктор химических наук,  
профессор (*заместитель главного редактора*)

**А. В. Бильдюкевич**, академик, доктор химических наук,  
профессор (*заместитель главного редактора*)

**Я. В. Рощина** (*ведущий редактор журнала*)

**В. Е. Агабеков**, академик, доктор химических наук, профессор

**А. А. Гилеп**, кандидат химических наук

**О. Б. Дормешкин**, доктор технических наук, профессор

**Е. Н. Калиниченко**, член-корреспондент, доктор химических наук

**А. К. Карабанов**, академик, доктор геолого-минералогических наук, профессор

**В. Д. Кошевар**, доктор химических наук, профессор

**М. И. Кузьменков**, доктор технических наук, профессор

**А. И. Кулак**, член-корреспондент, доктор химических наук, профессор

**Ф. А. Лахвич**, академик, доктор химических наук, профессор

**В. Г. Левашкевич**, доктор геолого-минералогических наук

**И. И. Лиштван**, академик, доктор технических наук, профессор  
**В. И. Поткин**, член-корреспондент, доктор химических наук  
**Д. В. Свиридов**, член-корреспондент, доктор химических наук, профессор  
**В. А. Хрипач**, академик, доктор химических наук, профессор  
**О. И. Шадыро**, доктор химических наук, профессор  
**В. В. Шманай**, кандидат химических наук

**Редакционный совет:**

**В. Балтрунас**, доктор геологии, профессор (Литовская Республика)  
**П. Драшар**, доктор естественных наук, профессор (Чешская Республика)  
**Л. Маркс**, доктор наук, профессор (Республика Польша)  
**В. Я. Прушак**, член-корреспондент, доктор технических наук, профессор (Республика Беларусь)  
**А. В. Рогачев**, член-корреспондент, доктор химических наук, профессор (Республика Беларусь)  
**Чжао Лян**, доктор наук, профессор (Китайская Народная Республика)

*Входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь  
для опубликования результатов диссертационных исследований,  
включен в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)*

*Адрес редакции:*

*ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.  
Тел.: + 375 17 284-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru  
Сайт журнала: vestichem.belnauka.by*

---

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.

Серия химических наук. 2017. № 1.

*Выходит на русском, белорусском и английском языках*

---

Редактор *Я. В. Роцина*

Компьютерная вёрстка *О. Л. Смольской*

Подписано в печать 10.02.2017. Выход в свет 24.02.2017. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 68 экз. Заказ 19.

Цена: индивидуальная подписка – 10,34 руб., ведомственная подписка – 25,29 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,  
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2017

# PROCEEDINGS

## OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

---

CHEMICAL SERIES, 2017, no. 1

---

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

The Journal is registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information  
of the Republic of Belarus  
in the State Registry of Mass Media, reg. no. 390

### Editor-in-Chief

**Sergey Aleksandrovich Usanau,**  
Corresponding Member, D. Sc. of Chemistry, Professor

### Editorial Board:

- M. P. Krutsko,** Academician, D. Sc. of Chemistry, Professor (*Associate Editor-in-Chief*)  
**A. V. Bilyukevich,** Academician, D. Sc. of Chemistry, Professor (*Associate Editor-in-Chief*)  
**Ya. V. Roshchina** (*Lead Editor*)
- V. E. Agabekov,** Academician, D. Sc. of Chemistry, Professor (Republic of Belarus)  
**A. A. Gilep,** Ph. D. of Chemistry (Republic of Belarus)  
**O. B. Dormeshkin,** D. Sc. of Engineering, Professor (Republic of Belarus)  
**E. N. Kalinichenko,** Corresponding Member, D. Sc. of Chemistry (Republic of Belarus)  
**A. K. Karabanov,** Academician, D. Sc. of Geology and Mineralogy, Professor (Republic of Belarus)  
**V. D. Koshevar,** D. Sc. of Chemistry, Professor (Republic of Belarus)  
**M. I. Kuzmenkov,** D. Sc. of Engineering, Professor (Republic of Belarus)  
**A. I. Kulak,** Corresponding Member, D. Sc. of Chemistry, Professor (Republic of Belarus)  
**F. A. Lakhvich,** Academician, D. Sc. of Chemistry, Professor (Republic of Belarus)  
**V. G. Levashkevich,** D. Sc. of Geology and Mineralogy, (Republic of Belarus)  
**I. I. Lishtvan,** Academician, D. Sc. of Engineering, Professor (Republic of Belarus)  
**V. I. Potkin,** Corresponding Member, D. Sc. of Chemistry (Republic of Belarus)  
**D. V. Sviridov,** Corresponding Member, D. Sc. of Chemistry, Professor (Republic of Belarus)  
**V. A. Khripach,** Academician, D. Sc. of Chemistry, Professor (Republic of Belarus)  
**O. I. Shadyro,** D. Sc. of Chemistry, Professor (Republic of Belarus)  
**V. V. Shmanai,** Ph. D. of Chemistry (Republic of Belarus)

**Editorial Council:**

**V. Baltrunas**, D. Sc. of Geology, Professor (Republic of Lithuania)  
**P. Drasar**, D. Sc. of Natural Sciences, Professor (Czech Republic)  
**V. Ya. Prushak**, Corresponding Member, D. Sc. of Engineering, Professor (Republic of Belarus)  
**A. V. Rogachev**, Corresponding Member, D. Sc. of Chemistry, Professor (Republic of Belarus)  
**L. Marks**, D. Sc. of Geology, Professor (Republic of Poland)  
**Zhao Liang**, D. Sc. of Technology, Professor (China)

*The Journal is included in The List of Journals for Publication  
of the Results of Dissertation Research in the Republic of Belarus  
and in the database of Russian Science Citation Index (RSCI)*

*Address of the Editorial Office:*

*Akademicheskaya Str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.  
Tel.: + 375 17 284-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru  
Website: vestichem.belnauka.by*

---

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.

Chemical series, 2017, no. 1.

*Printed in Russian, Belarusian and English languages*

---

Editor *Ya. V. Roshchina*  
Computer imposition *O. L. Smolskaya*

It is sent of the press 10.02.2017. Appearance 24.02.2017. Format 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Offset paper.  
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher's signatures 16,4. Circulation 68 copies. Order 19.  
Price: individual subscription – 10,34 byn., departmental subscription – 25,29 byn.

Publisher and printing execution:

Republican unitary enterprise "Publishing House "Belaruskaya Navuka".  
Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions  
no. 1/18 dated August 2, 2013. License for the press no. 02330/455 dated December 30, 2013.  
Address: F. Scorina Str., 40, 220141, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",  
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2017

ISSN 0002-3590 (print.)

**ЗМЕСТ****ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ**

<b>Солдатов В. С., Косандрович С. Ю., Ионова О. В.</b> Получение ионообменных субстратов для растений	7
<b>Синютнич Ю. В., Игнатович Ж. В., Королева Е. В., Еремич А. Н., Агабеков В. Е.</b> Формирование наночастиц и нанокompозитов никеля	14
<b>Петрова Е. Г., Котиков Д. А., Натаров В. О., Паньков В. В.</b> Физико-химические свойства магнитных наночастиц $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , полученных различными методами	22
<b>Соломянский А. Е., Дубатовка Е. И., Агабеков В. Е.</b> Формирование и свойства пленок Ленгмюра–Блуджета 2,4-генэйкозандиона с частицами нитрида бора	31

**НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ**

<b>Кравченко Е. С., Яремченко А. А., Гринс Е., Свенссон Г.</b> Влияние метода спекания на микроструктуру керамики $Nd_{0,4}Sr_{1,6}NiO_{4-d}$	37
---	----

**КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ**

<b>Комаров В. С., Бесараб С. В.</b> Синтез микропористых силикагелей с применением в качестве темплата гидроксидов металлов	44
<b>Зыгмант А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д.</b> Влияние состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики дисперсий коалина	49

**АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ**

<b>Заяц М. Ф.</b> Разработка экстракционной методики пробоподготовки растительных масел при определении остаточных количеств пестицидов класса неоникотиноидов	57
--	----

**АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ**

<b>Ковганко Н. Н., Ковганко В. Н., Слабко И. Н.</b> Синтез и антимицобактериальные свойства сложных эфиров полифторсодержащих бензальдоксимов и пиазинкарбоновой кислоты	66
<b>Петушок В. Г., Калечиц Г. В., Ольховик В. К., Муравский Ал. А., Рушнова И. И.</b> Новые сольватохромные красители ряда дибензотиофен-5,5-диона	73

**ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ**

<b>Косандрович Е. Г., Якубель О. Н., Нестеронок П. В., Шаченкова Л. Н., Солдатов В. С.</b> Каталитический способ получения и сорбционные свойства волокнистого анионита с третичными аминогруппами	82
--	----

**ГЕАХІМІЯ**

<b>Левашкевич В. Г.</b> Вещественный состав и физические свойства горных пород нижнего кембрия и верхнего протерозоя Прибугской структуры Подляско-Брестской впадины	89
--	----

**ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ**

<b>Опанасенко О. Н., Яковец Н. В., Крутько Н. П.</b> Флокуляция и седиментация нефтяных дисперсных систем в присутствии добавок, содержащих амино- и фосфатные группы	99
---	----

**АГЛЯДЫ**

<b>Клюев А. Ю., Козлов Н. Г., Прокопчук Н. Р., <u>Ламоткин А. И.</u>, Проневич А. Н., Скаковский Е. Д., Латышев И. А.</b> Получение, свойства и применение терпеноидномалеиновых аддуктов (Окончание. Начало в № 4, 2016)	109
---	-----

## CONTENTS

### PHYSICAL CHEMISTRY

<b>Soldatov V. S., Kasandrovich S. Y., Ionova O. V.</b> Preparation of ion exchange substrates for plants .....	7
<b>Siniutsich J. V., Ihnatovich Zh. V., Koroleva E. V., Eryomin A. N., Agabekov V. E.</b> Formation of nickel nanoparticles and nanocomposites .....	14
<b>Petrova E. G., Kotsikau D. A., Natarov V. O., Pankov V. V.</b> Physico-chemical properties of magnetic $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by different methods .....	22
<b>Salamianski A. E., Dubatouka K. I., Agabekov V. E.</b> Preparation and properties of Langmuir–Blodgett films of 2,4-heneicosanedione with boron nitride particles .....	31

### INORGANIC CHEMISTRY

<b>Kravchenko E. S., Yaremchenko A. A., Grins J., Svensson G.</b> Effect of sintering method on microstructure of $Nd_{0.4}Sr_{1.6}NiO_{4-d}$ ceramics .....	37
--	----

### COLLOIDAL CHEMISTRY

<b>Komarov V. S., Besarab S. V.</b> Synthesis of microporous silica using metal hydroxides as templates .....	44
<b>Zyhmant A. V., Savitskaya T. A., Tsygankova N. G., Hrynshpan D. D.</b> Influence of aluminium coagulants composition on colloidal characteristics of kaolin dispersions .....	49

### ANALYTICAL CHEMISTRY

<b>Zayats M. F.</b> Development of the extraction method of sample preparation for determination of neonicotinoid insecticide residues in vegetable oils .....	57
--	----

### ORGANIC CHEMISTRY

<b>Kauhanka M. M., Kauhanka U. M., Slabko I. M.</b> Synthesis and antimycobacterial properties of polyfluorinated benzaldoxime and pyrazinecarboxylic acid esters .....	66
<b>Petushok V. G., Kalechyts G. V., Olkhovic V. K., Muravsky Al. A., Rushnova I. I.</b> New derivatives of dibenzothophene-5,5-dione as solvatochromic dyes .....	73

### POLYMER CHEMISTRY

<b>Kosandrovich E. G., Yakubel V. N., Nesteronok P. V., Shachenkova L. N., Soldatov V. S.</b> Catalytic preparation method and sorption properties of the fibrous anion exchanger with ternary amino groups .....	82
---	----

### GEOCHEMISTRY

<b>Levashkevich V. G.</b> The material composition and physical properties of lower Cambrian and upper Proterozoic rocks of the Bug structure in the Podlesse-Brest depression .....	89
--	----

### TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

<b>Opanasenko O. N., Yakavets N. V., Krut'ko N. P.</b> Flocculation and sedimentation of oil dispersive systems over the additives containing phosphate and amine groups .....	99
--	----

### REVIEWS

<b>Kliuyeu A. Yu., Kozlov N. G., Prokopchuk N. R., <u>Lamotkin A. I.</u>, Pronevich A. N., Skakovskiy E. D., Latyshevich I. A.</b> Preparation, properties and application of terpenoid-maleic adducts (End. Start at no. 4, 2016) .....	109
--	-----

**ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ**  
**PHYSICAL CHEMISTRY**

УДК 544.341.2+581.133.8

Поступила в редакцию 18.10.2016  
Received 18.10.2016

**В. С. Солдатов, С. Ю. Косандрович, О. В. Ионов**

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

**ПОЛУЧЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СУБСТРАТОВ ДЛЯ РАСТЕНИЙ**

Описывается новый вариант метода получения ионитных субстратов для растений путем отдельного получения катионного и анионного компонентов ионообменных субстратов биогенными ионами. Состав катионного компонента субстрата задается приведением в равновесие катионита и концентрированного раствора солей основных биогенных катионов –  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ; состав анионного компонента – нейтрализацией  $OH^-$  формы анионита смешанным концентрированным раствором кислот  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$  и  $H_2SO_4$ . Субстрат получается путем механического смешивания катионного и анионного компонентов с введением микроэлементов. Идентичность субстрата, полученного описанным способом, и стандартного субстрата Биона 111 доказана химическим анализом и биологическим экспериментом по выращиванию растений.

*Ключевые слова:* ионообменные субстраты для растений, интенсивное растениеводство, субстраты Биона, ионитопоника, питательные растворы для растений.

**V. S. Soldatov, S. Y. Kasandrovich, O. V. Ionova**

*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**PREPARATION OF ION EXCHANGE SUBSTRATES FOR PLANTS**

A new variant of the method for preparation of the ion exchange substrate for plants is described in the paper. The cationic component has been obtained by equilibrating of the cation exchange resin with a concentrated solution of salts of the main biogenic cations  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ; the anionic component is obtained by neutralization of the  $OH^-$  form of anion exchanger with a concentrated mixed solution of the acids containing the nutrient elements that is  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$  and  $H_2SO_4$ . Both components are mixed and the microelements are added to obtain the full ion exchange substrate.

*Keywords:* ion exchange substrates for plants, intensive plants growing, Biona substrates, ionitoponics, nutrient solutions for plants.

**Введение.** Первые попытки использования синтетических ионитов в качестве носителей питательных веществ для получения полноценных субстратов для растений были предприняты непосредственно после промышленного освоения их производства [1–9]. Они заключались в том, что моноионные формы ионитов, содержащие биогенные ионы, смешивались в пропорциях, обеспечивающих такое же их соотношение, как в гидропонных растворах. Было показано, что растения могут расти на ионитах, но полноценного субстрата таким образом получить не удалось, так как пропорции, в которых должны присутствовать ионы биогенных элементов в ионитном субстрате, сильно отличаются от пропорций в питательных растворах из-за различной селективности их сорбции ионитами. Теоретически рассчитать необходимый состав моноионных смесей не представлялось возможным.

Универсальный способ получения полноценного ионообменного субстрата для растений был описан в первых публикациях по этому вопросу [1–5, 7] (динамический метод). Он заключается в том, что эквивалентная смесь катионита и анионита помещается в колонку, через которую пропускается один из питательных растворов для растений до установления равновесия. Последнее устанавливается по равенству составов исходного и выходящего из колонки раствора.

Универсальность этого способа состоит в том, что могут быть использованы иониты любых химических типов в любых ионных формах и питательные растворы любого состава. Способ гарантирует идентичность питательных свойств смеси ионитов и выбранного питательного раствора пока их состав не будет существенно изменен растущими на них растениями.

Несмотря на отмеченные достоинства принципиального характера, этот способ имеет недостатки, препятствующие его промышленному применению. Они заключаются в следующем.

Питательные растворы имеют низкую общую концентрацию ионов обычно несколько ниже, чем  $2 \cdot 10^{-2}$  экв/дм<sup>3</sup>, в то время как характерная для полимерных ионитов величина выше на два порядка. Учитывая разницу в селективности сорбции ионитами различных ионов – компонентов питательного раствора и особенностей колоночного процесса, необходимый для достижения равновесия объем пропускаемого раствора должен быть увеличен, как минимум, в десять раз, что и было подтверждено экспериментально [1]. Следовательно, для получения ионитного субстрата динамическим методом через слой смеси необходимо пропустить не менее 1000 л раствора на килограмм ионитов, что неприемлемо с технологической и экономической точек зрения. Тем не менее, этим методом были произведены тоновые количества ионитных субстратов для использования в растениеводстве в особых условиях [10].

Существенно увеличить концентрацию насыщающего раствора невозможно, так как питательный раствор содержит катионы и анионы биогенных элементов, образующих труднорастворимые осадки ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , катионные микроэлементы;  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) даже при небольшом увеличении концентрации. Поэтому были разработаны другие технологии получения ионитных субстратов, в которых задание нужного ионного состава ионитной смеси осуществляется в статических условиях (солевой и кислотно-основной метод [1]). Они обеспечивают получение высокоэффективных питательных сред для растений [11–14]. Однако динамический метод остался важнейшей лабораторной процедурой для определения ионного состава ионитных компонентов субстратов.

В настоящей работе описывается метод получения ионитных субстратов путем отдельного получения катионного и анионного компонентов ионообменных субстратов биогенными ионами. Это позволяет использовать в динамическом методе насыщающие растворы высокой концентрации и избежать образования осадков при получении смешанных ионных форм ионитов. Субстрат получается путем механического смешивания полиионных форм анионита и катионита. Полноценность субстрата подтверждена его химическим анализом и биологическим экспериментом по выращиванию тест-растения, в качестве которого выбран райграс *Lolium Perenne L.*

**Экспериментальная часть.** Для получения субстрата по отдельности были получены смешанные ионные формы катионита и анионита, содержащие катионы и анионы, необходимые растению в макроколичествах соответственно: катионит –  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ; анионит –  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Микроэлементы в виде водной суспензии вводились в механическую смесь ионитов после задания им необходимого ионного состава. Предлагаемый метод будет объяснен на примере получения производящегося в настоящее время субстрата Биона 111. Этот субстрат является смесью сульфокатионита КУ-2Х8 и полиосновного анионита ЭДЭ-10П, насыщенных полным комплектом макро- и микроэлементов. Он равновесен с питательным раствором, состав которого по макрокомпонентам приведен в таблице вместе с составом ионитов, входящих в состав субстрата.

*Получение смешанной ионной формы катионита из насыщающего раствора высокой концентрации.* В настоящей работе предлагается использовать динамический (колоночный) процесс для насыщения катионита макроионами ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) из концентрированных растворов солей этих катионов, не образующих осадков при смешивании, например хлоридов. Использование 1 н. раствора позволило бы уменьшить объем насыщающего раствора в сотни раз. Однако для применения такой технологии необходимо знать состав насыщающего раствора (соотношение катионов), который очень сильно зависит от суммарной концентрации раствора и должен значительно отличаться от состава 0,017 н. раствора, так как содержит катионы с различными зарядами. Он должен быть таким, чтобы при замене концентрированного (в нашем случае 1 н.) раствора на разбавленный (0,017 н.) с катионным составом, сходным с питательным раствором,

**Ионный состав ионитов, входящих в состав субстрата Биона 111 и равновесного раствора**

Ион	Экв. доля $y$ в питательном 0,017 н. растворе	Концентрация в питательном 0,017 н. растворе, экв/л	Экв. доля в насыщенном 1 н. растворе	Экв. доля $x$ в ионите	Содержание иона в ионите, м-экв/г
$K^+$	0,53	0,0090	0,096	0,08	0,368
$Ca^{2+}$	0,35	0,00595	0,673	0,78	3,580
$Mg^{2+}$	0,12	0,00204	0,231	0,14	0,642
$NO_3^-$	0,76	0,0129	–	0,33	1,118
$H_2PO_4^-$	0,12	0,00204	–	0,12	0,407
$SO_4^{2-}$	0,12	0,00204	–	0,55	1,860

состав равновесного с ним ионита был бы аналогичен составу катионного компонента субстрата Биона.

Этот состав неизвестен, но может быть рассчитан из теории ионного обмена при наличии экспериментальных данных о бинарных равновесиях обменов пар ионов, входящих в тройку макрокатионов, что и было сделано в настоящей работе, как описано ниже.

Состав фазы ионита и равновесного с ним раствора в нашей системе определяется тремя уравнениями зависимости коэффициентов равновесия парных обменов  $Mg^{2+}-K^+$ ,  $Ca^{2+}-K^+$  и  $Ca^{2+}-Mg^{2+}$ :

$$k_K^{Mg} = \frac{x_{Mg}^{1/2} \cdot (N_0)_K}{x_K \cdot (N_0)_{Mg}^{1/2}}, \quad (1)$$

$$k_K^{Ca} = \frac{x_{Ca}^{1/2} \cdot (N_0)_K}{x_K \cdot (N_0)_{Ca}^{1/2}}, \quad (2)$$

$$k_{Mg}^{Ca} = \frac{x_{Ca} \cdot (N_0)_{Mg}}{x_{Mg} \cdot (N_0)_{Ca}}. \quad (3)$$

Состав ионита выражается через эквивалентные доли  $x$ ,  $N_0$  – нормальность ионов в растворе,  $k$  – коэффициент равновесия.

В идеальных системах коэффициенты равновесия идентичны константам равновесия и не зависят от суммарной концентрации и соотношения концентраций ионов. Поскольку коэффициенты активности ионов в фазе ионита недоступны из экспериментальных данных, в практических расчетах, приводящихся ниже, мы принимаем как допущение, что коэффициенты равновесия обладают некоторыми свойствами констант равновесия, в частности, не зависят от степени обмена ионов. Это означает, что мы принимаем коэффициенты равновесия постоянными и равными константам. Для таких систем ионообменное равновесие трех ионов описывается любой парой уравнений (1) – (3), так как третья константа может быть получена комбинированием двух других, например,

$$k_{Mg}^{Ca} = \left( k_K^{Ca} / k_K^{Mg} \right)^2. \quad (4)$$

Поскольку наиболее важными характеристиками ионообменного субстрата являются соотношения концентраций биогенных ионов и их суммарная концентрация (массовая нормальность)  $\bar{N}_0$ , запишем уравнения коэффициентов равновесия (1) – (3) через относительные эквивалентные доли ионов в ионите ( $x$ ) и растворе ( $y$ ):

$$\bar{N}_0 = \sum z_i \bar{m}_i, \quad N_0 = \sum z_i m_i, \quad (5)$$

$$x = z_i \bar{m}_i / \bar{N}_0, \quad y = z_i m_i / N_0, \quad (6)$$

$$\sum x_i = 1, \quad \sum y_i = 1, \quad (7)$$

где  $\bar{m}_i$  – моляльность катиона в ионите, которая рассчитывается как число молей катиона на 1000 г воды, содержащейся в ионите;  $m_i$  – моляльность иона в растворе;  $\bar{N}_0$  и  $N_0$  – суммарная концентрация ионов в ионите и растворе соответственно;  $z_i$  – заряд иона.

$$k_K^{\text{Mg}} = \frac{x_{\text{Mg}}^{1/2} \cdot y_K}{x_K \cdot y_{\text{Mg}}^{1/2}} \cdot \left( \frac{N_0}{\bar{N}_0} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

$$k_K^{\text{Ca}} = \frac{x_{\text{Ca}}^{1/2} \cdot y_K}{x_K \cdot y_{\text{Ca}}^{1/2}} \cdot \left( \frac{N_0}{\bar{N}_0} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

$$k_{\text{Mg}}^{\text{Ca}} = \frac{x_{\text{Ca}} \cdot y_{\text{Mg}}}{x_{\text{Mg}} \cdot y_{\text{Ca}}}. \quad (10)$$

Если известны коэффициенты равновесия парных обменов и суммарные концентрации ионов в ионите (рассчитываются из экспериментально определяемых величин сорбции воды ионитом в смешанной ионной форме), то можно рассчитать состав раствора любой концентрации по заданному составу ионита. Пример такого расчета приводится ниже.

Рассчитаем состав 1 н. раствора хлоридов калия, кальция и магния, равновесный с ионитом КУ-2Х8, имеющим такой же ионный состав, как состав катионного компонента субстрата Биона 111, приведенный в таблице. Экспериментально определенная сорбция воды катионитом в смешанной ионной форме равна 1,2 г воды на грамм ионита, откуда находим значение  $\bar{N}_0 = 3,95$  м-экв/г. Коэффициенты равновесия, рассчитанные из данных этой же таблицы по уравнениям (8) – (10), равны:  $k_K^{\text{Mg}} = 0,47$ ;  $k_K^{\text{Ca}} = 0,653$ ;  $k_{\text{Mg}}^{\text{Ca}} = 1,39$ .

Решаем систему уравнений, составленную из любых двух уравнений (8) – (10), с этими численными значениями параметров  $N_0$  и  $k$  и уравнений (7) относительно переменных  $y$ .

Рассчитаем  $y_{\text{Mg}}$  для равновесия ионита с 1н. раствором. Подставляем в уравнение (8) известные величины  $x$ :

$$k_K^{\text{Mg}} = \frac{0,14^{1/2} \cdot y_K}{0,08 \cdot y_{\text{Mg}}^{1/2}} \cdot \frac{1}{3,95^{1/2}} = 0,47 = \frac{2,352 \cdot y_K}{y_{\text{Mg}}^{1/2}} = \frac{2,352 \cdot (1 - y_{\text{Mg}} - y_{\text{Ca}})}{y_{\text{Mg}}^{1/2}}. \quad (11)$$

Для того чтобы исключить из уравнения (11)  $y_{\text{Ca}}$ , целесообразно использовать уравнение (10), так как с изменением суммарной концентрации отношение долей ионов с одинаковым зарядом остается постоянным, так же как и константа равновесия.

$$k_{\text{Mg}}^{\text{Ca}} = 1,91 = \frac{0,78 \cdot y_{\text{Mg}}}{0,14 \cdot y_{\text{Ca}}} = 5,57 \frac{y_{\text{Mg}}}{y_{\text{Ca}}} = 1,91; \quad (12)$$

$$y_{\text{Ca}} = 2,915 \cdot y_{\text{Mg}}. \quad (13)$$

Значение  $y_{\text{Ca}}$  подставляем в уравнение (11) и после преобразований получаем:

$$84,787 \cdot y_{\text{Mg}}^2 - 43,535 y_{\text{Mg}} + 5,534 = 0. \quad (14)$$

Оказалось, что оба корня этого уравнения лежат в области значений 0–1, допустимых для значений  $y_{\text{Mg}}$ :  $y_{\text{Mg}}^{(1)} = 0,231$  или  $y_{\text{Mg}}^{(2)} = 0,282$ .

Эквивалентную долю кальция находим из однозначного условия (13):  $y_{\text{Ca}}^{(1)} = 0,673$  или  $y_{\text{Ca}}^{(2)} = 0,822$ . Выбор корней  $y^{(1)}$  или  $y^{(2)}$ , отвечающих физически реальным условиям, возможен путем проверки условий

$$\begin{aligned} y_{\text{Ca}} + y_{\text{Mg}} &< 1, \\ y_{\text{Ca}} / y_{\text{Mg}} &= 2,915. \end{aligned}$$

Последнее следует из состава питательного раствора, приведенного в таблице. Можно убедиться, что этим условиям отвечают только  $y_{\text{Mg}}^{(1)}$  и  $y_{\text{Ca}}^{(1)}$ .

Таким образом, в результате расчета получен следующий состав 1 н. равновесного раствора:  $y_{\text{Mg}} = 0,231$ ;  $y_{\text{Ca}} = 0,672$ ;  $y_K = 0,096$ . Эти значения эквивалентных долей резко отличаются от величин для питательного раствора, приведенных в таблице. В частности, доля калия в 1 н. растворе в 5 раз ниже, а концентрация в 10 раз выше, чем в 0,017 н. питательном растворе.

*Экспериментальная проверка корректности расчета.* Смешанный 1 н. раствор хлоридов рассчитанного состава пропускали через колонку с ионитом КУ-2Х8. В вытекающем растворе измеряли рН и концентрации всех катионов. Условия проведения процесса: объем фильтрующего слоя  $V = 1256 \text{ см}^3$ , масса сухого ионита – 451 г, высота слоя – 25 см, скорость пропускания – 30 мл/мин.

Состав выходящего раствора становился идентичным составу входящего после пропускания 5000 мл (4 объема фильтрующего слоя). Колонку промывали дистиллированной водой. Содержание ионов в ионите в расчете на грамм сухой смешанной ионной формы определяли в растворе после их количественного вытеснения из его точной навески 1н. HCl. Получили следующие величины (м-экв/г):  $\text{K}^+ - 0,360$ ,  $\text{Ca}^{2+} - 3,473$ ,  $\text{Mg}^{2+} - 0,565$ . Несмотря на достаточно хорошее совпадение теоретически рассчитанного и экспериментально определенного состава ионита, была проведена точная корректировка его ионного состава путем дополнительного приведения в равновесие с разбавленным раствором, имеющим такой же катионный состав, как и питательный раствор.

Ионит в смешанной ионной форме поместили в колонку и пропускали через нее 0,017 н. питательный раствор. После пропускания шести колоночных объемов состава входящего и выходящего растворов выровнялись.

Таким образом доказано, что метод теоретического расчета состава концентрированных растворов, равновесных с катионообменным компонентом ионитного субстрата, позволяет определить его состав с точностью, близкой к экспериментальной. Небольшие расхождения при необходимости могут быть устранены финальной обработкой ионита стандартным питательным раствором.

*Получение смешанных анионных форм анионитов из насыщенных растворов.* Описанный выше способ получения смешанных катионных форм – компонентов ионообменных субстратов – в полной мере применим к анионитам. Однако в этом случае возможен другой, более простой метод. Он заключается в том, что анионит в  $\text{OH}^-$ -форме обрабатывается смесью кислот, содержащих питательные элементы –  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ионные доли анионов в смешанном водном растворе и кислот и их количества выбираются такими же, как в анионном компоненте субстрата (таблица). В этом же растворе должны содержаться калиевые соли этих кислот в такой же нормальности, как общая нормальность питательного раствора (в нашем случае 0,017 экв/л).

Анионит в  $\text{OH}^-$ -форме приводится в контакт с раствором и выдерживается в течение времени, необходимого для достижения равновесия. Если анионит содержит слабоосновные группы, то наиболее важным и чувствительным критерием достижения ионитом заданного состава является рН раствора. Поскольку он обычно равен 5–8, остаточные количества кислот в растворе после реакции с анионитом ничтожно малы по сравнению с их общим количеством, и можно считать, что количество анионов, перешедших в анионит, равно взятому в реакцию количеству.

Смешанную  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ -форму анионита ЭДЭ-10П получали нейтрализацией кислотами его  $\text{OH}^-$ -формы. Расчет количества кислот проводили исходя из того, что содержания и эквивалентные доли в анионите должны быть такими же, как в Бионе (таблица). Процесс получения полиионной формы проводили в статических условиях при периодическом перемешивании с контролем рН.

В нашем эксперименте 395 г анионита ЭДЭ-10П (в пересчете на массу сухой  $\text{OH}^-$ -формы) было приведено в контакт с 2000 мл раствора, содержащего 451, 164 и 375 м-моль  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственно. Раствор содержал также ион  $\text{K}^+$  в концентрации 0,017 моль/л. Установление равновесия контролировали по достижению постоянного значения рН 6,58, для чего потребовалось 80 ч (температура  $20 \pm 2^\circ$ , периодическое перемешивание). После установления равновесия раствор содержал смесь калиевых солей кислот в концентрации 0,017 экв/л (равной общей солевой концентрации питательного раствора).

Ионообменный субстрат получали механическим смешиванием приготовленных описанными способами катионита и анионита. Соотношение масс катионита и анионита выбирали таким же, как в субстрате Биона 111 (40,4% катионита и 59,6% анионита в расчете на сухие  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ -формы). В смесь добавляли полный комплект микроэлементов в виде густой суспензии

осадков, образующихся при смешении растворов их солей. Их общее количество составляет 40,3 г/кг ионитов.

Полученный субстрат по составу полностью идентичен стандартному субстрату Биона 111 и отличается от него только способом введения микроэлементов. Сравнение качества субстрата в биологическом эксперименте вместе со стандартным субстратом Биона по выращиванию тест-растения райграса (*Lolius Perenne L.*) показала их полную идентичность.

**Заключение.** Преимуществом описанного варианта метода получения ионообменных субстратов является возможность варьирования содержания в нем пропорций биогенных катионных и анионных компонентов в соответствии с потребностями различных видов растений.

### Список использованных источников

1. Солдатов, В. С. Ионитные почвы / В. С. Солдатов, Н. Г. Перышкина, Р. П. Хорошко. – Минск: Наука и техника, 1978. – 270 с.
2. Солдатов, В. С. Искусственные питательные среды для роста растений на основе ионообменных материалов. Сообщ. 1 / В. С. Солдатов, Н. Г. Терентьев, Н. Г. Перышкина // *Агрохимия*. – 1969. – № 2. – С. 101–108.
3. Солдатов, В. С. Методы получения ионитных субстратов. Сообщ. 2 / В. С. Солдатов, Н. Г. Перышкина, Р. П. Хорошко // *Агрохимия*. – 1971. – № 11. – С. 103–108.
4. Субстраты на основе различных ионообменных материалов. Сообщ. 4 / В. С. Солдатов [и др.] // *Агрохимия*. – 1972. – № 1. – С. 85–90.
5. К вопросу получения ионитных субстратов различными методами / Н. Г. Перышкина [и др.] // *Агрохимия*. – 1977. – № 11. – С. 125–131.
6. Суrowая, Т. П. Вырощванне радысу ў працяглай монакультуры на іанітнай глебе / Т. П. Суrowая, В. М. Цярэнцьеў, Л. Л. Кошалева // *Весті АН БССР*. – 1971. – № 4. – С. 37–39.
7. Расчет и прогнозирование минерального состава ионитных субстратов по данным тройных и бинарных равновесий / Р. П. Хорошко [и др.] // *Агрохимия*. – 1974. – № 10. – С. 122–129.
8. Мытько, Л. В. Использование ионообменных субстратов в длительной культуре овощных растений / Л. В. Мытько, Л. И. Лукашевич, И. Ф. Хирсанова // *Агрохимия*. – 1989. – № 7. – С. 51–58.
9. Солдатов, В. С. Ионитные субстраты для растений на основе сильнодиссоциирующих ионитов / В. С. Солдатов, О. В. Ионова, С. Ю. Косандрович // *Агрохимия*. – 2015. – № 6. – С. 19–24.
10. Интенсивная культура растений в искусственных условиях / Д. В. Федюкин [и др.]. – Минск: Наука и техника. – 1988. – № 5. – С. 17–21.
11. Chomczynska, M. Possibilities of applications of ion exchange substrates and archebacteria for improvement of plants development on fruitless soils / M. Chomczynska, V.S. Soldatov // *Budownictwo i Architektura*. – 2016. – Vol. 15(3). – P. 91–98.
12. Chomczynska, M. Effect of ion exchange substrate on grass root development and cohesion of sandy soil / M. Chomczynska, V. S. Soldatov, M. Turski // *Int. Agrophysics*. – 2016. – Vol. 30. – P. 293–300.
13. The influence of ion exchange substrates on grass growing in sandy soil / M. Chomczynska [et al.] // *Plant. Nutr. Soil. Sci.* – 2014. – Vol. 177. – P. 438–442.
14. Restoration of degraded soils using ion exchange resins (in Polish) / H. J. Wasag [et al.] // 14 Research Report. Lublin University of Technology. – 2000. – KBN № 3. – T09. – P. 105.

### References

1. Soldatov V.S., Peryshkina N.G. and Khoroshko R.P., *Ionitnye pochvy* [Ionite soils], Nauka i tekhnika, Minsk, BY, 1978.
2. Soldatov V.S., Terent'ev N.G. and Peryshkina N.G., "Artificial media for growth of plants based on ion-exchange materials", *Agrokimiya* [Agrochemistry], 1969, no. 2, pp. 101–108.
3. Soldatov V.S., Peryshkina N.G. and Khoroshko R.P., "Methods for obtaining of ion exchange substrates", *Agrokimiya* [Agrochemistry], 1971, no. 11, pp. 103–108.
4. Soldatov V.S., Peryshkina N.G., Khoroshko R.P., Vasil'eva V.F. and Zenchik L.V., "Substrates based different ion exchange materials", *Agrokimiya* [Agrochemistry], 1972, no. 1, pp. 85–90.
5. Peryshkina N.G., Khoroshko R.P., Lukashevich L.I., Soldatov V.S. Makhover A.Z., "On the preparation of ion exchange substrates by different methods", *Agrokimiya* [Agrochemistry], 1977, no. 11, pp. 125–131.
6. Surowaya T.P., Tsyarents'e'y V.M. and Koshaleva L.L., "Radish growing in the long-term monoculture on the ion exchange soil", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 1971, no. 4, pp. 37–39.
7. Khoroshko R.P., Kol'nenkov V.P., Soldatov V.S., Soldatov N.I., Sudarikova N.I. and Peryshkina N.G., "Calculation and prediction of the ion exchange substrates' mineral composition from ternary and binary equilibria data", *Agrokimiya* [Agrochemistry], 1974, no. 10, pp. 122–129.
8. Myt'ko L.V., Lukashevich L.I. and Khirsanova I.F., "Using ion-exchange substrates in the long term culture of vegetable plants", *Agrokimiya* [Agrochemistry], 1989, no. 7, pp. 51–58.

9. Soldatov V.S., Ionova O.V. and Kosandrovich S.Yu., "Ion exchange substrates for plants based on fully dissociating ion-exchange resins", *Agrokimiya* [Agrochemistry], 2015, no. 6, pp. 19–24.
10. Fedyun'kin D.V., Golovneva N.V., Kosheleva L.A. and Bakhnova K.V., *Intensivnaya kul'tura rastenii v iskusstvennykh usloviyakh* [Intensive culture of plants under artificial conditions], Nauka i tekhnika, Minsk, BY, 1988.
11. Chomczynska M. and Soldatov V.S., "Possibilities of applications of ion exchange substrates and archebacteria for improvement of plants development on fruitless soils", *Budovnictwo i Arhitektura*, 2016, vol. 15(3), pp. 91–98.
12. Chomczynska M., Soldatov V.S. and Turski. M., "Effect of ion exchange substrate on grass root development and cohesion of sandy soil", *International Agrophysics*, 2016, vol. 30, pp. 293–300.
13. Chomczynska M., Pristavko S.V., Soldatov V.S. and Wasag H.J., "The influence of ion exchange substrates on grass growing in sandy soil", *Soil Science and Plant Nutrition*, 2014, vol. 177, pp. 438–442.
14. Wasag H.J., Pawlowski L., Soldatov V.S., Szymanska M., Chomczynska M., Kolodynska M., Ostrowski J., Rut B., Skwarek A. and Mlodawska G., "Restoration of degraded soils using ion exchange resins (in Polish)", *14 Research Report. Lublin University of Technology*, 2000, KBN №3, T09, p. 105.

### Информация об авторах

*Солдатов Владимир Сергеевич* – академик, д-р хим. наук, профессор, зав. лаб. «Ионного обмена и сорбции». Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

*Косандрович Светлана Юрьевна* – мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svetlanakos79@yandex.ru.

*Ионова Ольга Владимировна* – мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga.ionova@tut.by.

### Для цитирования

Солдатов, В. С. Получение ионообменных субстратов для растений / В. С. Солдатов, С. Ю. Косандрович, О. В. Ионова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 7–13.

### Information about the authors

*Soldatov Vladimir Sergeevich* – Academician, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the laboratory "Of ion exchange and sorption". Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

*Kasandrovich Svetlana Yur'evna* – Junior Researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetlanakos79@yandex.ru.

*Ionova Olga Vladimirovna* – Junior Researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga.ionova@tut.by.

### For citation

Soldatov V. S., Kasandrovich S.Y., Ionova O. V. Preparation of ion exchange substrates for plants. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 7–13.

**Ю. В. Синютч, Ж. В. Игнатович, Е. В. Королёва,  
А. Н. Еремин, В. Е. Агабеков**

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОКОМПОЗИТОВ НИКЕЛЯ

Наночастицы никеля и его композиты синтезированы в смеси вода–ДМСО (1:1) путем восстановления  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  тетрагидридоборатом натрия. Для образования НЧ никеля в среде, содержащей 5,0 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , оптимальным является 5-кратный избыток  $\text{NaBH}_4$ . На основе поливинилпирролидона (ПВП), гидроксиапатита и алюминиевого порошка сформированы никелевые наноконкомпозиты. Обнаружена зависимость морфологии композита (ПВП)Ni от концентрации  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , что позволяет формировать никелевые частицы разной формы с ПВП носителем. Полученные НЧ никеля и его композиты проявили себя эффективными катализаторами в реакции восстановительного ( $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ ) аминирования 4-карбметоксibenзальдегида N-(2-метил-5-нитрофенил)-4-(пиридин-3-ил)пиридин-2-амином с образованием метил 4-{{4-метил-3-(4-(пиридин-3-ил)пиридин-2-иламино)фениламино}метил} бензоата.

*Ключевые слова:* наночастицы никеля, наноконкомпозиты, катализаторы, восстановительное аминирование, производные 2-ариламинопиридина.

**J. V. Siniutich, Zh. V. Ihnatovich, E. V. Koroleva, A. N. Eryomin, V. E. Agabekov**

*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

## FORMATION OF NICKEL NANOPARTICLES AND NANOCOMPOSITES

Nickel nanoparticles and its composites have been synthesized in a water–DMSO (1:1) mixture by reduction of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  with sodium tetrahydridoborate. It has been found that, to obtain Ni nanoparticles in 5.0 mM  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  solution, it is best to use 5-fold excess of  $\text{NaBH}_4$ . Nickel nanocomposites have been formed on the basis of polyvinylpyrrolidone (PVP), hydroxyapatite and aluminium powder. The relationship between  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  concentration and (PVP)Ni composite morphology has been established, which allows to form nickel particles of various shapes with a PVP polymeric carrier. These nickel NPs and its composites have proved to be efficient catalysts in the reaction of reductive ( $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ ) amination of 4-carbomethoxybenzaldehyde with N-(2-methyl)-4-(pyridin-3-yl)pyrimidin-2,5-diamine to give methyl 4-{{4-methyl-3-(4-(5-methylpyridin-3-yl)pyrimidin-2-ylamino)phenylamino}methyl} benzoate.

*Keywords:* nickel nanoparticles, composites, catalysts, reductive amination, 2-aryl amino pyrimidine derivatives.

**Введение.** Получение высокоактивных и избирательных нанокатализаторов является перспективным направлением нанохимии [1–3]. В этой связи активно изучается каталитическая эффективность золы золота, серебра и металлов платиновой группы [2, 3]. Однако в ряде процессов нанокатализаторы на основе благородных металлов можно заменить наночастицами (НЧ) никеля: при гидрировании олефинов и карбонильных соединений с переносом водорода, восстановительном аминировании альдегидов, активировании первичных спиртов в  $\alpha$ -алкилировании кетонов, реакции аза-Виттига с последующим восстановлением для получения вторичных аминов, активировании спиртов в присутствии илидов фосфора и др. [2]. В изученных реакциях свободные НЧ никеля проявили активность, превосходящую другие катализаторы, включая никель Ренея. Также используются каталитические системы на основе биметаллических комплексов: Pd–Ni(OAc)<sub>4</sub> применен в селективном гидрировании ацетиленовых связей, Rh<sub>3</sub>Ni – в восстановлении NO<sub>2</sub>-группы ароматических соединений, Pd–Ni – в реакции кросс-сочетания Сузуки [4].

Для получения НЧ металлов широко применяют способы, основанные на восстановлении растворов их солей в присутствии различных восстановителей, а также высокомолекулярных соединений или ПАВ в качестве стабилизаторов [3]. Описано использование 10 и 40 кДа поливинилпирролидона (ПВП) [5] для модификации поверхности НЧ никеля размером 3–4 нм, при этом увеличивалась агрегативная устойчивость частиц без существенного изменения их электронных и магнитных свойств.

Гидроксиапатит (ГА), как инертный носитель, нередко применяется для получения нанокатализаторов [6]. Из-за непористой структуры он не вызывает значительного ограничения массопереноса, обладает высокой способностью ионного обмена и адсорбционной емкостью, а его низкая поверхностная кислотность препятствует протеканию побочных реакций [6]. НЧ палладия, рутения, серебра и золота, осажденные на ГА, проявляют высокую каталитическую активность в аэробном окислении спиртов, окислительном расщеплении алкенов, гидрировании ароматических соединений, окислении фенилсиланов, эпоксицировании стирола [7–9].

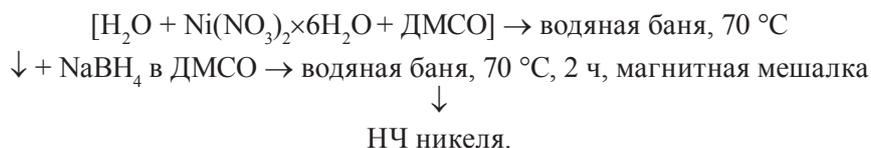
В настоящее время проводятся исследования по созданию наноразмерных порошков алюминия – перспективных материалов для использования в металлургии и химической промышленности [10]. Проблемой является пассивирование поверхности НЧ алюминия, так как под воздействием атмосферного кислорода толщина образующегося оксидного слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет ~2,5 нм. С уменьшением диаметра частиц массовая доля оксида существенно возрастает – в НЧ алюминия с диаметром 20–30 нм массовая доля оксида составляет ~50%. Предложен метод получения «непассивируемых» наноконпозитов: (Al)Pd, (Al)Ag, (Al)Ni, которые из-за большой площади удельной поверхности проявляют высокую реакционную способность [10].

Нами разработаны методики синтеза НЧ никеля и его композитов на основе поливинилпирролидона, наноразмерного гидроксиапатита и порошка алюминия для использования в качестве нанокатализаторов в восстановительных реакциях.

**Экспериментальная часть.** В работе использовали поливинилпирролидон (ПВП, 360 кДа) фирмы «Sigma-Aldrich» (США), боргидрид натрия («Carl Roth GmbH + Co. KG», Германия) и реактивы производства «Реахим» (Россия). Наноразмерный гидроксиапатит (ГА,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) овальной формы с длиной частиц <75 нм, толщиной ~22 нм и удельным объемом (29,7–33,5 мл/г) синтезировали по методике [11].

В исследовании применяли ультразвуковую ванну Elmasonic S 30 Н (Германия), характеризующуюся частотой 37 кГц, эффективной мощностью 60 Вт и максимальной пиковой мощностью 240 Вт. Спектры поглощения регистрировали на спектрофлуориметре CM 2203 («SOLAR», Беларусь), инфракрасные (ИК) спектры – на Фурье-спектрометре Bruker Tenzor 27 в таблетках КВг в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . Перед регистрацией ИК-спектра НЧ никеля осаждали и осадок 3 раза промывали дистиллированной водой и один раз этанолом, а затем высушивали при комнатной температуре. Дзета-потенциал и гидродинамический диаметр частиц определяли с помощью прибора Zetasizer Nano («Malvern Instruments», Великобритания). Размер и форму синтезированных НЧ никеля оценивали по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) («JIM/100SX», Япония).

**Результаты и их обсуждение.** НЧ никеля синтезировали в смеси вода–ДМСО (1:1) по схеме:



Начальные концентрации компонентов в реакционном растворе равны 5,0 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , 50 об.% ДМСО, 5–25 мМ  $\text{NaBH}_4$ . Процесс восстановления  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  протекает очень быстро, реакционная среда окрашивается в черный цвет и наблюдается выделение газа. В образце, где отсутствует  $\text{NaBH}_4$ , изменения не наблюдаются. Последовательное укрупнение кластеров никеля, предшествующих НЧ, сопровождается снижением их химического потенциала, что делает процесс нуклеации термодинамически выгодным [3]. В полученном золе никеля быстро формируется черный осадок. Формально в основе образования НЧ никеля лежит реакция:



Однако авторами [1] показано, что полученный черный осадок содержит не только никель, но и соединения бора, примерно один атом бора на два атома металла. Более того, образующийся

продукт также содержит и водород, так как он выделяется при нагревании черного осадка НЧ в вакууме при 100–800 °С.

Спектр экстинкции золя в диапазоне 250–900 нм не имеет ясно выраженного максимума, но поглощение возрастает с уменьшением длины волны (рис. 1, б). Интенсивность поглощения при 400 нм золя никеля увеличивается с ростом концентрации  $\text{NaBH}_4$  в 1–5-кратном избытке по отношению к  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . По данным [3], поглощение никеля имеет максимум при  $215 \pm 5$  нм, а значение коэффициента экстинкции  $\epsilon$ , отнесенное к концентрации атомов металла, при указанной длине волны составляет  $4,7 \times 10^3 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ . Кроме того, имеется слабовыраженное плечо при ~350 нм. Оптические спектры золя никеля обусловлены межзонными электронными переходами и резонансным поглощением плазмонов [3]. Однако в отличие от золь золота и серебра в спектре НЧ никеля нет индивидуальной полосы поглощения плазмонов, что можно рассматривать, как следствие, менее выраженного свободного состояния электронов в них [3].

В ИК-спектре НЧ никеля имеются полосы колебаний при 3454, 1641–1632, 1462–1453, 1274, 1060, 664 и 470  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, а), что соотносится с имеющимися литературными данными [12]. Широкая полоса при 3454  $\text{см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями О–Н группы, а при 1641–1632 и 664  $\text{см}^{-1}$  – деформационными колебаниями. Так как при промывке образца использован этанол, возможно образование алкоксида, алкильный заместитель которого проявляется при 1462–1453  $\text{см}^{-1}$ .

НЧ никеля проявляют восстановительные свойства, легко окисляясь кислородом и пероксидом водорода [3]. Считается, что при окислении кислородом образуется малорастворимый оксид NiO (или  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) [3], который покрывает поверхность частиц нерастворимой плотной пленкой. В ИК-спектре НЧ никеля валентные колебания Ni–O проявляются при 1060  $\text{см}^{-1}$ .

В результате реакции (1) образуются  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , поэтому в структуру НЧ никеля возможно встраивание анионов  $[\text{NO}_3]^-$  и  $[\text{BO}_3]^{3-}$ , в этой связи полосу при 1274  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре можно соотнести с валентными колебаниями нитрогруппы [10].

Для получения НЧ никеля меньшего диаметра в среде должен быть, по крайней мере, 5-кратный избыток  $\text{NaBH}_4$ , так как при большем избытке восстановителя образуется большое количество зародышевых частиц и их агрегации препятствуют  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Необходимость из-

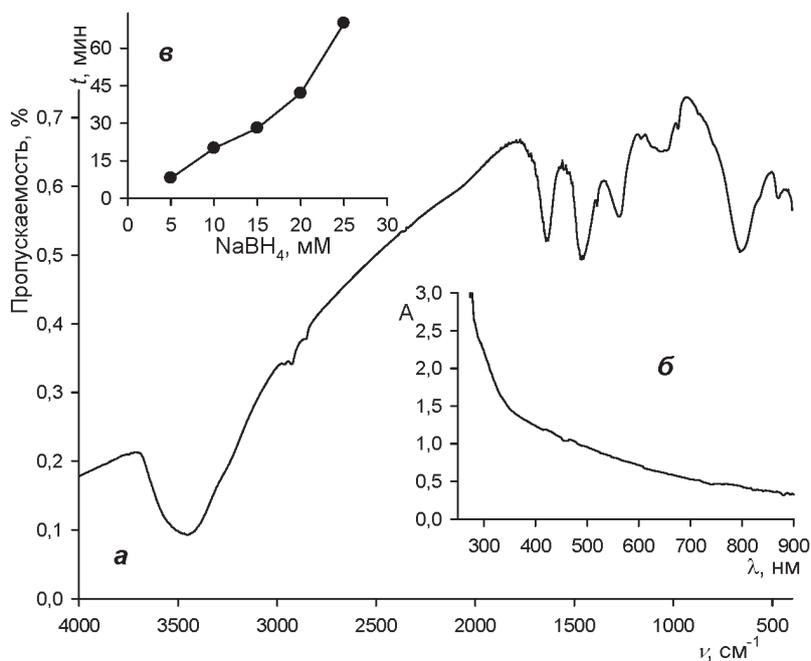
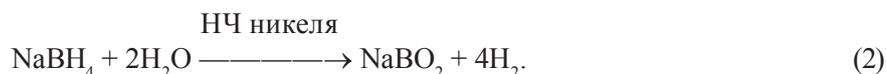


Рис. 1. ИК-спектр (а), спектр поглощения (б) и зависимость времени осаждения НЧ никеля от концентрации  $\text{NaBH}_4$  (в)

Fig. 1. IR spectrum (a), the absorption spectra (b): of nickel NPs and the dependence of nickel NPs precipitation time upon  $\text{NaBH}_4$  concentration (c)

бытка  $\text{NaBH}_4$  обусловлена также тем, что образующиеся НЧ никеля активно катализируют гидролиз  $\text{NaBH}_4$  [1]:



Помимо концентрации  $\text{NaBH}_4$ , эффективность образования НЧ никеля зависит от содержания диметилсульфоксида (ДМСО) в реакционной среде, который ускоряет формирование частиц, препятствует их агломерации и защищает от окисления. Для эффективного образования НЧ никеля концентрация ДМСО в среде синтеза должна быть не менее 50 об.%.

Сравнена агрегативная устойчивость золя никеля в реакционной среде (образец 1) в присутствии 20 мМ гидразина (образец 2) и в смеси гидразина (20 мМ) с водным раствором аммиака (1,0 М) (образец 3). Если НЧ никеля находятся при комнатной температуре в перемешиваемой на магнитной мешалке реакционной среде, не содержащей гидразин, то в ней визуально не обнаруживаются агрегированные частицы. На ПЭМ изображении можно различить рыхлые агрегаты НЧ никеля (рис. 2). Зета-потенциал НЧ никеля равен 3,8 мВ, и они осаждаются в поле постоянного магнита (~85 мТл) в течение 51 мин. В то же время в золе, содержащей гидразин и перемешиваемой на магнитной мешалке при 70 °С, быстро формируются большие агрегаты, которые в магнитном поле осаждаются в течение ~13 мин. Если в золе никеля, кроме гидразина, присутствует аммиак (образец 3) и при этом частицы обрабатываются ультразвуком (УЗ), то процесс их агрегации замедляется; в этом случае в магнитном поле частицы осаждаются в течение ~65 мин. Агрегаты НЧ никеля разрушаются, уменьшается их средний гидродинамический диаметр (рис. 2), если производить 10-кратное разведение золя водой с последующей обработкой УЗ.

НЧ никеля синтезированы как в объеме реакционной среды, так и на матрице, в качестве которой использованы ПВП, наноразмерный ГА и алюминиевый порошок. В случае синтеза композита (ПВП)Ni предварительно готовили водный раствор полимера, в который добавляли  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , а затем – ДМСО и  $\text{NaBH}_4$ . Начальные концентрации компонентов были равны: 0,1 мг/мл ПВП, 1–12 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , 50 об.% ДМСО, 25 мМ  $\text{NaBH}_4$ . Золи, полученные в среде с 1,0 и 2,5 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , являются стабильными и имеют соответственно светло- и темно-коричневый цвет. При концентрациях растворов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  5,0 и 7,0 мМ отмечается слабая агрегация частиц, а при увеличении до 9 и 12 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  – сильная. Спектры поглощения НЧ никеля и композита (ПВП)Ni практически не различаются.

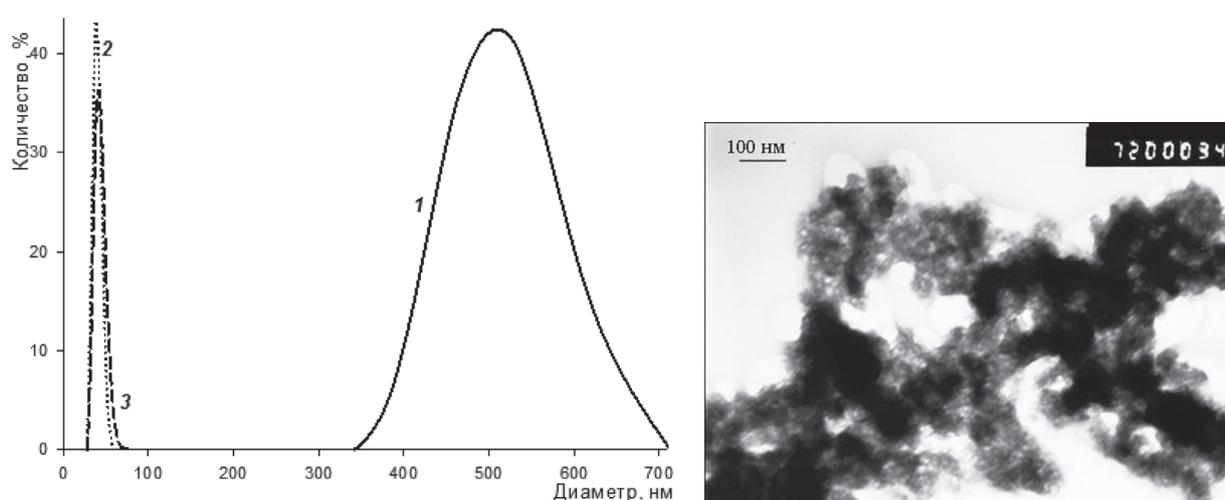


Рис. 2. Кривые распределения количества НЧ никеля в зависимости от их гидродинамического диаметра при разведении золя дистиллированной водой в 1 – 10, 2 – 40 и 3 – 80 раз; ПЭМ изображение НЧ никеля (образец 1),  $\times 72\,000$  раз

Fig. 2. Distribution curves of nickel NPs amount by hydrodynamic diameter at dilution of sol by distilled water in 1 – 10, 2 – 40 and 3 – 80 times; TEM image of nickel NPs (sample 1), increase by 72,000 times

Использование ПВП в качестве матрицы влияет и на морфологию получаемых частиц. При концентрации раствора 5,0 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  в смеси растворителей ДМСО–вода (1:1) образуются четко выраженные стержнеобразные частицы с длиной около 100 нм (рис. 3, а), при увеличении концентрации раствора  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  до 7,0 мМ – глобулярные структуры с диаметром около 100 нм (рис 3, б), в среде с концентрацией соли никеля 9,0 мМ – малоразмерные, плохо различимые НЧ никеля (рис 3, в).

В этиленгликоле синтезированы НЧ никеля при массовом соотношении  $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ :ПВП, равным 1: 1 [9]. Средний размер полученных частиц составил 3,4–3,8 нм [9]. НЧ никеля, полученные нами в среде с 0,1 мг/мл ПВП и 9,0 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , имеют такой же размер (рис. 3, в). Методами ИК и рентгеноэлектронной спектроскопии показано, что карбонильные группы ПВП скоординированы на поверхности НЧ никеля, образуя с ними прочную связь и препятствуя дипольному магнитному связыванию между частицами [12].

Описано восстановление бис(1,5-циклооктадиен)никеля водородом в присутствии ПВП со средней молекулярной массой 10 и 40 кДа в дихлорметане с образованием сферических агломератов НЧ никеля размером 20–30 нм [9]. Эти агломераты включали НЧ никеля размером 3–4 нм, и при магнитном взаимодействии формировали на подложке кольцеобразные структуры. Авторы [9] считают, что агломерация НЧ никеля зависит от молекулярной массы ПВП и выбора растворителя.

В синтезе НЧ никеля нами был использован ПВП со средней молекулярной массой 360 кДа, однако полученные НЧ не формировали регулярные структуры. По-видимому, в среде дихлорметана низкомолекулярный ПВП образует слой вокруг НЧ никеля, который не мешает дипольному магнитному связыванию, а цепи высокомолекулярного ПВП в этой среде создают вокруг

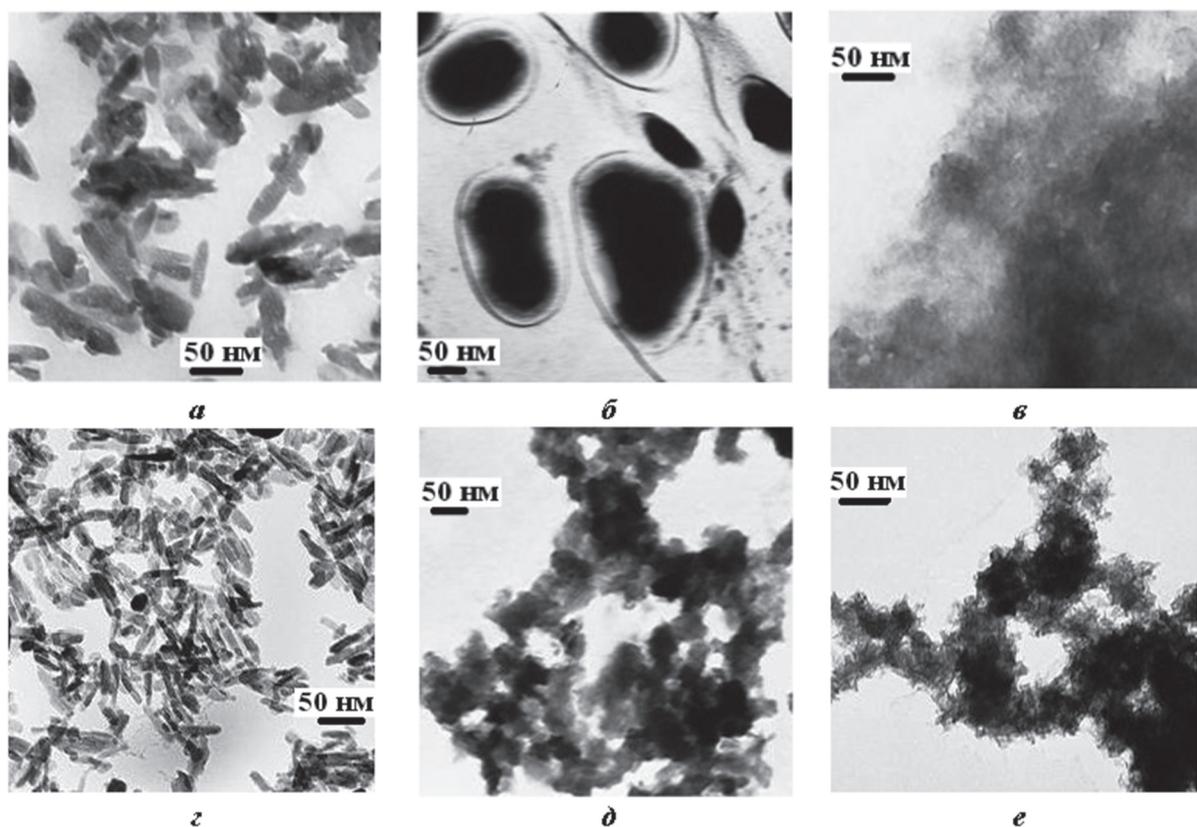


Рис. 3. ПЭМ изображения композитов, содержащих НЧ никеля и ПВП (а–в), ГА (з), (ГА)Ni (д), порошок Al (е): а, б и в – 0,1 мг/мл ПВП, 5,0 (а), 7,0 (б) и 9,0 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (в), з – ГА, д – 0,1 мг/мл ГА, 5,0 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , е – 0,1 мг/мл порошок Al, 5,0 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . × 72000 (б, д) и 100000 (а, в, з, е) раз

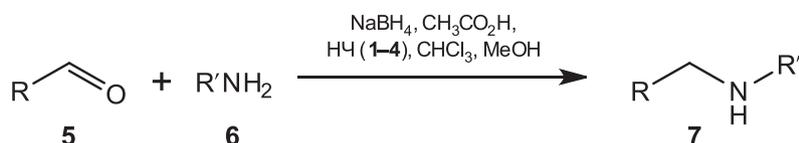
Fig. 3. TEM images of composites containing the nickel NPs and PVP (a–v), HA (z), (HA)Ni (d), the Al powder (e): a, b and v – 0.1 mg/ml PVP, 5.0 (a) 7.0 (b) and 9.0 mM  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (v), z – HA, d – 0.1 mg/ml HA, 5.0 mM  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , e – 0.1 mg/ml Al powder, 5.0 mM  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Increase by 72000 (b, d) and 100000 (a, v, z, e) times

частиц изоляционный слой, препятствующий их конденсации. В то же время в смеси вода–ДМСО высокомолекулярный ПВП не формирует такой слой вокруг НЧ никеля, поэтому в этой среде можно получить никелевые композиты различной морфологии (рис. 3, а–в).

Для синтеза НЧ никеля на ГА на первом этапе готовили водную суспензию ГА, в которую добавляли  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , а затем – ДМСО и  $\text{NaBH}_4$ . Начальные концентрации компонентов были равны: 0,1 мг/мл ГА, 5,0 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , 50 об.% ДМСО, 25 мМ  $\text{NaBH}_4$ . Полученный золь стабилен и имеет темно-коричневый цвет. Форма наноразмерного ГА подобна рисовым зернам (рис. 3, з). Исходная форма НЧ ГА изменяется в композите (ГА)Ni (рис. 3, д). В ГА катионы  $\text{Ca}^{2+}$  легко заменяются на различные моно-, би- и трехвалентные катионы [14]. По-видимому, ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , вытесняя  $\text{Ca}^{2+}$ , связываются поверхностным слоем ГА и являются основой для образования множества НЧ никеля, которые в процессе старения золя формируют большие НЧ никеля, связанные с ГА. Вследствие этих процессов ГА частично растворяется, теряя свою изначальную форму (рис. 3, д).

В качестве подложки для НЧ никеля также использовали алюминий в виде порошка (ГОСТ 6058–73) с размером частиц 140–250 мкм. Сначала готовили раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  в смеси вода–ДМСО (1:1), а затем вносили в него аликвоты суспензии порошка алюминия и  $\text{NaBH}_4$  в ДМСО. Начальные концентрации компонентов были равны: 0,1 мг/мл порошка алюминия, 5,0 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , 50 об.% ДМСО, 25 мМ  $\text{NaBH}_4$ . Полученный золь является стабильным и имеет темно-коричневый цвет. Из данных ПЭМ можно заключить, что образуются игольчатые НЧ, которые агломерируют (рис. 3, е). По форме спектры поглощения зольей (Al)Ni и других частиц не отличаются между собой.

Полученные НЧ и композиты: Ni (1), (ПВП)Ni (2), (ГА)Ni (3) и (Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)Ni (4) использованы в качестве катализаторов в реакции восстановительного аминирования 4-карбметоксибензальдегида (5) N-(2-метил-5-нитрофенил)-4-(пиридил-3-ил)пиримидин-2-амином (6) в присутствии восстановительной системы – тетрагидроборат натрия–НЧ никеля–уксусная кислота, генерирующей активный триацетоксиборгидрид натрия, с образованием в результате бензиламина – метил 4-{{4-метил-3-(4-(пиридин-3-ил)пиримидин-2-иламино) фениламино}метил}бензоата (7):



К охлажденной до 0 °С суспензии 0,12 ммоль (2 экв.) тетрагидробората натрия в 0,5 мл хлороформа прибавляли (1,2 ммоль, 10 экв.) уксусной кислоты и полученную смесь перемешивали при охлаждении 30 мин. Затем в нее приливали золь катализатора (1–4) в 1 мл метанола и добавляли предварительно приготовленную смесь амина 6 (0,6 ммоль, 1 экв.) и бензальдегида 5 (0,6 ммоль, 1 экв.) в 1 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при охлаждении и 2 ч при комнатной температуре. В результате наблюдалась полная конверсия исходных амина 6 и бензальдегида 5 в бензиламин 7, исходя из данных тонкослойной хроматографии на пластинках фирмы Merck «DC-Plasticfolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub>» в системе хлороформ : метанол, 95:5. В сравнении с ранее разработанной методикой [15] время протекания реакции сокращается с 10–12 до 4 ч, выходы целевых продуктов достигают 86–94% и не наблюдается образование побочных продуктов. Таким образом, перспективными являются дальнейшие исследования НЧ никеля и его нанокompозитов в качестве катализаторов реакции восстановительного аминирования.

Таким образом, синтез НЧ никеля и его композитов можно проводить не только в спиртовой среде [2], но и в смеси растворителей вода–ДМСО (1:1), в которой ускоряется их образование и затруднена агрегация частиц. Для эффективного образования НЧ никеля в среде, содержащей 5,0 мМ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , необходим, по крайней мере, 5-кратный избыток  $\text{NaBH}_4$ , поскольку он расходуется на реакции гидролиза  $\text{NaBH}_4$ , катализируемую НЧ никеля, и образующиеся в процессе реакции  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  препятствуют агломерации полученных частиц. Связывая НЧ никеля с ПВП, ГА или алюминиевым порошком, можно формировать композиты, которые легко

удалять из реакционной среды и использовать повторно. Обнаруженная зависимость морфологии композита (ПВП)Ni от концентрации  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  позволяет получать никелевые наностержни на полимерной основе. Полученные НЧ никеля и его композиты проявили себя эффективными катализаторами в реакции восстановительного ( $Na[BH(OAc)_3]$ ) аминирования 4-карбметоксibenзальдегида N-(2-метил-5-нитрофенил)-4-(пиридил-3-ил)пиримидин-2-амином с образованием метил 4-{{[4-метил-3-(4-(пиридин-3-ил)пиримидин-2-иламино)фениламино]метил}бензоата.

### Список использованных источников

1. Catalytically Active Borohydride – Reduced Nickel and Cobalt Systems / R. C. Wade, D. G. Holan, A. N. Hughes, B. C. Hui // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 1976. – Vol. 14, N 2. – P. 211–246.
2. Nickel Nanoparticles in Hydrogen Transfer Reactions / F. Alonso, P. Riente, M. Yus // *Acc. Chem. Res.* – 2011. – Vol. 44, N 5. – P. 379–391.
3. Ершов, Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б. Г. Ершов // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2001. Т. XLV, № 3. – С. 20–30.
4. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью / В. П. Анаников [и др.] // *Успехи химии*. – 2014. – Т. 83, № 10. – С. 885–985.
5. Ely, T.O. Synthesis of Nickel Nanoparticles. Influence of Aggregation Induced by Modification of Poly(vinylpyrrolidone) Chain Length on Their Magnetic Properties / T. O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret // *Chem. Mater.* – 1999. – Vol. 11, N 3. – P. 526–529.
6. Rakap, M. Hydroxyapatite-supported palladium(0) nanoclusters as effective and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane / M. Rakap, S. Ozkar // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36, N 12. – P. 7019–7027.
7. Zahmakiran, M. Ruthenium(0) nanoclusters supported on hydroxyapatite: highly active, reusable and green catalyst in the hydrogenation of aromatics under mild conditions with an unprecedented catalytic lifetime / M. Zahmakiran, Y. Tonbul, S. Ozkar // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46, N 26. – P. 4788–4790.
8. Supported Silver-Nanoparticle-catalyzed Highly Efficient Aqueous Oxidation of Phenylsilanes to Silanols / T. Mitsudome [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – Vol. 47, N 41. – P. 7938–7940.
9. Efficient and selective epoxidation of styrene with TBHP catalyzed by  $Au_{25}$  clusters on hydroxyapatite / Y. Liu [et al.] // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46, N 4. – P. 550–552.
10. Foley, T.J. Inhibition of Oxide Formation on Aluminum Nanoparticles by Transition Metal Coating / T. J. Foley, C. E. Johnson, K. T. Higa // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17, N 16. – P. 4086–4091.
11. Синтез композитов на основе гидроксиапатита, наночастиц золота и серебра при ультразвуковом воздействии / А. Н. Еремин [и др.] // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2013. – № 3. – С. 60–68.
12. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties / G. G. Couto [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – Vol. 311, N 2. – P. 461–468.
13. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
14. Boanini, E. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature / E. Boanini, M. Gazzano, A. Bigi // *Acta Biomater.* – 2010. – Vol. 6, N 6. – P. 1882–1894.
15. Новый препаративный метод получения бензилированных гетероциклических и ароматических аминов / Е. В. Королева [и др.] // *ЖОрХ*. – 2013. – Т. 49, № 4. – С. 580–584.

### References

1. Wade R.C., Holan D.G., Hughes A.N. and Hui B.C., "Catalytically Active Borohydride – Reduced Nickel and Cobalt Systems", *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, 1976, vol. 14, no. 2, pp. 211–246.
2. Alonso F., Riente P. and Yus M., "Nickel Nanoparticles in Hydrogen Transfer Reactions", *Accounts of Chemical Research*, 2011, vol. 44, no. 5, pp. 379–391.
3. Ershov B.G., "Metal nanoparticles in water solutions: electron, optical and catalytic properties", *Rossiiskii khimicheskii zhurnal (Zhurnal Rossiiskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva)* [Journal of Russian Mendeleev Chemical Society], 2001, vol. XLV, no. 3, pp. 20–30.
4. Ananikov V.P., Khemchyan L.L., Ivanova Yu.V., Bukhtiyarov V.I., Sorokin A.M., Prosvirin I.P., Vatsadze S.Z., Medved'ko A.V., Nuriev V.N., Dil'man A.D., Levin V.V., Koptyug I.V., Kovtunov K.V., Zhivonitko V.V., Likhobolov V.A., Romanenko A.V., Simonov P.A., Nenaidenko V.G., Shmatova O.I., Muzalevskii V.M., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Morozov O.S., Dzhevakov P.B., Osipov S.N., Vorob'eva D.V., Topchii M.A., Zotova M.A., Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Luponosov Yu.N., Rempel' A.A., Valeeva A.A., Stakheev A.Yu., Turova O.V., Mashkovskii I.S., Sysolyatin S.V., Malykhin V.V., Bukhtiyarova G.A., Terent'ev A.O. and Krylov I.B., "Development of modern selective organic synthesis methodology: preparation of functionalized molecules with atomic precision", *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2014, vol. 83, no. 10, pp. 885–985.
5. Ely T.O., Amiens C. and Chaudret B., "Synthesis of Nickel Nanoparticles. Influence of Aggregation Induced by Modification of Poly(vinylpyrrolidone) Chain Length on Their Magnetic Properties", *Chemistry of Materials*, 1999, vol. 11, no. 3, pp. 526–529.

6. Rakap M. and Ozkar S., "Hydroxyapatite-supported palladium(0) nanoclusters as effective and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 12, pp. 7019–7027.
7. Zahmakiran M., Tonbul Y. and Ozkar S., "Ruthenium(0) nanoclusters supported on hydroxyapatite: highly active, reusable and green catalyst in the hydrogenation of aromatics under mild conditions with an unprecedented catalytic lifetime", *Chemical Communications*, 2010, vol. 46, no. 26, pp. 4788–4790.
8. Mitsudome T., Arita S., Mori H. and Kaneda K., "Supported Silver-Nanoparticle-catalyzed Highly Efficient Aqueous Oxidation of Phenylsilanes to Silanols", *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, vol. 47, no. 41, pp. 7938–7940.
9. Liu Y., Tsunoyama H., Akita T. and Tsukuda T., "Efficient and selective epoxidation of styrene with TBHP catalyzed by Au<sub>25</sub> clusters on hydroxyapatite", *Chemical Communications*, 2010, vol. 46, no. 4, pp. 550–552.
10. Foley T. J., Johnson C. E., Higa K. T., "Inhibition of Oxide Formation on Aluminum Nanoparticles by Transition Metal Coating", *Chemistry of Materials*, 2005, vol. 17, no. 16, pp. 4086–4091.
11. Eryomin A.N., Abakshonok A.V., Agabekov V.E. and Makarenko M.V., "Synthesis of composites from hydroxyapatite substrate, gold and silver nanoparticles under ultrasonication", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2013, no. 3, pp. 60–68.
12. Couto G. G., Klein J.J., Schreiner W.H., Mosca D.H., de Oliveira A.J.A. and Zarbin A.J.G., "Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, vol. 311, no. 2, pp. 461–468.
13. Nakamoto K., *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds], Mir, Moscow, RU, 1991.
14. Boanini E., Gazzano M. and Bigi A., "Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature", *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 6, pp. 1882–1894.
15. Gusak K.N., Ermolinskaya A.L., Ihnatovich Zh.V. and Koroleva E. V., "A novel method for preparation of benzylated heterocyclic and aromatic amines", *Zhurnal organicheskoi khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 2013, vol. 49, no. 4, pp. 580–584.

### Информация об авторах

*Синютич Юлия Вячеславовна* – мл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: SiniutsichJulia@gmail.com.

*Игнатович Жанна Владимировна* – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, зав. лаб. биополимерных капсулированных структур, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ignatovichz@inbox.ru.

*Еремин Александр Николаевич* – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yan47@mail.ru.

*Королёва Елена Вадимовна* – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evk@ichnm.basnet.by.

*Агабеков Владимир Енокевич* – академик, д-р хим. наук, профессор, директор Института химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ichnm@ichnm.basnet.by.

### Для цитирования

Формирование наночастиц и нанокomпозитов никеля / Ю. В. Синютич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 14–21.

### Information about the authors

*Siniutsich Juliya Vyacheslavovna* – Junior Researcher, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: SiniutsichJulia@gmail.com.

*Ihnatovich Zhanna Vladimirovna* – Ph.D. (Chemistry), Leading Researcher. Head of laboratory of biopolymer encapsulated structures, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatovichz@inbox.ru.

*Koroleva Elena Vadimovna* – D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, Institute of Chemistry of New Materials (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evk@ichnm.basnet.by.

*Eryomin Alexander Nikolaevich* – D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yan47@mail.ru.

*Agabekov Vladimir Enokovich* – academician, D. Sc. (Chemistry) Professor, Director of the Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ichnm@ichnm.basnet.by.

### For citation

Siniutsich J. V., Ihnatovich Zh. V., Koroleva E. V., Eryomin A. N., Agabekov V. E. Formation of nickel nanoparticles and nanocomposites. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 14–21.

**Е. Г. Петрова, Д. А. Котиков, В. О. Натаров, В. В. Паньков**

*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**

Суперпарамагнитные наночастицы ферритов в системе  $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,7$ ) были синтезированы путем соосаждения, распылительного пиролиза и нитрат-цитратного метода. Были исследованы зависимости фазового состава, морфологии и магнитных свойств наночастиц от их химического состава и условий проведения синтеза. С ростом температуры и продолжительности синтеза наблюдается повышение степени закристаллизованности и размеров частиц. При этом также повышаются значения намагниченности насыщения наночастиц за счет перераспределения катионов между подрешетками шпинельной структуры, сопровождающегося уменьшением степени обращенности. Для метода распылительного пиролиза зависимость удельной намагниченности от состава феррита выражена слабо, в то время в случае нитрат-цитратного метода и метода соосаждения эта зависимость проходит через максимум. Наибольшее значение удельной намагниченности ( $30 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ) соответствует образцу  $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , полученному нитрат-цитратным методом.

*Ключевые слова:* магнитные наночастицы, магний-цинковый феррит, степень обращенности, пиролиз, соосаждение, нитрат-цитратный метод.

**E. G. Petrova, D. A. Kotsikau, V. O. Natarov, V. V. Pankov**

*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

### **PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MAGNETIC $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ NANOPARTICLES PREPARED BY DIFFERENT METHODS**

Superparamagnetic ferrite nanoparticles in the system of  $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0.25; 0.5; 0.7$ ) have been prepared by coprecipitation, spray pyrolysis and the nitrate-citrate approach. The dependence of the phase composition, morphology and magnetic properties of the nanoparticles on their chemical composition and synthesis conditions have been studied. The crystallinity degree and particle size tend to increase with the increase of the synthesis temperature and duration. The saturation magnetization of the nanoparticles increase as well due to cation redistribution between spinel structure sublattices, which is accompanied by reduction of the inversion degree. In the case of spray pyrolysis method, the correlation between saturation magnetization and ferrite composition is weak, while for coprecipitation and the nitrate-citrate approach it goes through a maximum. The highest saturation magnetization of  $30 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$  relates to  $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  sample obtained by the nitrate-citrate approach.

*Keywords:* magnetic nanoparticles, magnesium-zinc ferrite, inversion degree, pyrolysis, coprecipitation, nitrate-citrate approach.

**Введение.** Последнее время все большую силу набирают исследования магнитных наночастиц в контексте их использования в биомедицине. Перспективность применения магнитных наночастиц в медицине объясняется такими свойствами, как малые размеры (до 200 нм), что позволяет им беспрепятственно проникать в клетку и воздействовать на внутриклеточные структуры, а также возможностью управления их движением при воздействии магнитного поля. В связи с этим открываются широкие возможности для использования наночастиц в магнитной гипертермии, сепарации биомолекул, адресной доставки лекарств, а также в качестве контрастных агентов в магниторезонансной томографии (МРТ) [1–4]. При этом большое значение имеют не только магнитные свойства наночастиц, но и их токсичность и биосовместимость.

Основным методом понижения токсического воздействия частиц на организм является нанесение на них биосовместимых покрытий, как правило, на основе органических полимеров – декстрана, полиэтиленгликоля и др. [5]. Однако процессы капсулирования наночастиц сложны для экспериментальной реализации и не всегда позволяют добиться нужного результата [6]. Возможным решением проблемы токсичности может быть использование магнитных наноча-

стиц на основе низкотоксичных элементов. Однако магнитные характеристики таких материалов зачастую уступают традиционно применяющимся кобальт- и марганецсодержащим аналогам, в связи с чем открытым остается вопрос повышения магнитных свойств наночастиц с сохранением их низкой токсичности.

Наиболее широко применяются в медицине наночастицы магнитных оксидов железа – магнетита и маггемита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  соответственно), а также ферритов на их основе [7]. Для последних характерна кристаллическая структура типа шпинели с общей формулой  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , где Me – ион двухвалентного металла. Кристаллическая решетка шпинели – это гранецентрированная решетка из ионов кислорода, в которой ионы металлов занимают 1/8 тетраэдрических и 1/2 всех октаэдрических пустот. Магнитный момент такого материала определяется взаимодействием между ионами металлов в соседних пустотах и, следовательно, зависит не только от природы ионов, но и от их взаимного расположения. Замещение ионов железа ионами других металлов может вызывать перераспределение катионов в кристаллической решетке и таким образом привести к изменению магнитных свойств материала [8]. Важным требованием к получению магнитных частиц для биомедицинских целей является однородность их размеров, что достигается использованием химических гидrolитических методов синтеза – соосаждение, зольгель синтез, гидротермальный синтез, микроэмульсионный синтез, пиролиз растворов и др. [9–11].

В работе получали наночастицы смешанных магний-цинковых ферритов с общей формулой  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $x = 0,25, 0,5, 0,7$ ) для потенциального использования в МРТ-контрастировании. Выбор цинка и магния в качестве допирующих ионов определен, наряду со способностью повышать магнитные свойства магнетита, их низкой токсичностью по сравнению с другими ионами [12]. Магнитные свойства частиц в данном случае будут обусловлены только распределением катионов железа (III) в кристаллической решетке, поскольку ионы магния и цинка обладают нулевым магнитным моментом. Большое влияние на распределение катионов будет оказывать выбор условий синтеза, таких как, например, температура и продолжительность синтеза [13]. В работе исследуется влияние этих параметров на примере трех методов получения наночастиц – метода соосаждения, метода аэрозольного пиролиза и нитрат-цитратного метода. Цель работы – установление взаимосвязи между условиями синтеза, составом и магнитными свойствами наночастиц магний-цинковых ферритов в контексте их потенциального использования в МРТ-контрастировании.

**Экспериментальная часть.** *Синтез методом соосаждения.* Образцы  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $x = 0,25, 0,5, 0,7$ ) получали из растворов неорганических солей –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  – методом соосаждения. Исходные реагенты брали в стехиометрическом соотношении. В качестве осадителя использовали концентрированный раствор  $\text{NaOH}$ , взятый с определенным избытком по сравнению со стехиометрическим количеством. Избыточное количество  $\text{NaOH}$  подбирали таким образом, чтобы после сливания растворов значение pH реакционной смеси составляло  $\sim 11$ , что позволяло достичь полного депротонирования аквакомплексов ионов всех металлов без образования водорастворимых гидроксидных комплексов. Суспензию нагревали до  $90\text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 30 мин для завершения процессов формирования кристаллической структуры оксида. Полученный осадок отмывали методом магнитной декантации и высушивали при температуре  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Синтез методом аэрозольного пиролиза.* Для проведения распылительного пиролиза готовили раствор, состоящий из  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , взятых в стехиометрическом соотношении, а также хлорида натрия, взятом в массовом соотношении 5 : 1 по отношению к конечному продукту. Наличие  $\text{NaCl}$  препятствовало росту и агрегации формирующихся в ходе синтеза частиц. Раствор при помощи ультразвукового распылителя переводили в форму аэрозоля и с помощью газа-носителя, подаваемого со скоростью 5 л/мин, вносили в зону реакции, нагретую до  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Образующийся порошок улавливали при помощи электростатического фильтра. Для получения наноразмерного продукта инертный компонент отмывали дистиллированной водой методом магнитной декантации.

*Синтез нитрат-цитратным методом.* Для проведения синтеза нитрат-цитратным методом с добавкой инертного компонента готовили водный раствор, содержащий  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  в стехиометрических соотношениях. В раствор вносили  $\text{NaCl}$  (5:1 относительно массы продукта) и лимонную кислоту (3:1 по молям относительно продукта). Раствор нагревали, в результате чего происходило образование продуктов полимеризации цитратов металлов. При дальнейшем нагревании происходила термодеструкция органических производных металла с образованием смеси целевого продукта, угля и  $\text{NaCl}$ . Смесь нагревали до полного удаления следов угля. Полученный продукт в матрице  $\text{NaCl}$  дополнительно прокаливали в муфельной печи при контролируемой температуре (300 °С, 3 ч). Для получения наноразмерного порошка матрицу  $\text{NaCl}$  вымывали дистиллированной водой методом ультрацентрифугирования или магнитной декантации.

*Методы исследования материалов.* Структуру полученных наноматериалов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 (Со  $K\alpha$ -излучение) в интервале  $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ . Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных отражений.

Размер и морфологию частиц изучали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопов LEO 906E, JOELEM100 CX и LEO 1420. Для просмотра в просвечивающем электронном микроскопе порошкообразные образцы диспергировали ультразвуком в воде или метаноле. Суспензию наносили на опорные медные сетки, покрытые пленкой коллодия. В случае метода распылительного пиролиза нанесение оксидного слоя также производили непосредственно в процессе синтеза, помещая ситалловые пластины в зону накопления продукта. Полученные пленки образцов декорировали тонкой пленкой золота.

Измерения магнитных характеристик проводили с помощью Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd ( $T = 7\text{--}300$  К,  $H_{\text{max}} = 18$  Тл). Значения намагниченностей насыщения получали из аппроксимации кривых намагниченности в координатах ( $M - 1/B$ ).

**Результаты и их обсуждение.** *Структура и фазовый состав наноразмерных ферритов.* На рис. 1 представлены типичные рентгенограммы ферритовых порошков, полученных различными методами синтеза. Для всех использованных методов синтеза наблюдается формирование однофазных материалов с рефлексами, характерными для шпинельной структуры. Большая ширина рефлексов свидетельствует о наноразмерном характере образовавшихся частиц. Только в случае рентгеновских спектров наночастиц, полученных нитрат-цитратным методом, наблюдается набор узких рефлексов с более высокой интенсивностью, чем в случае методов соосаждения и пиролиза. Это свидетельствует о протекании процессов рекристаллизации частиц в ходе нитрат-цитратного синтеза, что объясняется относительно высокой (~ 300 °С) температурой и продолжительностью синтеза по сравнению с другими исследованными в работе методами.

На рис. 1, б сопоставляются значения постоянных решетки для всех составов магнитных частиц и всех методов их получения. Наблюдаемое увеличение параметра решетки с ростом содержания цинка согласуется с литературными данными и может объясняться различием в ионных радиусах цинка и магния (0,074 и 0,066 нм соответственно) [14]. Отличие значений параметров решетки феррошпинели  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученной различными методами синтеза, можно объяснить в том числе и различием распределения катионов по подрешеткам шпинельной фазы. С ростом температуры и продолжительности термообработки происходит упорядочение шпинельной структуры, что выражается в уменьшении значения постоянной решетки. Этим можно объяснить наименьшие значения параметра ячейки в случае нитрат-цитратного метода синтеза. Промежуточные значения постоянной решетки для наночастиц  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученных аэрозольным пиролизом, также объясняется высокой температурой их синтеза по сравнению с методом соосаждения, для которого температура получения не превышает 100 °С. Однако малое время термообработки в этом случае не позволяет достичь существенного перераспределения катионов по подрешеткам.

Расчет размеров кристаллитов, проведенный по уширению дифракционных отражений, показал незначительные отличия в размерах ОКР для порошков различных составов, полученных одинаковым методом, и составил ~ 15 нм в случае соосаждения, ~ 10 нм для метода пиролиза

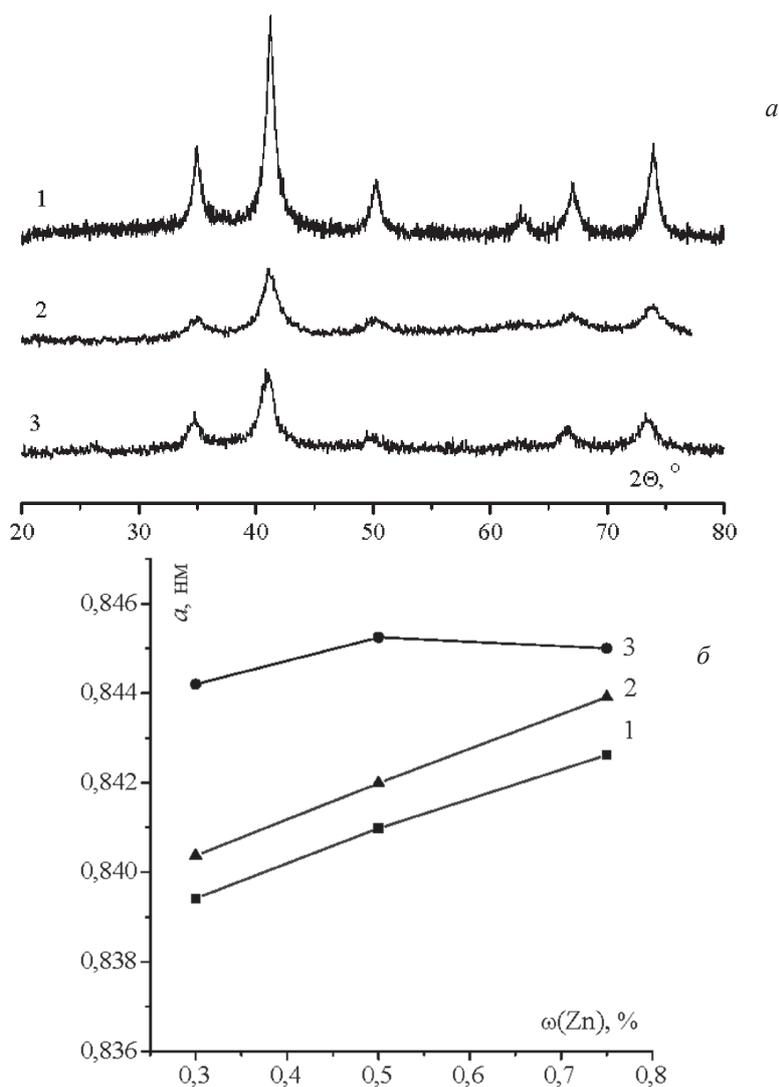


Рис. 1. Типичный вид рентгенограмм (а) и параметры элементарной ячейки (б) для образцов  $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ , полученных разными методами: 1 – нитрат-цитратный; 2 – аэрозольный пиролиз; 3 – метод соосаждения

Fig. 1. Typical X-ray diffractogramm (a) and lattice cell parameters (b) for the samples of  $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  obtained by different methods: 1 – nitrate-citrate; 2 – spray pyrolysis; 3 – coprecipitation

и ~25 нм для нитрат-цитратного метода. Во всех случаях наблюдается незначительное уменьшение размера наночастиц с ростом содержания цинка.

*Особенности морфологии и микроструктуры наноразмерных ферритов.* Размеры полученных наночастиц, их распределение по размерам и степень агломерации изучали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 2 представлены снимки наночастиц, полученных различными методами. Видно, что для метода соосаждения характерно образование высокодисперсных наночастиц с размерами около 10 нм, что хорошо согласуется с размерами частиц, рассчитанными по данным РФА. Благодаря использованию относительно низкотемпературного метода синтеза агрегации наночастиц в ходе их образования не происходит. При высушивании они образуют высокопористую аэрированную структуру, которая впоследствии легко разрушается с образованием коллоидных растворов. Использованный метод просвечивающей электронной микроскопии позволил наблюдать отдельные кристаллографические плоскости наночастиц, что указывает на их кристаллическую, несмотря на малый размер, природу.

Для нитрат-цитратного метода, содержащего стадию автогорения, характерно образование более крупных частиц (40–70 нм) и их спекание в устойчивые агрегаты. Для устранения агломерации

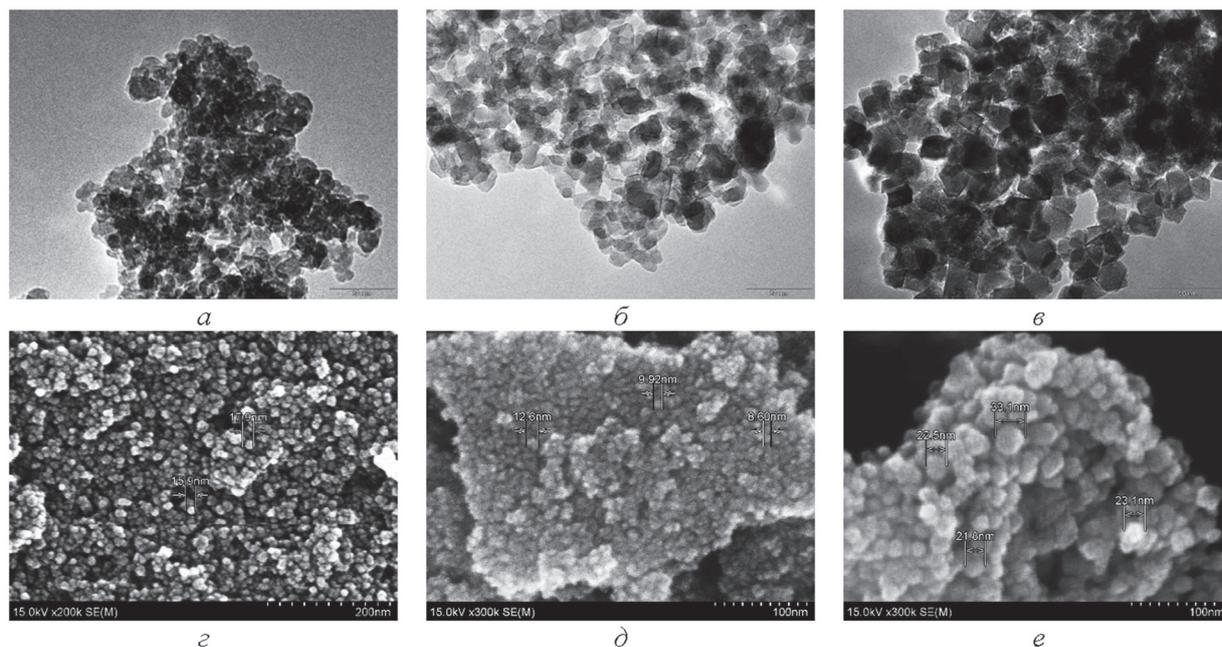


Рис. 2. ПЭМ-снимки образцов состава  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$  (а, б, в) и СЭМ-снимки образцов состава  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  (г, д, е), полученных методами соосаждения, аэрозольного пиролиза и нитрат-цитратным методом соответственно

Fig. 2. TEM images of  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$  (а, б, в) samples and SEM images of  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  (г, д, е) samples obtained by coprecipitation, spray pyrolysis and nitrate-citrate methods, respectively

в работе предложен метод, основанный на внесении в раствор прекурсоров инертного компонента (NaCl), способствующего пространственному разделению частиц в ходе синтеза и последующей термообработки. Впоследствии при удалении инертного компонента удается получить неагломерированные наночастицы, которые приобрели за счет процессов рекристаллизации округу (рис. 2, в), с широким распределением по размерам (20–90 нм).

Классический метод аэрозольного пиролиза также подразумевает образование агрегатов наночастиц, даже несмотря на непродолжительность воздействия высоких температур. Для борьбы с этим явлением, так же как и в случае нитрат-цитратного метода, предлагается вносить в раствор перед распылением NaCl, что позволяет не только устранить агрегацию, но и ограничить рост наночастиц. Средний размер полученных пиролитическим методом наночастиц составил 10–40 нм, и его можно легко регулировать, изменяя параметры проведения пиролиза.

*Магнитные свойства наноразмерных ферритов, полученных различными методами.* Для сравнительного анализа магнитных свойств наночастиц ферритов в системе  $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  были выбраны такие их характеристики, как намагниченность насыщения и коэрцитивная сила, а также рассчитанные на основании величины намагниченности насыщения значения степени обращенности шпинельной структуры. На рис. 3 приведены типичные кривые намагниченности для полученных различными методами образцов состава  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ , записанные при комнатной температуре. Видно, что на кривых намагничивания во всех случаях отсутствует гистерезис, что соответствует суперпарамагнитному состоянию частиц при указанной температуре. Как видно из представленных данных, наибольшие значения намагниченности насыщения для каждого из изученных составов соответствуют наночастицам, полученным с использованием нитрат-цитратного метода синтеза. Объяснить это можно с позиций различного распределения катионов при использовании разных методов синтеза. Известно, что в шпинельных ферритах с ростом температуры термообработки степень обращенности понижается вплоть до величины  $2/3$ , соответствующей случайному распределению катионов в кристаллической решетке [15]. Соответственно для высоких температур синтеза можно предсказать сравнительно более низкие значения степени обращенности, что означает более высокие величины намагниченности насыщения. В данном случае значение намагниченности насыщения ферритов, полученных нитрат-ци-

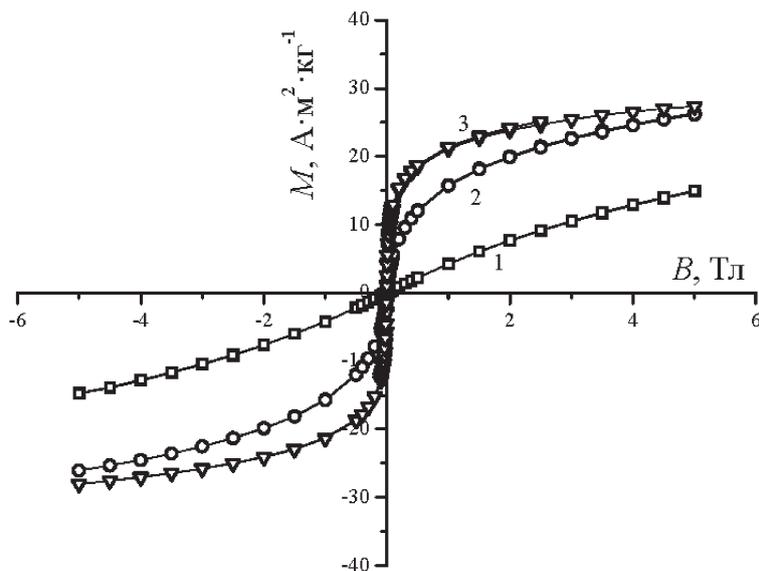


Рис. 3. Кривые удельной намагниченности ( $T_{\text{комн}}$ ) порошков  $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученных различными методами: 1 – метод соосаждения, 2 – метод аэрозольного пиролиза, 3 – нитрат-цитратный метод  
 Fig. 3. Magnetization curves ( $T_{\text{room}}$ ) of  $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  powders obtained by different methods: 1 – coprecipitation, 2 – spray pyrolysis, 3 – nitrate-citrate method

тратным методом (температура синтеза  $\sim 300$  °C) существенно превышает аналогичную величину для метода соосаждения (90 °C). Наночастицы же ферритов, полученных методом пиролиза, обладают промежуточными значениями намагниченности насыщения, несмотря на наиболее высокую (600 °C) температуру синтеза. Это объясняется малым временем пребывания частиц в высокотемпературной зоне реакции ( $\sim 1$ – $2$  с), за которое не успевают произойти существенного перераспределения ионов по подрешеткам.

В таблице приведены значения степеней обращенности для ферритов, полученных различными методами. Для нитрат-цитратного метода синтеза характерно в среднем наименьшее значение степени обращенности шпинельной структуры и, следовательно, наибольшие для каждого состава ферритов величины намагниченности насыщения, для метода соосаждения величины степени обращенности максимальны, а метод пиролиза характеризуется промежуточными значениями степени обращенности. Зависимость намагниченности насыщения от состава ферритов, также представленная в таблице, не является линейной. Для смешанных ферритов, полученных при помощи нитрат-цитратного метода и метода соосаждения, максимальная намагниченность насыщения соответствует промежуточному составу  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Известно, что ионы магния преимущественно занимают октаэдрические позиции в решетке феррошпинели, вытесняя ионы железа в тетраэдрические пустоты. В результате за счет взаимной компенсации магнитных моментов ионов железа тетра- и окта-подрешеток значение удельной намагниченности феррита невелико. Введение в кристаллическую решетку ионов цинка, занимающих преимущественно тетраэдрические позиции, вызывает обратный переход части ионов железа в октаэдрические пустоты, и значение удельной намагниченности возрастает [16]. Однако при высоком

Значения намагниченности насыщения ( $M$ ) и степени обращенности ( $i$ ) для нанопорошков  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученных различными методами

Состав	Соосаждение		Нитрат-цитратный		Пиролиз	
	$M, \text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$	$i$	$M, \text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$	$i$	$M, \text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$	$i$
$\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	16	0,93	23	0,90	23	0,90
$\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	23	0,91	30	0,86	23	0,91
$\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	15	0,94	29	0,89	27	0,90

содержании цинка его ионы начинают переходить из тетра- в окта-позиции, и удельная намагниченность материала понижается. Максимальная намагниченность насыщения для полученных соосаждением и нитрат-цитратным методом промежуточных составов, таким образом, соответствует оптимальному содержанию цинка с минимальной степенью обращенности кристаллической структуры.

В случае нанопорошков, полученных методом пиролиза, значение степени обращенности является практически постоянным и не зависит от состава феррита. Возможным объяснением такого эффекта является малое время пребывания прекурсоров в зоне реакции и быстрое формирование фазы продукта из раствора прекурсора с однородным распределением ионов всех металлов. В случае низкого содержания цинка ( $Mg_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ ), так же как и для рассмотренных ранее методов, происходит формирование шпинельной структуры, в которой ионы цинка расположены преимущественно в тетра-пустотах кристаллической решетки. С ростом содержания цинка ( $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ,  $Mg_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ ) при быстром испарении воды и образовании твердой фазы часть ионов цинка не успевает полностью перейти в тетра-пустоты и остается в окта-позициях (которым соответствовало их исходное положение в капле распыляемого раствора). В результате снижается количество ионов железа в окта-положениях и, следовательно, удельная намагниченность материала. Противоположный эффект наблюдается для ионов магния в случае  $Mg_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ , несмотря на высокое сродство ионов магния к окта-позициям, часть из них остается в тетра-подрешетке, т. е. количество ионов железа в окта-подрешетке увеличивается и удельная намагниченность возрастает. С понижением содержания магния в прекурсорной доле его ионов в окта-положениях возрастает. Таким образом устанавливается своего рода равновесие, и для различных составов значение степени обращенности практически не изменяется, что объясняет малое различие между величинами удельной намагниченности.

**Заключение.** Наночастицы магний-цинковых ферритов различного состава в системе  $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,7$ ) были синтезированы путем соосаждения, распылительного пиролиза и нитрат-цитратного метода. Установлено, что каждый синтез приводит к формированию однофазного продукта с кристаллической решеткой типа шпинели. Метод соосаждения приводит к формированию наночастиц с невысокой степенью закристаллизованности, размерами менее 10 нм и узким распределением по размерам. Проведение синтеза при повышенных температурах сопровождается повышением степени закристаллизованности и размеров частиц, составляющих 40–70 нм в случае пиролиза и 20–90 нм – для нитрат-цитратного метода. Исследование магнитных характеристик показало, что магнитные свойства нанопорошков магний-цинковых ферритов возрастают при увеличении температуры и продолжительности их термообработки за счет перераспределения катионов между подрешетками шпинельной структуры, сопровождающегося уменьшением степени обращенности. Все полученные наночастицы при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии. Установлено, что для метода распылительного пиролиза зависимость удельной намагниченности от состава феррита выражена слабо, в то время в случае нитрат-цитратного метода и метода соосаждения эта зависимость проходит через максимум. Наибольшее значение удельной намагниченности ( $30 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ) соответствует образцу  $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , полученному нитрат-цитратным методом.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X15MC-018).

**Acknowledgements.** This work has been done with financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant # X15MC-018).

#### Список использованных источников

1. Разработка систем доставки лекарственных средств с применением микро- и наночастиц / А. В. Соснов [и др.] // Качественная клиническая практика. – 2008. – № 2. – С. 4–12.
2. Подольцев, А. Д. Синтез оптимальной магнитной системы с постоянными магнитами для адресной доставки магнитных наночастиц в заданную область биологических сред / А. Д. Подольцев, И. П. Кондратенко // Техн. электродинамика. – 2013. – № 4. – С. 3–9.

3. Preparation of size-controlled (30–100 nm) magnetite nanoparticles for biomedical applications / K. Nishio [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – Vol. 310. – P. 2408–2410.
4. Development of functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for interaction with human cancer cells / A. Petri-Fink [et al.] // *Biomaterials.* – 2005. – Vol. 26. – P. 2685–2694.
5. Gupta, A. K. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications/ A. K. Gupta, M. Gupta // *Biomaterials.* – 2005. – Vol. 26. – P. 3995–4021.
6. Sperling, R. A. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles / R. A. Sperling, W. J. Parak // *Phil. Trans. R. Soc. A.* – 2010. – Vol. 368. – P. 1333–1383.
7. Магнитные наноструктуры на основе нанокластеров оксидов железа / И. П. Суздаев [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – 2010. – Т. 5, № 11–12. – С. 104–111.
8. Hochepped, J. Nonstoichiometric zinc ferrite nanocrystals: synthesis and unusual magnetic properties / J. Hochepped, P. Bonville, M. Pileni // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 905–912.
9. Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation / I. Nedkov [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – Vol. 300. – P. 358–367.
10. Preparation of superparamagnetic magnetite nanoparticles by reverse precipitation method: contribution of sonochemically generated oxidants / Y. Mizukoshi [et al.] // *Ultrason. Sonochem.* – 2009. – Vol. 16. – P. 525–31.
11. Boer, J. Nanosize powders prepared by flame pyrolysis / J. Boer, W. Burckhardt // *Key engineering materials.* – 1999. – Vol. 132–136. – P. 153–162.
12. Structure, morphology and magnetic properties of  $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ferrites prepared by polyol and aqueous coprecipitation methods: a low-toxicity alternative to  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ferrites / A. Daigle [et al.] // *Nanotech.* – 2011. – Vol. 22. – P. 305708–14.
13. Raman study of cations distribution in  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  nanoparticles / S. W. da Silva [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2012. – Vol. 14. – P. 798–807.
14. Franco Jr., A. Spin-wave stiffness parameter in ferromagnetic systems: Nanoparticulate powders of  $(Mg, Zn)Fe_2O_4$  mixed ferrites / A. Franco Jr., H.V.S. Pessoni, F.L.A. Machado // *J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 118. – P. 173904–173911.
15. O'Neill, H.S.C. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution / H.S.C. O'Neill, A. Navrotsky // *American Mineralogist.* – 1983. – Vol. 68. – P. 181–194.
16. Бушкова, В. С. Синтез и изучение свойств наноперритов, полученных методом золь-гель с участием автогонения / В. С. Бушкова // *Journal of nano- and electronic Physics.* – 2015. – В. 7 (1). – С. 010123–010132.

## References

1. Sosnov A.V., Ivanov R.V., Balakin K.V., Shobolov D.L., Fedotov Yu.A. and Kalmykov Yu.M., "Development of the drug delivery systems via micro- and nanoparticles", *Kachestvennaya klinicheskaya praktika* [Quality clinical practice], 2008, no. 2, pp. 4–12.
2. Podol'tsev A.D. and Kondratenko I.P., "Synthesis of the optimal magnetic system with constant magnets for targeted delivery of magnetic nanoparticles to the desired area of biological media", *Tekhnichna elektrodinamika* [Technical electrodynamics], 2013, no. 4, pp. 3–9.
3. Nishio K., Ikeda M., Gokon N., Tsubouchi S., Narimatsu H., Mochizuki Y., Sakamoto S., Sandhu A., Abe M. and Handa H., "Preparation of size-controlled (30–100 nm) magnetite nanoparticles for biomedical applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, vol. 310, pp. 2408–2410.
4. Petri-Fink A., Chastellain M., Juillerat-Jeanneret L., Ferrari A. and Hofmann H., "Development of functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for interaction with human cancer cells", *Biomaterials*, 2005, vol. 26, pp. 2685–94.
5. Gupta A.K. and Gupta M., "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications", *Biomaterials*, 2005, vol. 26, pp. 3995–4021.
6. Sperling R.A. and Parak W.J., "Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles", *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2010, vol. 368, pp. 1333–1383.
7. Suzdalev I.P., Maksimov Yu.V., Imshennik V.K., Novichikhin S.V., Ivanovskaya M.I., Kotikov D.A., Pan'kov V.V. and Lyubina Yu.V., "Magnetic nanostructures based on iron oxide nanoclusters", *Rossiiskie nanotekhnologii* [Russian Nanotechnologies], 2010, vol. 5, no. 11–12, pp. 104–111.
8. Hochepped J., Bonville P. and Pileni M., "Nonstoichiometric zinc ferrite nanocrystals: synthesis and unusual magnetic properties", *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, pp. 905–912.
9. Nedkov I., Merodiiska T., Slavov L., Vandenbergh R.E., Kusano Y. and Takada J., "Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, vol. 300, pp. 358–367.
10. Mizukoshi Y., Shuto T., Masahashi N. and Tanabe S., "Preparation of superparamagnetic magnetite nanoparticles by reverse precipitation method: contribution of sonochemically generated oxidants", *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, vol. 16, pp. 525–31.
11. Boer J. and Burckhardt W., "Nanosize powders prepared by flame pyrolysis", *Key engineering materials*, 1999, vol. 132–136, pp. 153–162.
12. Daigle A., Modest J., Geiler A.L., Gilette S., Chen Y., Geiler M., Hu B., Kim S., Stopher K., Vittoria C. and Harris V.G., "Structure, morphology and magnetic properties of  $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ferrites prepared by polyol and aqueous coprecipitation methods: a low-toxicity alternative to  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ferrites", *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, pp. 305708–14.

13. Da Silva S.W., Nakagomi F., Silva M.S., Franco Jr.A., Garg V.K., Oliveira A.C. and Morais P.C., "Raman study of cations distribution in  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  nanoparticles", *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, vol. 14, pp. 798–807.
14. Franco Jr.A., Pessoni H.V.S. and Machado F.L.A., "Spin-wave stiffness parameter in ferromagnetic systems: Nanoparticulate powders of  $(Mg, Zn)Fe_2O_4$  mixed ferrites", *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 118, pp. 173904–11.
15. O'Neill H.S.C. and Navrotsky A., "Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution", *American Mineralogist*, 1983, vol. 68, pp. 181–194.
16. Bushkova, V.S., "Synthesis of the nanoferrites obtained by sol-gel autocombustion method", *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2015, vol. 7(1), pp. 010123–32..

### Информация об авторах

*Петрова Елена Геннадьевна* – магистр хим. наук, аспирант, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: petrovaeg@bsu.by.

*Котиков Дмитрий Анатольевич* – канд. хим. наук, доцент кафедры физ. химии, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kotsikau@bsu.by.

*Натаров Валентин Олегович* – магистрант хим. фак., Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: che.natarovVO@bsu.by.

*Паньков Владимир Васильевич* – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физ. химии, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pankov@bsu.by.

### Для цитирования

Физико-химические свойства магнитных наночастиц  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , полученных различными методами / Е. Г. Петрова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 31–36.

### Information about the authors

*Petrova Elena Gennad'evna* – M. Sc. (Chemistry), Ph. D. student, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petrovaeg@bsu.by.

*Kotsikau Dzmitry Anatolevich* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, assistant professor at Physical Chemistry Department of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kotsikau@bsu.by.

*Natarov Valentin Olegovich* – Master student, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: che.natarovVO@bsu.by.

*Pankov Vladimir Vasilevich* – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Physical Chemistry Department of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pankov@bsu.by.

### For citation

Petrova E. G., Kotsikau D. A., Natarov V. O., Pankov V. V. Physico-chemical properties of magnetic  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  nanoparticles prepared by different methods. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no.1, pp. 31–36.

**А. Е. Соломянский, Е. И. Дубатовка, В. Е. Агабеков**

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

### **ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ 2,4-ГЕНЭЙКОЗАНДИОНА С ЧАСТИЦАМИ НИТРИДА БОРА**

Исследованы трибологические свойства композиционных монослоев Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) 2,4-генэйкозандиона (ГД) с частицами нитрида бора гексагональной аллотропной модификации ( $\alpha$ -BN), сформированных на кремниевой и стальной поверхностях методом горизонтального осаждения. Установлено, что введение  $\alpha$ -BN (средний размер частиц  $\sim 600$  нм) в ленгмюровский слой ГД увеличивает минимальную эффективную посадочную площадку его молекул от 0,27 до 0,34 нм<sup>2</sup> и износоустойчивость монослоя ГД. Композиционные пленки ГД с  $\alpha$ -BN могут быть использованы в качестве твердосмазочных защитных покрытий в прецизионных узлах трения.

*Ключевые слова:* пленки Ленгмюра–Блоджетт, 2,4-генэйкозандион, нитрид бора, трибометр, атомно-силовая микроскопия.

**A. E. Salamianski, K. I. Dubatouka, V. E. Agabekov**

*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

### **FORMATION AND PROPERTIES OF LANGMUIR–BLODGETT FILMS OF 2,4-HENEICOSANEDIONE WITH BORON NITRIDE PARTICLES**

Tribological properties of composite Langmuir–Blodgett monolayers of 2,4-heneicosanedione (HD) with particles of hexagonal ( $\alpha$ -BN) boron nitride formed on silicon and steel surfaces by the horizontal precipitation method have been studied. It was found that incorporation of  $\alpha$ -BN (the average particles size  $\sim 600$  nm) into the structure of the HD Langmuir layer resulted in an increase of minimal area per molecule from 0.27 to 0.34 nm<sup>2</sup> and wear stability of HD monolayer. Composite LB films of HD with  $\alpha$ -BN particles can be used as protective coatings in precision friction units.

*Keywords:* Langmuir–Blodgett films, 2,4-heneicosanedione, boron nitride, tribometer, atomic-force microscopy.

**Введение.** В настоящее время для получения твердосмазочных покрытий прецизионных узлов трения широкое распространение получили методы физического или химического осаждения из газовой фазы, например, ионно-плазменное азотирование, вакуумное осаждение многослойных покрытий на основе сульфидов и селенидов молибдена, нитридов титана и других соединений [1]. Композиционные пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основе высших жирных кислот, дикетонов с частицами дисульфида молибдена, нитрида бора, формирование которых не требует вакуумирования и высоких температур, также могут быть использованы в качестве защитных покрытий в данных узлах трения [1, 2]. Ленгмюровские слои амфифильных соединений с неорганическими частицами представляют собой плотноупакованные структуры, сформированные на водной поверхности, которые после их переноса на твердую подложку методом ЛБ образуют бездефектные моно- и мультислойные пленки [2, 3].

Цель данной работы – разработать защитные покрытия для прецизионных узлов трения на основе композиционных монослоев ЛБ 2,4-генэйкозандиона (ГД) с частицами нитрида бора гексагональной аллотропной модификации ( $\alpha$ -BN).

Пленки ЛБ получали на кремниевой поверхности методом горизонтального осаждения (ГО), который позволяет сформировать более упорядоченные монослои, по сравнению с традиционной технологией ЛБ независимо от химической структуры амфифильных соединений и размера неорганических частиц [2–4].

**Экспериментальная часть.** Генэйкозандион был синтезирован ацилированием ацетона метилстеаратом в присутствии гидрида натрия [5]. Монослои ГД и ГД– $\alpha$ -BN формировали на

кремниевых и стальных подложках прямоугольной формы площадью  $\sim 2 \text{ см}^2$ . Кремниевые пластины предварительно гидрофилизировали при 320 К в течение 15 мин в смеси  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$  в объемном соотношении 5:1:1 соответственно, затем их промывали бидистиллированной водой и сушили в токе азота. Стальные подложки (сталь 12Х17) несколько раз промывали хлороформом. Для регистрации изотерм сжатия «поверхностное давление – площадь на молекулу» ( $\pi$ -А) ленгмюровских слоев ГД и ГД- $\alpha$ -BN, а также получения покрытий методом ГО при поверхностном давлении 30 мН/м использовали установку LT-201 [4]. Минимальную эффективную посадочную площадку, приходящуюся на молекулу в ленгмюровском слое, вычисляли экстраполяцией линейных участков изотерм сжатия к нулевому поверхностному давлению [2]. Монослои ГД- $\alpha$ -BN формировали из суспензии, полученной диспергированием технического нитрида бора гексагональной аллотропной модификации (средний размер частиц  $\sim 600 \text{ нм}$ ) в хлороформенном растворе ГД с концентрацией 1,0 мг/мл в течение 15 мин в ультразвуковой ванне (Сапфир, Россия) при частоте 35 кГц. Массовое соотношение ГД и  $\alpha$ -BN в суспензиях составляло 1,0:0,1; 1,0:0,5; 1,0:1,0; 1,0:2,0.

Триботехнические испытания покрытий осуществляли на микротрибометре возвратно-ступательного типа RPT-02 (Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси), регистрируя изменение коэффициента трения ( $k_T$ ) стального индентора по образцу в зависимости от числа циклов скольжения [2, 6]. Реализованная в приборе схема трения «сфера–плоскость» позволяет исключить влияние наклона индентора (сферы) и пластины на геометрию контакта [6]. Условия тестирования: приложенная нагрузка – 0,5 Н, индентор – стальной шарик диаметром 3 мм (сталь 95Х18) с шероховатостью  $R_a \sim 0,1 \text{ мкм}$ , длина хода индентора – 3 мм, его линейная скорость – 4 мм/с. Граничным условием проведения эксперимента являлось значение  $k_T \sim 0,4$  и 0,5 для покрытий на кремнии и стали соответственно [2, 3].

Морфологию композиционных слоев исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope IIIA (Veeco, США). Условия сканирования: контактный режим, кантилевер из нитрида кремния с константой жесткости 0,32 Н/м, скорость сканирования – 1–5 Гц, опорное значение силы взаимодействия – 1–10 нН, плотность

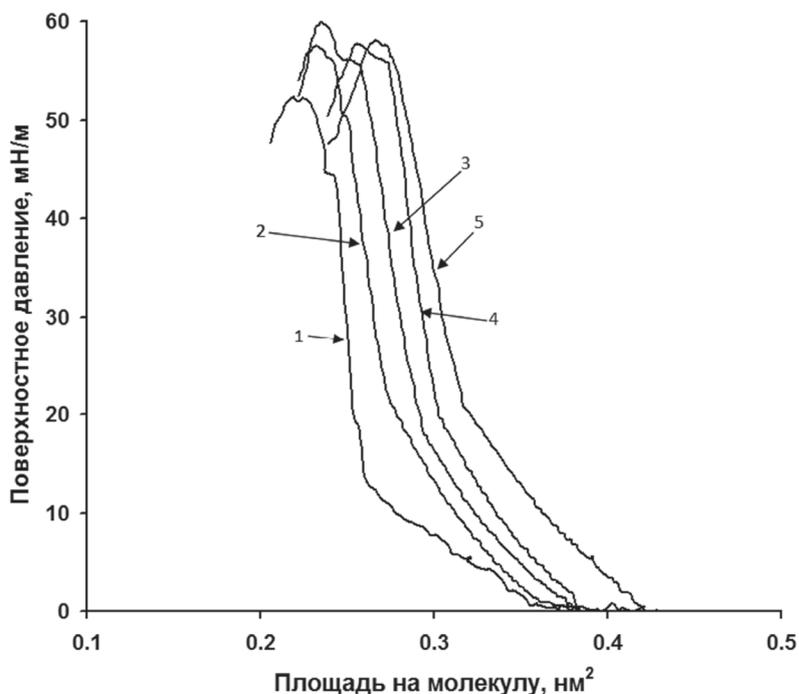


Рис. 1. Зависимость поверхностного давления от площади на молекулу на водной поверхности для 1 – монослоя ГД и композиционных монослоев ГД- $\alpha$ -BN с массовым соотношением ГД и  $\alpha$ -BN: 2 – 1,0:0,1; 3 – 1,0:0,5; 4 – 1,0:1,0; 5 – 1,0:2,0

Fig. 1. The dependence of surface pressure on the area per molecule at the water surface for 1 – HD monolayer and composite HD- $\alpha$ -BN monolayers with HD and  $\alpha$ -BN mass ratio: 2 – 1,0:0,1; 3 – 1,0:0,5; 4 – 1,0:1,0; 5 – 1,0:2,0

информации составляла  $512 \times 512$  точек. Шероховатость немодифицированных стальных и кремниевых пластин измеряли на профилометре M2 (Mahr, Германия).

**Результаты и их обсуждение.** Минимальная эффективная посадочная площадка молекул лентгмюровских слоев ГД– $\alpha$ -BN ( $A_0$ ) составляет  $\sim 0,29, 0,31, 0,32$  и  $0,34$   $\text{nm}^2$  при массовом соотношении  $\alpha$ -BN и ГД 0,1:1,0 0,5:1, 1,0:1,0 и 2,0:1,0 (рис. 1). Увеличение  $A_0$  по сравнению с лентгмюровским слоем ГД, для которого  $A_0 \sim 0,27$   $\text{nm}^2$  (рис. 1, кривая 1), свидетельствует о встраивании частиц  $\alpha$ -BN в структуру пленки ГД. Наличие кристаллов  $\alpha$ -BN, частично разрушенных в процессе приготовления суспензий, и их агрегатов размером от  $\sim 176$  нм до 4,2 мкм в слоях ГД также подтверждено методом АСМ (рис. 2). Износ кремниевой подложки модифицированной монослоями ГД– $\alpha$ -BN, полученными из суспензии с массовым соотношением ГД и  $\alpha$ -BN: 1,0:0,1, 1,0:0,5, 1,0:1,0 и 1,0:2,0, происходит после  $\sim 554, 2220, 2655$  и 1814 циклов скольжения соответственно (рис. 3). Увеличение износоустойчивости композиционного покрытия ГД– $\alpha$ -BN по сравнению со стабильностью в процессе трения монослоя ГД, который разрушается после  $\sim 345$  циклов, возможно, связано с тем, что частицы  $\alpha$ -BN и их агрегаты, имеющие «графитоподобную» структуру, остаются в зоне контакта поверхностей и предохраняют их от разрушения [2, 7]. Наибольшую стабильность в процессе трения имеет покрытие ГД– $\alpha$ -BN, полученное из суспензии с массовым соотношением ГД и  $\alpha$ -BN: 1,0:1,0:  $\sim 2655$  (рис. 3, кривая 5). Увеличение в нем количества частиц

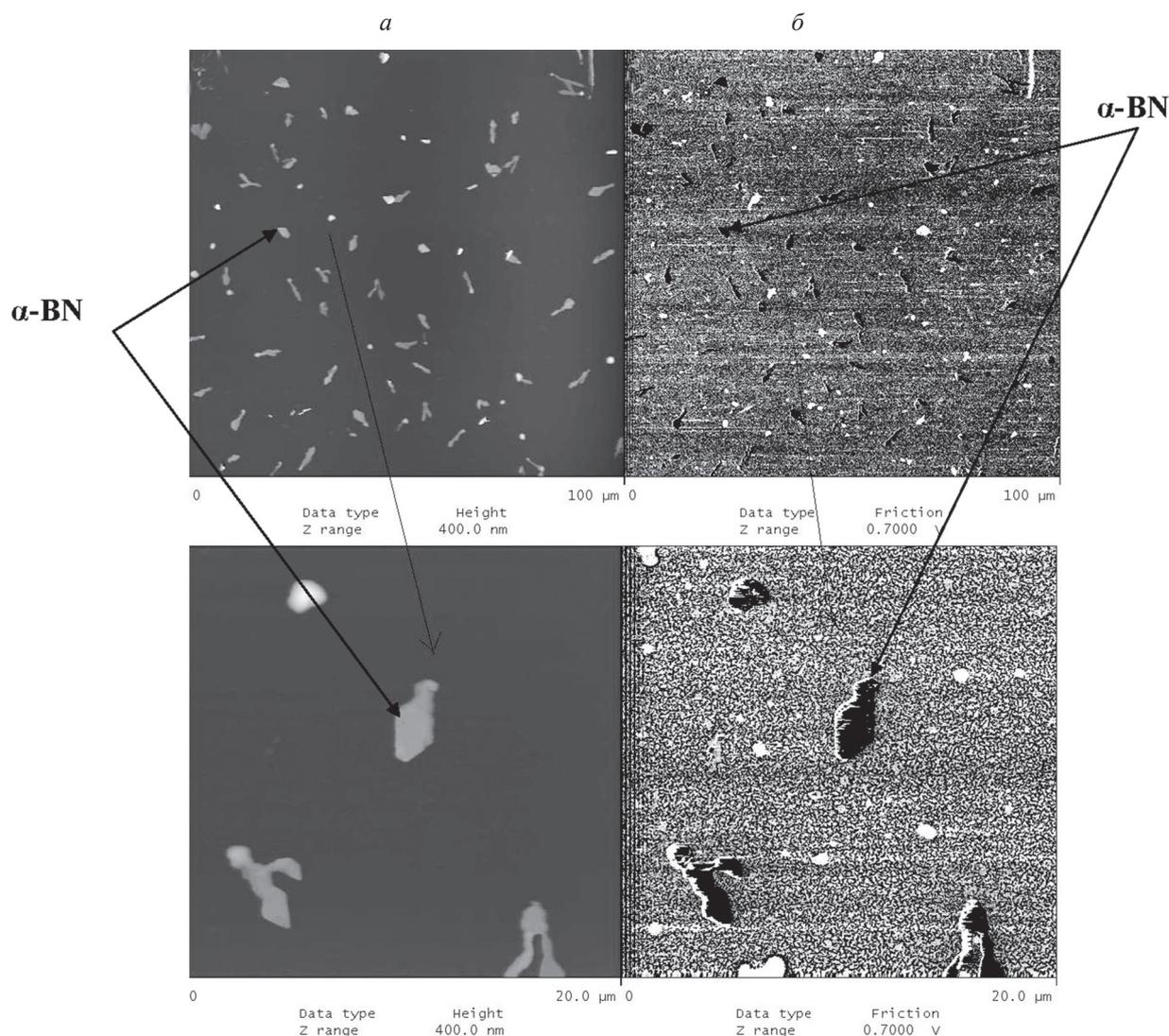


Рис. 2. АСМ изображения топографии (а) и фазового контраста (б) композиционного монослоя ГД– $\alpha$ -BN, полученного из суспензии с массовым соотношением ГД и  $\alpha$ -BN: 1,0:1,0

Fig. 2. AFM images of topography (a) and phase contrast (b) of the composite HD –  $\alpha$ -BN monolayer, prepared from the suspension with HD and  $\alpha$ -BN mass ratio: 1,0:1,0

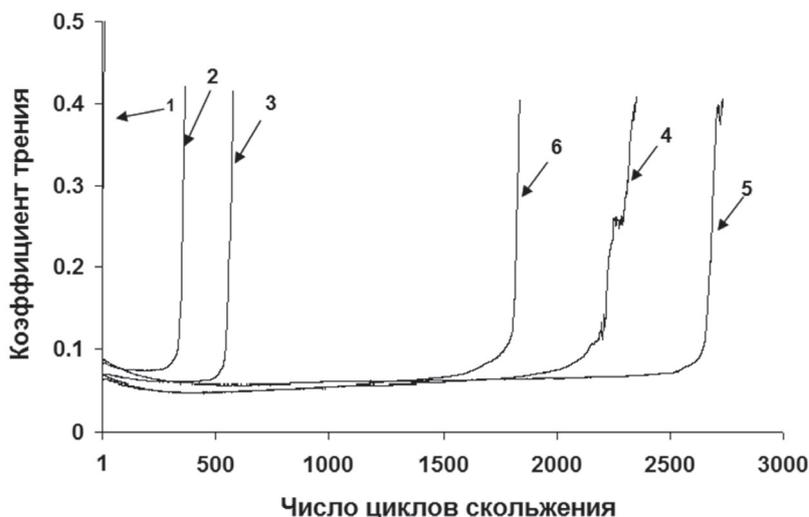


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – немодифицированная кремниевая поверхность; 2 – монослой ГД и композиционные монослои ГД- $\alpha$ -BN с массовым соотношением ГД и  $\alpha$ -BN: 3 – 1,0:0,1; 4 – 1,0:0,5; 5 – 1,0:1,0; 6 – 1,0:2,0

Fig. 3. The friction coefficient as a function of number of sliding cycles and the friction constant: 1 – unmodified silicon surface; 2 – HD monolayer and composite HD- $\alpha$ -BN monolayers with HD and  $\alpha$ -BN mass ratio: 3 – 1,0:0,1; 4 – 1,0:0,5; 5 – 1,0:1,0; 6 – 1,0:2,0

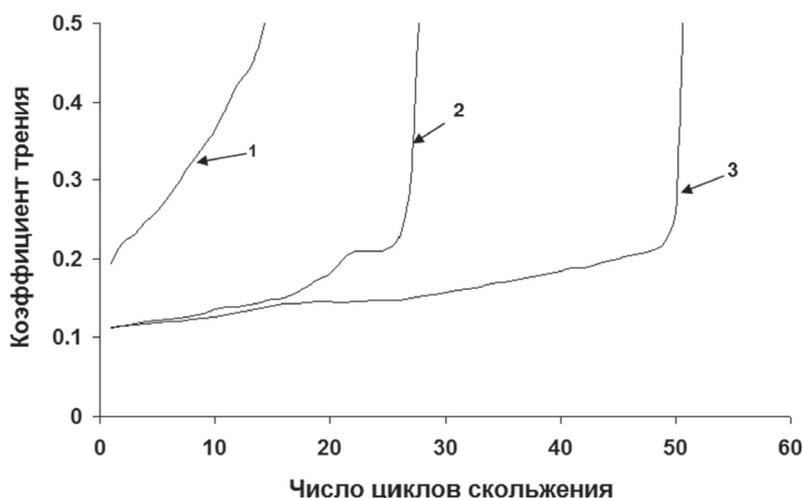


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – немодифицированная стальная поверхность; 2 – монослой ГД; 3 – композиционный монослой ГД- $\alpha$ -BN с массовым соотношением ГД и  $\alpha$ -BN: – 1,0:1,0

Fig. 4. The friction coefficient as a function of number of sliding cycles and the friction constant: 1 – unmodified steel surface; 2 – HD monolayer; 3 – composite HD- $\alpha$ -BN monolayers with HD and  $\alpha$ -BN mass ratio: 1,0:1,0

$\alpha$ -BN приводит к уменьшению стабильности монослоя ГД в процессе трения (рис. 3, кривая б), ввиду того что основная часть кристаллов  $\alpha$ -BN и их агрегатов находится вне матрицы ГД [2].

Необходимо отметить, что стабильность в процессе трения исследуемых пленок ГД- $\alpha$ -BN на стали 12X17 значительно меньше, чем на кремнии. Так, монослой ГД и композиционное покрытие ГД- $\alpha$ -BN, полученное при массовом соотношении компонентов 1,0:1,0, разрушаются после ~23 и 48 циклов скольжения соответственно (рис. 4), при этом немодифицированная стальная подложка изнашивается после ~ 11 циклов скольжения (рис. 4, кривая 1). Для формирования упорядоченной и однородной по толщине пленки ЛБ поверхность подложки должна иметь шероховатость  $R_{\max}$  не более 50 нм [3, 8]. Данное условие соблюдается для кремниевых пластин ( $R_{\max} \sim 48$  нм), в то время как шероховатость используемой стали  $R_{\max} \sim 238$  нм.

**Заключение.** Установлено, что введение частиц нитрида бора гексагональной аллотропной модификации в монослой 2,4-генэйкозандиона значительно увеличивает его стабильность в про-

цессе трения. Наибольшую износостойчивость имеет композиционное покрытие, полученное при массовом соотношении компонентов 1,0:1,0. Композиционные пленки 2,4-генэйкозандиона с кристаллами  $\alpha$ -BN могут быть использованы в качестве твердосмазочных защитных покрытий в прецизионных узлах трения.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № X15M102).

**Acknowledgements.** This work has been done with financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant # X15M102).

#### Список использованных источников

1. Bhushan, B. *Principles and Applications of Tribology* / B. Bhushan – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2013. – 1006 p.
2. Salamianski, A. E. Tribological behavior of composite Langmuir–Blodgett films of triacontanoic acid / A. E. Salamianski, G. K. Zhavnerko, V. E. Agabekov // *Surface & Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 227. – P. 62–64.
3. Соломянский, А. Е. Трибологические свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт дикетонов и жирных кислот / А. Е. Соломянский, Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков // *Журн. прикл. химии*. – 2012. – Т. 85, вып. 9. – С. 1539–1544.
4. Устройство для получения на твердой поверхности моно- или мультислойных пленок амфифильных соединений: МПК (2006) В05С 3/00 / Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков, А. Е. Соломянский, С. А. Чижик, А. А. Суслов, В. В. Чикунув; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» – № 15411; заявл.: 04.12.2008.
5. Chaney, A. The reaction of certain unsymmetrical  $\beta$ -diketones with ethylmagnesium bromide / A. Chaney, M. J. Astle // *J. Org. Chem.* – 1951. Vol. 16. – P. 57–63.
6. Комков, О. Ю. Микротрибомерт возвратно-поступательного типа, работающий в области малых нагрузок: конструктивные особенности и методика испытания образцов / О. Ю. Комков // *Трение и износ*. – 2003. – Т. 24, № 6. – С. 642–648.
7. Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers / L. Song [et al.] // *Nano Letters*. – 2010. – Vol. 10. – P. 3209–3215.
8. Пасюта, В. М. Комплекс для получения моно- и мультислойных органических наноконпозиций на основе метода Ленгмюра–Блоджетт / В. М. Пасюта, С. И. Голоудина // *Петербург. журн. электроники*. – 2001. – Т. 4. – С. 71–78.

#### References

1. Bhushan B., *Principles and Applications of Tribology*, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, GB, 2013.
2. Solomyanskii A.E., Zhavnerko G.K. and Agabekov V.E., "Tribological behavior of composite Langmuir–Blodgett films of triacontanoic acid", *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 227, pp. 62–64.
3. Solomyanskii A.E., Zhavnerko G.K. and Agabekov V.E., "Tribological properties of Langmuir–Blodgett of diketones and fatty acids", *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2012, vol. 85, no. 9, pp. 1539–1544.
4. Zhavnerko G.K., Agabekov V.E., Solomyanskii A.E., Chizhik S.A., Suslov A.A. and Chikunov V.V., GNU "Institut khimii novykh materialov NAN Belarusi", *Ustroistvo dlya polucheniya na tverdoi poverkhnosti mono- ili mul'tisloinykh plenok amfifil'nykh soedinenii* [A device for preparation of mono- or multilayer films of amphiphilic compounds on a solid surface], Baza patentov Belarusi, BY, Pat. 15411.
5. Chaney A. and Astle M.J., "The reaction of certain unsymmetrical  $\beta$ -diketones with ethylmagnesium bromide", *Journal of Organic Chemistry*, 1951, vol. 16, pp. 57–63.
6. Komkov O.Yu., "Reciprocating microtribometer operating under small loads: design features and the procedure for specimen testing", *Trenie i iznos* [Friction and wear], 2003, vol. 24, no. 6, pp. 642–648.
7. Song L., Ci L., Lu H., Sorokin P. B., Jin C., Ni J., Kvashnin A.G., Kvashnin D.G., Lou J., Yakobson B.I. and Ajayan P.M., "Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride", *Nano Letters*, 2010, vol. 10, pp. 3209–3215.
8. Pasyuta V.M. and Goloudina S.I., "A device for preparation of mono- and multilayer organic nanocomposites by Langmuir – Blodgett method", *Peterburgskii zhurnal elektroniki* [St. Petersburg Electronics Journal], 2001, vol. 4, pp. 71–78.

#### Информация об авторах

Соломянский Александр Ефимович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаб. микро- и наноструктурированных систем, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф.Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: solasy@mail.ru.

Дубатовка Екатерина Ивановна – мл. науч. сотрудник лаб. микро- и наноструктурированных систем, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф.Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: d\_katerina@tut.by.

#### Information about the authors

Salamianski Aliaksandr Efimovich – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: solasy@mail.ru.

Dubatouka Katsiaryna Ivanovna – Junior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: d\_katerina@tut.by.

*Агабеков Владимир Еноквич* – академик, д-р хим. наук, профессор, директор Института химии новых материалов НАН Беларуси 220141 Беларусь, Минск (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: agabekov@ichnm.basnet.by.

*Agabekov Vladimir Enokovich* – Academician, D. Sc. (Chemistry), Director of the Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: agabekov@ichnm.basnet.by.

#### Для цитирования

Соломянский, А. Е. Формирование и свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт 2,4-генэйкозандиона с частицами нитрида бора / А. Е. Соломянский, Е. И. Дубатовка, В. Е. Агабеков // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 31–36.

#### For citation

Salamiński A. E., Dubatouka K. I., Agabekov V. E. Preparation and properties of Langmuir–Blodgett films of 2,4-heneicosanedione with boron nitride particles. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 31–36.

**НЕОРГАНИЧНАЯ ХИМИЯ**  
**INORGANIC CHEMISTRY**

УДК 546.72.451:538.245

Поступила в редакцию 07.06.2016  
Received 07.06.2016

**Е. С. Кравченко<sup>1,2,3</sup>, А. А. Яремченко<sup>2</sup>, Е. Гринс<sup>3</sup>, Г. Свенссон<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*СИСЕКО – Авейровский институт материалов, Факультет материаловедения и керамики,  
Университет Авейро, Авейро, Португалия*

<sup>3</sup>*Стокгольмский университет, Факультет материалов и химии окружающей среды,  
Стокгольм, Швеция*

**ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СПЕКАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ  
КЕРАМИКИ Nd<sub>0,4</sub>Sr<sub>1,6</sub>NiO<sub>4-d</sub>**

Исследовано влияние методов свободного спекания и плазменного искрового спекания (ПИС) на микроструктуру керамики Nd<sub>0,4</sub>Sr<sub>1,6</sub>NiO<sub>4-d</sub>. Установлено, что керамика, изготовленная свободным спеканием, является пористой независимо от температуры отжига. Керамика, полученная методом плазменного искрового спекания, – газоплотная. Однако в результате применения восстановительной атмосферы вакуума в процессе ПИС происходит структурное превращение тетрагональной ячейки I4/mmm в орторомбическую Immm. В результате проведенной серии термообработок керамики были найдены оптимальные условия последующего отжига керамики, приводящие к восстановлению тетрагональной структуры оксида (Immm→I4/mmm) и сохранению газоплотности керамики Nd<sub>0,4</sub>Sr<sub>1,6</sub>NiO<sub>4-d</sub>.

*Ключевые слова:* никелат, ТОГЭ, газоплотная керамика, анизотропное термическое расширение, плазменное искровое спекание.

**E. S. Kravchenko<sup>1,2,3</sup>, A. A. Yaremchenko<sup>2</sup>, J. Grins<sup>3</sup>, G. Svensson<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*CICECO – Aveiro Institute of Materials, Department of Materials and Ceramic Engineering,  
University of Aveiro, Aveiro, Portugal*

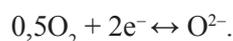
<sup>3</sup>*Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, Stockholm, Sweden*

**EFFECT OF SINTERING METHOD ON MICROSTRUCTURE OF Nd<sub>0,4</sub>Sr<sub>1,6</sub>NiO<sub>4-d</sub> CERAMICS**

Two different methods have been employed for fabrication of Nd<sub>0,4</sub>Sr<sub>1,6</sub>NiO<sub>4-d</sub> ceramics with focus on the microstructure and density of ceramic samples. Conventional sintering at 1100–1300 °C has been found to yield porous materials. Rapid grain growth at ≥1 300 °C induces the development of microcracks associated with a strongly anisotropic expansion of Nd<sub>0,4</sub>Sr<sub>1,6</sub>NiO<sub>4-d</sub> tetragonal lattice. On the contrary, spark plasma sintering (SPS) at 1100 °C enables fabrication of dense gas-tight ceramics, but is accompanied by the structural transformation from tetragonal (I4/mmm) to orthorhombic (Immm) symmetry due to oxygen losses from the lattice under low-p(O<sub>2</sub>) conditions of SPS process. The post-treatment conditions were optimized to oxidize sintered samples and to restore tetragonal structure while preserving gas-tightness of ceramics.

*Keywords:* nickelate, SOFC, gas-tight ceramics, anisotropic thermal expansion, Spark Plasma Sintering.

**Введение.** Благодаря структурной стабильности, высокой электропроводности и кислорододефицитности при температурах выше 500 °C соединения системы Nd<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4-d</sub> (x = 1,0–1,6) являются перспективными материалами для высокотемпературных электрохимических устройств, таких как твердооксидные топливные элементы и электролизеры (ТОГЭ/ТОЭЭ) [1]. основополагающая реакция в устройствах данного типа – это восстановление кислорода на катоде ТОГЭ, согласно уравнению:



Относительно низкая скорость электрохимической реакции на катодных материалах, используемых в настоящее время, является, однако, одним из лимитирующих факторов на пути

масштабного использования вышеописанных электрохимических устройств [2, 3]. Для улучшения кинетики восстановления кислорода лучше применять оксидные материалы, обладающие не только высокой электронной проводимостью, но также высокой кислород-ионной проводимостью.

Среди оксидов системы  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-d}$  ( $x = 1,0-1,6$ ) оксид, содержащий наибольшее количество стронция,  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$ , является наиболее кислорододефицитным при рабочих температурах электрохимических устройств (при 1000 °С около 1/8 части позиций кислорода в кристаллической решетке являются вакантными) [1], что предполагает высокую кислород-ионную проводимость данного оксида. Для экспериментальной оценки кислород-ионной проводимости необходимо иметь газоплотную керамику, получение которой с помощью традиционных методов спекания может быть крайне затруднительным.

Свободное спекание – наиболее простая технология спекания, заключающаяся в нагреве порошкового материала (или предварительно спрессованного брикета) в муфельных либо трубчатых печах. Недостаток данной технологии – отсутствие возможности приложения давления в процессе спекания, в результате чего полученный материал обладает остаточной пористостью [4].

Среди методов консолидации порошковых материалов с приложением механического давления широко применяются горячее прессование (ГП) и плазменное искровое спекание (ПИС, *англ.* Spark Plasma Sintering). В отличие от метода горячего прессования (ГП), где механизм теплопередачи осуществляется таким же образом, как и в методе свободного спекания, а именно, путем излучения теплоты от нагревательных элементов, в методе ПИС нагревание образца осуществляется за счет пропуска импульсного постоянного электрического тока через образец. В случае ПИС тепловая энергия не только гомогенно распределена по всему объему спрессованного порошка на макроскопическом уровне, но и на микроскопическом уровне локализуется в местах, где она необходима для процесса спекания, т. е. в точках контакта частиц порошка. Такой механизм теплопередачи приводит к хорошему уплотнению керамики, при котором рост зерен и разложение вещества сведены к минимуму. ПИС также имеет ряд преимуществ перед ГП и свободным спеканием, включая легкость в оперировании, точный контроль подаваемой энергии, необходимой для спекания, высокие скорости нагрева (может достигать 1000 °С/мин), высокая воспроизводимость, безопасность и надежность технологии [5, 6].

Цель данной работы – апробация и сравнение двух методов для получения газоплотной керамики  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$ : свободного спекания и плазменного искрового спекания.

**Методы исследования.** Оксидное соединение  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$  получали методом Печини. Методика синтеза приведена в работе [1]. Однофазный оксид со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  получен в среде кислорода при температуре отжига 1150 °С.

Для получения керамики по методу свободного спекания порошок никелата, предварительно перетертый в агатовой ступке, прессовали при давлении 20 МПа в таблетки, которые затем спекали при температурах 1100, 1200 и 1300 °С в течение 10 ч в потоке кислорода. Образцы нагревали со скоростью 5 °С/мин и охлаждали со скоростью 3 °С/мин.

Керамику по методу ПИС получали с помощью оборудования SPS 825 (Япония). Спекание порошкового материала осуществляли в токопроводящей графитовой пресс-форме диаметром 12 мм. Условия спекания были оценены и подобраны исходя из работ по спеканию керамики других никелатов [7, 8], а также учитывая значения смещения пуансона, которое можно контролировать в режиме записи эксперимента. Таким образом, для консолидации порошкового материала методом ПИС использовали давление 75 МПа, которое было плавно приложено при повышении температуры от 400 до 800 °С, и температуру спекания 1100 °С, при которой образец выдерживали 2 мин, после чего подача тока и механической нагрузки были прекращены. Скорости нагрева составляли 100 °С/мин при нагревании от комнатной температуры до 800 °С и 50 °С/мин при нагревании от 800 до 1100 °С. Эксперимент запускали после того, как был получен вакуум в камере с образцом (парциальное давление кислорода ~ 0,6 Па). Для получения информации о каких-либо структурных изменениях, произошедших с образцами в результате спекания, проводили рентгенофазовый анализ керамических образцов на дифрактометре PANalytical X'Pert Alpha-1 (CuK $\alpha$ 1-излучение,  $2\theta = 10-90^\circ$ , шаг – 0,02°, время выдерживания – 5 с).

Микроструктуру полученной керамики анализировали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Для микроскопического анализа оксидных материалов использовали сколы керамики. Газоплотность керамики оценивали по отсутствию протечки газа (воздуха) через спеченный образец (в форме таблетки), помещенный под градиент давления  $\sim 2$  атм.

**Результаты и их обсуждение.** Величины относительной плотности керамики  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$  полученной свободным спеканием при разных температурах, приведены в таблице. Как следует из таблицы, чем выше температура отжига, тем плотнее получаемая керамика.

Температура спекания и рассчитанные плотности керамики  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$

Температура спекания	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность, %
1100 °С	4,09	70
1200 °С	4,40	75
1300 °С	5,02	86

Результаты микроструктурных исследований спеченной керамики приведены на рис. 1. Увеличение температуры спекания от 1100 до 1200 °С не вызывает существенного роста зерен (рис. 1, *a*, *b*); это, очевидно, связано с тем, что порошок оксида синтезировался при 1150 °С. Термообработка при 1300 °С (рис. 1, *в*) приводит к уменьшению пористости керамики до 14% и к заметному росту зерен (размер зерна достигает 10 мкм), сопровождающемуся увеличением количества межзеренных микротрещин. Термообработка при более высокой температуре 1350–1400 °С приводит к еще более сильному росту зерен и рассыпанию керамики.

Природа появления микротрещин керамики  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$  связана с анизотропным термическим расширением кристаллической решетки, прогрессирующим с увеличением температуры: удлинение решетки вдоль оси *c* заметно превышает расширение в кристаллографической плоскости *ab*. Это вызывает значительные внутренние напряжения в поликристаллических образцах при их охлаждении с температуры спекания; такие напряжения не могут быть подавлены за счет пор и компенсируются образованием многочисленных микротрещин. Подробно феномен микротрещин в керамике  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-d}$  описан в работе [1]. Проблемы с получением газоплотной керамики, кристаллические решетки которых претерпевают анизотропное расширение, рассматриваются в работах [9–12]. Теория, объясняющая влияние анизотропного расширения решетки поликристаллических образцов на образование микротрещин керамики, приведена в работе [13]. Из данной теории следует, что для каждого материала существует свой «критический размер зерна», ниже которого растрескивание и/или образование пористости в материале может быть подавлено.

Использование плазменного искрового спекания предполагает, что рост зерен оксида  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$  будет предотвращен или сведен к минимуму, в результате чего может быть получена газоплотная керамика. Таким образом, в результате ПИС был сконсолидирован порошок оксида  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$  после чего были проведены рентгено- и микроструктурные исследования.

Микроструктура скола керамики, полученной методом ПИС, представлена на рис. 2, *a*. Из рисунка следует, что керамика является довольно плотной и подтверждается, во-первых, отсутствием видимых пор, во-вторых, нечеткой формой границ зерен керамики. Для сравнения на рис. 1, *a–в* для всех представленных образцов границы зерен являются четкими, что указывает на наличие открытой пористости в образце. Эксперимент по оценке газоплотности таблетки, полученной методом ПИС, также подтвердил отсутствие открытой пористости.

Ранее в нашей работе [1] было отмечено, что при нагревании  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-d}$  до 1000 °С в восстановительной среде аргона при парциальном давлении кислорода  $p\text{O}_2 = 5$  Па происходит структурное превращение из тетрагональной в орторомбическую ячейку ( $I4/mmm \rightarrow Immm$ ), в результате чего образуется кислорододефицитная структура с упорядоченными кислородными вакансиями в позиции  $2d(1/2, 0, 1/2)$ , сходная со сверхпроводником  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  [14].

Поскольку ПИС проводили при более высокой температуре (1100 °С) и более низком парциальном давлении кислорода  $p\text{O}_2 = 0,6$  Па, можно ожидать, что полученные материалы также будут претерпевать структурные изменения или даже разложение в восстановительной среде вакуума.

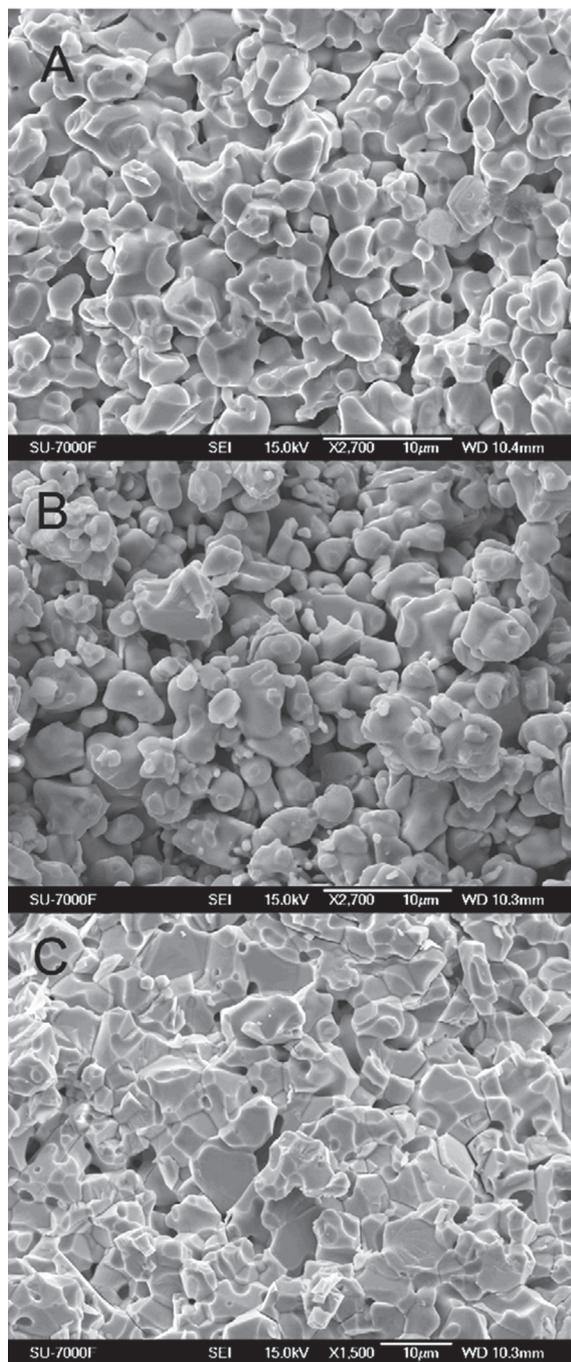


Рис. 1. Микроструктура керамики  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$  спеченной при разных температурах, °C:

*a* – 1100, *б* – 1200, *в* – 1300

Fig. 1. Microstructure of  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$  ceramics sintered at various temperatures, °C:

(A) 1100, (B) 1200, (C) 1300

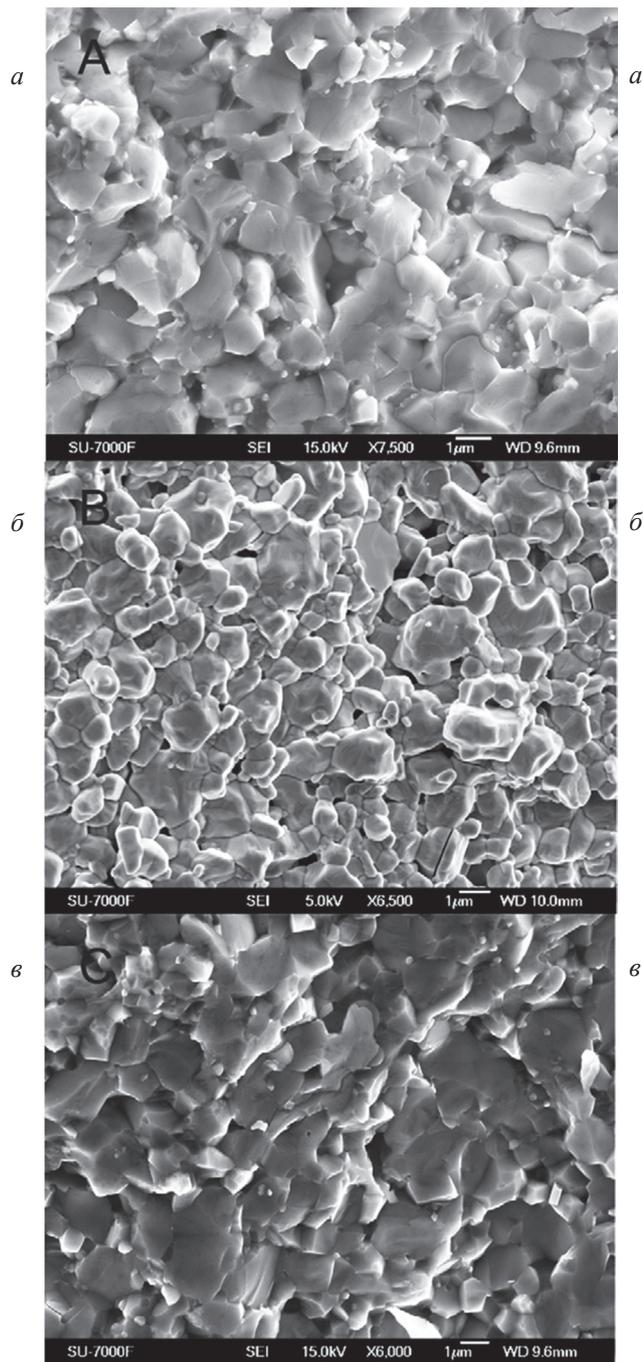


Рис. 2. Микроструктура керамики  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$  полученной методом плазменного искрового спекания:

*a* – без последующей термообработки, *б* – с последующей термообработкой при 1000 °C в окислительной атмосфере,

*в* – с последующей термообработкой при 1000 °C с комбинированием восстановительной и окислительной атмосфер отжига

Fig. 2. Microstructure of  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$  ceramics prepared by the spark plasma sintering method: (A) without subsequent thermal treatment, (B) with subsequent thermal treatment at 1000 °C in oxidizing atmosphere, (C) with subsequent thermal treatment at 1000 °C, combining oxidizing and reducing atmospheres of annealing

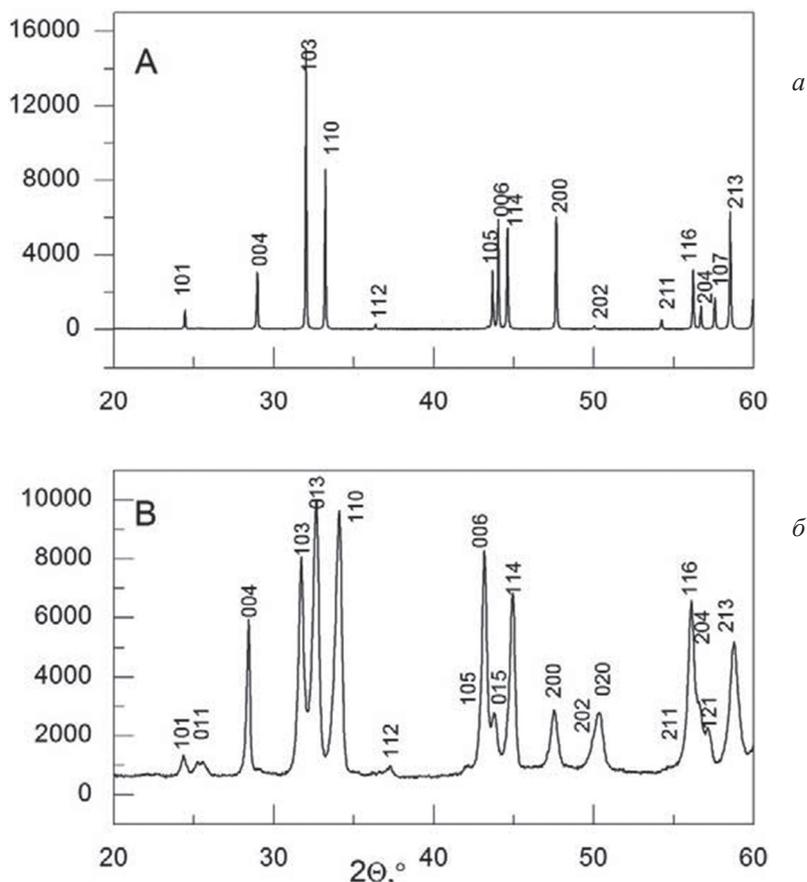


Рис. 3. Рентгенограммы окисленного (а) и восстановленного в результате ПИС (б) оксида  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$   
 Fig. 3. X-ray patterns of  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$  oxide, oxidized (A) and reduced by SPS (B)

Рентгенограмма образца, полученного методом ПИС, приведена на рис. 3, б. Для сравнения рентгенограмма невосстановленного синтезированного никелата приведена на рис. 3, а. Как и следовало ожидать, образец в восстановительной среде претерпевает структурные изменения. Схожесть рентгенограмм восстановленного и невосстановленного образцов свидетельствует о подобии структур этих двух образцов; отличие состоит в расщеплении пиков  $h0l$  на рентгенограмме восстановленного оксида, что свидетельствует о понижении симметрии. Успешное индексирование пиков было сделано, используя орторомбическую кристаллическую ячейку с пространственной группой  $\text{Immm}$ .

Нами также было отмечено, что такое структурное превращение обратимо и после отжига порошков оксидов  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-d}$  на воздухе при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 10 ч наблюдалось превращение из орторомбической в тетрагональную ячейку ( $\text{Immm} \rightarrow \text{I}4/\text{mmm}$ ). Таким образом, для последующей термообработки таблетки  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$ , спеченной по технологии ПИС, были предложены две схемы, одна из которых включала отжиг непосредственно в окислительной среде кислорода, а вторая – с комбинированием восстановительной и окислительной атмосфер отжига: нагревание керамики проводилось в восстановительной среде азота, а затем среда отжига заменялась на окислительную среду кислорода. В обоих случаях скорости нагревания и охлаждения были сведены к минимуму ( $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ ), для того чтобы избежать или свести к минимуму количество термических напряжений в образце и, как следствие, образования пор и растрескивания керамики. Довольно низкая температура термообработок ( $1000^\circ\text{C}$ ) была выбрана нами для того, чтобы, с одной стороны, избежать роста зерен, а с другой – обеспечить структурное превращение в тетрагональную ячейку.

Несмотря на то что после обоих термообработок происходит полное превращение оксидной фазы из орторомбической ячейки в тетрагональную ( $\text{Immm} \rightarrow \text{I}4/\text{mmm}$ ), исследование микрострук-

туры отожженных керамических образцов показало, что термообработка керамики непосредственно в окислительных условиях приводит к образованию пор и растрескиванию керамики (рис. 2, б), в то время как в случае комбинированной термообработки микроструктура керамики практически не меняется и границы зерен остаются нечеткими (рис. 2, в). Следует отметить, что полученная керамика имеет некоторую пористость, однако образовавшиеся поры закрыты, что подтвердилось экспериментом по оценке газоплотности керамики. Относительная плотность керамики, полученной с применением комбинированной термообработки, составила 94,5%.

Такое сильное влияние режимов термообработки керамики на сформировавшуюся микроструктуру можно объяснить тем, что при комбинировании восстановительной и окислительной атмосфер отжига структурные превращения оксидного материала происходят в равновесных условиях при 1000 °С (температура является постоянной, изменения размеров кристаллической решетки и кислородной нестехиометрии минимизированы, термические напряжения сведены к минимуму). При проведении термообработки только в окислительной среде изменение структуры происходит уже при нагревании в неравновесных условиях, где наряду с термическим расширением происходит химическое расширение решетки ввиду интенсивного кислородообмена с окружающей средой.

**Заключение.** Были использованы два различных метода консолидации порошка оксида  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-d}$ : метод свободного спекания с применением разных температур отжига и метод плазменного искрового спекания. Обнаружено, что керамика, полученная по методу свободного спекания, является пористой независимо от температуры отжига. Повышение температуры отжига от 1100 до 1300 °С в целом приводит к уплотнению керамики, но при этом наблюдается интенсивный рост зерен и увеличение количества микротрещин в керамике. Керамика, которую получали методом плазменного искрового спекания, более газоплотная, однако в результате применения восстановительной атмосферы вакуума в процессе ПИС происходит структурное превращение тетрагональной ячейки I4/mmm в орторомбическую Immm. Отжиг керамики, полученной методом ПИС, непосредственно в окислительной среде при 1000 °С приводит к восстановлению тетрагональной структуры оксида (Immm → I4/mmm), но сопровождается растрескиванием керамики. Последовательная термообработка керамики, полученной методом ПИС в восстановительной, а затем окислительной средах, приводит, во-первых, к восстановлению структуры оксида (Immm → I4/mmm) и, во-вторых, к сохранению газоплотности керамики.

#### Список использованных источников

1. High-temperature characterization of oxygen-deficient  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-d}$  ( $x = 1.0\text{--}1.6$ ) for potential SOFC/SOEC applications / E. Kravchenko [et al.] // *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – Vol. 3. – P. 23852–23863.
2. Gómez, S. Y. Current developments in reversible solid oxide fuel cells / S. Y. Gómez, D. Hotza // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 61. – P. 155–174.
3. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2015. – Vol. 72. – P. 141–337.
4. Болдин, М. С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания: учеб.-метод. пособие / М. С. Болдин; Нижегород. гос. ун-т. – Нижний Новгород, 2012. – С. 59.
5. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments / O. Guillon [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2014. – Vol. 16. – P. 830–849.
6. Omori, M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) / M. Omori // *Materials Science and Engineering A*. – 2000. – Vol. 287. – P. 183–188.
7. Dielectric properties of  $\text{La}_{1,75}\text{Ba}_{0,25}\text{NiO}_4$  ceramics prepared by spark plasma sintering / C. L. Song [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 490. – P. 605–608.
8. Giant dielectric constant in  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ceramics obtained by spark plasma sintering / X. Q. Liu [et al.] // *Ceramics International*. – 2011. – Vol. 37. – P. 2423–2427.
9. Clarke, F. J. P. Residual strain and the fracture stress-grain size relationship in brittle solids / F. J. P. Clarke // *Acta Metallurgica*. – 1964. – Vol. 12. – P. 139–143.
10. Davidge, R. W. Internal strain energy and the strength of brittle materials / R. W. Davidge, G. Tappin // *Journal of Materials Science*. – 1968. – Vol. 3. – P. 297–301.
11. Kuszyk, J. A. Influence of grain size on effects of thermal expansion anisotropy in  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  / J. A. Kuszyk, R. C. Bradt // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1973. – Vol. 56. – P. 420–423.
12. Matsuo, Y. Effect of grain size on microcracking in lead titanate ceramics / Y. Matsuo, H. Sasaki // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1966. – Vol. 49. – P. 229–230.

13. Evans, A. G. Microfracture from thermal expansion anisotropy-I. Single phase systems / A. G. Evans // *Acta Metallurgica*. – 1978. – Vol. 26. – P. 1845–1853.

14. Magnetic susceptibility and low-temperature structure of the linear chain cuprate  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  / T. Ami [et al.] // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 51. – P. 5994–6001.

### References

1. Kravchenko E., Khalyavin D., Zakharchuk K., Grins J., Svensson G., Pankov V. and Yaremchenko A., "High-temperature characterization of oxygen-deficient  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-d}$  ( $x = 1.0$ – $1.6$ ) for potential SOFC/SOEC applications", *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, pp. 23852–23863.

2. Gómez S. Y. and Hotza D., "Current developments in reversible solid oxide fuel cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 61, pp.155–174.

3. Mahato N., Banerjee A., Omar S. and Balani K., "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review", *Progress in Materials Science*, 2015, vol. 72, pp. 141–337.

4. Boldin M.S., *Fizicheskie osnovy tekhnologii elektroimpul'snogo plazmennogo spekaniya: uchebno-metodicheskoe posobie* [Physical fundamentals of Spark Plasma Sintering: a guidance manual], Nizhegorodskii gosuniversitet, Nizhny Novgorod, RU, 2012.

5. Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J. and Herrmann M., "Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments", *Advanced Engineering Materials*, 2014, vol. 16, pp. 830–849.

6. Omori M., "Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)", *Materials Science and Engineering A*, 2000, vol. 287, pp. 183–188.

7. Song C.L., Wu Y.J., Liu X.Q. and Chen X.M., "Dielectric properties of  $\text{La}_{1.75}\text{Ba}_{0.25}\text{NiO}_4$  ceramics prepared by spark plasma sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 490, pp. 605–608.

8. Song C.L., Wu Y.J., Liu X.Q. and Chen X.M., "Giant dielectric constant in  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ceramics obtained by spark plasma sintering", *Ceramics International*, 2011, vol. 37, pp. 2423–2427.

9. Clarke F.J.P., "Residual strain and the fracture stress-grain size relationship in brittle solids", *Acta Metallurgica*, 1964, vol. 12, pp. 139–143.

10. Davidge R.W. and Tappin G., "Internal strain energy and the strength of brittle materials", *Journal of Materials Science*, 1968, vol. 3, pp. 297–301.

11. Kuszyk J.A. and Bradt R.C., "Influence of grain size on effects of thermal expansion anisotropy in  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, 1973, vol. 56, pp. 420–423.

12. Matsuo Y. and Sasaki H., "Effect of grain size on microcracking in lead titanate ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 1966, vol. 49, pp. 229–230.

13. Evans A.G., "Microfracture from thermal expansion anisotropy-I. Single phase systems", *Acta Metallurgica*, 1978, vol. 26, pp. 1845–1853.

14. Ami T., Crawford M.K., Harlow R.L., Wang Z.R., Johnston D.C. and Huang Q., "Magnetic susceptibility and low-temperature structure of the linear chain cuprate  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ", *Physical Review B*, 1995, vol. 51, pp. 5994–6001.

### Информация об авторах

*Кравченко Екатерина Степановна* – магистр хим. наук, аспирант, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: che.kravchenko@gmail.com.

*Яремченко Алексей Александрович* – канд. хим. наук, гл. науч. сотрудник. СИСЕКО – Авейровский институт материалов (Факультет материаловедения и керамики, Университет Авейро, 3810-193, Авейро, Португалия). E-mail: ayaremchenko@ua.pt.

*Екабс Гринс* – канд. хим. наук, науч. сотрудник. Стокгольмский университет (Факультет материалов и химии окружающей среды, SE-106 91, Стокгольм, Швеция). E-mail: jekabs.grins@mmk.su.se.

*Гуннар Свенссон* – д-р хим. наук, профессор, декан. Стокгольмский университет (Факультет материалов и химии окружающей среды, SE-106 91, Стокгольм, Швеция). E-mail: gunnar.svensson@mmk.su.se.

### Для цитирования

Влияние метода спекания на микроструктуру керамики  $\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-d}$  / Е. С. Кравченко [и др.] // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* – 2017. – № 1. – С. 37–43.

### Information about the authors

*Kravchenko Ekaterina Stepanovna* – M.Sc. degree, Ph.D. student Department of Chemistry, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: che.kravchenko@gmail.com.

*Aleksey A. Yaremchenko* – Ph.D. degree, Principal Researcher. CICECO – Aveiro Institute of Materials, Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal. E-mail: ayaremchenko@ua.pt.

*Jekabs Grins* – Ph.D. degree, Researcher. Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, SE-106 91, Stockholm, Sweden. E-mail: jekabs.grins@mmk.su.se.

*Gunnar Svensson* – Ph.D. degree, Professor, Head of the Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, SE-106 91, Stockholm, Sweden. E-mail: gunnar.svensson@mmk.su.se.

### For citation

Kravchenko E. S., Yaremchenko A. A., Grins J., Svensson G. Effect of sintering method on microstructure of  $\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-d}$  ceramics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series*, 2017, no. 1, pp. 37–43.

**КАЛОИДНАЯ ХИМИЯ**  
**COLLOIDAL CHEMISTRY**

УДК 541.183

Поступила в редакцию 04.10.2016  
Received 04.10.2016**В. С. Комаров, С. В. Бесараб***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***СИНТЕЗ МИКРОПОРИСТЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТА ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Разработан темплатный метод синтеза микропористых силикагелей. Показано, что при быстром осаждении кремнегеля из 10%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  раствором серной кислоты, содержащей необходимое количество соли алюминия или железа (5%), формируются силикагели с микропористой структурой. Наоборот, образцы силикагеля, полученные механической смесью кремнегеля и гидроксида металла, имеют мезопористую структуру.

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

*Ключевые слова:* удельная поверхность, БЭТ, адсорбция.

**V. S. Komarov, S. V. Besarab***Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***SYNTHESIS OF MICROPOROUS SILICA USING METAL HYDROXIDES AS TEMPLATES**

The template method for the synthesis of microporous silica gels has been developed. It has been shown that rapid deposition of silica gel from  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution containing the necessary amount of aluminium or iron salt (5% wt.) formed microporous silica. On the contrary, silica gel samples obtained by mechanical mixing of silica gel and the metal hydroxide possess mesoporous structure.

The effect of salt template nature on structural parameters of silica gel has been studied. It has been shown that the effect of the salt templates depends on the hydration heat of the ions, concentration of the template in gel composition and drying temperature.

*Keywords:* specific surface area, BET, adsorption.

**Введение.** В настоящее время известно большое число работ, посвященных темплатному методу синтеза мезопористых силикагелей, расширяющих возможности его использования в различных адсорбционных и каталитических процессах. Развитие данного метода путем замены органических темплатов позволит существенно снизить затраты на производство пористых материалов и увеличить ассортимент дешевых темплатов, которые дают возможность регулировать структуру силикагеля.

В данной работе при синтезе силикагелей в качестве темплата использовали гидроксиды металлов, рН осаждения которых незначительно отличается от рН осаждения силикагеля. В противном случае при быстром осаждении силиката натрия и гидроксида металла образуются бипористые образцы [1]. При медленном осаждении происходит наращивание гидроксида с более высоким рН осаждения на поверхности частиц гидроксида, осажденного первым. Чтобы исключить данный фактор и достичь равномерного распределения частиц гидроксидного темплата по объему получаемого образца, рН осаждения геля кремневой кислоты и гидроксида металла должны незначительно отличаться друг от друга [2]. Только в таком случае частицы кремнегеля и гидроксида металла образуют тесный контакт друг с другом, и будет исключено образование индивидуальных фаз с характерной для них пористой структурой.

Учитывая данные особенности синтеза силикагеля предложен весьма эффективный метод получения и регулирования его структуры. Суть метода состоит в том, что раствор силиката натрия нейтрализуют раствором серной кислоты, содержащей заданное количество соответствующей соли. Это позволяет получить смеси кремнегеля и гидроксида металла, частицы которых равномерно распределены по объему образца. Полученные смеси, отмытые от электролита, сушили при комнатной температуре, а затем при температуре 80° С. Данные образцы с целью удаления темплата обрабатывали раствором кислоты. Завершающая стадия – промывка полученного силикагеля дистиллированной водой.

**Экспериментальная часть.** Данный метод модифицирования силикагеля, как показали адсорбционно-структурные исследования, позволил существенно раздвинуть границы его синтеза с заранее заданной пористой структурой. Так, например, из полученных данных следует, что образцы силикагеля, синтезированные из 5, 10, 20%-ных растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в присутствии 5 и 10%-ных добавок гидроксида алюминия обладают по сравнению с контрольным образцом микропористой структурой. При этом с ростом содержания силикагеля в составе образцов гидроксидов указанных металлов сорбционная емкость образцов несколько уменьшается. По-видимому, в данном случае в соосажденной смеси гидроксидов имеет место образование структуры, наличие которой не оказывает заметного влияния на формирование структуры силикагеля.

Это обстоятельство уже само по себе заслуживает внимания, так как однородность пористой структуры представляет не только научный, но и практический интерес, особенно при решении задач, связанных с сушкой, очисткой, рекуперацией веществ и т. д. Наряду с этим следует отметить, что одной из особенностей частиц из гидроксида алюминия и силикагеля является то, что оба исходных компонента представляют собой гидрофильные вещества, причем алюмогель, как показано в работе [3], более гидрофилен, чем силикагель. Механизм модифицирования структуры силикагеля в данном случае зависит как от структуры кремнегеля, так и от природы гидроксидного темплата.

Структурообразование силикагеля и гидроксида алюминия, представленного шарообразными частицами, – это результат действия гидроксида алюминия на пористую структуру получаемого образца. Он зависит от состава смеси как на стадии осаждения силикагель-гидроксидной смеси, так и в процессе ее созревания и обезвоживания. Не исключено, что совместное осаждение гидроксидов сопровождается изменением размера их глобул, что неизбежно связано со структурными параметрами получаемых образцов. Причина данных изменений может быть связана с различием в поведении компонентов смеси в процессе их кристаллизации, в частности, с образованием фазы твердых растворов со структурными характеристиками, отличающимся от характеристик исходных индивидуальных компонентов [4–7].

При соосаждении образуется осадок силикагеля с отрицательно заряженными частицами, а частицы гидроксида металла имеют положительный заряд, что, в итоге, приводит к коагуляции. При этом не исключено, что на поверхности кремнегеля, несмотря на то что число зараженных центров на его поверхности при рН 5 мало, все же сильно адсорбируется определенное количество многозарядных катионов таких, как алюминий, железо, хром и т. д.

При этом золи указанных компонентов препятствуют росту глобул кремнезема и замедляют кристаллизацию гидроксида. Для исследования структурных характеристик был синтезирован ряд соосажденных образцов кремнегеля, содержащего 5, 10, 20% гидроксида алюминия, железа и хрома. Это позволило изучить характер изменения структуры получаемых силикагелей и оценить вклад темплата в развитие их структуры. Проведенные адсорбционно-структурные исследования и полученный результат показал, что сушка силикагеля в присутствии темплата способствует увеличению объема микропор по сравнению с контрольным образцом.

Повышение содержания гидроксидного темплата в составе кремнегеля, как видно из полученных результатов, препятствует формированию монолитной структурной сетки и способствует образованию обособленных подвижных фрагментов, не связанных друг с другом. В данном случае нарушается система структурообразования, которая характерна для силикагеля: наличие цепочек, состоящих из соприкасающихся шаровидных частиц, которые в свою очередь образуют замкнутые кольца со свободным внутренним пространством, их архитектура может изме-

няются под действием многих внешних факторов [8–10]. Темплат в этом случае выполняет двойную роль, одна из них связана с развитием микропористой структуры силикагеля, а вторая – с подавлением частиц силикагеля к формированию более рыхлой их упаковки. Как видно из данных таблицы и рис. 1, 2, образцы обладают достаточно развитой микропористой структурой с незначительным содержанием мезопор. Наряду с этим следует отметить, что на процесс формирования микропористой структуры силикагеля оказывает влияние форма частиц гидроксида. Причина этого, по всей вероятности, связана с тем, что форма частиц гидроксида железа и хрома представлена иной формой частиц, позволяющей в сочетании с частицами  $\text{SiO}_2$  формировать своеобразные плотноупакованные образования, в которых частицы железа и хрома располагаются между частицами силикагеля, а после их удаления образуют дополнительный объем микропор.

#### Адсорбционно-структурные характеристики изученных образцов силикагеля

Номер образца	Образец силикагеля и содержание темплата, %	Концентрация раствора $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , %	$V_{\text{ст}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
1	$\text{SiO}_2$ (контрольный)	10	0,308	390
2	$\text{SiO}_2+5\%\text{Al}(\text{OH})_3$	10	0,250	438
3	$\text{SiO}_2+10\%\text{Al}(\text{OH})_3$	10	0,227	386
4	$\text{SiO}_2+20\%\text{Al}(\text{OH})_3$	10	0,181	352
5	$\text{SiO}_2+5\%\text{Al}(\text{OH})_3$	15	0,349	616
6	$\text{SiO}_2+5\%\text{Al}(\text{OH})_3$	20	0,331	568
7	$\text{SiO}_2+5\%\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	0,272	583
8	$\text{SiO}_2+10\%\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	0,268	538
9	$\text{SiO}_2+20\%\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	0,259	464
Механическая смесь гидроксидов				
10	$\text{SiO}_2+10\%\text{Al}(\text{OH})_3$	10	0,477	750
11	$\text{SiO}_2+40\%\text{Al}(\text{OH})_3$	10	0,498	761

Следует отметить, что дисперсность и форма частиц темплата накладывают отпечаток на структурные параметры полученных силикагелей: одна картина наблюдается при осаждении кремнегеля и гидроксида алюминия, в результате чего образуются мицеллы алюмосиликатов, представляющие собой сферические образования; и несколько иная картина имеет место при синтезе силикагеля, соосажденного с гидроксидами металлов, частицы которых заметно отличаются от шарообразных. Если в первом случае удаление гидроксида алюминия, частицы которого равномерно распределены между частицами силикагеля, то во втором случае удаление

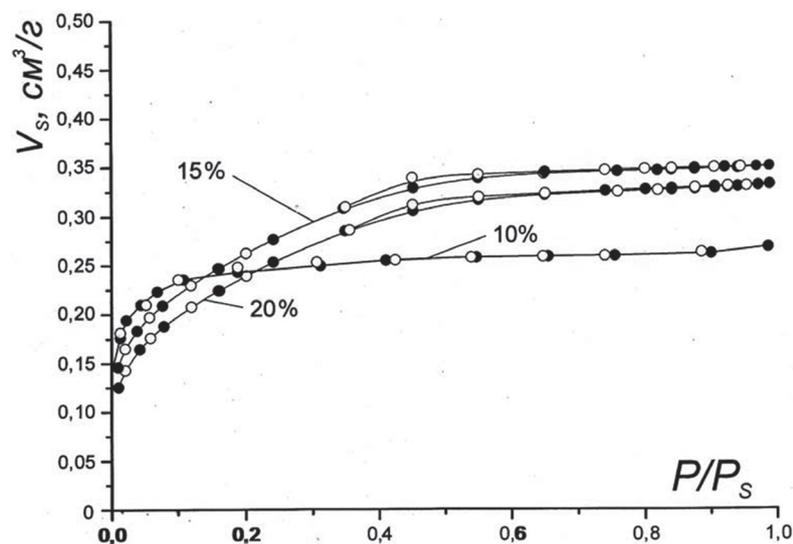


Рис. 1. Изотермы адсорбции образцов силикагеля, полученного из растворов силиката натрия различных концентраций

Fig. 1. Adsorption isotherms of silica gel samples prepared from sodium silicate solutions of different concentration

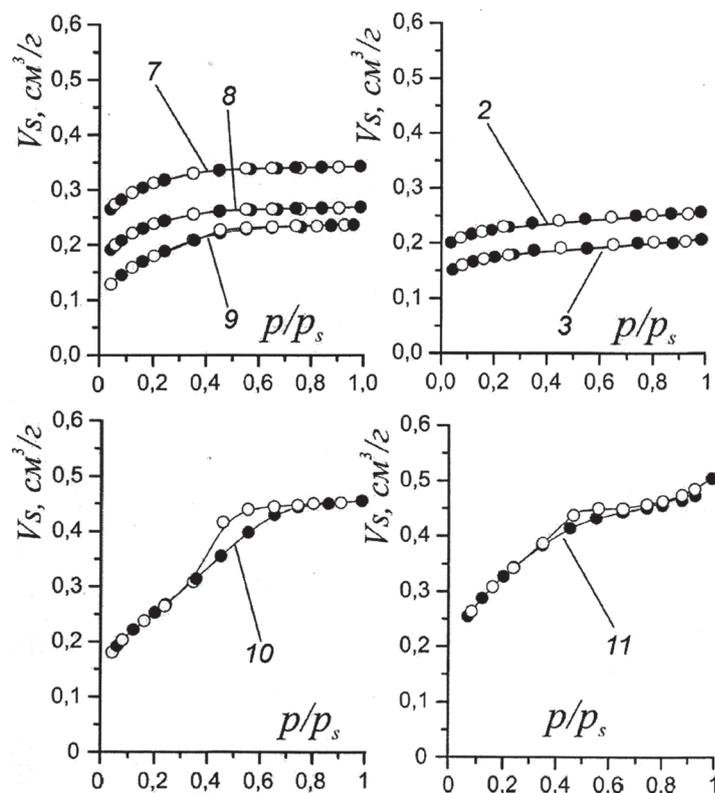


Рис. 2. Изотермы сорбции микропористого силикагеля, полученного методом темплатного синтеза и путем механического смешивания компонентов. Номера кривых на рисунках соответствуют номерам образцов в таблице

Fig. 2. Sorption isotherms of microporous silica gel prepared by template synthesis and by mechanical mixing of components. Numbers of curves are the same as numbers of samples in the table

гидроксида железа, сорбированного на поверхности кремнезема, препятствует укрупнению его частиц и сопровождается изменением структурных параметров получаемых образцов. Характерно, что образцы силикагеля, полученные таким образом независимо от рН среды и условий их обработки, имеют микропористую структуру, которая свидетельствует о стабилизирующем действии гидроксида железа, адсорбированного на поверхности кремнегеля и препятствующего укрупнению его частиц.

При этом сохраняется исходный размер частиц кремнегеля, упаковка которых под действием сил капиллярной контракции формирует плотную, но доступную для молекул адсорбата упаковку с низкой емкостью поглощения. Анализ результатов измерения исследованных образцов показывает, что синтез силикагелей с использованием различных темплатов позволяет целенаправленно изменять их пористую структуру и величину поверхности в желаемом направлении. Помимо темплатов, нами изучены механические смеси кремнегеля с гидроксидом железа и магния. Различные методы введения гидроксидов в состав силикагеля по ряду причин должны по-разному сказаться как на распределении их в объеме образца, так и на формировании его структуры.

Дело в том, что в процессе соосаждения компонентов смеси получают образцы с равномерным распределением компонентов за счет образования тесного контакта между частицами, в то время как механическая смесь гидроксидов характеризуется, с одной стороны, присутствием ассоциатов частиц, а с другой – не столь равномерным распределением их по объему получаемых образцов. Это уже само по себе накладывает определенный отпечаток на пористую структуру получаемого образца. Как показывают результаты адсорбционно-структурных исследований силикагеля, полученного путем соосаждения гидроксидов металлов, он обладает более мелкопористой структурой, в то время как структура образцов, полученных путем механического смешивания с гидроксидами металлов, обогащена порами более крупных размеров.

**Заключение.** Итак, проведенные исследования структуры силикагеля с участием темплатов (гидроксидов металлов) показывают, что в зависимости от размера и формы частиц темплата и метода его введения в структуру кремнегеля он оказывает заметное влияние на структурные параметры получаемых образцов.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Комаров, В. С. Научные основы синтеза адсорбентов / В. С. Комаров. – Минск: Беларус.навука, 2013. – 180 с.
2. Комаров, В. С. Адсорбенты. Вопросы теории, синтеза и структуры / В. С. Комаров. – Минск: Беларус. навука, 1997. – 286 с.
3. Антипов, Н. К. Почвенные коллоиды / Н. К. Антипов, Н. А. Карабанов, П. А. Ребиндер. – Л.: Госхимиздат, 1930. – 287 с.
4. Высоцкий, З. З. Структура и сорбционные свойства смешанных образцов алюмосиликагелей / З. З. Высоцкий, И. Е. Неймарк // Укр. хим. ж. – 1954. – Т. 20, вып. 5. – С. 511–522.
5. Высоцкий, З. З. Влияние условий получения на структуру и адсорбционные свойства алюмосиликагелей / З. З. Высоцкий, И. Е. Неймарк // Докл. АН СССР. – 1953. – № 2. – С. 17–20.
6. Растрененко, А. И. Пористая структура титаносиликагелей и алюмосиликагелей и их каталитическая активность / А. И. Растрененко, И. Е. Неймарк // ЖФХ. – 1957. – Т. 31, вып. 2. – С. – 20–24.
7. Stanton J. The reaction between aqueous uranyl ion and the surface of silica gel / J. Stanton, R. W. Maatman // Journal of Colloid Science. – 1963. – Vol. 18. – № 2. – С. 132–146.
8. Неймарк, И. Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова думка, 1973. – 199 с.
9. Неймарк, И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / И. Е. Неймарк. – Киев: Наукова думка. – 1982. – 220 с.
10. Дзисько, В. А. Основы методов приготовления катализаторов / В. А. Дзисько // Новосибирск: Наука СО, 1983. – 259 с.

### References

1. Komarov V.S., *Nauchnye osnovy sinteza adsorbentov* [Scientific background for adsorbent synthesis], Belaruskaya navuka, Minsk, BY, 2013.
2. Komarov V.S., *Adsorbenty. Voprosy teorii, sinteza i struktury* [Adsorbents. Problems of theory, synthesis and structure], Belaruskaya navuka, Minsk, BY, 1997.
3. Antipov-Karataev I.N. and Rabinerson, A.I., *Pochvennye kolloidy i metody ikh izucheniya* [Soil colloids and methods of their study], Leningrad, RU, 1930.
4. Vysotskii Z.Z. and Neimark I.E., "Structure and sorption properties of alumino silica gel mixed samples", *Ukrainskii khimicheskii zhurnal* [Ukrainian Chemical Journal], 1954, vol. 20, no. 5, pp. 511–522.
5. Vysotskii Z.Z. and Neimark I.E., "The effect of preparation conditions on the structure and adsorption properties of alumo silica gels", *Doklady AN SSSR* [Proceedings of the USSR Academy of Sciences], 1953, no. 17, pp. 17–20.
6. Rastrenenko A.I. and Neimark I.E., "Porous structure of titanium silica gels and alumo silica gels, and their catalytic activity", *Zhurnal fizicheskoi khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry], 1957, vol. 31no. 4, pp. 874–881.
7. Stanton J., Maatman R.W., "The reaction between aqueous uranyl ion and the surface of silica gel", *Journal of colloid science*, 1963, vol.18, no. 2, pp. 132–146.
8. Neimark I.E., *Silikagel', ego poluchenie, svoistva i primenenie* [Silica gel, its preparation, properties and use], Naukova dumka, Kiev, UA, 1973.
9. Neimark I.E., *Sinteticheskie mineral'nye adsorbenty i nositeli katalizatorov* [Synthetic mineral adsorbents and catalyst carriers], Naukova dumka, Kiev, UA, 1982.
10. Dzis'ko V.A., *Osnovy metodov prigotovleniya katalizatorov* [Basics of catalyst preparation methods], Nauka, Novosibirsk, RU, 1983.

### Информация об авторах

Комаров Владимир Семенович – академик, д-р хим. наук, профессор, глав. науч. сотрудник лаб. адсорбентов и адсорбционных процессов, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: komarov.vladimir.s@gmail.com.

Бесараб Сергей Васильевич – науч. сотрудник лаб. адсорбентов и адсорбционных процессов, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.v.besarab@gmail.com.

### Для цитирования

Комаров, В. С. Синтез микропористых силикагелей с применением в качестве темплата гидроксидов металлов / В. С. Комаров, С. В. Бесараб // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 44–48

### Information about the authors

Komarov Vladimir Semenovich – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher of Laboratory of adsorbents and adsorption processes, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarov.vladimir.s@gmail.com.

Besarab Sjarhei Vasilevich – Master of chemical sciences, Senior Researcher of Laboratory of adsorbents and adsorption processes, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.v.besarab@gmail.com.

### For citation

Komarov V. S., Besarab S. V. Synthesis of microporous silica using metal hydroxides as templates. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 44–48

**А. В. Зыгмант, Т. А. Савицкая, Н. Г. Цыганкова, Д. Д. Гриншпан**

*Учреждение Белорусского государственного университета «НИИ физико-химических проблем»,  
Минск, Республика Беларусь*

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОАГУЛЯНТОВ НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСИЙ КАОЛИНА**

С помощью метода лазерной дифракции проведено исследование влияния состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики дисперсий каолина: средний диаметр частиц, распределение частиц по размерам, плотность коагуляционных агрегатов, скорость седиментации. Показано, что форма и структура коагуляционных агрегатов может быть охарактеризована путем сопоставления экспериментально определенных величин их фрактальной размерности и данных компьютерного моделирования. Установлено, что при использовании сульфата алюминия размер коагуляционных агрегатов увеличивается, а их плотность уменьшается при переходе от дисперсий чистого гидроксида алюминия к дисперсиям его агрегатов с каолином. В случае применения в качестве коагулянта хлорида пентагидроксодиалюминия наблюдается обратная зависимость.

*Ключевые слова:* дисперсии, коагулянты, сульфат алюминия, хлорид пентагидроксодиалюминия, скорость седиментации, каолин.

**A. V. Zyhmant, T. A. Savitskaya, N. G. Tsygankova, D. D. Hrynshpan**

*Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

## **INFLUENCE OF ALUMINIUM COAGULANTS COMPOSITION ON COLLOIDAL CHARACTERISTICS OF KAOLIN DISPERSIONS**

The effect of aluminium coagulants' composition on colloidal characteristics of kaolin dispersions (diameter, particle size distribution, density and sedimentation rate of aggregates) has been investigated by the laser diffraction method. Shape and structure of aggregates have been characterized by comparing the experimentally determined fractal dimension values and computer simulation data. When aluminium sulphate was used as a coagulant, the size of aggregates has been found to increase, while their density decreased, for dispersions of mixed aluminium hydroxide aggregates with kaolin, as compared to pure aluminium hydroxide dispersions. In the case of pentahydroxydialuminium chloride, the reverse relationships have been observed.

*Keywords:* dispersions, coagulants, aluminium sulphate, pentahydroxydialuminium chloride, sedimentation rate, kaolin.

**Введение.** Процесс реагентной коагуляции используется для эффективного осветления вод различного состава в том случае, если в них содержатся окрашенные, мелкодисперсные и коллоидные частицы, которые медленно осаждаются при отстаивании. Основной стадией этого процесса является гетерокоагуляция – взаимодействие частиц, образующихся в результате гидролиза коагулянта, и частиц, обуславливающих повышенную мутность и цветность загрязненных вод.

Соединения алюминия являются наиболее широко применяемыми неорганическими коагулянтами [1]. Однако несмотря на большой объем информации единого подхода, позволяющего объяснить различную эффективность их действия для конкретных типов загрязненных вод, в настоящее время не существует [2–6]. В связи с этим необходимо продолжение исследований, направленных на установление взаимосвязи между химическим составом коагулянтов и свойствами дисперсий, образующихся в результате коагуляции [7, 8].

Цель данной работы – изучение влияния состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики модельных дисперсий каолина.

**Реагенты и методики исследования.** Приготовление исходных дисперсий каолина (МИКАО®, ЗАО «Геокон», РФ) проводили по методике, описанной в работе [9]. Для приготовления модельных дисперсий каолина с различной мутностью 2,0 или 3,0 см<sup>3</sup> исходной дисперсии с концентрацией (5,6 ± 0,5) г/дм<sup>3</sup> разбавляли до 1000 см<sup>3</sup> раствором КНСО<sub>3</sub> (9 ммоль/дм<sup>3</sup>) и NaCl (9 ммоль/дм<sup>3</sup>). Мутность полученных модельных дисперсий составила (8 ± 1) и (12 ± 1) мг/дм<sup>3</sup>. Ее определяли

с помощью фотоэлектроколориметра КФК-3-01 путем сравнения оптической плотности дисперсии со стандартной суспензией формазина, согласно ГОСТу 3351-74.

Характеристики модельных дисперсий представлены в табл. 1. Средний диаметр частиц  $\langle d \rangle$ , удельная внешняя поверхность  $S_{\text{внешн. уд.}}$  и объемная концентрация  $C_v$ , а также распределение частиц по размерам определены с помощью лазерного анализатора дисперсности MasterSizer 3000 (Malvern Ltd., Великобритания).

Таблица 1. Характеристики модельных дисперсий каолина

Мутность, мг/дм <sup>3</sup>	$\langle d \rangle$ , мкм	$S_{\text{внешн. уд.}}$ , м <sup>2</sup> /кг	$C_v \cdot 10^4$ , об. %	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$u \cdot 10^3$ , м/с
8	$5,0 \pm 0,6$	$1800 \pm 30$	$7,2 \pm 0,5$	$1910 \pm 60$	$0,012 \pm 0,003$
12	$5,4 \pm 0,2$	$1720 \pm 20$	$11,9 \pm 0,8$	$1820 \pm 50$	$0,013 \pm 0,001$

Расчет средней плотности частиц  $\rho_{\text{ч}}$ , образовавшихся в результате гидролиза коагулянта, проводили по формуле:

$$\rho_{\text{ч}} = \rho_{\text{в}} + \frac{m_{\text{ТВ}}}{0,01\rho_{\text{ТВ}}C_vV_{\text{сист}}}(\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{в}}), \quad (1)$$

где  $\rho_{\text{в}}$  – плотность воды, в условиях проведения эксперимента ( $t = 293$  К)  $\rho_{\text{в}} = 998,23$  кг/м<sup>3</sup>;  $m_{\text{ТВ}}$  – масса гидроксида, образовавшегося при полном гидролизе коагулянта, которую рассчитывали исходя из навески коагулянта;  $\rho_{\text{ТВ}}$  – плотность гидроксида алюминия, равная 2424 кг/м<sup>3</sup> [10];  $V_{\text{сист}}$  – объем исследуемой системы, равный 1 дм<sup>3</sup>.

Для расчета плотности агрегатов, образующихся в присутствии коагулянта и частиц модельной дисперсионной системы, использовали следующую формулу:

$$\rho_{\text{ч}} = \rho_{\text{в}} + \frac{1}{0,01C_vV_{\text{сист}}} \left( m_{\text{ТВ1}} \left( 1 - \frac{\rho_{\text{в}}}{\rho_{\text{ТВ1}}} \right) + m_{\text{ТВ2}} \left( 1 - \frac{\rho_{\text{в}}}{\rho_{\text{ТВ2}}} \right) \right), \quad (2)$$

где  $m_{\text{ТВ1}}$  – масса гидроксида алюминия, образовавшегося при полном гидролизе коагулянта;  $m_{\text{ТВ2}}$  – масса каолина, рассчитанная исходя из концентрации исходной дисперсии;  $\rho_{\text{ТВ1}}$  – плотность гидроксида алюминия, равная 2424 кг/м<sup>3</sup> [10];  $\rho_{\text{ТВ2}}$  – плотность каолина (2600 кг/м<sup>3</sup>, согласно информации производителя).

Формулы (1) и (2) получены на основании формул, приведенных в работе [11, с. 186].

Скорость седиментации  $u$  рассчитывали по формуле [12]:

$$u = \frac{2g(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{в}}) \left( \frac{\langle d \rangle}{2} \right)^2}{9\eta}, \quad (3)$$

где  $g = 9,80665$  м/с<sup>2</sup> – ускорение свободного падения;  $\langle d \rangle$  – средний диаметр частиц, определенный методом лазерной дифракции;  $\eta = 1004,0 \cdot 10^{-6}$  Па·с – вязкость воды при 293 К.

Для коагуляции модельных дисперсий использовали два коагулянта: сульфат алюминия (СА) (производитель Sigma-Aldrich, Германия) и пентагидроксохлорид алюминия «Бриллиант 50» (Б50) (производитель ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», РФ) (табл. 2), которые добавляли к модельной дисперсии непосредственно в виде порошков, а не растворов.

Таблица 2. Характеристики исследуемых коагулянтов

Коагулянт	Содержание основного вещества (в расчете на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %	Химическая формула	Основность, %
СА / AS	$17 \pm 2$	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O, n = (14 ÷ 18)	–
Б50 / B50	$48 \pm 4$	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	83

Для исследования коллоидно-химических свойств агрегатов продуктов гидролиза коагулянтов и частиц модельной дисперсии навеску коагулянта, содержащего 71 мг основного вещества

в пересчете на  $Al_2O_3$ , добавляли к  $1 \text{ дм}^3$  модельной дисперсии, приготовленной, как описано выше, и затем перемешивали со скоростью 150 об/мин в течение 1,5 мин. Распределение частиц по размерам, внешнюю удельную поверхность и объемную концентрацию образовавшихся агрегатов определяли также с помощью лазерного анализатора дисперсности MasterSizer 3000 в течение 30 мин [13]. После этого дисперсию отстаивали в течение 30 мин, отбирали образец надосадочной жидкости и определяли мутность.

Значения фрактальной размерности агрегатов рассчитывали исходя из данных, полученных с помощью лазерного анализатора дисперсности MasterSizer 3000, по углу наклона зависимости логарифма интенсивности рассеяния от логарифма момента рассеяния  $q$  в соответствии с [14] и рекомендациями производителя прибора – компании Malvern Ltd.:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (4)$$

где  $n$  – это показатель преломления дисперсионной среды;  $\lambda$  – длина волны излучения лазера;  $\theta$  – угол рассеяния.

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 3 представлены характеристики агрегатов, сформированных при взаимодействии частиц продуктов гидролиза СА с частицами дисперсий каолина через 30 мин после смешения. Из данных табл. 3 следует, что такое взаимодействие приводит к увеличению размеров частиц по сравнению с частицами гидроксида алюминия, что можно объяснить адсорбцией на их поверхности меньших по размерам частиц каолина (см. табл. 1). При этом плотность агрегатов, рассчитанная исходя из данных по объемной концентрации, закономерно уменьшается при переходе от дисперсий чистого гидроксида алюминия к его агрегатам с каолином.

Таблица 3. Характеристики дисперсий каолина в присутствии СА

Состав дисперсии	$\langle d \rangle$ , мкм	$S_{\text{внешн. уд.}}$ , м <sup>2</sup> /кг	$C_p$ , об. %/	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$u \cdot 10^3$ , м/с
СА / AS	$350 \pm 30$	$35 \pm 4$	$0,17 \pm 0,01$	$1036 \pm 2$	$2,5 \pm 0,5$
СА + каолин (8 мг/дм <sup>3</sup> )	$460 \pm 30$	$26 \pm 3$	$0,4 \pm 0,1$	$1016 \pm 4$	$2,0 \pm 0,5$
СА + каолин (12 мг/дм <sup>3</sup> )	$640 \pm 50$	$25 \pm 2$	$0,7 \pm 0,1$	$1009 \pm 2$	$2,3 \pm 0,3$

Как следует из данных табл. 3, скорость седиментации смешанных агрегатов в большинстве случаев уменьшается по сравнению со скоростью седиментации частиц чистого гидроксида алюминия. Увеличение концентрации дисперсных частиц каолина с 8 до 12 мг/дм<sup>3</sup> приводит к увеличению размеров смешанных агрегатов и к росту скорости их седиментации.

На рис. 1 представлены кривые распределения по размерам агрегатов, сформированных в различные моменты времени из СА в водной среде и в дисперсии каолина. Согласно рис. 1, скорость роста размеров агрегатов из чистого гидроксида ниже, чем скорость роста смешанных агрегатов гидроксида с каолином. При этом конечный размер смешанных агрегатов больше, чем размер агрегатов из чистого гидроксида.

В случае использования Б50 для коагуляции модельных дисперсий наблюдается иная картина. В отличие от СА добавление Б50 к модельной дисперсии приводит не к росту, а к уменьшению размеров агрегатов по сравнению с дисперсией чистого гидроксида алюминия (табл. 4).

Таблица 4. Характеристики дисперсий каолина в присутствии Б50

Вид агрегатов	$\langle d \rangle$ , мкм	$S_{\text{внешн. уд.}}$ , м <sup>2</sup> /кг	$C_p$ , об. %	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$u \cdot 10^3$ , м/с
Б50 / Б50	$1530 \pm 70$	$7 \pm 1$	$2,1 \pm 0,1$	$1001 \pm 1$	$3,9 \pm 0,4$
Б50 + каолин (8 мг/дм <sup>3</sup> )	$1470 \pm 70$	$7 \pm 1$	$2,3 \pm 0,3$	$1001 \pm 1$	$3,6 \pm 0,5$
Б50 + каолин (12 мг/дм <sup>3</sup> )	$1490 \pm 70$	$7 \pm 1$	$2,1 \pm 0,2$	$1002 \pm 1$	$4,2 \pm 0,4$

Кривые распределения по размерам агрегатов, сформированных из Б50 в водной среде и в дисперсии каолина, приведены на рис. 2. Агрегаты частиц гидроксида алюминия, полученные при

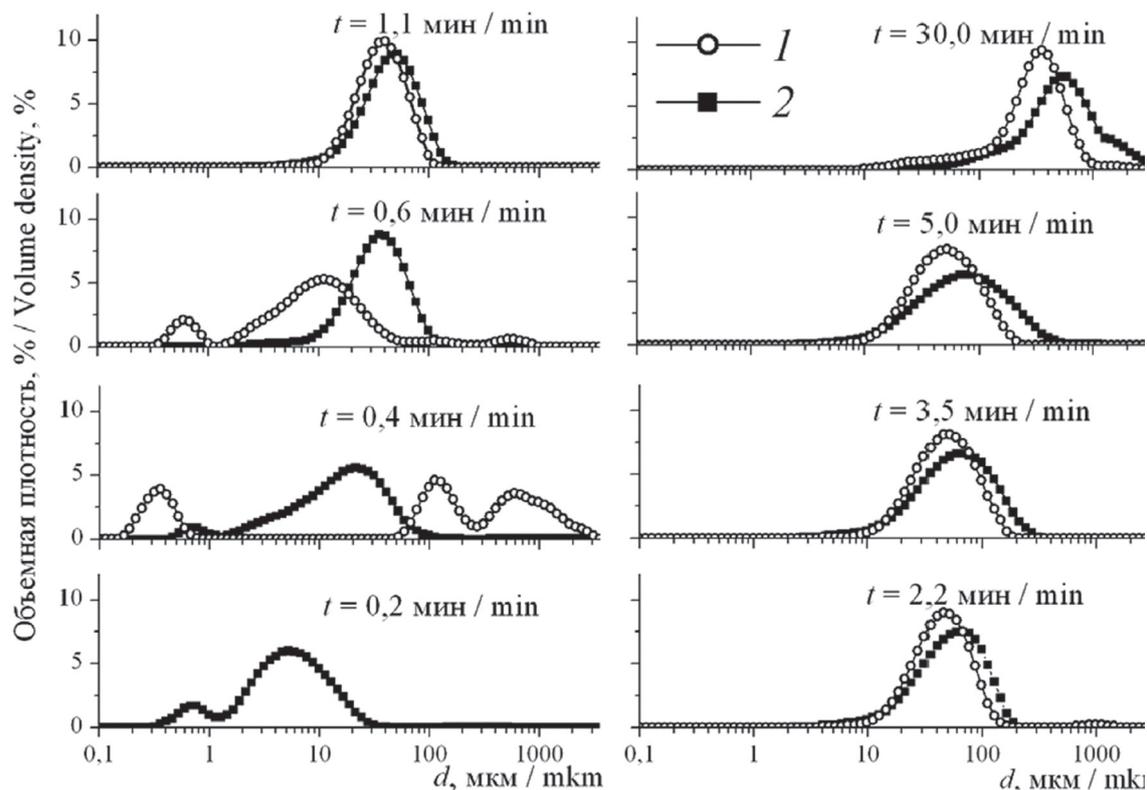


Рис. 1. Распределения по размерам агрегатов, полученных из СА (1), СА и каолина 12 мг/дм<sup>3</sup> (2), в различные моменты времени

Fig. 1. Size distributions of aggregates formed from AS (1), AS and kaolin 12 mg/dm<sup>3</sup> (2) at different time points

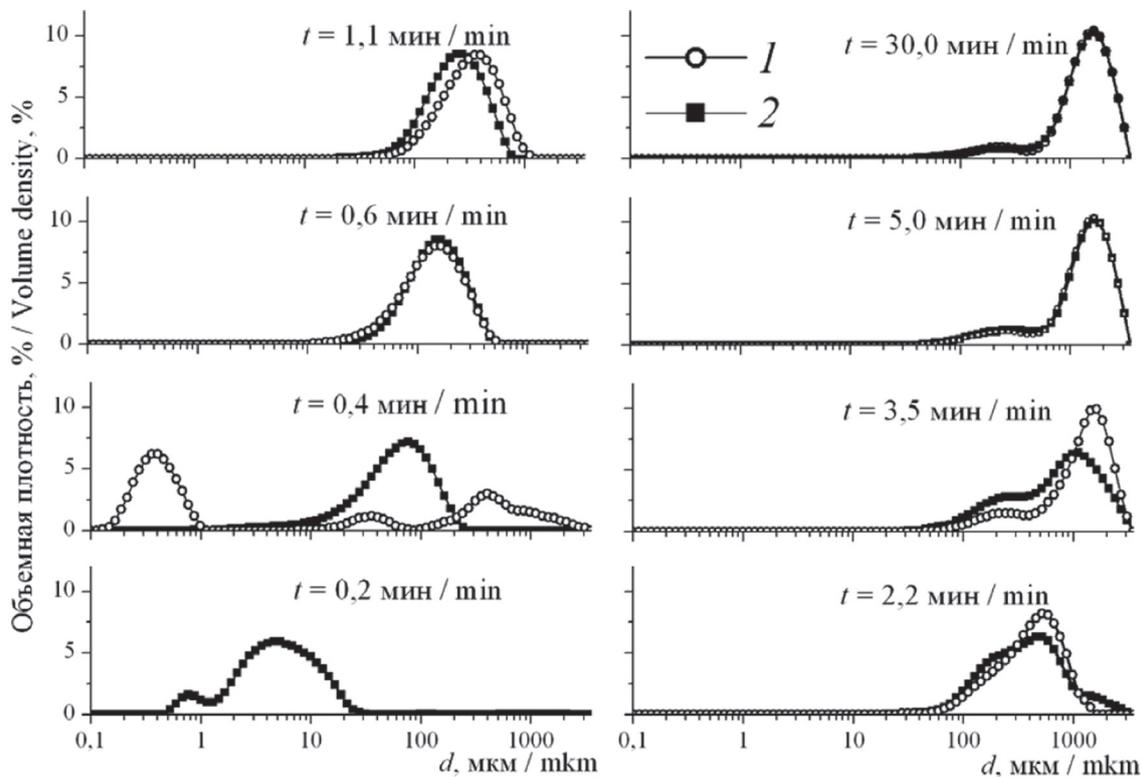


Рис. 2. Распределения по размерам агрегатов, полученных из Б50 (1), Б50 и каолина 12 мг/дм<sup>3</sup> (2), в различные моменты времени

Fig. 2. Size distributions of aggregates formed from B50 (1), B50 and kaolin 12 mg/dm<sup>3</sup> (2) at different time points

гидролизе Б50, характеризуются более высокой скоростью роста размеров в сравнении со смешанными агрегатами. Данный факт свидетельствует о большей склонности частиц гидроксида алюминия, полученных из Б50, к самоагрегации по сравнению с частицами, полученными из СА.

Эти данные позволяют предположить, что в случае СА коагуляция модельных дисперсий протекает путем сорбции их частиц на частицах гидроксида алюминия, поскольку во всех случаях наблюдается увеличение размеров агрегатов по сравнению с дисперсией гидроксида алюминия [6]. В случае Б50 наиболее вероятен механизм гетерокоагуляции за счет электростатического взаимодействия продуктов гидролиза коагулянта и дисперсных частиц, что приводит к уменьшению размеров агрегатов в сравнении с чистым гидроксидом алюминия [6]. Можно допустить, что это связано со «встраиванием» «малых» агрегатов каолина в «большие» агрегаты гидроксида алюминия, образующиеся при гидролизе Б50.

Эффективность коагуляции дисперсий каолина также оценивали по параметру мутности (после 30 мин отстаивания). Полученные результаты представлены в табл. 5. Согласно данным табл. 5, коагуляция дисперсий каолина с помощью Б50 протекает более эффективно, чем в присутствии СА, на что указывают более низкие значения мутности дисперсий после отстаивания. Это можно связать с более высокой скоростью осаждения агрегатов в случае Б50, чем в случае СА.

Таблица 5. Результаты коагуляции дисперсий каолина

Параметр / Parameter	СА / AS	Б50 / B50
Каолин 12 мг/дм <sup>3</sup>		
$\langle d \rangle$ , мкм	640 ± 50	1490 ± 70
$u \cdot 10^3$ , м/с	2,3 ± 0,3	4,2 ± 0,4
Мутность, мг/дм <sup>3</sup>	2,5 ± 0,4	< 0,1

Для более детальной характеристики структуры агрегатов нами с помощью лазерного анализатора дисперсности MasterSizer 3000 была осуществлена оценка их фрактальной размерности  $D_f$  (табл. 6) и одновременно проведено моделирование структуры агрегатов в приближении диффузионно-лимитированной агрегации (Diffusion Limited Aggregation, DLA) [15] с применением программного обеспечения DLA ver. 1.13.02 и Pov-ray ver. 3.7. Рассчитанные модели агрегатов с различной величиной фрактальной размерности приведены на рис. 3.

Таблица 6. Величина фрактальной размерности для различных систем

Номер системы	$D_f$	Система
1	2,12 ± 0,01	СА + Каолин 12 мг/дм <sup>3</sup>
2	2,21 ± 0,01	СА + Каолин 8 мг/дм <sup>3</sup>
3	2,23 ± 0,02	СА
4	2,32 ± 0,02	Б50 + Каолин 12 мг/дм <sup>3</sup>
5	2,37 ± 0,02	Б50 + Каолин 8 мг/дм <sup>3</sup>
6	2,43 ± 0,04	Каолин 8 мг/дм <sup>3</sup>
7	2,43 ± 0,04	Каолин 12 мг/дм <sup>3</sup>
8	2,59 ± 0,02	Б50

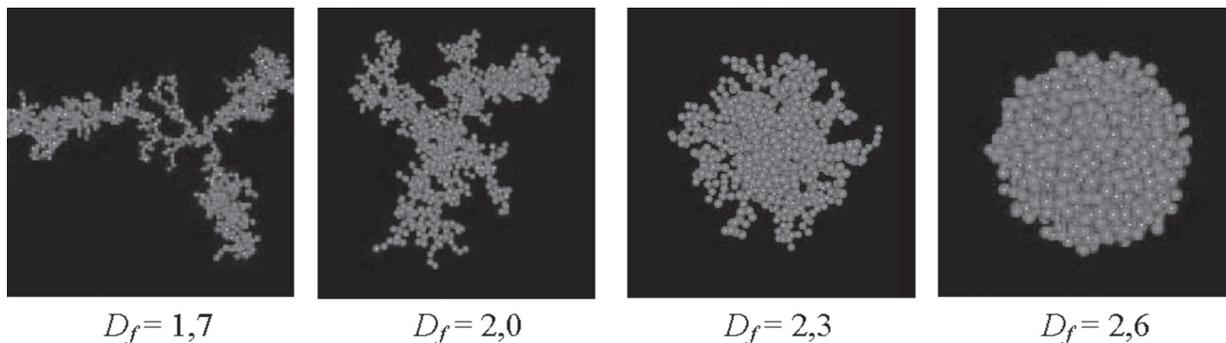


Рис. 3. Результаты моделирования агрегатов с различной величиной фрактальной размерности

Fig. 3. Computer simulations results of aggregates with different fractal dimension value

Для фрактальных аб'ектаў суадношэнне між масай  $M$  і размерам  $R$  выражаецца суадношэннем [14]:

$$M = R^{D_f}, \quad (5)$$

дзе  $D_f \in (1; 3)$  – фрактальная размернасць.

Агрегаты з большай плотнасцю упаковки павінны характарызавацца высокімі значэннямі фрактальнай размернасці, блізкімі к 3, а нізкія значэння  $D_f$  (2 і менш) сведчаюць аб утварэнні разветленых структураў (рис. 3).

Дзейнальна, як відаць з рис. 3, з павелічэннем значэння фрактальнай размернасці плотнасць упаковки часціц у агрегатах павялічваецца. Так, змешаныя агрегаты СА + каолін  $12 \text{ мг/дм}^3$  з  $D_f = 2,12 \pm 0,01$  маюць дрэвавідушную форму, а часціцы дысперсіі гідроксида алюмінія, атрыманыя з Б50 ( $D_f \approx 2,6$ ), прадстаўляюць сабой плотныя агрегаты з формай, блізкай к сферічнай.

Пры коагуляцыі дысперсіі каоліна з  $D_f = 2,43$  коагулянтам СА ( $D_f = 2,23$ ) утвараюцца агрегаты нават з меншым значэннем  $D_f = 2,1 \div 2,2$ , чым у пачатковых дысперсіях. З прыведзеных даных вынікае, што пры ўзаемадзействіі двух агрегатаў з высокай плотнасцю упаковки (напрыклад, агрегатаў СА і каоліна), якія не працякаюць у структуру аднаго аднаго, а ўзаемадзействуюць на падобне двух жорсткіх сфер, плотнасць упаковки канечнага агрегата памяншаецца. Аналагічныя залежнасці характэрны і для коагуляцыйных структураў, атрыманых з выкарыстаннем Б50.

**Выводы.** С дапамогай метаду лазернай дыфракцыі вывучана ўплывае складу алюмінійсодержащих коагулянтаў на коллойдно-хімічныя характэрыстыкі дысперсіі каоліна, мадэлюючых мутнасць забрудненых вод, высечаныя шчынасці і скорасці седыментацыі коагуляцыйных агрегатаў.

Устаноўлена, што памер коагуляцыйных агрегатаў пры выкарыстанні сульфата алюмінія павялічваецца пры пераходзе ад дысперсіі гідроксида алюмінія к дысперсіям яго агрегатаў з каолінам, а ў выпадку прымянення Б50, наадварот, памяншаецца. Пры гэтым шчынасць коагуляцыйных агрегатаў ў выпадку СА памяншаецца пры пераходзе ад дысперсіі гідроксида алюмінія к дысперсіям змешаных агрегатаў з каолінам, а ў выпадку Б50 – павялічваецца. Працівопаложныя залежнасці ўласцівасцей коагулянтаў ад складу пачатковых коагулянтаў сведчаюць аб розных механізмах дэстабілізацыі мадэльных дысперсіі з дапамогай СА і Б50. Сопаставленне эксперыментальна вызначаных велічын фрактальнай размернасці і даных камп'ютэрнага мадэліравання пазваляе ахарактарызаваць форму і структуру коагуляцыйных агрегатаў.

#### Спісок іспользаваных істочнікаў

1. Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: significance of  $Al_{13}$  species and pH control / Ch. Hu [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 40. – P. 325–331.
2. Van Benschoten, J. E. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts – 2. Coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminium chloride / J.E. VanBenschoten, J. Edzwald // *Water Res.* – 1990. – Vol. 24. – P. 1527–1536.
3. Coagulation of humic acid: The performance of preformed and non-preformed Al species / B. Shi [et al.] // *Colloid Surf. A* – 2007. – Vol. 296. – P. 141–148.
4. Exall, K.N. Using Coagulants to Remove Organic Matter / K.N. Exall, G.W. Vanloon // *Journal AWWA.* – 2000. – Vol. 92, № 11. – P. 93–102.
5. Zeta potentials and sizes of aluminum salt precipitates – Effect of anions and organics and implications for coagulation mechanisms / J. Duan [et al.] // *Journal of Water Process Engineering.* – 2014. – Vol. 4. – P. 224–232.
6. Tang, H. Speciation, stability, and coagulation mechanisms of hydroxyl aluminum clusters formed by PACl and alum: A critical review / H. Tang, F. Xiao, D. Wang // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2015. – Vol. 226, Part A. – P. 78–85.
7. Influential factors of formation kinetics of flocs produced by water treatment coagulants / Ch. Wu [et al.] // *Journal of Environmental Sciences.* – 2013. – Vol. 25, № 5. – P. 1015–1022.
8. Coagulation performance and membrane fouling of different aluminum species during coagulation/ultrafiltration combined process / L. Feng [et al.] // *Chemical Engineering Journal.* – 2015. – Vol. 262. – P. 1161–1167.
9. Yua, W. Breakage and re-growth of flocs: Effect of additional doses of coagulant species / W. Yua, J. Gregorya, L. C. Camposa // *Water Research.* – 2011. – Vol. 45. – P. 6718–6724.

10. Свойства неорганических соединений // Справочник химика / редкол.: Б. П. Никольский и др. – 2-е изд., испр. и доп. – М.-Л.: Химия, 1963. – Т. 2. – С. 9–269.
11. Бабенков, Е. Д. Свойства коагулированной взвеси / Е. Д. Бабенков // Очистка воды коагулянтами / Е. Д. Бабенков. – М.: Наука, 1977. – С. 186–187.
12. Фролов, Ю. Г. Седиментация и седиментационный анализ дисперсности / Ю. Г. Фролов // Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – С. 220–239.
13. Pabst, W. Particle packing, coordination numbers and fractals / W. Pabst, E. Gregorová // Characterization of particles and particle systems / W. Pabst, E. Gregorová. – Prague, 2007. – Part 3. – P. 6–9.
14. The effect of total hardness on the coagulation performance of aluminum salts with different Al species / Y. Wang [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2009. – Vol. 66. – P. 457–462.
15. Heinson, W. R. A three parameter description of the structure of diffusion limited cluster fractal aggregates / W. R. Heinson, C. M. Sorensen, A. Chakrabarti // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – Vol. 375. – P. 65–69.

## References

1. Hu Ch., Liu H., Qu J., Wang D. and Ru J., "Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: significance of Al13 species and pH control", *Environmental Science and Technology*, 2006, vol. 40, pp. 325–331.
2. Van Benschoten J.E. and Edzwald J., "Chemical aspects of coagulation using aluminum salts – 2. Coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride", *Water Research*, 1990, vol. 24, pp. 1527–1536.
3. Shi B., Wei Q., Wang D., Zhu Zh. and Tang H., "Coagulation of humic acid: The performance of preformed and non-preformed Al species", *Colloids and Surfaces A*, 2007, vol. 296, pp. 141–148.
4. Exall K.N. and Vanloon G.W., "Using Coagulants to Remove Organic Matter", *Journal AWWA*, 2000, vol. 92, no. 11, pp. 93–102.
5. Duan J., Wang J., Guo T. and Gregory J., "Zeta potentials and sizes of aluminum salt precipitates – Effect of anions and organics and implications for coagulation mechanisms", *Journal of Water Process Engineering*, 2014, vol. 4, pp. 224–232.
6. Tang H., Xiao F. and Wang D., "Speciation, stability, and coagulation mechanisms of hydroxyl aluminum clusters formed by PACl and alum: A critical review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 226, part A, pp. 78–85.
7. Wu Ch., Wang L., Hu B. and Ye J., "Influential factors of formation kinetics of flocs produced by water treatment coagulants", *Journal of Environmental Sciences*, 2013, vol. 25, no. 5, pp. 1015–1022.
8. Feng R., Yue Q., Gao B., Feng L., Wang W., Dong H., Li R. and Sun S., "Coagulation performance and membrane fouling of different aluminum species during coagulation/ultrafiltration combined process", *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 262, pp. 1161–1167.
9. Yua W., Gregory J. and Camposa L.C., "Breakage and re-growth of flocs: Effect of additional doses of coagulant species", *Water Research*, 2011, vol. 45, pp. 6718–6724.
10. *Spravochnik khimika, T. 2* [Chemist reference book, Vol. 2], Khimiya, Moscow, RU, 1963.
11. Babenkov E.D., *Ochistka vody koagulyantami* [Water treatment with coagulants], Nauka, Moscow, RU, 1977.
12. Frolov U.G., *Kurs kolloidnoi khimii* [Colloidal chemistry course], Khimiya, Moscow, RU, 1988.
13. Pabst W. and Gregorová E., *Particle packing, coordination numbers and fractals*, ICT, Prague, CZ, 2007.
14. Yan W., Yu G.B., Ming X.X., Ying X.W. and Ying X.G., "The effect of total hardness on the coagulation performance of aluminum salts with different Al species", *Separation and Purification Technology*, 2009, vol. 66, pp. 457–462.
15. Heinson W.R., Sorensen C.M. and Chakrabarti A., "A three parameter description of the structure of diffusion limited cluster fractal aggregates", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, vol. 375, pp. 65–69.

## Информация об авторах

*Зыгмант Аляся Владимировна* – мл. науч. сотрудник, Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alesiazhyhmant@gmail.com.

*Савицкая Татьяна Александровна* – канд. хим. наук., профессор, вед. науч. сотрудник, Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: SavitskayaTA@bsu.by.

*Цыганкова Надежда Георгиевна* – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ng-tsyg@mail.ru.

## Information about the authors

*Zyhmant Alesia Vladimirovna* – Research Assistant. Research Institute for Physical and Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alesiazhyhmant@gmail.com.

*Savitskaya Tatsiana Aleksandrovna* – Ph. D. (Chemistry), Professor, Leading Researcher. Research Institute for Physical and Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: SavitskayaTA@bsu.by.

*Tsyhankova Nadzeia Georgievna* – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Research Institute for Physical and Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ng-tsyg@mail.ru.

*Гриншпан Дмитрий Давидович* – д-р хим. наук, профессор, зав. лаб. растворов целлюлозы и продуктов их переработки, Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grinshpan@bsu.by.

#### Для цитирования

Влияние состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики дисперсий каолина / А. В. Зыгмант [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 49–56.

*Hrynshpan Dzmitry Davidovich* – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory for cellulose solutions and products of their treatment. Research Institute for Physical and Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grinshpan@bsu.by.

#### For citation

Zyhmant A. V., Savitskaya T. A., Tsygankova N. G., Hrynshpan D. D. Influence of aluminium coagulants composition on colloidal characteristics of kaolin dispersions. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no.1, pp. 49–56.

**АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ**  
**ANALYTICAL CHEMISTRY**

УДК 543.054

Поступила в редакцию 26.04.2016  
Received 26.04.2016**М. Ф. Заяц***Институт защиты растений, а/г Прилуки, Минский р-н, Республика Беларусь*

**РАЗРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ МЕТОДИКИ ПРОБОПОДГОТОВКИ  
РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ  
ПЕСТИЦИДОВ КЛАССА НЕОНИКОТИНОИДОВ**

При температуре  $20 \pm 1$  °C в различных экстракционных системах изучено распределение инсектицидов класса неоникотиноидов (ацетамиприд, клотианидин, имидаклоприд, тиаклоприд, тиаметоксам). Рассчитаны константы и коэффициенты распределения пестицидов между гексаном и полярной фазой, а также рапсовым маслом и полярной фазой. На основе экспериментальных данных разработана методика определения остаточных количеств неоникотиноидов в рапсовом, подсолнечном, льняном и оливковом маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием. Экстракционная методика пробоподготовки отличается простотой исполнения, малым расходом реактивов, экспрессностью и обеспечивает получение хроматограмм без пиков, интерферирующих с пиками определяемых веществ. Разработанная методика позволяет определять пестициды класса неоникотиноидов на уровне ниже максимально допустимого и характеризуется степенью извлечения определяемых веществ более 80 %.

*Ключевые слова:* пробоподготовка, растительное масло, константа распределения, неоникотиноид, пестицид.

**M. F. Zayats***Institute of Plant Protection, a/c Priluki, Minsk distr., Republic of Belarus*

**DEVELOPMENT OF THE EXTRACTION METHOD OF SAMPLE PREPARATION FOR DETERMINATION  
OF NEONICOTINOID INSECTICIDE RESIDUES IN VEGETABLE OILS**

The distribution of neonicotinoid insecticides (acetamiprid, clothianidin, imidacloprid, thiacloprid, thiamethoxam) in different extraction systems has been studied at  $20 \pm 1$  °C. Distribution constants (P) and distribution ratios (D) of pesticides between hexane and the polar phase, rapeseed oil and the polar phase have been calculated. Based on the experimental data, the sample preparation technique has been developed for the determination of neonicotinoid residues in rapeseed, sunflower, linseed and olive oils by high performance liquid chromatography with diode array detection. The extraction method of sample preparation is simple, low reagent and time consuming, and provides chromatograms without analyte peak interference. The recoveries of pesticides from plant matrices are more than 80%. The method allows to determine neonicotinoid insecticides at concentrations below maximum residue levels established in the Republic of Belarus for vegetable oils.

*Keywords:* sample preparation, vegetable oil, distribution constant, neonicotinoid, pesticide.

**Введение.** Пестициды класса неоникотиноидов в настоящее время являются одними из наиболее распространенных и эффективных инсектицидов, применяемых в системе защиты масличных культур [1]. В то же время их применение обуславливает необходимость контролировать остаточные количества неоникотиноидов в получаемой продукции [2].

К настоящему времени известны десятки методов определения остаточных количеств пестицидов класса неоникотиноидов в растительных маслах [3–15]. Имеются методы определения как отдельных веществ [3–11], так и групповые методы, позволяющие одновременно определять от двух и более неоникотиноидов [12, 13] до нескольких десятков пестицидов [14–17], относящихся

к разным химическим классам. При этом подавляющее большинство методик пробоподготовки заключается в экстракции (от одно- до 3-кратной) пестицидов из разбавленных гексаном или неразбавленных растительных масел ацетонитрилом [3, 5–12, 14–16]. Иногда в методах присутствует добавление на стадии извлечения из масла ацетонитрилом воды [14, 15], кислот [15, 16], неорганических и органических солей (безводного ацетата натрия, безводного  $MgSO_4$ ,  $NaCl$ ) [12, 14, 15]. Чаще всего при этом происходит значительное (до 30 раз) разбавление определяемых веществ. Случаи, когда разбавление аналитов на стадии извлечения из масла не происходит, единичны [13, 15, 16]. Стоит отметить попытки использовать для экстракции неоникотиноидов из масла воды [4] и смеси вода–ацетон [13]. Однако в первом случае образцы после экстракции получаются достаточно разбавленными, а во втором – содержат большое количество матричных компонентов, препятствующих непосредственному инструментальному анализу получаемых экстрактов. Для концентрирования экстрактов часто прибегают к реэкстракции из водных растворов хлороформом [13] или хлористым метилом [4, 16], упариванию экстрактов на роторном вакуумном испарителе и выдуванию в токе азота. Для очистки экстрактов используют метод жидкостной экстракции, а также очистку на колонках или картриджах с силикагелем [3–10]. Довольно часто применяют графитизированную сажу [11], а также такие сорбенты, как C18 и PSA [14], представляющие собой силикагель с привитыми соответственно октадеканойными и аминоэтилиминопропильными радикалами.

Таким образом, подавляющее большинство методик пробоподготовки при определении неоникотиноидов в растительных маслах представляет собой трудоемкие, многостадийные процессы с большими временными и материальными затратами. Особенностью имеющих работ по разработке методик определения микроколичеств пестицидов в контролируемой продукции является эмпирический подход в выборе экстрагентов и методов очистки, а также попытки распространения имеющих методик на более широкий круг определяемых веществ и анализируемых матриц. Систематическое исследование поведения пестицидов и матричных компонентов в экстракционных системах с целью направленного выбора условий селективного извлечения определяемых пестицидов и отделения мешающих последующему анализу компонентов матрицы обычно не проводится, хотя единичные работы в этом направлении известны [16].

Цель настоящей работы – разработка простой, дешевой и селективной методики одновременного определения инсектицидов класса неоникотиноидов в растительных маслах на основе закономерностей экстракции определяемых пестицидов в различных экстракционных системах.

**Реактивы и оборудование.** В настоящей работе использовали аналитические стандарты 5 пестицидов класса неоникотиноидов (рис. 1), остаточные количества которых контролируются в сельскохозяйственной продукции в лаборатории динамики пестицидов Института защиты

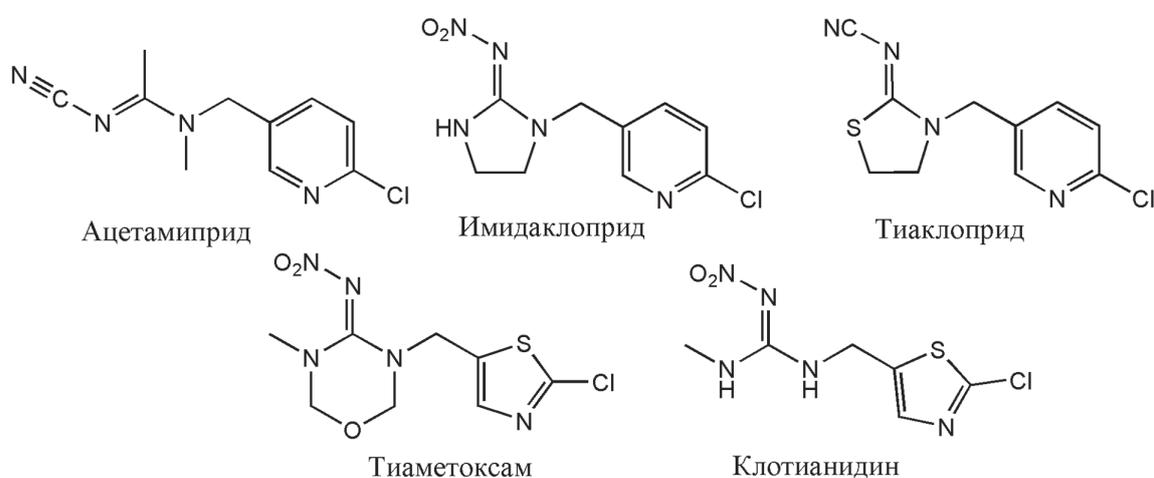


Рис. 1. Структурные формулы инсектицидов класса неоникотиноидов

Fig. 1. Structures of neonicotinoid insecticides

растений (а/г Прилуки, Минский р-н, Беларусь). Стандартные вещества с содержанием основного вещества >99 % были предоставлены фирмами ADAMA, Кеминова, Сингента, Байер.

Маточные стандартные растворы неоникотиноидов с содержанием 100 мкг/мл готовили в ацетонитриле. Для исследований также использовали следующие вещества и реактивы: ацетонитрил, HPLC Gradient Grade; гексан (х.ч.); метилен хлористый (х.ч.); вода деионизированная (тип 1 и тип 3); кислота ортофосфорная (85 %); кислота соляная (х.ч., 36,5 %); фильтры тефлоновые для ВЭЖХ с диаметром пор 0,20 мкм.

**Условия хроматографирования.** Хроматографический анализ проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе «HP 1100» («HEWLETT PACKARD») с диодно-матричным детектором и программным обеспечением HP ChemStation. Хроматографическое разделение проводили на стальной колонке, длиной 15 см, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненной фазой Kinetex® EVO C18 с размером частиц 2,6 мкм и размером пор 100 Å.

Температура колонки – 35°C; время анализа – 29 мин. Подвижные фазы для ВЭЖХ: №1 – 0,02 М раствор фосфорной кислоты в деионизированной воде; №2 – ацетонитрил, HPLC Gradient Grade. Скорость потока элюента – 0,15 мл/мин.

Элюирование проводили в градиентном режиме. В момент ввода пробы объемное соотношение подвижных фаз №1 и 2 составляло 85–15. От момента ввода пробы до 10,0 мин содержание подвижной фазы №2 увеличивалось от 15 до 45 % и оставалось постоянной до 18,0 мин, затем уменьшалось до 15 % в течение 0,1 мин и далее оставалось постоянным.

Рабочие длины волн: 246 нм – для определения ацетамиприда и тиаклоприда; 270 нм – для определения имидаклоприда, клотианидина и тиаметоксама.

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводили по 20 мкл рабочего стандартного раствора смеси неоникотиноидов с концентрациями 10,0; 5,00; 1,00; 0,200; 0,100 мкг/мл. Осуществляли не менее трех параллельных измерений и находили среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации. Строили градуировочный график зависимости площадей хроматографических пиков от концентрации соединений в растворе (мкг/мл). Идентификацию неоникотиноидов проводили по сопоставлению времен и удерживания пиков на хроматограмме с временем удерживания пиков стандартов. Время выхода тиаметоксама составляло  $7,38 \pm 0,04$  мин; клотианидина –  $10,27 \pm 0,06$  мин; имидаклоприда –  $11,27 \pm 0,03$  мин; ацетамиприда –  $12,89 \pm 0,04$  мин, тиаклоприда –  $15,29 \pm 0,03$  мин.

При данных условиях линейный диапазон детектирования неоникотиноидов составлял 2,00–200 нг, что при объеме ввода пробы 20 мкл соответствует концентрации неоникотиноидов в анализируемом растворе 0,100–10,0 мг/л. Коэффициенты детерминации градуировочных графиков  $R^2$  были не менее 0,999. Количественное определение проводили методом абсолютной калибровки.

Определение концентраций пестицидов в воде  $1,00 \times 10^{-3}$  моль/л HCl и  $1,00 \times 10^{-2}$  моль/л HCl проводили при непосредственном их вводе в хроматограф. Концентрации пестицидов в гексане, дихлорметане и ацетонитриле определяли после предварительного выдувания растворителя в токе воздуха и растворения в смеси ацетонитрил–вода (1–4 по объему).

Константы и коэффициенты распределения пестицидов между рапсовым маслом и водой, рапсовым маслом и ацетонитрилом, дихлорметаном и 1,00 моль/л HCl рассчитывали по убыли концентрации пестицида из воды, ацетонитрила и дихлорметана соответственно. При этом соотношение фаз подбирали таким образом, чтобы убыль составляла не менее 30 %. Константы и коэффициенты распределения пестицидов в экстракционных системах: гексан–вода, гексан–ацетонитрил, дихлорметан–вода, дихлорметан– $1,00 \times 10^{-3}$  моль/л HCl, дихлорметан– $1,00 \times 10^{-2}$  моль/л HCl определяли как соотношение равновесных концентраций обеих фаз. Стандартные отклонения рассчитанных констант и коэффициентов распределения не превышали 10 %.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Рассмотрим полученные результаты. Из табл. 1 видно, что исследованные в настоящей работе неоникотиноиды являются высокогидрофильными веществами, для которых в системе гексан–вода константы распределения  $P \ll 0$ . При этом замена воды на ацетонитрил в случае тиаметоксама, клотианидина, имидаклоприда и ацетамиприда приводит к увеличению, а не к уменьшению  $P$ , характерного для подавляющего большинства пестицидов. Причем наибольшее увеличение  $P$  наблюдается для наиболее гидрофильного

клатианидина. Это обусловлено тем, что замена воды на ацетонитрил оказывает большее влияние на уменьшение сольватации полярных групп, входящих в структуру данных соединений, чем на уменьшение «выталкивания» их гидрофобных фрагментов [16, 18].

Таблица 1. Логарифмы констант и коэффициентов распределения неоникотиноидов в различных экстракционных системах при 20 °С

Экстракционная система	Вещество				
	тиаметоксам	клатианидин	имидаклоприд	ацетамиприд	тиаклоприд
Гексан–H <sub>2</sub> O	-3,65	-4,38	-3,34	-2,90	-2,67
Гексан–CH <sub>3</sub> CN	-3,14	-2,97	-3,05	-2,75	-2,87
Масло–H <sub>2</sub> O	-1,61	-0,93	-0,58	-0,60	0,01
Масло–CH <sub>3</sub> CN	-1,53	-1,25	-1,28	-1,31	-1,23
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O	1,18	0,61	1,78	2,00	2,46
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> –1,00×10 <sup>-3</sup> М HCl	1,19	0,63	1,75	2,02	2,48
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> –1,00×10 <sup>-2</sup> М HCl	1,14	0,62	1,72	2,00	2,36
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> –1,00 М HCl	1,05	0,46	1,17	1,50	2,32

При переходе от экстракционной системы гексан–вода к системе дихлорметан–вода логарифмы констант распределения неоникотиноидов возрастают на 4,8–5,1 единиц. Это свидетельствует о сильной сольватации азотсодержащих функциональных групп рассматриваемых веществ хлористым метиленом.

В то же время при переходе от экстракционной системы гексан–вода к системе рапсовое масло – вода рост логарифмов констант распределения сильно отличается для разных соединений и составляет от 2,0 до 3,5 единиц. Следует отметить, что минимальный рост *P* наблюдается для тиаметоксама, а максимальный – для клатианидина. По-видимому, это связано с различной стерической доступностью атомов азота гуанидиновой группы неоникотиноидов при их сольватации входящими в состав рапсового масла молекулами триглицеридов и жирных кислот.

При переходе от системы гексан–ацетонитрил к системе рапсовое масло – ацетонитрил увеличение логарифмов константы распределения меньше, чем в системах с участием воды, и составляет 1,4–1,8 единиц. Объяснением этому может быть достаточно большая растворимость ацетонитрила в масле (~10 %) и, как следствие, нивелирование сольватационных эффектов, наблюдаемых в системе масло–вода.

Из рис. 1 видно, что неоникотиноиды содержат в своей структуре пиридиновые, тиазольные, гуанидиновые и другие фрагменты, проявляющие основные свойства. В то же время, как видно из табл. 2, протонирование неоникотиноидов в водных растворах становится заметным лишь при pH~0. Это обуславливается, по-видимому, резким снижением электронной плотности на атомах азота из-за наличия близко расположенных электроноакцепторных групп у азотсодержащих фрагментов (атомы хлора, нитро- и цианогруппы).

Полученные коэффициенты распределения пестицидов можно успешно использовать для разработки методики пробоподготовки для определения микроколичеств неоникотиноидов в растительных маслах. Так, зная коэффициенты распределения веществ, можно легко рассчитать степени их извлечения при заданном соотношении объемов фаз (табл. 2).

Таблица 2. Степени извлечения неоникотиноидов полярной фазой из неполярной, рассчитанные на основании экспериментальных констант распределения

Экстракционная система (соотношение фаз)	Вещество				
	тиаметоксам	клатианидин	имидаклоприд	ацетамиприд	тиаклоприд
Гексан–H <sub>2</sub> O (20 : 1)	0,996	0,999	0,991	0,976	0,959
Гексан–CH <sub>3</sub> CN (20 : 1)	0,986	0,979	0,983	0,965	0,973
Рапсовое масло – H <sub>2</sub> O (5 : 1)	0,89	0,63	0,43	0,45	0,16
Рапсовое масло – H <sub>2</sub> O (1 : 1)	0,98	0,89	0,79	0,80	0,49
Рапсовое масло – CH <sub>3</sub> CN (5 : 1)	0,87	0,78	0,79	0,80	0,77
Рапсовое масло – CH <sub>3</sub> CN (1 : 1)	0,97	0,95	0,95	0,95	0,94

Как видно из табл. 2, наиболее гидрофильный пестицид тиаметоксам эффективнее извлекается из масла водой. При этом даже при однократной экстракции его можно сконцентрировать, а получаемые экстракты достаточно чистые для определения тиаметоксама методом ВЭЖХ на уровне ниже максимально допустимого. При соотношении фаз рапсовое масло – вода (1 : 1 по объему), 4 из 5 неоникотиноидов (кроме тиаклоприда) извлекаются более 70 %, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к методикам определения остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции [17]. В то же время для возможности определения неоникотиноидов на уровне ниже максимально допустимого, установленного для растительных масел, пестициды надо сконцентрировать.

Наиболее привлекательным и удобным подходом определения микроколичеств неоникотиноидов представляется их экстракция из растительных масел ацетонитрилом с последующим упариванием экстракта и обработкой остатка водой. Кроме того, перед хроматографическим анализом можно использовать очистку водного раствора образца от остаточных компонентов матрицы гексаном, куда неоникотиноиды практически не переходят. При этом исходя из расчетных величин констант распределения [16, 18] при соотношении объемов фаз гексан–вода, равном 1 : 1, отделение насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, моно-, ди- и триглицеридов происходит более чем на 99,9 %.

Таким образом, предлагается следующая методика совместного определения остаточных количеств тиаметоксама, клотианидина, имидаклоприда, ацетамиприда и тиаклоприда в растительных маслах.

Растительное масло массой 5 г помещали в центрифужную пробирку на 15 мл, добавляли 8 мл ацетонитрила. Пробирку закрывали завинчивающейся крышкой и интенсивно встряхивали 4 мин. Для более быстрого расслоения фаз пробирку центрифугировали в течение 3 мин при 3000 об./мин. Верхнюю ацетонитрильную фазу отбирали с помощью пипет-дозатора в грушевидную колбу на 50 мл, упаривали на роторном вакуумном растворителе до ~0,3 мл и выдували досуха в токе воздуха. К сухому остатку в колбе добавляли 1 мл гексана и 1 мл 0,02 М водного раствора  $H_3PO_4$ , входящего в состав подвижной фазы ВЭЖХ. Колбу встряхивали в течение 2 мин и оставляли на ~2 мин для расслоения системы на фазы. При необходимости расслоение на фазы можно ускорить центрифугированием, например в течение 5 мин при 3000 об./мин. Нижнюю водную фазу фильтровали через тefлоновый фильтр и анализировали на ВЭЖХ по методике, описанной выше.

Хроматограммы образцов рафинированного подсолнечного масла с добавлением оливкового «ALTERO» с добавкой 0,100 мг/кг неоникотиноидов и без добавки, подготовленных по описанной выше методике, а также хроматограмма стандартного раствора неоникотиноидов с концентрацией 0,500 мг/л представлены на рис. 2.

Степень извлечения неоникотиноидов по данной методике составляет от 88 (для тиаклоприда) до 92 % (для тиаметоксама). При использовании на стадии извлечения из 5 г масла двукратной экстракции ацетонитрилом и растворении сухого остатка перед промывкой гексаном в смеси ацетонитрил–вода (1 : 4 по объему), степень извлечения неоникотиноидов возрастает до 98–100 %. Похожие результаты получаются и при пробоподготовке рафинированного оливкового масла.

Стоит отметить, что хроматограммы образцов нерафинированных растительных масел не настолько «чистые», как в приведенном выше примере. При этом степень извлечения определяемых пестицидов несколько уменьшается. В то же время в большинстве случаев неоникотиноиды удается определять на уровне ниже максимально допустимого при извлечении > 70 %. Хроматограммы образцов рапсового масла, полученного из семян экстракцией гексаном с добавкой 0,100 мг/кг неоникотиноидов и без добавки, подготовленных по описанной выше методике (однократная экстракция ацетонитрилом), а также хроматограмма стандартного раствора неоникотиноидов с концентрацией 0,500 мг/л, представлены на рис. 3.

Аналогичные результаты получаются при пробоподготовке льняного и подсолнечного масел, полученных из семян экстракцией гексаном. Независимо от проведения одно- или двукратной экстракции и растворения остатка после упаривания в 0,02 М водном растворе  $H_3PO_4$  или смеси ацетонитрил – 0,02 М водный раствор  $H_3PO_4$  (1 : 4 по объему), степень извлечения неони-

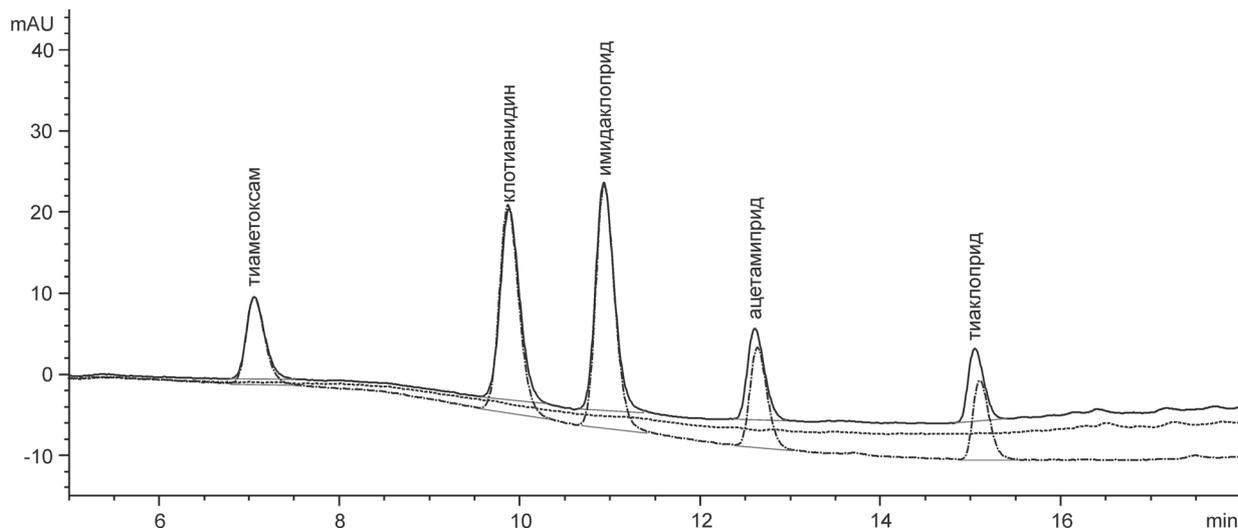


Рис. 2. Хроматограммы образцов рафинированного подсолнечного масла с добавлением оливкового «ALTERO» с добавкой 0,100 мг/кг неоникотиноидов (сплошная линия) и без добавки (штриховая линия), подготовленных по разработанной методике, а также хроматограмма стандартного раствора неоникотиноидов с концентрацией 0,500 мг/л (штрихпунктирная линия)

Fig. 2. Chromatograms of *Altero* oil samples (refined sunflower – olive oil mixture) prepared by the procedure developed, with 0.100 mg/kg neonicotinoids added (firm line) and without additives (dashed line), as compared to the chromatogram of the standard 0.500 mg/L neonicotinoid solution (dash-and-dot line)

котиноидов из растительных масел (рапсовое, подсолнечное и льняное, полученные экстракцией гексаном, а также рафинированные подсолнечное и оливковое масла) превышала 80 % при стандартном отклонении < 8 % ( $n = 6$ ). Нижний предел определения при этом составлял не более 0,05 мг/кг. Так как максимально допустимое содержание неоникотиноидов в растительных маслах установлено на уровне 0,05 мг/кг (для тиаметоксама) и выше [2], то предложенные в данной работе методики могут успешно применяться для определения остаточных количеств исследованных инсектицидов.

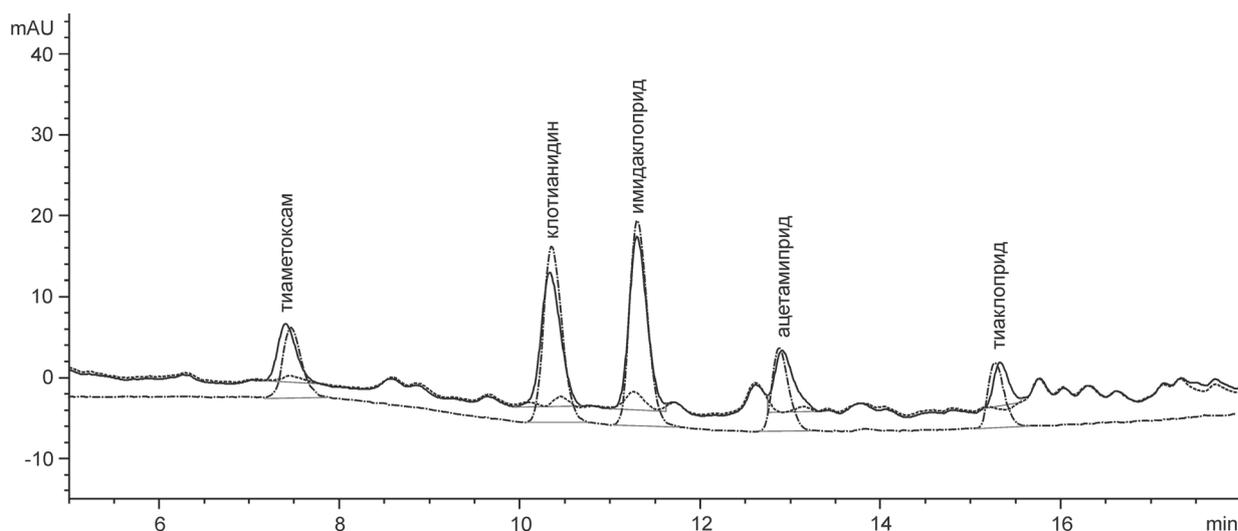


Рис. 3. Хроматограммы образцов рапсового масла, полученного из семян экстракцией гексаном с добавкой 0,100 мг/кг неоникотиноидов (сплошная линия) и без добавки (штриховая линия), подготовленных по разработанной методике, а также хроматограмма стандартного раствора неоникотиноидов с концентрацией 0,500 мг/л (штрихпунктирная линия)

Fig. 3. Chromatograms of rapeseed oil samples obtained from seeds by hexane extraction, with addition of 0.100 mg/kg of neonicotinoids (firm line) and without additives (dashed line), prepared by the procedure developed, as compared to the chromatogram of the standard 0.500 mg/L neonicotinoid solution (dash-and-dot line)

**Заключение.** По сравнению с опубликованными к настоящему времени методиками определения неоникотиноидов в растительных маслах разработанные экстракционные методики пробоподготовки гораздо более просты в исполнении, экспрессны и требуют меньшее количество реактивов, позволяя определять пестициды на доступном оборудовании.

Таким образом, на основании экспериментальных данных по экстракции инсектицидов класса неоникотиноидов разработаны простые, эффективные, дешевые, экспрессные методики их определения в растительных маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Методики характеризуются степенью извлечения пестицидов > 80 %, стандартным отклонением определения < 8 % и позволяют определять неоникотиноиды на уровне менее максимально допустимого для растительных масел.

### Список использованных источников

1. Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь: справ. изд. / Л. В. Плешко [и др.]. – Минск, 2014.
2. Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов (средств защиты растений) в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах: Постановление М-ва здравоохранения Респ. Беларусь, 27 сентября 2012 г. № 149 / Гигиенический норматив. – Минск, 2012.
3. МУК 4.1.1805-03. Методические указания по определению остаточных количеств тиаметоксама в капусте, зеленой массе, семенах и масле рапса и горчицы, смородине методом высокоэффективной жидкостной хроматографии : утв. Глав. гос. санитар. врачом РФ 18.12.2003. – Большие Вяземы : Всерос. Науч.-исследоват. ин-т фитопатологии, 2003. – 7 с.
4. МУК 4.1.1977-05. Определение остаточных количеств имидаклоприда в яблоках, капусте, ботве и корнеплодах свеклы, семенах кукурузы, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 21.04.2005. – СПб.: Всерос. науч.-исследоват. ин-т защиты растений, 2005. – 7 с.
5. МУК 4.1.2286-07. Определение остаточных количеств имидаклоприда в ягодах красной и черной смородины, семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 28.09.2007. – СПб.: Всерос. науч.-исследоват. ин-т защиты растений, 2007. – 10 с.
6. МУК 4.1.2676-10. Методика выполнения измерений остаточного содержания тиаклоприда в зеленой массе, семенах и масле рапса, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 02.08.2010. – Большие Вяземы : Всерос. науч.-исследоват. ин-т фитопатологии, 2010. – 12 с.
7. МУК 4.1.2691-10. Определение остаточных количеств ацетамиприда в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 02.08.2010. – Мытищи : Федер. науч. центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, 2010. – 11 с.
8. МУК 4.1.2768-10. Определение остаточных количеств имидаклоприда в соке яблок и черной смородины, в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 17.11.2010. – СПб.: Всерос. науч.-исследоват. ин-т защиты растений, 2007. – 9 с.
9. МУК 4.1.2923-11. Определение остаточных количеств имидаклоприда в моркови, луке, горохе, зерне и соломе риса, зерне и масле сои, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 12.07.2011. – СПб.: Всерос. науч.-исследоват. ин-т защиты растений, 2007. – 11 с.
10. МУК 4.1.3044-12. Определение остаточных количеств имидаклоприда в семенах и масле льна методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 08.10.2012. – СПб.: Всерос. науч.-исследоват. ин-т защиты растений, 2007. – 10 с.
11. Yeoh, C. B. LC-MSMS analysis of acetamiprid residue in crude palm oil / C. B. Yeoh, C. L. Chong // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 114. – P. 1358–1361.
12. Angioni, A. LC/DAD/ESI/MS Method for the determination of imidacloprid, thiacloprid, and spinosad in olives and olive oil after field treatment / A. Angioni, L. Porcu, F. Pirisi // *J. Agric. Food Chem.* – 2011. – Vol. 59. – P. 11359–11366.
13. Farajzadeh, M. A. Determination of neonicotinoid insecticide residues in edible oils by water-induced homogeneous liquid-liquid extraction and dispersive liquid-liquid extraction followed by high performance liquid chromatography-diode array detection / M. A. Farajzadeh, M. R. A. Mogaddam, A. A. Alizadeh // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 77501–77507.
14. Application of high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with a quadrupole/linear ion trap instrument for the analysis of pesticide residues in olive oil / M. D. Hernando [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2007. – Vol. 389. – P. 1815–1831.
15. Determination of multiresidues in rapeseed, rapeseed oil, and rapeseed meal by acetonitrile extraction, low-temperature cleanup, and detection by liquid chromatography with tandem mass spectrometry / Y. Jiang [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2012. – Vol. 60. – P. 5089 – 5098.
16. 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.

17. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed [Electronic resource] / SANTE/11945/2015. – Mode of access : [http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant\\_pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_11945\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant_pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945_en.pdf). – Date of access : 19.04.2016.

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

## References

1. Pleshko L.V., Khvalei O.A., Gololob T.I., Apanovich A.Yu., Boyarchuk V.E. and Pesterev S.A., *Gosudarstvennyi reestr sredstv zashchity rastenii (pestitsidov) i udobrenii, razreshennykh k primeneniyu na territorii Respubliki Belarus': spravocnoe izdanie* [State Register of plant protection products (pesticides) and fertilizers permitted for use in the Republic of Belarus: a reference book], Minsk, BY, 2014.

2. *Postanovlenie Ministerstva zdravookhraneniya Respubliki Belarus' ot 27 sentyabrya 2012 g. № 149 Gigienicheskie normativy sodержaniya deistvuyushchikh veshchestv pestitsidov (sredstv zashchity rastenii) v ob'ektakh okruzhayushchei sredy, prodovol'stvennom syr'e, pishchevykh produktakh. Gigienicheskiy normativ* [Decree of the Ministry of Health of the Republic of Belarus on September 27, 2012 № 149 Hygienic standards on the content of the active ingredients of pesticides (plant protection products), in the environment, food raw materials, food products. Hygienic standard], Minsk, BY, 2012.

3. MUK 4.1.1805-03. *Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu ostatochnykh kolichestv tiametoksama v kapuste, zelenoi masse, semenakh i masle rapsa i gorchitsy, smorodine metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii : utv. Glav. gosudarstv. sanitar. vrachom RF 18.12.2003* [Guidelines for HPLC determination of thiamethoxam residues in cabbage; mustard and rape green mass, seeds and oil; and currant: approved by the Chief Medical Officer of Russian Federation 18.12.2003], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut fitopatologii, Big Vyazemy, RU, 2003.

4. MUK 4.1.1977-05. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv imidakloprida v yablockakh, kapuste, botve i korneplodakh svekly, semenakh kukuruzy, semenakh i masle podsolnechnika metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 21.04.2005* [HPLC determination of imidacloprid residual amounts in apples, cabbage, beet roots and tops, corn seeds and sunflower oil. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 21.04.2005], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut zashchity rastenii, St. Petersburg, RU, 2005.

5. MUK 4.1.2286-07. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv imidakloprida v yagodakh krasnoi i chernoi smorodiny, semenakh i masle rapsa metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 28.09.2007* [HPLC determination of imidacloprid residual amounts in red currant, black currant, rape seeds and rapeseed oil. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 28.09.2007], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut zashchity rastenii, St. Petersburg, RU, 2007.

6. MUK 4.1.2676-10. *Metodika vypolneniya izmerenii ostatochnogo sodержaniya tiakloprida v zelenoi masse, semenakh i masle rapsa, yagodakh i soke vinograda metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 02.08.2010* [The procedure for HPLC measuring of thiacloprid residual content in the rape green mass, rape seeds and rapeseed oil, grape berries and juice. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 02.08.2010], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut fitopatologii, Big Vyazemy, RU, 2010.

7. MUK 4.1.2691-10. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv atsetamiprida v semenakh i masle rapsa metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 02.08.2010* [HPLC determination of acetamiprid residual amounts in rape seeds and rapeseed oil. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 02.08.2010], Federativnyi nauchnyi tsentr gigieny im. F.F. Erismana, Mytishchi, RU, 2010.

8. MUK 4.1.2768-10. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv imidakloprida v soke yablok i chernoi smorodiny, v masle kukuruzy metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 17.11.2010* [HPLC determination of imidacloprid residual amounts in apple juice, black currant juice and corn oil. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 17.11.2010], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut zashchity rastenii, St. Petersburg, RU, 2010.

9. MUK 4.1.2923-11. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv imidakloprida v morkovi, luke, gorokhe, zerne i solome risa, zerne i masle soi, yagodakh i soke vinograda metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 12.07.2011* [HPLC determination of imidacloprid residual amounts in carrots, onions, peas, rice grain and thatch, soy beans and oil, grapes and grape juice. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 12.07.2011], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut zashchity rastenii, St. Petersburg, RU, 2011.

10. MUK 4.1.3044-12. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv imidakloprida v semenakh i masle l'na metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 08.10.2012* [HPLC determination of imidacloprid residual amounts in linseed and linseed oil. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 08.10.2012], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut zashchity rastenii, St. Petersburg, RU, 2012.

11. Yeoh C.B. and Chong C.L., "LC-MSMS analysis of acetamiprid residue in crude palm oil", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2012, vol. 114, pp. 1358–1361.

12. Angioni A., Porcu L. and Pirisi F., "LC/DAD/ESI/MS Method for the determination of imidacloprid, thiacloprid, and spinosad in olives and olive oil after field treatment", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, vol. 59, pp. 11359–11366.

13. Farajzadeh M.A., Mogaddam M.R.A. and Alizadeh A.A., "Determination of neonicotinoid insecticide residues in edible oils by water-induced homogeneous liquid-liquid extraction and dispersive liquid-liquid extraction followed by high performance liquid chromatography-diode array detection", *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 77501–77507.

14. Hernando M.D., Ferrer C., Ulaszewska M., García-Reyes J.F., Molina-Díaz A. and Fernández-Alba A.R., "Application of high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry with a quadrupole/linear ion trap instrument for the analysis of pesticide residues in olive oil", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, vol. 389, pp. 1815–1831.

15. Jiang Y., Li Y., Jiang Y., Li J. and Pan C., "Determination of multiresidues in rapeseed, rapeseed oil, and rapeseed meal by acetonitrile extraction, low-temperature cleanup, and detection by liquid chromatography with tandem mass spectrometry", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, vol. 60, pp. 5089–5098.

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

17. "Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed", available at: [http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant\\_pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_11945\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant_pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945_en.pdf), (Accessed: 19.04.2016).

18. Leschev, S.M. "Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances", *Ion Exchange and Solvent extraction*, 2001, vol. 15, pp. 295–330.

### Информация об авторах

Заяц Михаил Фёдорович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаб. динамики пестицидов, Институт защиты растений (ул. Мира, 2, 223011, а/г Прилуки, Минский р-н, Республика Беларусь). E-mail: [mikhail\\_zayats@tut.by](mailto:mikhail_zayats@tut.by).

### Information about the authors

Zayats Mikhail Fedorovich – Ph.D. (analytical chemistry), Leading Scientist of the Pesticide Dynamics Laboratory, Institute of Plant Protection (2, Mira Str. 223011, a/c Priluki, Minsk distr., Republic of Belarus). E-mail: [mikhail\\_zayats@tut.by](mailto:mikhail_zayats@tut.by).

### Для цитирования

Заяц, М. Ф. Разработка экстракционной методики пробоподготовки растительных масел при определении остаточных количеств пестицидов класса неоникотиноидов / М. Ф. Заяц // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 57–65.

### For citation

Zayats M. F. Development of the extraction method of sample preparation for determination of neonicotinoid insecticide residues in vegetable oils. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 57–65.

**АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ**  
**ORGANIC CHEMISTRY**

УДК 547-304.6, 547.539.1, 615.012.1

Поступила в редакцию 18.02.2016  
Received 18.02.2016

**Н. Н. Ковганко<sup>1</sup>, В. Н. Ковганко<sup>2</sup>, И. Н. Слабко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

**СИНТЕЗ И АНТИМИКОБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ  
ПОЛИФТОРСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗАЛЬДОКСИМОВ  
И ПИРАЗИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Осуществлен синтез и изучена антимикобактериальная активность сложных эфиров полифторзамещенных бензальдоксимов и пиразинкарбонической кислоты. Показано, что некоторые из полученных соединений превосходят по способности замедлять рост и развитие микобактерий, используемые в настоящее время противотуберкулезные препараты.

*Ключевые слова:* сложные эфиры полифторсодержащих бензальдоксимов, пиразинкарбоническая кислота, антимикобактериальная активность.

**М. М. Kauhanka<sup>1</sup>, U. M. Kauhanka<sup>2</sup>, I. M. Slabko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Belarusian State Medical University Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>The Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

**SYNTHESIS AND ANTIMYCOBACTERIAL PROPERTIES OF POLYFLUORINATED BENZALDOXIME  
AND PYRAZINECARBOXYLIC ACID ESTERS**

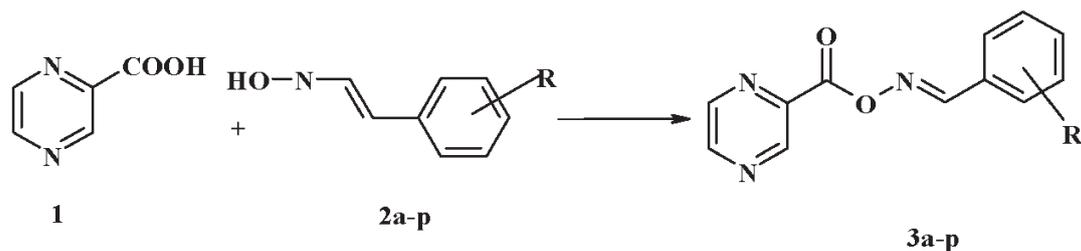
A series of polyfluorinated benzaldehyde oxime and pyrazinecarboxylic acid esters has been synthesized. Antimycobacterial properties of the synthesized compounds have been studied. It has been shown that several of the compounds are superior to currently used anti-TB drugs in their ability to slow the growth and development of mycobacteria.

*Keywords:* polyfluorinated benzaldoxime ester, pyrazinoic acid, antimycobacterial activity.

**Введение.** Настоящее исследование является продолжением работ [1–7] по синтезу новых фторсодержащих соединений, способных ингибировать рост и развитие микобактерий туберкулеза. Одно из предыдущих сообщений было посвящено получению и исследованию микобактерицидной активности сложных эфиров фторзамещенных бензальдоксимов и пиразинкарбонической кислоты [7]. При этом исследовались свойства в основном монофторзамещенных соединений. Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию микобактерицидных свойств сложных эфиров оксимов полифторзамещенных бензальдегидов и пиразинкарбонической кислоты.

**Основная часть.** Синтез сложных эфиров осуществляли взаимодействием пиразинкарбонической кислоты **1** с соответствующими оксимами **2a–p** в присутствии дициклогексилкарбодиимида в метилхлориде. Выходы целевых соединений **3a–p** составили 60–82%.

Строение эфиров **3a–p** подтверждено данными УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Так, в ИК-спектрах всех синтезированных соединений присутствует интенсивная полоса колебаний C=O связи при 1736–1777 см<sup>-1</sup>, что подтверждает образование соответствующих сложных эфиров. В ИК-спектрах также фиксируется полоса колебаний C=N связи, что указывает на то, что соответствующая функциональная группа не разлагается в условиях синтеза и выделения соединений **3a–p**.



**R=2,4-FF (a), 2,5-FF (b), 2,6-FF (c), 3,5-FF (d), 2,3,4-FFF (e), 2,3,5-FFF (f), 2,3,6-FFF (g),**  
**2,4,5-FFF (h), 2,4,6-FFF (i), 3,4,5-FFF (j), 2,3,4,5-FFFF (k), 2,3,5,6-FFFF (l),**  
**2,3,4,5,6-FFFFF (m), 2-F-4-OCH<sub>3</sub> (n), 3,5-FF-4-OCH<sub>3</sub> (o), 3-CF<sub>3</sub> (p) .**

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соединений **3a–p** идентифицированы сигналы всех атомов водорода и углерода пиразинового и бензольных циклов, сложноэфирной и -CH=NO- групп. Все синтезированные вещества, за исключением соединения **3l**, согласно данным ЯМР спектров, получены в виде индивидуального антиизомера (по двойной C=N-связи) как наиболее энергетически выгодного. Согласно данным спектров ЯМР, соединение **3l** получено в виде смеси син- и антиизомеров в соотношении 0,6:1.

Изучение микобактериальной активности синтезированных соединений проводили на штамме *Micobacterium terrae* [1]. Антимикобактериальные свойства полученных соединений **3a–p** оценены на основании минимальных ингибирующих концентраций (МИК, мкг/мл), которые приведены в таблице. В параллельных экспериментах в качестве эталонов использовали циклосерин, изониазид и пиразинамид, которые обладают микобактериальным действием и используются для лечения туберкулеза [8].

Антимикобактериальные свойства синтезированных соединений

Соединение	МИК, мкг/мл	Соединение	МИК, мкг/мл
<b>3a</b>	200	<b>3k</b>	100
<b>3b</b>	200	<b>3l</b>	200
<b>3c</b>	200	<b>3m</b>	100
<b>3d</b>	> 200	<b>3n</b>	200
<b>3e</b>	200	<b>3o</b>	100
<b>3f</b>	> 200	<b>3p</b>	50
<b>3g</b>	200	Эталоны	
<b>3h</b>	200	Циклосерин	100
<b>3i</b>	> 200	Пиразинамид	200
<b>3j</b>	50	Изониазид	200

В результате проведенных экспериментов установлено, что сложные эфиры полифторсодержащих оксимов и пиразинкарбоновой кислоты обладают высокой антимикобактериальной активностью. Это существенно отличает соединения **3a–p** от монофторсодержащих сложных эфиров, изученных ранее [7].

Среди синтезированных сложных эфиров значительной активностью обладают соединения **3j** и **3p** (МИК 50 мкг/мл), а также **3k**, **3m** и **3o** (МИК 100 мкг/мл). Следует отметить, что соединение **3p** содержит трифторметильную группу в положении 3 бензольного кольца. Вещества с похожим фрагментом используются в качестве фунгицидов [9], выступая ингибиторами переноса электронов в дыхательной цепи. Это, возможно, и объясняет высокую активность данного соединения. Активность других соединений также оказалась сравнимой с активностью используемых в настоящее время в клинической практике противотуберкулезных препаратов.

**Выводы.** В результате проведенного исследования синтезирован ряд пиразинкарбоксилатов полифторсодержащих бензальдоксимов. Среди синтезированных веществ обнаружены соединения, активность которых существенно выше эталонных противотуберкулезных препаратов. Это подтверждает перспективность синтеза новых микобактерицидов на основе простых фторсодержащих производных пиразинкарбоновой кислоты.

### Экспериментальная часта

Температуры плавления определены с помощью блока Кофлера. ИК-спектры регистрировали в таблетках бромида калия на ИК-Фурье спектрофотометре Nexus (Thermo) в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ , УФ-спектры – в этаноле на спектрофотометре Solar PB2201 в области 220–900 нм. Спектры ЯМР 2–5%-ных растворов в дейтеродиоксане (если не указано иначе) записаны на приборе Bruker Avance-500 (рабочая частота 500,13 МГц для ядер  $^1\text{H}$  и 125,75 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Химические сдвиги определены относительно внутреннего стандарта – ТМС. Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали с помощью пластинок Kieselgel 60 F<sub>254</sub> фирмы Merck. Оксимы фторсодержащих бензальдегидов **2a–p** синтезированы по методике, аналогичной приведенной в работе [1].

**2,4-дифторбензальдегид-О-(пиразинойл)оксим 3a.** К охлажденной до 0°C смеси 0,150 г пиразинкарбоновой кислоты и 0,190 г оксима 2,4-дифторбензальдегида в 10 мл метилхлорида добавляли 0,250 г дициклогексилкарбодиимида и каталитические количества N,N-диметиламинопиридина. Реакционную смесь перемешивали 24 ч, затем выпавший осадок отфильтровывали и промывали на фильтре метилхлоридом. После удаления из фильтрата растворителя остаток перекристаллизовывали из смеси 2-пропанола и этилацетата. Получали 0,260 г сложного эфира **3a**. Выход 81,7%. Т. пл. 175–177 °С. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3097, 3017 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ), 1758, 1291, 1097 ( $\text{COON}$ ), 1622 ( $\text{C=N}$ ), 1584, 1499 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ). УФ-спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 273. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.10–7.18 (1H, м), 7.13 (1H, д, J 8.5 Гц), 8.17–8.21 (1H, м) {3-CH, 5-CH, 6-CH фенил}, 8.69 (1H, дд, J<sub>1</sub> 1.5 Гц, J<sub>2</sub> 2.0 Гц, 6-CH пиразин), 8.77 (1H, д, J 2.0 Гц, 5-CH пиразин), 8.91 (1H, с, CH=N), 9.35 (1H, д, J 1.5 Гц, 3-CH пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 104.38 (т, J 25.5 Гц, C-3 фенил), 112.64 (д, J 22.0 Гц, C-5 фенил), 115.12 (д, J 10.0 Гц, C-1 фенил), 129.39 (д, J 10.0 Гц, C-6 фенил), 143.00 (C-2 пиразин), 144.24 (C-6 пиразин), 146.40 (C-3 пиразин), 147.94 (C-5 пиразин), 150.73 (CH=N), 160.89 (C=O), 162.25 (дд, J<sub>1</sub> 12.8 Гц, J<sub>2</sub> 254.4 Гц), 165.29 (дд, J<sub>1</sub> 12.5 Гц, J<sub>2</sub> 252.0 Гц) {C-2, C-4 фенил}.

**2,5-Дифторбензальдегид-О-(пиразинойл)оксим 3b.** Выход 67,9%. Т. пл. 166–167 °С. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3079, 3030 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ), 1747, 1276, 1111 ( $\text{COON}$ ), 1620 ( $\text{C=N}$ ), 1574, 1488 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ). УФ-спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 271, 298 (плечо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.25 (2H, дт, J<sub>1</sub> 4.0 Гц, J<sub>2</sub> 9.5 Гц), 7.30–7.33 (1H, м), 7.92 (1H, тт, J<sub>1</sub> 3.0 Гц, J<sub>2</sub> 5.5 Гц) {3-CH, 4-CH, 6-CH фенил}, 8.69 (1H, дд, J<sub>1</sub> 1.5 Гц, J<sub>2</sub> 2.5, 6-CH пиразин), 8.78 (1H, д, J 2.5 Гц, 5-CH пиразин), 8.92 (1H, д, J 1.5 Гц, CH=N), 9.35 (1H, д, J 1.5 Гц, 3-CH пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 114.43 (д, J 25.6 Гц), 118.07 (дд, J<sub>1</sub> 8.4 Гц, J<sub>2</sub> 23.8 Гц), 121.01 (дд, J<sub>1</sub> 8.8 Гц, J<sub>2</sub> 24.8 Гц) {C-3, C-4, C-6 фенил}, 120.45 (дд, J<sub>1</sub> 8.8 Гц, J<sub>2</sub> 13.0 Гц, C-1 фенил), 143.62 (C-2 пиразин), 144.92 (C-6 пиразин), 147.13 (C-3 пиразин), 148.65 (C-5 пиразин), 151.55 (CH=N), 158.64 (д, J 247.5 Гц), 159.55 (д, J 241.1 Гц) {C-2, C-5 фенил}, 161.46 (C=O).

**2,6-дифторбензальдегид-О-(пиразинойл)оксим 3c.** Выход 72,3%. Т. пл. 156–158 °С. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3104, 3057 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ), 1766, 120, 1098 ( $\text{COON}$ ), 1742 ( $\text{C=N}$ ), 1624, 1460 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ). УФ-спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 272. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.14 (2H, т, J 8.5 Гц, 3-CH, 5-CH фенил), 7.52 (1H, м, 4-CH фенил), 8.69 (1H, т, J 1.8 Гц, 6-CH-пиразин), 8.77 (1H, д, J 1.8 Гц, 5-CH пиразин), 8.87 (1H, с, CH=N), 9.36 (1H, д, J 1.8 Гц, 3-CH пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 109.18 (C-1 фенил), 112.81 (д, J 20.9 Гц, C-3, C-5 фенил), 133.88 (т, J 9.4 Гц, C-4 фенил), 143.77 (C-2 пиразин), 144.86 (C-6 пиразин), 147.13 (C-3 пиразин), 148.54 (C-5 пиразин), 149.94 (CH=N), 161.33 (C=O), 162.05 (дд, J<sub>1</sub> 5.9 Гц, J<sub>2</sub> 262.5 Гц, C-2, C-6 фенил).

**3,5-дифторбензальдегид-О-(пиразинойл)оксим 3d.** Выход 69,1%. Т. пл. 197–198 °С. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3079, 3057 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ), 1759, 1284, 1102 ( $\text{COON}$ ), 1624 ( $\text{C=N}$ ), 1591, 1442 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ). УФ-спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 273. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.21 (2H, тт, J<sub>1</sub> 2.0 Гц, J<sub>2</sub> 9.5 Гц, 4-CH фенил), 7.49 (2H, м, 3-CH, 5-CH фенил), 8.67 (1H, с, CH=N), 8.69 (1H, дд, J<sub>1</sub> 1.5 Гц, J<sub>2</sub> 2.0, 6-CH пиразин), 8.78 (1H, д, J 2.0 Гц, 5-CH пиразин), 9.35 (1H, д, J 1.5 Гц, 3-CH пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 107.66 (т, J 25.8 Гц, C-4 фенил), 112.03 (м, C-2, C-6 фенил), 134.49 (м, C-1 фенил), 143.61 (C-2 пиразин), 144.90 (C-6 пиразин), 147.14 (C-3 пиразин), 148.70 (C-5 пиразин), 156.75 (CH=N), 161.46 (C=O), 163.90 (дд, J<sub>1</sub> 12.8 Гц, J<sub>2</sub> 250.0 Гц, C-3, C-5 фенил).

**2,3,4-Трифторбензальдегид-О-(пиразинойл)оксим 3e.** Выход 76,9%. Т. пл. 178–179 °С. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3082, 3011 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ), 1760, 1283, 1098 ( $\text{COON}$ ), 1636 ( $\text{C=N}$ ), 1593, 1513 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ).

УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 273. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.26 (1H, м,  $J_1$  1.5 Гц,  $J_2$  9.0 Гц), 7.94 (1H, м) {5-СН, 6-СН фенил}, 8.69 (1H, дд,  $J_1$  1.5 Гц,  $J_2$  2.5 Гц, 6-СН пиразин), 8.78 (1H, д,  $J$  2.5 Гц, 5-СН пиразин), 8.94 (1H, с, СН=N), 9.35 (1H, д,  $J$  1.5 Гц, 3-СН пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 114.00 (д,  $J$  17.6 Гц, С-5 фенил), 117.17 (д,  $J$  8.3 Гц, С-1 фенил), 122.69 (С-6 фенил), 140.66 (дд,  $J_1$  14.5 Гц,  $J_2$  222.8 Гц), 151.65 (д,  $J$  254.8 Гц) {С-2, С-4 фенил}, 143.54 (С-2 пиразин), 144.95 (С-6 пиразин), 147.10 (С-3 пиразин), 148.74 (С-5 пиразин), 150.91 (СН=N), 152.85 (дт,  $J_1$  8.6 Гц,  $J_2$  252.5 Гц С-3 фенил), 161.51 (С=О).

**2,3,5-Трифторбензальдегид-О-(пиразинойл)оксим 3f.** Выход 75,1%. Т. пл. 188–189 °С. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3067, 3045 (С-Н<sub>аром</sub>), 1760, 1281, 1100 (COON), 1627 (С=N), 1593, 1489 (С=C<sub>аром</sub>). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 272. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.37–7.43 (1H, м), 7.73–7.76 (1H, м) {4-СН, 6-СН фенил}, 8.69 (1H, дд,  $J_1$  1.5 Гц,  $J_2$  2.5 Гц, 6-СН пиразин), 8.79 (1H, д,  $J$  2.5 Гц, 5-СН пиразин), 8.98 (1H, д,  $J$  1.5 Гц, СН=N), 9.36 (1H, д,  $J$  1.5 Гц, 3-СН пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 108.66 (д,  $J$  21.9 Гц), 108.87 (д,  $J$  23.1 Гц) {С-4, С-6 фенил}, 121.08 (т,  $J$  9.5 Гц, С-1 фенил), 142.79 (С-2 пиразин), 144.24 (С-6 пиразин), 146.48 (С-3 пиразин), 148.07 (С-5 пиразин), 146.88 (дд,  $J_1$  14.5 Гц,  $J_2$  252.0 Гц), 157.91 (дд,  $J_1$  9.5 Гц,  $J_2$  244.0 Гц) {С-2, С-3 фенил}, 150.57 (д,  $J$  248.3 Гц, С-5 фенил), 150.21 (СН=N), 160.70 (С=О).

**2,3,6-Трифторбензальдегид-О-(пиразинойл)оксим 3g.** Выход 65,0%. Т. пл. 139–141 °С. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3073, 3029 (С-Н<sub>аром</sub>), 1777, 1262, 1104 (COON), 1636 (С=N), 1614, 1489 (С=C<sub>аром</sub>). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 271. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.09–7.15 (1H, м), 7.47 (1H, ддд,  $J_1$  5.0 Гц,  $J_2$  9.5 Гц,  $J_3$  18.0 Гц) {4-СН, 5-СН фенил}, 8.69 (1H, дд,  $J_1$  1.5 Гц,  $J_2$  2.0 Гц, 6-СН пиразин), 8.78 (1H, д,  $J$  2.0 Гц, 5-СН пиразин), 8.88 (1H, с, СН=N), 9.36 (1H, д,  $J$  1.5 Гц, 3-СН пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 110.86 (т,  $J$  12.4 Гц, С-1 фенил), 112.31 (д,  $J$  23.9 Гц), 120.52 (дд,  $J_1$  10.0 Гц,  $J_2$  19.3 Гц) {С-4, С-5 фенил}, 143.63 (С-2 пиразин), 144.87 (С-6 пиразин), 147.18 (С-3 пиразин), 148.54 (С-5 пиразин), 149.61 (СН=N), 148.00 (дд,  $J_1$  2.8 Гц,  $J_2$  242.5 Гц), 149.79 (дд,  $J_1$  8.5 Гц,  $J_2$  251.9 Гц), {С-2, С-3 фенил}, 157.33 (д,  $J$  250.0 Гц, С-6 фенил), 161.25 (С=О).

**2,4,5-Трифторбензальдегид-О-(пиразинойл)оксим 3h.** Выход 70,7%. Т. пл. 192–193 °С. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3097, 3062, 3016 (С-Н<sub>аром</sub>), 1760, 1295, 1099 (COON), 1628 (С=N), 1576, 1502 (С=C<sub>аром</sub>), 1203, 1119 (С-F). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 271. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.31–7.37 (1H, м), 8.11–8.16 (1H, м) {3-СН, 6-СН фенил}, 8.69 (1H, дд,  $J_1$  1.5 Гц,  $J_2$  2.5 Гц, 6-СН пиразин), 8.78 (1H, д,  $J$  2.5 Гц, 5-СН пиразин), 8.89 (1H, д,  $J$  1.0 Гц, СН=N), 9.35 (1H, д,  $J$  1.5 Гц, 3-СН пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 106.23 (дд,  $J_1$  21.8 Гц,  $J_2$  27.3 Гц, С-3 фенил), 109.70 (м, С-1 фенил), 115.39 (д,  $J$  21.5 Гц, С-6 фенил), 142.85 (С-2 пиразин), 144.24 (С-6 пиразин), 146.45 (С-3 пиразин), 148.04 (С-5 пиразин), 148.43 (дд,  $J_1$  10.0 Гц,  $J_2$  223.3 Гц), 153.50 (дд,  $J_1$  25.1 Гц,  $J_2$  254.6 Гц), 158.37 (дд,  $J_1$  9.8 Гц,  $J_2$  251.0 Гц) {С-2, С-4, С-6 фенил}, 150.21 (СН=N), 160.79 (С=О).

**2,4,6-Трифторбензальдегид-О-(пиразинойл)оксим 3i.** Выход 60,3%. Т. пл. 127–129 °С. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3108, 3079, 3007 (С-Н<sub>аром</sub>), 1751, 1280, 1090 (COON), 1644 (С=N), 1618, 1441 (С=C<sub>аром</sub>). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 272. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.09 (2H, т,  $J$  8.9 Гц, 3-СН, 5-СН фенил), 8.68 (1H, дд,  $J_1$  1.5 Гц,  $J_2$  2.4 Гц, 6-СН пиразин), 8.77 (1H, д,  $J$  2.4 Гц, 5-СН пиразин), 8.81 (1H, с, СН=N), 9.35 (1H, д,  $J$  1.5 Гц, 3-СН пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 101.98 (дт,  $J_1$  2.5 Гц,  $J_2$  26.3 Гц, С-3, С-5 фенил), 143.69 (С-2 пиразин), 144.85 (С-6 пиразин), 147.14 (С-3 пиразин), 148.60 (С-5 пиразин), 149.33 (СН=N), 161.31 (С=О), 161.98 (дд,  $J_1$  7.3 Гц,  $J_2$  266.7 Гц, С-2, С-6 фенил), 165.20 (д,  $J$  251.6 Гц, С-4 фенил).

**3,4,5-Трифторбензальдегид-О-(пиразинойл)оксим 3j.** Выход 71,2%. Т. пл. 217–218 °С. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3064, 3033 (С-Н<sub>аром</sub>), 1766, 1266, 1112 (COON), 1626 (С=N), 1594, 1533 (С=C<sub>аром</sub>), 1377, 1329, 1242, 1041 (С-F). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 273. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.66 (2H, т,  $J$  7.0 Гц, 2-СН, 6-СН фенил), 8.62 (1H, с, СН=N), 8.69 (1H, дд,  $J_1$  1.0 Гц,  $J_2$  2.5 Гц, 6-СН пиразин), 8.79 (1H, д,  $J$  2.5 Гц, 5-СН пиразин), 9.34 (1H, д,  $J$  1.0 Гц, 3-СН пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 112.83 (дд,  $J_1$  5.3 Гц,  $J_2$  17.3 Гц, С-2, С-6 фенил), 126.77 (д,  $J$  4.3 Гц, С-1 фенил), 139.74 (д,  $J$  279.4 Гц, С-4 фенил), 142.84 (С-2 пиразин), 144.23 (С-6 пиразин), 146.44 (С-3 пиразин), 148.08 (С-5 пиразин), 151.45 (д,  $J$  240.5 Гц, С-3, С-5 фенил), 155.43 (СН=N), 160.78 (С=О).

**2,3,4,5-Тетрафторбензальдегид-О-(пиразинойл)оксим 3k.** Выход 67,7%. Т. пл. 169–171 °С. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3067, 3014 (С-Н<sub>аром</sub>), 1762, 1293, 1106 (COON), 1626 (С=N), 1605, 1532 (С=C<sub>аром</sub>),

1135, 1047, 1020 (C-F). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 272. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (дейтеродиметилформаид,  $\delta$ , м.д.): 7.90–7.95 (1H, м, 6-СН фенил), 8.95 (1H, дд,  $J_1$  1.5 Гц,  $J_2$  2.5 Гц, 6-СН пиразин), 9.02 (1H, д,  $J$  2.5 Гц, 5-СН пиразин), 9.16 (1H, с, СН=N), 9.42 (1H, д,  $J$  1.5 Гц, 3-СН пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (дейтеродиметилформаид,  $\delta$ , м.д.): 110.75 (д,  $J$  21.1 Гц, С-6 фенил), 142.96 (С-2 пиразин), 145.83 (С-6 пиразин), 146.89 (С-3 пиразин), 149.43 (С-5 пиразин), 152.25 (СН=N), 161.56 (С=O).

**2,3,5,6-Тетрафторбензальдегид-О-(пиразиноил)оксим 3l.** Выход 76,0%. Т. пл. 191–193 °С (разл.). ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3024 (С-Н<sub>аром</sub>), 1762, 1278, 1102 (COON), 1626 (С=N), 1595, 1500 (С=C<sub>аром</sub>), 1063, 1042, 1016 (C-F). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 270. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (дейтеродиметилформаид,  $\delta$ , м.д.): антиизомер 8.12–8.19 (1H, м, 4-СН фенил), 8.95 (1H, дд,  $J_1$  1.5 Гц,  $J_2$  2.0 Гц, 6-СН пиразин), 9.02 (1H, д,  $J$  2.0 Гц, 5-СН пиразин), 9.18 (1H, с, СН=N), 9.44 (1H, д,  $J$  1.5 Гц, 3-СН пиразин); син-изомер 8.03 (1H, с, СН=N), 8.38–8.45 (1H, м, 4-СН фенил), 8.84 (1H, дд,  $J_1$  1.5 Гц,  $J_2$  2.0 Гц, 6-СН пиразин), 8.90 (1H, д,  $J$  2.0 Гц, 5-СН пиразин), 9.25 (1H, д,  $J$  1.5 Гц, 3-СН пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (дейтеродиметилформаид,  $\delta$ , м.д.): антиизомер 110.55 (т,  $J$  23.1 Гц, С-4 фенил), 142.94 (С-2 пиразин), 145.84 (С-6 пиразин), 146.96 (С-3 пиразин), 149.43 (С-5 пиразин), 150.30 (СН=N), 161.30 (С=O); син-изомер 114.05 (т,  $J$  23.9 Гц, С-4 фенил), 145.35, 146.44, 148.41 {С-3, С-6 пиразин, СН=N}.

**Пентафторбензальдегид-О-(пиразиноил)оксим 3m.** Выход 75,3%. Т. пл. 160–162 °С (разл.). ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3060 (С-Н<sub>аром</sub>), 1754, 1279, 1088 (COON), 1654 (С=N), 1626, 1527 (С=C<sub>аром</sub>), 1168, 1140, 1041, 1016 (C-F). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 270. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (дейтероацетон,  $\delta$ , м.д.): 8.86 (1H, дд,  $J_1$  1.5 Гц,  $J_2$  2.5 Гц, 6-СН пиразин), 8.93 (1H, д,  $J$  2.5 Гц, 5-СН пиразин), 8.99 (1H, с, СН=N), 9.37 (1H, д,  $J$  1.5 Гц, 3-СН пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (дейтероацетон,  $\delta$ , м.д.): 122.03 (т,  $J$  8.0 Гц, С-1 фенил), 139.06 (д,  $J$  260.5 Гц), 143.97 (дд,  $J_1$  8.6 Гц,  $J_2$  249.8 Гц), 148.46 (дд,  $J_1$  12.3 Гц,  $J_2$  201.9 Гц) {С-2, С-3, С-4, С-5, С-6 фенил}, 143.32 (С-2 пиразин), 145.79 (С-6 пиразин), 147.10 (С-3 пиразин), 149.12 (СН=N), 149.40 (С-5 пиразин), 161.36 (С=O).

**2-Фтор-4-метоксибензальдегид-О-(пиразиноил)оксим 3n.** Выход 66,4%. Т. пл. 170–172 °С. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3099, 3044, 3005 (С-Н<sub>аром</sub>), 1736, 1270, 1103 (COON), 1622 (С=N), 1567, 1506 (С=C<sub>аром</sub>). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 280, 300. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (дейтеродиметилформаид,  $\delta$ , м.д.): 3.95 (3H, с, OCH<sub>3</sub>), 7.02 (1H, дд,  $J_1$  2.5 Гц,  $J_2$  13.5, Гц), 7.04 (1H, дд,  $J_1$  2.5 Гц,  $J_2$  17.5, Гц) {5-СН, 6-СН фенил}, 7.96 (1H, т,  $J$  8.5 Гц, 3-СН фенил), 8.93 (1H, дд,  $J_1$  1.5 Гц,  $J_2$  2.5, 6-СН пиразин), 9.00 (2H, уш. с., 5-СН пиразин, СН=N), 9.41 (1H, д,  $J$  1.5 Гц, 3-СН пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (дейтеродиметилформаид,  $\delta$ , м.д.): 56.62 (OCH<sub>3</sub>), 102.49 (д,  $J$  24.8 Гц, С-3 фенил), 110.62 (д,  $J$  10.8 Гц, С-1 фенил), 112.71 (С-5 фенил), 129.87 (д,  $J$  4.0 Гц, С-6 фенил), 143.35 (С-2 пиразин), 145.75 (С-6 пиразин), 146.74 (С-3 пиразин), 149.20 (С-5 пиразин), 153.19 (СН=N), 161.89 (С=O), 162.44 (д,  $J$  250.0 Гц, С-2 фенил), 165.20 (д,  $J$  11.4 Гц, С-4 фенил).

**3,5-Дифтор-4-метоксибензальдегид-О-(пиразиноил)оксим 3o.** Выход 70,5%. Т. пл. 173–174 °С. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3104, 3037 (С-Н<sub>аром</sub>), 1745, 1289, 1120 (COON), 1624 (С=N), 1575, 1522 (С=C<sub>аром</sub>). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 279. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  дейтероацетон,  $\delta$ , м.д.): 4.10 (3H, с, OCH<sub>3</sub>), 7.57 (2H, д,  $J$  9.0 Гц, 2-СН, 6-СН фенил), 8.79 (1H, с, СН=N), 8.83 (1H, дд,  $J_1$  1.5 Гц,  $J_2$  2.5 Гц, 6-СН пиразин), 8.91 (1H, д,  $J$  2.5 Гц, 5-СН пиразин), 9.32 (1H, д,  $J$  1.5 Гц, 3-СН пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (дейтероацетон,  $\delta$ , м.д.): 66.61 (квинтет,  $J$  21.8 Гц, OCH<sub>3</sub>), 113.28 (дд,  $J_1$  6.5 Гц,  $J_2$  17.8 Гц, С-2, С-6 фенил), 125.96 (С-1 фенил), 130.89 (С-4 фенил), 143.58 (С-2 пиразин), 145.64 (С-6 пиразин), 146.87 (С-3 пиразин), 149.20 (С-5 пиразин), 153.35 (т,  $J$  253.4 Гц, С-3, С-5 фенил), 156.96 (СН=N), 161.77 (С=O).

**3-(Трифторметил)бензальдегид-О-(пиразиноил)оксим 3p.** Выход 72,4%. Т. пл. 158–160 °С. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3075, 3039 (С-Н<sub>аром</sub>), 1742, 1289, 1116 (COON), 1624 (С=N). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 272. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (дейтеродиметилформаид,  $\delta$ , м.д.): 7.88 (1H, т,  $J$  8.0 Гц, 5-СН фенил), 8.02 (1H, д,  $J$  8.0 Гц), 8.25 (1H, д,  $J$  8.0 Гц) {4-СН, 6-СН фенил}, 8.26 (1H, с, 2-СН фенил), 8.94 (1H, дд,  $J_1$  1.0 Гц,  $J_2$  2.5 Гц, 6-СН пиразин), 9.01 (1H, д,  $J$  2.5 Гц, 5-СН пиразин), 9.19 (1H, с, СН=N), 9.39 (1H, д,  $J$  1.0 Гц, 3-СН пиразин). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (дейтеродиметилформаид,  $\delta$ , м.д.): 124.78 (кв,  $J$  270.4 Гц, CF<sub>3</sub>), 125.72 (д,  $J$  3.4 Гц), 129.18 (д,  $J$  2.8 Гц) {С-2, С-4 фенил}, 131.16 (С-5 фенил), 131.18 (д,  $J$  30.5 Гц, С-3 фенил), 132.27 (С-1 фенил), 132.68 (С-6 фенил), 143.22 (С-2 пиразин), 145.76 (С-6 пиразин), 146.75 (С-3 пиразин), 149.34 (С-5 пиразин), 158.34 (СН=N), 161.90 (С=O).

Для изучения антимикобактериальных свойств полученных соединений по отношению к *Mycobacterium terrae* 15755 был использован метод разведений в плотной питательной среде

в чашках Петри. Для этого исходный раствор соединения в диметилсульфоксиде (концентрация 2 г/л) добавляли в питательную среду Миддлбрука 7Н9 с глицерином (Middlebrook 7H9 Broth with Glycerol) для получения требуемых концентраций (200, 100, 50, 25, 12,5 и 6,25 мг/л). Далее во все анализируемые растворы высевали культуру микобактерий. Для холостых контрольных опытов использовали два образца. С целью контроля влияния растворителя в первый образец добавляли диметилсульфоксид в таком же количестве, как и в образцах с максимальной концентрацией анализируемого вещества – 200 мкг/мл. Второй образец не содержал никаких добавок (контроль роста культуры). Все образцы выдерживали в термостате при 37°C в течение трех недель. Для оценки антимикробных свойств новых соединений определяли минимальную ингибирующую концентрацию (МИК, мг/л), которая соответствует концентрации анализируемого вещества, при которой роста микобактерий в чашке Петри не наблюдалось. Результаты определения антимикобактериальных свойств соединений **3a–p** приведены в таблице.

#### Список использованных источников

1. Синтез и антимикобактериальные свойства фторарил-2-изоксазолинов / Н. Н. Ковганко [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2013. – № 1. – С. 73–77.
2. Ковганко, Н. Н. Метод получения пиразинамида / Н. Н. Ковганко, Ю. Г. Чернов, В. Н. Ковганко // Дост. мед. науки Беларуси: рец. науч.-практ. ежегодник. – Минск : РНМБ, 2012. – Вып. 17. – С. 111–112.
3. Применение лабораторной технологии синтеза 3-арил-3-кетозэфиров для получения новых фторсодержащих антимикобактерицидов / Н. Н. Ковганко [и др.] // Дост. мед. науки Беларуси: рец. науч.-практ. ежегодник. – Минск : РНМБ, 2012. – Вып. 17. – С. 112–113.
4. Микобактерицидная активность соединений, содержащих 2-изоксазолиновый цикл / Н.Н. Ковганко [и др.] // Новости мед.-биол. наук. – 2013. – Т. 7, № 2. – С. 146–149.
5. 3-Арил-3-кетозэферы в синтезе микобактерицидов / В. Н. Ковганко [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2013. – № 3. – С. 94–99.
6. Замещенные 3-арил-3-кетозэферы в синтезе микобактерицидов / Н. Н. Ковганко [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2015. – № 2. – С. 39–42.
7. Ковганко, В. Н. Синтез и антимикобактериальные свойства сложных эфиров фторсодержащих бензальдоксимов и пиразинкарбоновой кислоты / В. Н. Ковганко, Н. Н. Ковганко, И. Н. Слабко // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2015. – № 3. – С. 70–73.
8. Janin, Y. L. Antituberculosis drugs: Ten years of research / Y. L. Janin // Bioorg. Med. Chem. – 2007. – Vol. 15, № 7. – P. 2479–2513.
9. Synthesis and properties of axially-chiral N-(2,6-disubstituted)phenyl triazolones. / R. J. Brown [et al.] // Tetrahedron. – 2004. – Vol. 60, № 20. – P. 4361–4375.

#### References

1. Kovganko N.N., Kovganko V.N., Simonenko L.I. and Slabko I.N., "Synthesis and antimycobacterial properties fluoroaryl-2-isoxazolines", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2013, no. 1, pp. 73–77.
2. Kovganko N.N., Chernov Yu.G. and Kovganko V.N., "The method of obtaining pyrazinamide", *Dostizheniya meditsinskoi nauki Belarusi: rets. nauch.-prakt. ezhegodnik* [Advances in medical science in Belarus: a peer-reviewed scientific and practical Yearbook], RNMB, Minsk, BY, 2012, no. 17, pp. 111–112.
3. Kovganko N.N., Kovganko V.N., Simonenko L.I. and Slabko I.N., "Use of technology laboratory synthesis of 3-aryl-3-ketoesters to obtain new fluorinated antimikobakteritsidov", *Dostizheniya meditsinskoi nauki Belarusi: rets. nauch.-prakt. ezhegodnik* [Advances in medical science in Belarus: a peer-reviewed scientific and practical Yearbook], RNMB, Minsk, BY, 2012, no. 17, pp. 112–113.
4. Kovganko N.N., Kovganko V.N., Simonenko L.I. and Slabko I.N., "Microbacterial activity of compounds containing 2-isoxazoline ring", *Novosti mediko-biologicheskikh nauk* [News of Biomedical Sciences], 2013, vol. 7, no. 2, pp. 146–149.
5. Kovganko V.N., Kovganko N.N., Simonenko L.I., Slabko I.N., Zin'kova T.N. and Krech A.V., "3-Aryl-3-ketoesters in the synthesis mikobakteritsidov", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2013, no. 3, pp. 94–99.
6. Kovganko V.N., Kovganko N.N., Simonenko L.I., Slabko I.N., "Substituted 3-aryl-3-ketoesters in the synthesis mikobakteritsidov", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2015, no. 2, pp. 39–42.
7. Kovganko V.N., Kovganko N.N., Slabko I.N., "Synthesis and antimycobacterial properties benzaldoxime fluorinated esters and pyrazinecarboxylic acid", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2015, no. 3, pp. 70–73.
8. Janin Y.L. "Antituberculosis drugs: Ten years of research", *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 2007, vol. 15, no. 7, pp. 2479–2513.
9. Brown R. J., Annis G., Casalnuovo A., Chan D., Shapiro R., Marshall W. J., "Synthesis and properties of axially-chiral N-(2,6-disubstituted)phenyl triazolones", *Tetrahedron*, 2004, vol. 60, no. 20, pp. 4361–4375.

**Информация об авторах**

*Ковганко Николай Николаевич* – канд. хим. наук, доцент кафедры биол., Белорусский государственный медицинский университет ( пр. Дзержинского, 83, 220116, Минск, Республика Беларусь). E-mail: KauhankaMM@bsmu.by.

*Ковганко Владимир Николаевич* – канд. хим. наук, доцент кафедры аналит. химии, Белорусский государственный технологический университет ( ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: umkauhanka@belstu.by.

*Слабко Ирина Николаевна* – ст. науч. сотрудник, Белорусский государственный медицинский университет (пр. Дзержинского, 83, 220116, . Минск, Республика Беларусь). E-mail: KauhankaMM@bsmu.by.

**Для цитирования**

Ковганко, Н. Н. Синтез и антимикобактериальные свойства сложных эфиров полифторсодержащих бензальдоксимов и пирозинкарбоновой кислоты / Н. Н. Ковганко, В. Н. Ковганко, И. Н. Слабко // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 66–72.

**Information about the authors**

*Kauhanka Mikalay Mikalaevich* – Ph.D. (Chemistry), Associate Professor Department of Biological Chemistry, Belarusian State Medical University (83, Dzerzhinsky Av., 220116, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: KauhankaMM@bsmu.by.

*Kauhanka Uladimir Mikalaevich* – Ph.D. (Chemistry), Associate Professor Department of Analytical Chemistry, Belarusian State Technological University (13-a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: umkauhanka@belstu.by.

*Slabko Irina Mikalaevna* – Senior Researcher, Belarusian State Medical University (83, Dzerzhinsky Av., 220116, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: KauhankaMM@bsmu.by.

**For citation**

Kauhanka M. M., Kauhanka U. M., Slabko I. M. Synthesis and antimycobacterial properties of polyfluorinated benzaldoxime and pyrazinecarboxylic acid esters. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 66–72.

**В. Г. Петушок, Г. В. Калечиц, В. К. Ольховик, Ал. А. Муравский, И. И. Рушнова**

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

## **НОВЫЕ СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ КРАСИТЕЛИ РЯДА ДИБЕНЗОТИОФЕН-5,5-ДИОНА**

Описан синтез и сольватохромные свойства новых красителей ряда производных дибензотиофен-5,5-диона, замещенных в положениях 1,3,4,7 с внутримолекулярным переносом заряда. Исследованы их спектры поглощения и испускания в зависимости от значения полярности растворителей. Изучение зависимости спектральных свойств растворов 1-гидрокси-, 1-амино-, 1-метокси-4-аминопроизводных эфиров 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты показало у этих соединений существенное различие распределения зарядов в основном и возбужденном состояниях. Синтезированные соединения проявляли ярко выраженный положительный сольватохромный эффект. Высокая спектральная чувствительность 1-гидрокси-5,5-диоксо-5Н-дibenzo[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутилового эфира к изменению полярности растворителя может быть использована, например, для определения содержания воды в апротонных растворителях с невысокими (< 40 ккал/моль) значениями ET(30).

*Ключевые слова:* дибензотиофен, флуоресценция, сольватохромный эффект.

**V. G. Petushok, G V. Kalechyts, V. K. Olkhovic, Al. A. Muravsky, I. I. Rushnova**

*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

## **NEW DERIVATIVES OF DIBENZOTHIOPHENE-5,5-DIONE AS SOLVATOCHROMIC DYES**

Synthesis and solvatochromic properties of new dyes, derivatives of dibenzothiophene-5,5-dione with intramolecular charge transfer, substituted in positions 1,3,4,7, has been described. Their absorption and emission spectra depending on solvent polarity have been investigated. Compounds synthesized showed a pronounced positive solvatochromic effect. High spectral sensitivity of 1-hydroxy-5,5-dioxo-5H-dibenzo[b,d]thiophene-3,7-dicarboxylic acid dibutyl ester to changes in solvent polarity can be used, for example, to determine the water content in the aprotic solvents with low (<40 kcal / mol) ET(30) values.

*Keywords:* dibenzothiophene, fluorescence, solvatochromic effect.

Красители с переносом заряда активно исследуются и находят широкое применение в качестве фото- и электролюминесцентных материалов в лазерах, на красителях [1, 2], сенсоров [3], эмиссионных материалов в органических светоиспускающих диодах (OLED) [4, 5], солнечных батареях [6] и других приложениях. Для красителей с переносом заряда характерно явление сольватохромизма – феномена изменения спектра поглощения или испускания молекулы в среде различных по полярности растворителей [7]. Сольватохромные красители привлекают большое внимание как активные материалы зондов для определения полярности растворителей и колориметрических хемосенсоров на летучие органические соединения [8, 9]. Различные классы красителей – мероцианиновые [10, 11], азокрасители [12], пиридин бетаиновые [13], стилбазониевые [14] изучаются и находят применение в этом качестве.

В данной работе представлены результаты исследований, посвященные синтезу и изучению спектральных характеристик новых сольватохромных красителей на основе замещенных дибензотиофен-5,5-дионов.

Полисопряженные соединения, содержащие в качестве центрального фрагмента жесткое ядро 5,5-диоксидибензотиофена, интенсивно люминесцируют в растворах и твердом состоянии, отличаются высокой термостабильностью, проявляют сольватохромные свойства и исследуются в качестве материалов для OLED-устройств [15, 16]. Учитывая имеющиеся в литературе данные относительно природы сольватохромизма в соединениях с переносом заряда [9, 17], мы предположили, что введение дополнительных электронодонорных заместителей в молекулу 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты позволит получить соединения с внутримолекулярным переносом заряда в возбужденном состоянии. Изучение зависимости спектральных свойств

растворов 1-гидрокси-, 1-амино-, 1-метокси-4-аминопроизводных эфиров 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты показало у этих соединений существенное различие распределения зарядов в основном и возбужденном состояниях.

Синтез замещенных производных 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (**I**) и ее бутиловых эфиров осуществляли по схеме 1.

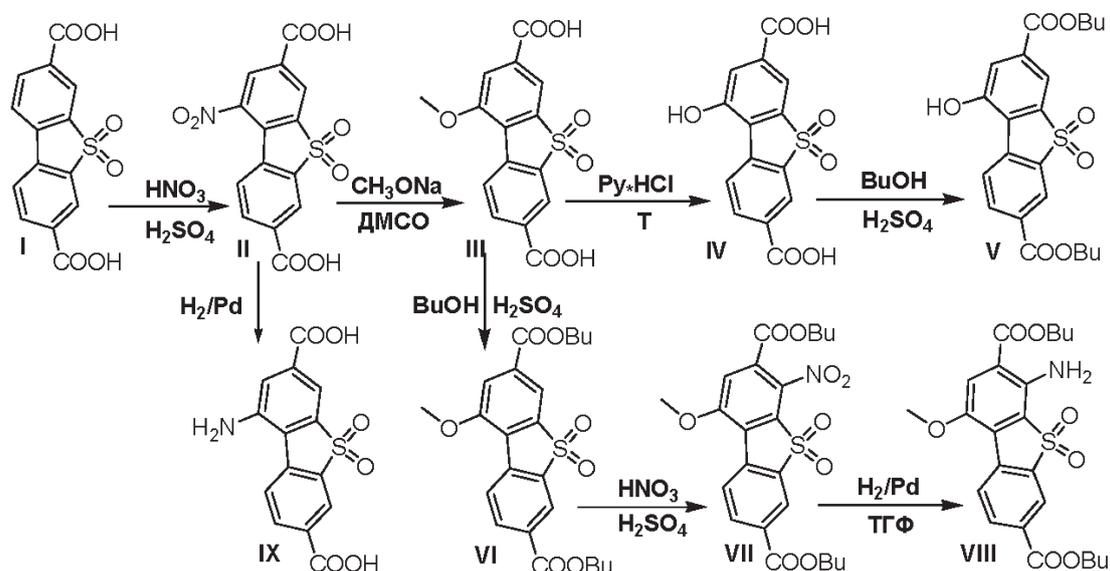
В качестве исходного соединения использовали 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновую кислоту (**I**), синтез которой описан в работе [18]. Введение в молекулу 1-гидрокси- и 1-аминогрупп осуществлялось через промежуточное 1-нитропроизводное 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты.

Нитрование соединения (**I**) проводили в концентрированной серной кислоте с использованием 2-кратного избытка азотной кислоты (70%) при температуре 70–80 °С. Как и ожидалось, в силу согласованного влияния карбонильных групп и сульфонового фрагмента реакция протекает с высокой региоизбирательностью, давая с выходом 90% мононитропроизводное по С1 положению дибензотиофенового фрагмента (**II**). Для получения 1-аминопроизводного (**IX**) наилучшие результаты получили при использовании каталитического гидрирования нитропроизводного (**II**). Восстановление над Pd/C в тетрагидрофуране при температуре 70 °С и 10 атм, и на Ni-Ренея в спирте в присутствии гидразин гидрата давали соединение (**IX**) с практически одинаковым выходом – 70 и 65% соответственно.

Учитывая наличие в молекуле нитродибензотиофена (**II**) большего количества электроноакцепторных заместителей, представлялось возможным осуществить введение гидроксильной функции в положение С1 нуклеофильным замещением нитрогруппы. Ожидалось, что согласованное влияние сразу двух электроноакцепторных групп вызовет значительную активацию С1 положения дибензотиофена к ипсо-атаке нуклеофилами, а в качестве нуклеофуга будет выступать нитрогруппа.

Было установлено, что замещение NO<sub>2</sub>- на метоксигруппу с приемлемым выходом происходит при обработке нитропроизводного (**II**) тремя эквивалентами метилата натрия в диметилсульфоксиде при 110 °С. Выход целевой 1-метокси-5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты составлял 75%. Превращение ее в соответствующее 1-гидроксипроизводное (**IV**) проводили сплавлением при 220 °С с пиридин гидрохлоридом. Для удобства работы слаборастворимые дикислоты (**II–IV**) были переведены в соответствующие дибутиловые эфиры кипячением с бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты с периодической отгонкой воды.

Нами было установлено, что дальнейшее нитрование раствора дибутилового эфира (**VI**) концентрированной азотной кислотой в серной кислоте при 40 °С приводит к образованию 4-нитропроизводного (**VII**) с выходом 90%. Восстановление последнего в условиях каталитического гидрирования над Pd/C приводит к образованию соответствующего 4-аминопроизводного (**VIII**)



с выходом 80%. Записи спектров поглощения и флуоресценции проводили при комнатной температуре в растворителях с различной полярностью. Нормализованные спектры поглощения и флуоресценции соединений (IV, V, VIII) приведены на рис. 1–3.

**Спектральные характеристики растворов соединений (IV, V, VIII и IX)  
и эмпирический параметр полярности растворителей  $E_T(30)$**

Растворитель	$E_T(30)$ , Ккал/моль	IV		V		VIII		IX	
		$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм						
ДМФА	43,8	313, 355	539	313, 360	541	318, 439	542	368	460
Этанол	51,9	309, 353	526	298, 353	529	315, 434	525	–	–
Этилацетат	39,4	344	388	313, 341	390	307, 432	515	–	–
Хлороформ	39,1	–	–	299, 351	394	316, 431	505	375	455
ТГФ	37,4	–	–	294, 360	393	–	–	–	–
Толуол	33,9	–	–	312, 344	391	319, 433	505	–	–

Значения максимумов поглощения  $\lambda_{\text{погл}}$  и испускания  $\lambda_{\text{фл}}$  и значения  $E_T(30)$  для растворителей приведены в таблице. Как видно из приведенных данных, при переходе к более полярным растворителям полоса поглощения этих соединений практически не претерпевает сдвига. Изменение полярности растворителя практически не сказывается на частоте испускания 1-аминопроизводного (IX), а в случае соединения (VIII) наблюдается только небольшой батохромный сдвиг  $\Delta\lambda = +37$  нм. Вероятно, это связано с тем, что для соединения (IX) поглощение фотона не сопровождается внутримолекулярным переносом заряда и дипольный момент возбужденного и основного состояния изменяется незначительно.

В то же время полоса испускания соединения (V) претерпевает сильный батохромный сдвиг  $\Delta\lambda = +150$  нм. Это говорит о том, что в основном состоянии этой молекулы доминирует слабополярная мезомерная структура А. Поглощение фотона сопровождается внутримолекулярным переносом заряда. В результате возникает сильнополярное возбужденное состояние, в которое существенный вклад вносит мезомерная структура В. Вероятно, именно эта планарная возбужденная молекула испускает фотон. Возникает ситуация, когда дипольный момент возбужденного состояния значительно больше дипольного момента в основном состоянии, и повышение полярности среды сильно стабилизирует возбужденное состояние с переносом заряда. Это приводит

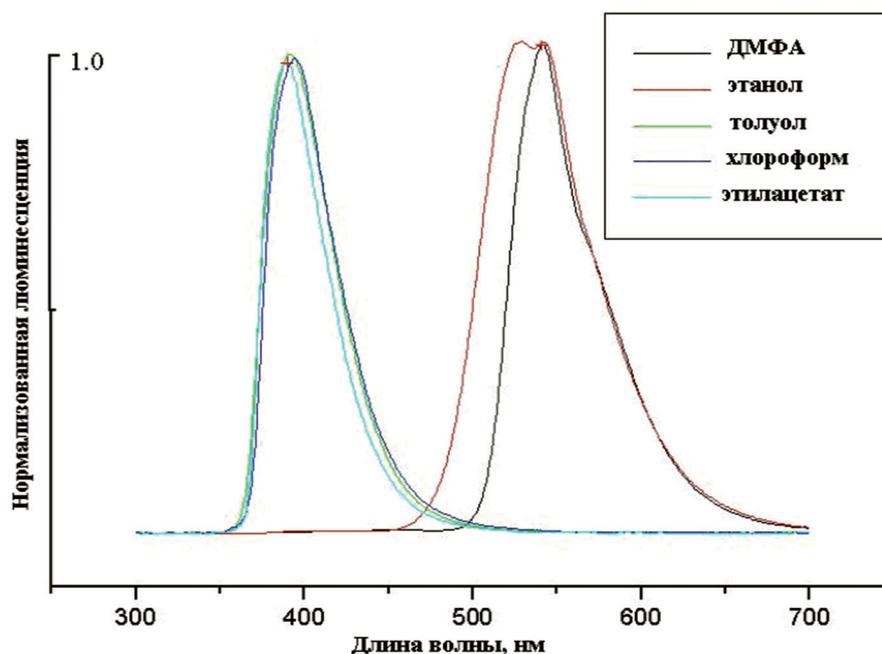


Рис. 1. Спектры флуоресценции 1-гидрокси-5,5-диоксо-5H-дibenzo[*b, d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (IV)  
Fig. 1. The fluorescence spectra of 1-hydroxy-5,5-dioxo-5H-dibenzo[*b, d*]thiophene-3,7-dicarboxylic acid (IV)

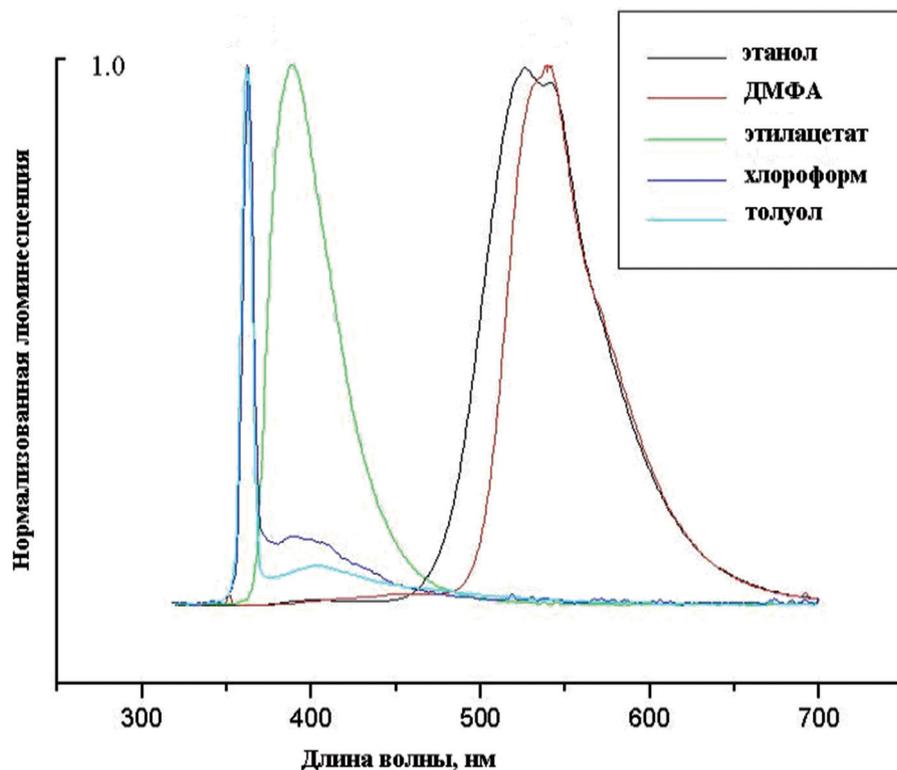


Рис. 2. Спектры флуоресценции бутилового эфира 1-гидрокси-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (V)

Fig. 2. The fluorescence spectra of ethyl 1-hydroxy-5,5-dioxo-5H-dibenzo[*b, d*]thiophene-3,7-dicarboxylic acid (V)

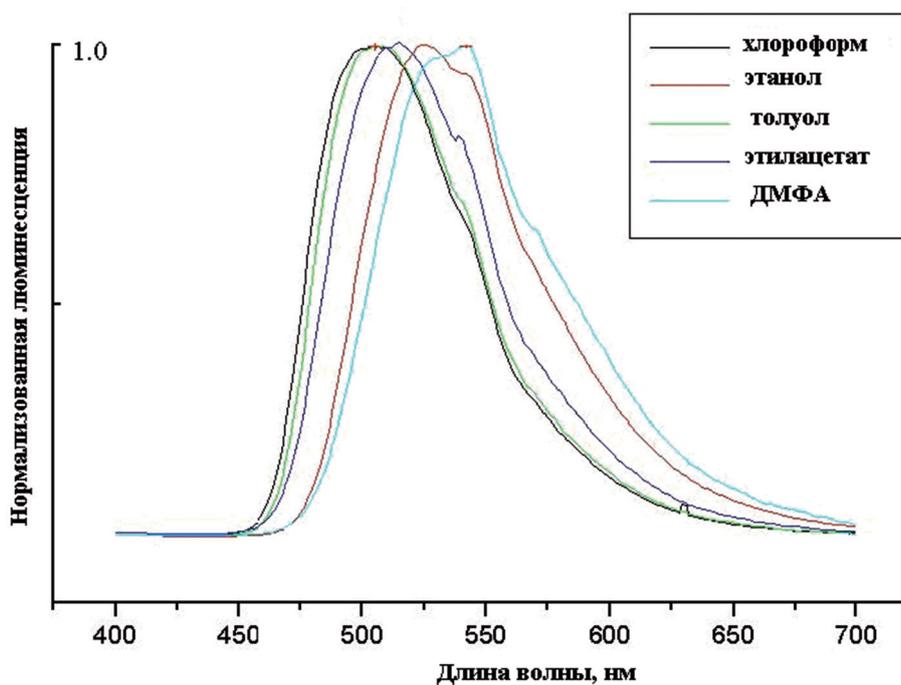
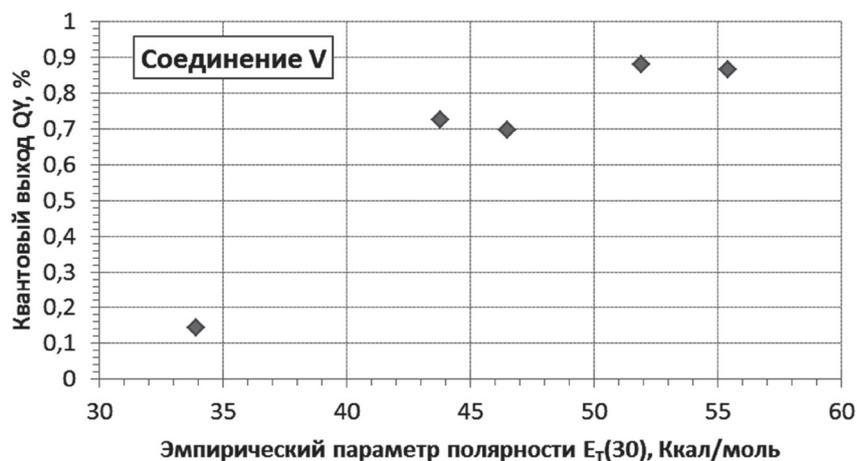


Рис. 3. Спектры флуоресценции дибутилового эфира 1-метокси-4-амино-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (VIII)

Fig. 3. The fluorescence spectra of 1-methoxy-4-amino-5,5-dioxo-5H-dibenzo[*b, d*] thiophene-3,7-dicarboxylic acid dibutyl ester (VIII)



Растворитель	QY, %	$E_T(30)$ , Ккал/моль
Метанол	86,7	55,4
Этанол	87,9	51,9
Изопропанол	69,7	46,5
ДМФА	72,7	43,8
Толуол	14,2	33,9

Рис. 4. Квантовый выход люминесценции соединения **V** в зависимости от эмпирического параметра полярности растворителей  $E_T(30)$

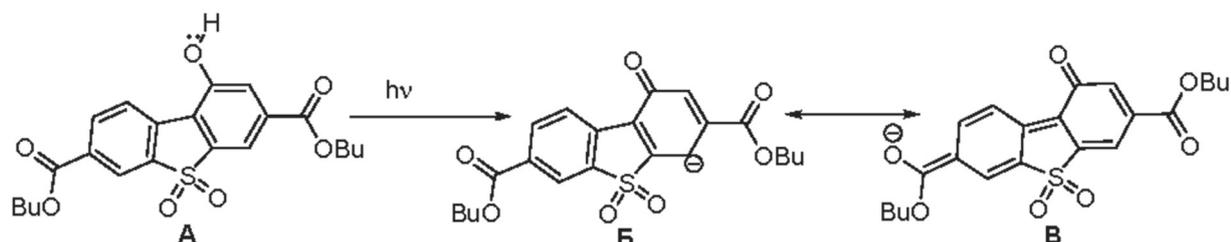
Fig. 4. The luminescence quantum yield of compound **V** as a function of the solvent polarity empirical parameter  $E_T(30)$

к снижению энергии испускаемого фотона и, следовательно, полоса люминесценции претерпевает большой красный сдвиг. Следует отметить не только смещение полосы испускания, но и сильную зависимость квантового выхода люминесценции от полярности растворителя (рис. 4).

Вероятно, при переходе к более полярным растворителям вырастает поляризуемость фенольной О-Н связи, что облегчает переход мезомерной формы **A** в мезомерную форму **B** возбужденного состояния с переносом заряда.

Высокая спектральная чувствительность соединения (**V**) к изменению полярности растворителя может быть использована, например, для определения содержания воды в апротонных растворителях с невысокими (< 40 ккал/моль) значениями  $E_T(30)$ . Так, раствор диэфира (**V**) в абсолютном ТГФ слабо люминесцирует в области 399 нм (рис. 5). Добавление небольшого количества воды приводит к появлению полосы испускания в области 550 нм, интенсивность которой растет и достигает максимума при 10%-ном содержании воды.

**Экспериментальная часть.** Температуру плавления измеряли на блоке Кофлера с электронным термометром Hanna HI 93530. Спектры ЯМР снимали на спектрометре «Bruker Biospin Avance 500» (рабочие частоты 500 и 125 для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно) в растворе DMSO- $d_6$ . ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре фирмы «Bruker Tensor 27» (образцы – пленки и порошки в таблетках KBr). Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе vario-MICROcube. Спектры поглощения и флуоресценции растворов соединений (**IV–VI**) с концентрацией (10 мг/л) сняты на спектрофлуориметре CM2203 фирмы Solar,  $\lambda_{\text{возб}}$  290 нм. Измерение квантового выхода люминесценции растворов красителей осуществляли методом сравнения с эталонным соединением 9,10-дифенилантрацен (Sigma Aldrich). Очистку и абсолютирование



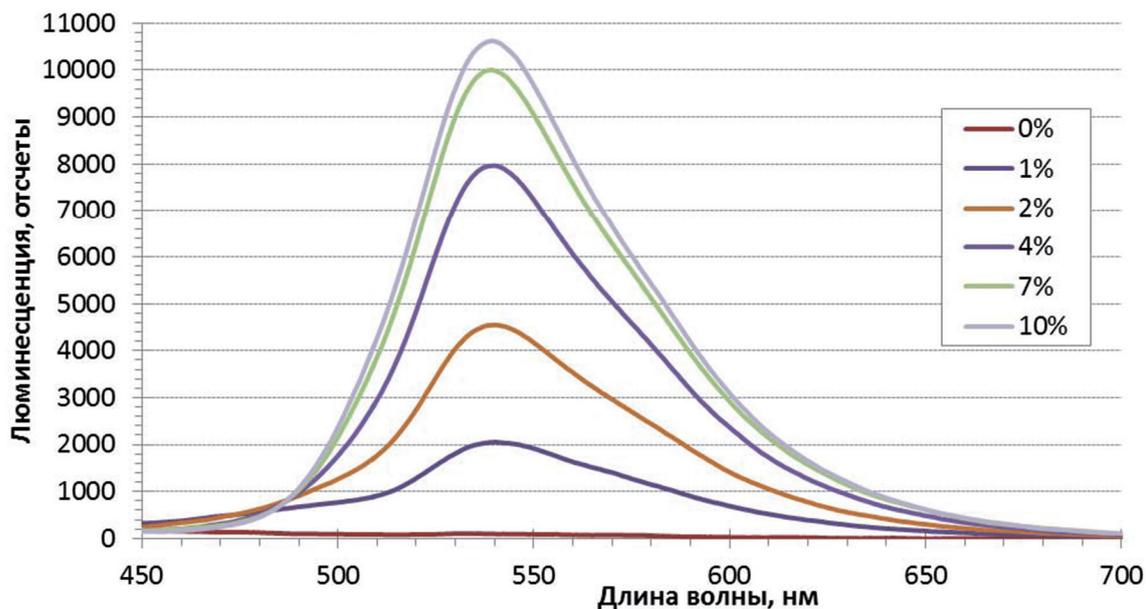


Рис. 5. Изменение спектров люминесценции соединения V в ТГФ от концентрации бидистиллированной воды  
Fig. 5. Dependence of the compound V luminescence spectra in THF upon concentration of bidistilled water

растворителей и реагентов проводили обычными методами. Протекание реакций контролировали методом ТСХ на пластиковых пластинах с силикагелем 60 F<sub>254</sub> (Merck Art. 7734).

Синтез исходной 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (I) и аминопроизводного (IX) описан в работе [18].

**1-Нитро-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновая кислота (II).** В 60 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворяли 2 г (6,5 ммоль) 5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (I) и полученный раствор нагревали до 80 °С. При интенсивном перемешивании по каплям прибавляли 0,64 мл (0,013 моль) HNO<sub>3</sub> (70%) в течение 40 мин. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в 100 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и перекристаллизовывали из этанола. Получили 2,07 г (90%) 1-нитро-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (II) в виде белых кристаллов, т. пл. 335–337 °С. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3090, 2630, 1730 (C=O), 1610 (C=O), 1540 (NO<sub>2</sub>), 1400 (OH), 1370 (NO<sub>2</sub>), 1350 и 1315 (SO<sub>2</sub>), 1230, 1170 и 1155 (SO<sub>2</sub>), 1060, 940, 920 (δ OH), 910, 865, 810, 775, 755. Спектр <sup>1</sup>H NMR, δ, м.д. (J, Гц): 7.98 дд (1 H, J<sup>ortho</sup> 8.4 Гц, J<sup>para</sup> 0.5 Гц, H<sup>9</sup>), 8.38 дд (1 H, J<sup>ortho</sup> 8.4 Гц, J<sup>meta</sup> 1.6 Гц, H<sup>8</sup>), 8.54 дд (1 H, J<sup>meta</sup> 1.6 Гц, J<sup>para</sup> 0.5 Гц, H<sup>6</sup>), 8.72 д (1 H, J<sup>meta</sup> 1.6 Гц, H<sup>4</sup>), 8.74 д (1 H, J<sup>meta</sup> 1.6 Гц, H<sup>2</sup>). Найдено, %: С 48.02; Н 1.97. С<sub>14</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>8</sub>S. Вычислено, %: С 48.14; Н 2.02; N 4.01; O 36.64; S 9.19.

**1-Метокси-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновая кислота (III).** К раствору 3 г (10 ммоль) 1-нитро-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (II) в 50 мл DMSO при перемешивании прибавляли 1,56 г (0,029 моль) MeONa и смесь нагревали до 110 °С в течение 2 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры, выпавший кристаллический осадок отфильтровывали и промывали ацетоном. Затем осадок растворяли в воде и подкисляли 10% HCl. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола. Получили 2,14 г (75%) соединения (III), бесцветные кристаллы, т. пл. 360–361 °С. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3460, 2985, 2640, 2590, 1840, 1705 (C=O), 1615 (C=O), 1500, 1480, 1440, 1425, 1410 (OH), 1320 и 1265 (SO<sub>2</sub>), 1185 и 1145 (SO<sub>2</sub>), 1060, 1020, 950, 925 (δ OH), 870, 760, 730, 710. Спектр <sup>1</sup>H NMR, δ, м.д. J (Гц): 4.13 с (3H, -OCH<sub>3</sub>), 7,87 д (1H, J<sup>meta</sup> 1 Гц, H<sup>2 или 4</sup>), 7,93 д (1H, J<sup>meta</sup> 1 Гц, H<sup>2 или 4</sup>), 8,2-8,5 м (3 H, H<sup>6,8,9</sup>). Найдено, %: С 53.45; Н 2.83; S 9.01. С<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>S. Вычислено, %: С 53.89; Н 3.02; O 33.50; S 9.59.

**1-Гидрокси-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновая кислота (IV).** Смесь, состоящую из 5 г (0,012 ммоль) (III) и 20 г (0,17 ммоль) пиридин гидрохлорида, нагревали при тем-

пературе 220 °С в течение 30 мин. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и растворяли в 50 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой, перекристаллизовывали из этанола. Получили 4,2 г (87,5%) продукта (**IV**), белые кристаллы, т. пл. > 380 °С (разл.). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3465 (ОН), 3100, 1735 (C=O), 1610, 1595, 1435, 1410 (ОН), 1310 и 1265 ( $\text{SO}_2$ ), 1195 и 1070 ( $\text{SO}_2$ ), 985, 920 ( $\delta$  ОН), 880, 780, 765, 720. Спектр  $^1\text{H NMR}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 7.79 д (1H,  $J^{meta}$  1 Гц,  $\text{H}^{2 или 4}$ ), 7.81 д (1H,  $J^{meta}$  1 Гц,  $\text{H}^{2 или 4}$ ), 8.33 м (1H,  $\text{H}^6$ ), 8.34 дд (1H,  $J^{ortho}$  7 Гц,  $J^{meta}$  1.5 Гц,  $\text{H}^8$ ), 8.50 дд (1H,  $J^{ortho}$  7 Гц,  $J^{para}$  0.7 Гц,  $\text{H}^9$ ). Найдено, %: С 52.02; Н 2.23; S 9.43.  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}$ . Вычислено, %: С 52.50; Н 2.52; О 34.97; S 10.01.

**1-Гидрокси-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутиловый эфир (V).** Смесь, состоящую из 2,2 г (7 ммоль) 1-гидрокси-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (**IV**), 50 мл бутанола и 0,5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревали 10 ч периодически отгоняя образующуюся воду. После охлаждения реакционную смесь нейтрализовали 100 мл 5%-ным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , растворитель отгоняли под вакуумом, остаток перекристаллизовывали из этанола. Получили 2,2 г (74 %) соединения (**V**), бесцветные кристаллы, т. пл. 190–192 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3300 (ОН), 2975, 2955, 2890, 1735 (C=O), 1690 (C-O-C), 1610, 1475, 1445, 1410 (ОН), 1320 и 1300 ( $\text{SO}_2$ ), 1250, 1175 и 1155 ( $\text{SO}_2$ ), 1120, 1070, 1000, 965, 915, 880, 780, 760, 720. Спектр  $^1\text{H NMR}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.94 т (6H,  $J_{\text{HH}}$  7,  $\text{CH}_3$ ), 1.44 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.32 (м, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.82 с (2H,  $\text{H}^{2 или 4}$ ), 8.34 дд (1H,  $J^{ortho}$  8.5,  $J^{para}$  1.5,  $\text{H}^8$ ), 8.37 д (1H,  $J^{meta}$  0.5,  $\text{H}^6$ ), 8.50 д (1H,  $J^{ortho}$  8.5), 12.04 с (1H, ОН). Найдено, %: С 60.82; Н 4.97; S 6.76.  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{S}$ . Вычислено, %: С 61.10; Н 5.59; О 25.90; S 7.41.

**1-Метокси-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутиловый эфир (VI).** Получали по приведенной выше методике с использованием соединения (**III**). Выход 88%. Т. пл. 156–158 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3440, 2980, 2950, 2885, 1730 (C=O), 1610, 1585, 1565, 1470, 1410 (ОН), 1355, 1325 и 1300 ( $\text{SO}_2$ ), 1265, 1245, 1170 и 1130 ( $\text{SO}_2$ ), 1050, 975, 875, 790, 775, 760. Спектр  $^1\text{H NMR}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.946 т (3H,  $J$  7 Гц,  $\text{CH}_3$ ), 0.949 т (3H,  $J$  7 Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.44 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.15 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.33 м (4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.88 д (1H,  $J^{meta}$  1 Гц,  $\text{H}^{2 или 4}$ ), 7.99 д (1H,  $J^{meta}$  1 Гц,  $\text{H}^{2 или 4}$ ), 8.32 дд (1H,  $J^{ortho}$  8 Гц,  $J^{para}$  1.5 Гц,  $\text{H}^8$ ), 8.40 д (1H,  $J^{meta}$  1 Гц,  $\text{H}^6$ ), 8.47 д (1H,  $J^{ortho}$  8 Гц,  $\text{H}^9$ ). Найдено, %: С 61.62; Н 5.97; S 6.33.  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{S}$ . Вычислено, %: С 61.87; Н 5.87; О 25.08; S 7.18.

**1-Метокси-4-нитро-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутиловый эфир (VII).** К раствору 5 г (0,001 моль) 1-метокси-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутилового эфира (**VI**) в 60 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагретого до температуры 40 °С, по каплям прибавляли 1,5 мл (0,003 моль) 70%  $\text{HNO}_3$ . По окончании прибавления смесь перемешивали 40 мин при 40 °С. После охлаждения реакционную смесь выливали в 150 мл ледяной воды при перемешивании. Выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием и промывали водой до нейтральной реакции. Сырой продукт перекристаллизовывали из этанола и после высушивания под вакуумом получили белый кристаллический продукт (**VII**). Выход: 4,6 г (85%). Т. пл. 156–158 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3115, 3000, 2920, 1745 (C=O), 1725, 1620, 1600, 1570 ( $\text{NO}_2$ ), 1500, 1480, 1420, 1385 ( $\text{NO}_2$ ), 1355 и 1310 ( $\text{SO}_2$ ), 1275, 1215, 1200, 1165 и 1145 ( $\text{SO}_2$ ), 1095, 1070, 980, 925, 905, 880, 820, 785, 745. Спектр  $^1\text{H NMR}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.957 т (3H,  $J$  7 Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.001 т (3H,  $J$  7 Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.21 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.36 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.38 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.42 с (1H), 8.33 дд (1H,  $J^{ortho}$  8.5 Гц,  $J^{para}$  1.5 Гц), 8.42 д (1H,  $J^{ortho}$  8 Гц), 8.48 д (1H,  $J^{para}$  1.5 Гц). Найдено, %: С 56.02; Н 5.29; S 6.11.  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_9\text{S}$ . Вычислено, %: С 56.21; Н 5.13; N 2.85; О 29.29; S 6.52.

**1-Метокси-4-амино-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутиловый эфир (VIII).** К раствору 4,9 г (0,01 моль) нитропроизводного в 100 мл ТГФ, добавляли 0,5 г 5 % Pd/C. Реакционную смесь помещали в аппарат для гидрирования под высоким давлением и гидрировали при перемешивании  $T = 60$  °С при 10 атм давления водорода в течение 48 ч. Катализатор отфильтровывали и промывали 40 мл ТГФ. После отгонки растворителя и перекристаллизации из толуола получили 3,68 г (80%). Т. пл. 175–177 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3125, 3105  $\nu$  N-H, 2975, 2880, 1710  $\nu$  C=O, 1690  $\nu$  (C-O-C), 1625, 1605, 1585, 1550, 1475, 1455, 1315 с-о, 1275  $\nu$  C-N, 1255, 1225, 1185,  $\nu$  C-N, 1165, 1100, 1045, 975, 875, 865, 835, 790, 775, 745, 705. Спектр  $^1\text{H NMR}$ ,  $\delta$ , м.

д. (*J*, Гц): 1.01 т (6H, *J* 7 Гц, CH<sub>3</sub>), 1.49 м (4H, CH<sub>2</sub>), 1.78 м (4H, CH<sub>2</sub>), 3.99 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 4.35 м (2H, CH<sub>2</sub>O), 4.37 м (2H, CH<sub>2</sub>O), 6.24 с (1H, NH<sub>2</sub>) 7.72 с (1H, H<sup>2</sup> или <sup>4</sup>), 8.30 дд (1H, <sup>8</sup>*J*<sub>ortho</sub> 8.5, <sup>8</sup>*J*<sub>para</sub> 1.5 Гц, H<sup>8</sup>), 8.41 д (1H, <sup>9</sup>*J*<sub>ortho</sub> 8 Гц, H<sup>9</sup>), 8.47 д (1H, <sup>6</sup>*J*<sub>para</sub> 1.5 Гц, H<sup>6</sup>). Найдено, %: С 59.72; Н 5.97; S 6.65. C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub>S. Вычислено, %: С 59.86; Н 5.90; N 3.03; O 24.26; S 6.95.

### Список использованных источников

1. Anthonov, V. S. Dye stability under excimer-laser pumping / V. S. Anthonov // *Applied Physics B*. – 1983. – B. 32. – P. 9–14.
2. Speiser, S. Photoquenching parameters for commonly used laser dyes / S. Speiser // *Applied Physics B*. – 1985. – B. 38. – P. 191–197.
3. Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches / A.P. de Silva [et al.] // *Chemical Reviews*. – 1997. – Vol. 97. – P. 1515–1566.
4. A New Family of Red Dopants Based on Chromene-Containing Compounds for Organic Electroluminescent Devices / X. H. Zhang [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2001. – Vol. 13. – P. 1565–1569.
5. Pure-Red Dye for Organic Electroluminescent Devices: Bis-Condensed DCM Derivatives / Byung-Jun Jung [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2001. – Vol. 11, N 6. – P. 430–434.
6. Conveniently synthesized isophorone dyes for high efficiency dye-sensitized solar cells: tuning photovoltaic performance by structural modification of donor group in donor- $\pi$ -acceptor system / Bo Liu [et al.] // *Chemical Communications*. – 2009. – P. 1766–1768.
7. Reichardt, C. Solvents and solvent effects in organic chemistry / C. Reichardt // 3rd ed. Weinheim. Germany: Wiley-VCH. – 2003. – P. 154.
8. Colorimetric Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds / M. C. Janzen // *Analytical Chemistry*. – 2006. – Vol. 78(11). – P. 3591–3600.
9. Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators / C. Reichardt // *Chemical Reviews*. – 1994. – Vol. 94. – P. 2319–2358.
10. Synthesis, electronic structure, and absorption spectra of the merocyanines derived from pyranes and benzopyranes / A. I. Tolmachev [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2007. – Vol. 74. – P. 348–356.
11. D- $\pi$ -A solvatochromic charge transfer dyes containing a 2-cyanomethylene-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran acceptor / S.-H. Kim [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2010. – Vol. 84. – P. 169–175, 358.
12. Yen, M. S. Synthesis and solvatochromism of heterocyclic bichromophoric dyes derived from 2-aminothiazole / M. S. Yen // *Pigment & Resin Technology*. – 2012. – Vol. 41/4. – P. 216–222.
13. Reichardt, C. Syntheses and UV-visible spectroscopic properties of two new hydrophilic 2,6-di(carbamoyl)-substituted solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes // C. Reichardt, A. Ro Chling, G. Schafer // *Journal Physical Organic Chemistry*. – 2003. – Vol. 16. – P. 682–690.
14. Syntheses and Quadratic Nonlinear Optical Properties of Salts Containing Benzothiazolium Electron-Acceptor Groups / B. J. Coe [et al.] // *J. Chemistry of Materials*. – 2006. – Vol. 18, N 25. – P. 5907–5918.
15. Zhang, X. Synthesis and Nonlinear Optical Properties of a New A- $\pi$ -A Two-Photon Compound Utilizing Dibenzothiophene as Center / X. Zhang, Xiao-Qiang Yu, Jin-Shui Yao, Min-Hua Jiang // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2007. – Vol. 25. – P. 1883–1886.
16. New luminescent dyes from the series of 1,3,7-substituted dibenzothiophene-5,5-diones / V. K. Ol'khovik [et al.] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – Vol. 47, N 11. – P. 1761–1766.
17. Бахшиев, Н. Г. Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий. Процессы сольватации и комплексообразования / Н. Г. Бахшиев. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2005. – С. 500.
18. Synthesis of new polyconjugated molecules with biphenyl, dibenzothiophene, carbazole and phenanthrene unit / V. K. Olkhovik [et al.] // *ARKIVOC*. – 2008. – Is. IX. – P. 69–93.

### References

1. Anthonov V.S., "Dye stability under excimer-laser pumping", *Applied Physics B*, 1983, B. 32, pp. 9–14.
2. Speiser S., "Photoquenching parameters for commonly used laser dyes", *Applied Physics B*, 1985, B. 38, pp. 191–197.
3. de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T. and Rice T.E., "Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches", *Chemical Reviews*, 1997, vol. 97, pp. 1515–1566.
4. X.H. Zhang, B.J. Chen, X.Q. Lin, O.Y. Wong, C.S. Lee, H.L. Kwong, S.T. Lee, S.K. Wu, "A New Family of Red Dopants Based on Chromene-Containing Compounds for Organic Electroluminescent Devices", *Chemistry of Materials*, 2001, vol. 13, pp. 1565–1569.
5. B.-J. Jung, C.-B. Yoon, H.-K. Shim, L.-M. Do and T. Zyung, "Pure-Red Dye for Organic Electroluminescent Devices: Bis-Condensed DCM Derivatives", *Advanced Functional Materials*, 2001, vol. 11, no. 6, pp. 430–434.
6. He Tian, Yongshu Xie, Zhijun Ning, Min Xu, Bo Liu, Wenjun Wu, Qiong Zhang and Weihong Zhu, "Conveniently synthesized isophorone dyes for high efficiency dye-sensitized solar cells: tuning photovoltaic performance by structural modification of donor group in donor- $\pi$ -acceptor system", *Chemical Communications*, 2009, pp. 1766–1768.
7. Reichardt C., *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, in 3rd ed., WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, DE, 2003.

8. Janzen M. C., "Colorimetric Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds", *Analytical Chemistry*, 2006, vol. 78(11), pp. 3591–3600.
9. Reichardt C., "Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators", *Chemical Reviews*, 1994, vol. 94, pp. 2319–2358.
10. Tolmachev A.I., Kachkovskii A.D., Kudina M.A., Kurdiukov V.V., Ksenzov S. and Schrader S., "Synthesis, electronic structure, and absorption spectra of the merocyanines derived from pyranes and benzopyranes", *Dyes and Pigments*, 2007, vol. 74, pp. 348–356.
11. Sung-Hoon Kim, Sue-Yoen Lee, Seon-Yeong Gwon, Young-A. Son, and Jin-Seok Bae, "D- $\pi$ -A solvatochromic charge transfer dyes containing a 2-cyanomethylene-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran acceptor", *Dyes and Pigments*, 2010, vol. 84, pp. 169–175.
12. Yen M.S., "Synthesis and solvatochromism of heterocyclic bichromophoric dyes derived from 2-aminothiazole", *Pigment and Resin Technology*, 2012, vol. 41/4, pp. 216–222.
13. Reichardt C., Ro Chling A., Schafer G., "Syntheses and UV-visible spectroscopic properties of two new hydrophilic 2,6-di(carbamoyl)-substituted solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes", *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2003, vol. 16, pp. 682–690.
14. Coe B.J., Harris J.A., Hall J.J., Brunschwig B.S., Hung S.T., Libaers W., Clays K., Coles S.J., Horton P.N., Light M.E., Hursthouse M.B., Garin J. and Orduna J., "Syntheses and Quadratic Nonlinear Optical Properties of Salts Containing Benzothiazolium Electron-Acceptor Groups", *Chemistry of Materials*, 2006, vol.18, no. 25, pp. 5907–5918.
15. Zhang X., Yu X.-Q., Yao J.-S., Jiang M.-H., "Synthesis and Nonlinear Optical Properties of a New A- $\pi$ -A Two-Photon Compound Utilizing Dibenzothiophene as Center", *Chinese Journal of Chemistry*, 2007, vol. 25, pp. 1883–1886.
16. Ol'khovik V.K., Petushok V.G., Kalechits G.V. and Baranovskii A.V., "New luminescent dyes from the series of 1,3,7-substituted dibenzothiophene-5,5-diones", *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2011, vol. 47, no. 11, pp. 1761–1766.
17. Bakhshiev, N. G., *Fotofizika dipol'-dipol'nykh vzaimodeistvii. Protsessy sol'vatatsii i kompleksobrazovaniya* [Photophysics of dipole-dipole interactions. Processes of solvation and complex formation], Idatel'stvo SPbGU, St. Petersburg, RU, 2005.
18. Ol'khovik V.K., Vasilevskii D.A., Pap A.A., Kalechits G.V., Matveenko Yu.V., Baran A.G., Halinovskii N.A. and Petushok V.G., "Synthesis of new polyconjugated molecules with biphenyl, dibenzothiophene, carbazole and phenanthrene unit", *ARKIVOC*, 2008, no. IX, pp. 69–93.

### Информация об авторах

*Петушок Виталий Геннадьевич* – науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vitalqqqq@tut.by.

*Калечиц Галина Викторовна* – канд. хим. наук, науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь).

*Рушнова Ирина Ивановна* – науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь).

*Муравский Александр Анатольевич* – канд. хим. наук, науч. сотрудник, зав. лаб., Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexander.muravsky@ichnm.basnet.by.

*Ольховик Вячеслав Константинович* – канд. хим. наук, науч. сотрудник, зав. лаб., Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: slavol@ichnm.basnet.by.

### Для цитирования

Новые сольватохромные красители ряда дибензотиофен-5,5-диона / В.Г. Петушок [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2017. – № 1. – С. 73–81.

### Information about the authors

*Petushok Vitaliy Gennadevich* – Scientific Researcher, Institute of Chemistry of New Materials National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vitalqqqq@tut.by.

*Kalechytc Galina Victorovna* – Ph. D. (Chemistry), Scientific Researcher, Institute of Chemistry of New Materials National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

*Rushnova Irina Ivanovna* – Scientific Researcher, Institute of Chemistry of New Materials National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

*Muravsky Alexander Anatolevich* – Ph.D. (Chemistry), Head of laboratory, Institute of Chemistry of New Materials National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexander.muravsky@ichnm.basnet.by.

*Olkhovik Viachaslav Konstantinovich* – Ph.D. (Chemistry), Head of laboratory, Institute of Chemistry of New Materials National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: slavol@ichnm.basnet.by.

### For citation

Petushok V. G., Kalechyts G. V., Rushnova I. I., Muravsky A.I. A., Olkhovik V. K. New derivatives of dibenzothiophene-5,5-dione as solvatochromic dyes. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 73–81.

**ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ**  
**POLYMER CHEMISTRY**

УДК: 541.183.12

Поступила в редакцию 28.06.2016  
Received 28.06.2016

**Е. Г. Косандрович, О. Н. Якубель, П. В. Нестеронк, Л. Н. Шаченкова, В. С. Солдатов**

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
ВОЛОКНИСТОГО АНИОНИТА С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНОГРУППАМИ**

Разработан новый способ каталитического (с использованием солей меди) синтеза анионита, содержащего в своей структуре третичные аминогруппы. Подобраны оптимальные условия получения ионита (концентрации катализатора и аминирующего агента (диметиламинопропиламин), время процесса). Методом потенциометрического титрования с использованием многих навесок определены кислотно-основные параметры функциональных групп полученного ионита. На основе анализа изопиестических кривых охарактеризована водоудерживающая способность анионита, необходимая для оценки возможности его применения в газоочистке. Показана практическая применимость ионита в процессах очистки воздуха от кислотных загрязнений (на примере диоксида серы) в широком диапазоне относительной влажности.

*Ключевые слова:* синтез, волокнистый анионит, полиакрилонитрил, диметиламинопропиламин, потенциометрическое титрование, изопиестика, диоксид серы, сорбция, очистка воздуха.

**E. G. Kosandrovich, V. N. Yakubel, P. V. Nesteronok, L. N. Shachenkova, V. S. Soldatov**

*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**CATALYTIC PREPARATION METHOD AND SORPTION PROPERTIES  
OF THE FIBROUS ANION EXCHANGER WITH TERNARY AMINO GROUPS**

A new method for the catalytic preparation (using copper salts) of the anion exchanger with ternary amino groups has been developed. The best conditions for synthesis of this ion exchanger, such as catalyst and aminating agent (dimethylamino propylamine) concentrations and process time, have been found. The acid-base properties of functional groups have been determined by potentiometric titration. By the analysis of isopiestic curves, water-holding capacity of the anion exchanger has been estimated and these results used for determination of the anion exchanger applicability for air purification. The experimental sorption results show the practical applicability of the ion exchanger for air purification from acidic impurities (on the example of sulfur dioxide sorption) in a wide range of relative humidity.

*Keywords:* synthesis, fibrous anion exchanger, polyacrylonitrile, dimethylamino propylamine, potentiometric titration, isopiestic, sulfur dioxide, sorption, air purification.

**Введение.** Волокнистые аниониты используются для очистки воздуха и воды от примесей различной природы, органического катализа [1–6]. Разработанный и производимый в Институте физико-органической химии (ИФОХ) НАН Беларуси анионит на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна с третичными аминогруппами, выпускаемый под торговой маркой ФИБАН А-5, зарекомендовал себя как эффективный материал для очистки воздуха от примесей кислотной природы [7] и воды [8]. Основным недостатком такого рода материалов является их длительный синтез при достаточно высоких концентрациях реагентов: для получения приемлемых для практического использования обменных емкостей необходимо использовать аминирующие агенты высокой концентрации (выше 50 мас.%) при длительности самого процесса 10 ч и более. Поэтому вопрос поиска способов, которые способствуют уменьшению времени процесса синтеза и/или концентрации аминирующих реагентов, является актуальным.

Нами ранее установлено [9], что гидроксилламин катализирует реакцию аминирования нитрильных групп полиакрилонитрильного волокна. При этом известно [10], что соли некоторых металлов (алюминия, железа и др.) оказывают каталитическое влияние при аминировании нитрильных групп акрилонитрила, но данных по получению волокнистых ПАН ионитов с использованием металлов, как компонентов реакционной смеси, в литературе не встречено. В связи с этим настоящая работа посвящена разработке нового способа каталитического синтеза анионита с третичными аминогруппами на основе ПАН волокна, исследованию его физико-химических и сорбционных свойств в процессах очистки воздуха от диоксида серы.

**Экспериментальная часть.** *Синтез ионитов.* Иониты получали путем каталитического аминирования водным раствором диметиламинопропиламина (ДМАПА) полиакрилонитрильного волокна Нитрон С (сополимер 92,5% акрилонитрила, 6% метилакрилата и 1,5% итаконовой кислоты) производства Новополоцкого ПО «Полимир». Навеску нитрона загружали в реактор с реакционным раствором определенного состава, помещали в термостат, нагретый до 95 °С, и выдерживали при этой температуре в течение определенного времени. Для увеличения осмотической стойкости и уменьшения набухания ионита в реакционные смеси добавляли кросс-агент – диэтилентриамин (ДЭТА) – в количестве 3 мас.%. После синтеза волокно извлекали из реактора, отмывали водой от избытка реакционного раствора и сушили на воздухе.

*Подготовка ионитов к испытаниям.* Для изучения кислотно-основных свойств полученные образцы переводили в  $H^+ - Cl^-$  форму обработкой в колоночных условиях 0,5 н. раствором соляной кислоты, после чего окончательно отмывали дистиллированной водой до pH 3,2–3,5. Для изучения сорбционных свойств образцы переводили в гидрокарбонатную форму обработкой 0,5 н. раствором гидрокарбоната калия и окончательной отмывкой 0,001 н. раствором  $KHCO_3$  до  $pH \approx 8$ . После отмывки полученные образцы сушили на воздухе при комнатных условиях до постоянной массы. Содержание воды в воздушно-сухом ионите определяли гравиметрически по потере массы после высушивания в течение 4 ч при температуре  $105 \pm 5$  °С.

*Обменная емкость и набухание.* Обменную емкость (ОЕ) определяли титриметрически: навеску образца массой 0,2–0,3 г заливали 20 мл 0,1 н. раствора NaOH на фоне 1 н. NaCl (катионообменная емкость,  $E_a$ ) или 0,1 н. раствора HCl на фоне 1 н. NaCl (анионообменная емкость,  $E_b$ ) и выдерживали в течение времени, гарантирующего наступления равновесия (~ 16 ч) при периодическом перемешивании. Затем отбирали аликвоту раствора и титровали раствором кислоты или щелочи соответственно с фиксацией точки эквивалентности по кислотно-основному индикатору (бромфеноловый синий, pH перехода 3,0–4,6). В отдельном эксперименте определяли количество хлорид ионов в образце, вытесняя его 0,1 н. раствором  $HNO_3$  и в последующем титруя аликвоту полученного раствора 0,03 н.  $Hg(NO_3)_2$  в присутствии индикатора (дифенилкарбазон) [11]. Обменную емкость рассчитывали из количества титранта, израсходованного на нейтрализацию функциональных групп ионита с учетом количества хлорид ионов в образце. Ошибка в определении  $E_a$  и  $E_b$  за счет операций определения составляет  $\pm 0,05$  м-экв/г.

*Потенциометрическое титрование.* Кислотно-основные свойства изучены методом потенциометрического титрования, изложенным в [12], с использованием многих навесок на фоне 1М KCl. В герметичные сосуды помещали отдельные навески ионита массой 0,5 г, заливали 30 мл 1М раствора KCl и определенное количество 1М раствора титранта – KOH или HCl. Сосуды плотно закрывали крышками, чтобы избежать попадания углекислого газа из воздуха. Равновесие устанавливалось в течение 4 ч при постоянном перемешивании. Затем ионит отделяли от раствора центрифугированием в течение 15 мин при 4000 об/мин. С помощью стеклянного электрода на pH-метре Hanna (модель pH 213) определяли pH раствора. Сорбированные ионитом ионы  $K^+$  и  $Cl^-$  элюировали 0,1 н. раствором азотной кислоты. В собранном элюате содержание вытесненных ионов хлора определяли меркуриметрическим методом [11], а ионов калия – на ионном хроматографе ICS-3000 фирмы Dionex Corporation. Способ интерпретации полученных результатов и разделения функциональных групп на виды подробно изложен в работе [13].

*Сорбция паров воды (изопиестика).* Изопиестические кривые получены в статических условиях путем выдерживания образцов над растворами солей, создающими над поверхностью определенное значение относительной влажности, по экспериментальной методике [14] с интерпретацией данных при помощи модели преобладающих гидратов [15].

*Сорбция диоксида серы.* Исследование поглощения  $\text{SO}_2$  проводили на сорбционной установке, позволяющей проводить процесс в динамических условиях, при различной относительной влажности очищаемого воздуха. Методическое описание процедуры измерений и схема экспериментальной установки представлены в работе [16].

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 1 приведены результаты скрининговых исследований по влиянию солей различных металлов на физико-химические характеристики ионитов, которые получены из водного реакционного раствора 50 мас.% ДМАПА + 3 мас.% ДЭТА + 1 мас.% соли металла при времени синтеза 6 ч. На их основании можно сделать вывод, что присутствие в реакционной смеси большинства выбранных солей практически не оказывает влияния на обменную емкость синтезированных ионитов (обменная емкость по аминогруппам ( $E_b$ ) составляет около 2,5 м-экв/г, что практически соответствует  $E_b$  ионитов, синтезированных без применения солей).

Таблица 1. Результаты скрининговых исследований по каталитическому влиянию солей различных металлов на обменную емкость получаемых ионитов

Номер образца	Соль*	$E_a$ , м-экв/г	$E_b$ , м-экв/г
1	–	0,1	1,9
2	$\text{CuSO}_4$	0,8	6,0
3	$\text{FeSO}_4$	0,2	2,5
4	$\text{FeCl}_3$	0,1	2,6
5	$\text{AgNO}_3$	0,2	3,0
6	$\text{SnCl}_2$	0,2	2,5
7	$\text{AlCl}_3$	0,2	2,6
8	$\text{MnSO}_4$	0,2	2,7
9	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,2	2,5

Примечание. \*Приведены формулы без гидратной воды, так как расчет количества реагента в реакционном растворе проводился на безводную соль.

В случае использования соли меди,  $E_b$  синтезированного ионита в ~3 раза превышает емкость ионита, синтезированного в реакционном растворе без солей. Это свидетельствует о том, что в изучаемой системе при аминировании нитрильных групп ПАН волокна диметиламинопропиламиноом соль меди выступает в роли катализатора. В связи с этим нами было более детально изучено влияние концентрации сульфата меди и ДМАПА в реакционном растворе, а также продолжительности синтеза на обменную емкость получаемых ионитов (табл. 2) при прежних условиях (модуль реактора 5; температура  $95 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ; концентрация кросс-агента (ДЭТА) 3 мас.%).

Таблица 2. Результаты экспериментов по влиянию концентрации каталитического агента (сульфата меди), аминирующего агента (ДМАПА) и времени синтеза на обменную емкость получаемых ионитов

Номер образца	$\text{CuSO}_4$ , мас.%	ДМАПА, мас.%	Время синтеза, ч	$E_a$ , м-экв/г	$E_b$ , м-экв/г
1	0	50	6	0,1	1,9
2	0	50	12	0,9	4,9
3	0,1	50	3	0,7	1,4
4	0,1	50	6	1,0	4,1
5	0,1	50	9	0,9	5,5
6	0,5	20	6	1,0	3,0
7	0,5	35	6	1,0	4,4
8	0,5	50	3	0,7	1,9
9	0,5	50	6	0,8	5,5
10	0,5	50	9	0,9	6,4
11	1,0	50	3	0,5	2,1
12	1,0	50	6	0,9	5,9
13	1,0	50	9	0,8	6,4
14	3,0	50	6	1,0	6,5
15	5,0	50	6	1,0	6,5

Полученные результаты свидетельствуют: 1) даже незначительное количество сульфата меди (0,1 мас.%) в реакционной смеси оказывает каталитическое воздействие (обменная емкость по аминогруппам почти в 2 раза выше по сравнению с синтезируемыми ионитами без сульфата меди при одинаковых условиях проведения процесса); 2) при увеличении количества сульфата меди больше 0,5 мас.% обменная емкость получаемых ионитов практически не изменяется; 3) при уменьшении концентрации аминирующего агента (ДМАПА) в реакционной смеси практически симбатно уменьшается емкость получаемых анионитов. Все это в совокупности, а также оценка механической прочности синтезированных волокон позволяет сделать вывод, что оптимальный ионит получается при составе реакционной смеси 50 мас.% ДМАПА + 3 мас.% ДЭТА + 0,5 мас.%  $\text{CuSO}_4$  и времени синтеза 6 ч.

Анализ результатов потенциометрического титрования выбранного нами оптимального образца показал, что ионит содержит четыре типа ионообменных групп: два вида катионообменных ( $\text{pK}_{\text{a}1} = 11,2$ ,  $\Delta\text{pK}_{\text{a}1} = 1,0$ ;  $\text{pK}_{\text{a}2} = 12,7$ ,  $\Delta\text{pK}_{\text{a}2} = 1,0$ ) и два вида анионообменных групп ( $\text{pK}_{\text{a}3} = 4,6$ ,  $\Delta\text{pK}_{\text{a}3} = 1,5$ ;  $\text{pK}_{\text{a}4} = 9,8$ ,  $\Delta\text{pK}_{\text{a}4} = 1,0$ ). Полученные данные свидетельствуют о том, что данный ионит перспективен для использования в процессах очистки воздуха, так как содержит в своем составе достаточно сильные аминогруппы с  $\text{pK}_{\text{a}4} = 9,8$ .

Применимость ионитов для газоочистки обуславливается также их способностью поглощать пары воды из воздуха, так как вода, содержащаяся в фазе полимера, является диффузионной средой для поглощаемого компонента, участник или продукт взаимодействия большинства реакций способствует ионизации функциональных групп. Поэтому нами была снята изопиестическая кривая (равновесная кривая сорбции паров воды в статических условиях) для полученного материала. Результаты проделанного эксперимента представлены на рис. 1.

Расчетные показатели (количества свободной и гидратной воды и общая кривая сорбции паров воды) получены с использованием предложенной нами ранее модели преобладающих гидратов [15], суть которой состоит в следующем: 1) набухший ионит рассматривается как идеальная смесь свободных молекул воды, гидратов и негидратированных функциональных групп (общее количество воды в ионите выражается суммой гидратной и свободной воды), при этом система подчиняется закону Рауля (модифицированному для применения к системам с ограниченным набуханием); 2) растворение сорбата возможно только в свободной воде, содержащейся в фазе ионита, при этом концентрация сорбата в свободной воде подчиняется закону Генри и имеет такое же значение константы Генри, как и для систем вода–газ. Из этого следует, что содержание свободной воды в ионите является одним из ключевых факторов, обуславливающих возмож-

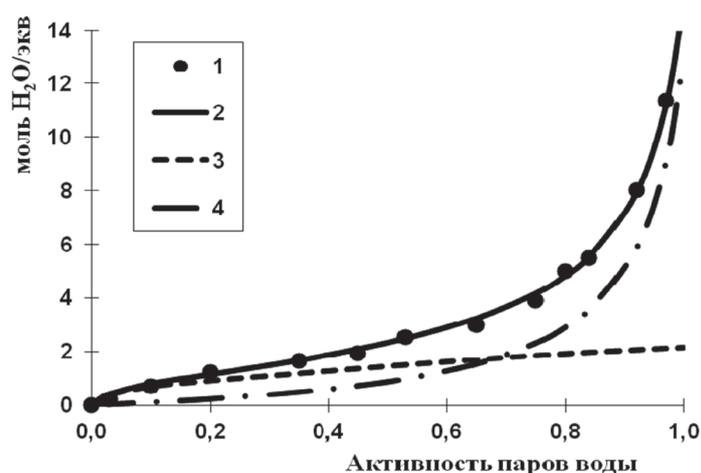


Рис. 1. Изопиестическая кривая синтезированного анионита ( $E_a = 0,8$  м-экв/г,  $E_b = 5,5$  м-экв/г):  
 1 – экспериментальные точки; 2 – расчетная кривая сорбции паров воды; 3 – расчетное количество гидратной воды;  
 4 – расчетное количество свободной воды

Fig. 1. Isopiestic curve of the synthesized anion exchanger ( $E_a = 0.8$  milliequivalents/g,  $E_b = 5.5$  milliequivalents/g):  
 1 – experimental points; 2 – calculated sorption curve for water vapour; 3 – calculated amount of hydrate water;  
 4 – calculated amount of free water

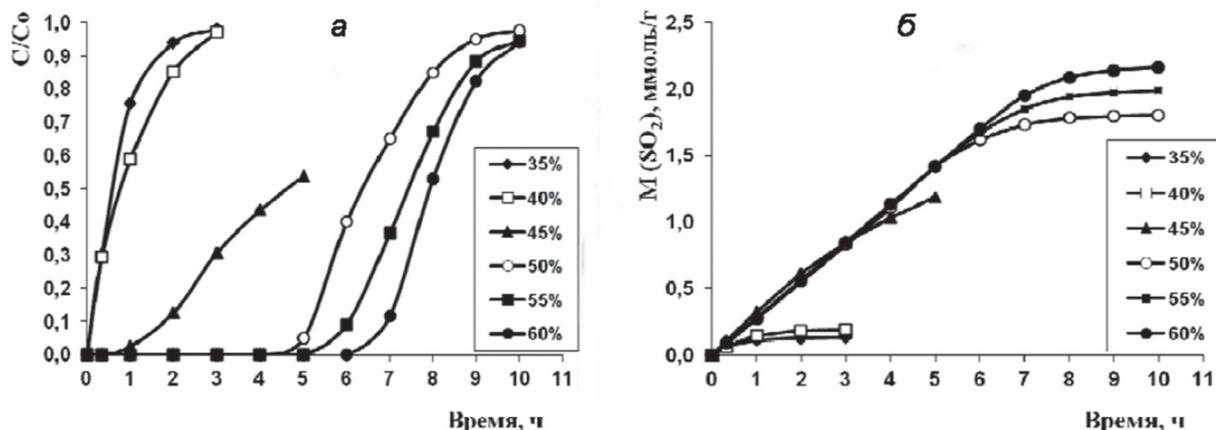


Рис. 2. Кривые проскока (а) и сорбции (б) диоксида серы на волокнистом ионите с третичными аминогруппами ( $E_a = 0,8$  м-экв/г,  $E_b = 5,5$  м-экв/г) при различной относительной влажности воздуха.

Условия эксперимента: температура – 20–22 °С, скорость фильтрации – 0,08 м/с;

исходная концентрация  $SO_2$  – 33–35 мг/м<sup>3</sup>; толщина фильтрационного слоя – 6 мм

Fig. 2. Breakthrough (a) and sorption (b) curves of sulfur dioxide on the fibrous ion exchanger with tertiary amino groups ( $E_a = 0.8$  milliequivalents/g,  $E_b = 5.5$  milliequivalents/g) at various humidities of air. Conditions of the experiment: temperature – 20–22 °C, filtration rate – 0.08 m/s; initial  $SO_2$  concentration – 33–35 mg/m<sup>3</sup>; filtration layer thickness – 6 mm

ность и эффективность очистки воздуха ионитами, в связи с чем все иониты характеризуются значением критической влажности, т. е. влажности, ниже которой ионит не поглощает примеси из воздуха (когда в фазе ионита практически отсутствует свободная вода).

Полученные результаты показывают, что в ионите с относительной влажностью 35–40% в значительном количестве появляется свободная вода, что может свидетельствовать о работоспособности материала при сорбции из воздуха токсичных загрязнителей кислотной природы при этих влажностях и выше. Кроме того, нами установлено, что история получения образца (т. е. состав реакционной смеси при синтезе и получаемая обменная емкость) не оказывает влияния на вид изопиестической кривой и распределение между свободной и гидратной водой (следует из анализа изопиестических кривых образцов № 4, 7, 9, 12, 14, табл. 2; сами кривые в статье не приводятся, так как они идентичны изопиестической кривой, рис. 1). Это свидетельствует о том, что способность поглощать воду из воздуха обусловлена не общей обменной емкостью ионообменных материалов (в пределах 4,1–6,5 м-экв/г), а типом противоиона и строением функциональной группы.

Далее нами проведены эксперименты по сорбции диоксида серы из воздуха в динамических условиях. Результаты представлены на рис. 2.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что ионит эффективно сорбирует диоксид серы из воздуха в широком диапазоне относительной влажности. При этом критической влажностью является 40–45%, что хорошо коррелирует с результатами изопиестических экспериментов. Ионит практически полностью реализует свою обменную емкость по аминогруппам при относительной влажности более 50–55%, что свидетельствует о его практической применимости в процессах очистки воздуха от кислотных загрязнений в качестве активной насадки промышленных воздухоочистных установок или в средствах индивидуальной защиты органов дыхания человека.

**Заключение.** Разработан новый способ каталитического (с использованием солей меди) синтеза анионита, содержащего в своей структуре третичные аминогруппы. Подобраны оптимальные условия получения ионита (концентрация катализатора – 0,5 мас.%, концентрация аминировующего агента (диметиламинопропиламин) – 50 мас.%, время процесса – 6 ч). Методом потенциометрического титрования с использованием многих навесок определены количество и тип функциональных групп, их кислотно-основные параметры. На основе анализа изопиестических кривых охарактеризована водоудерживающая способность анионита, необходимая для оценки возможности его применения в газоочистке. Установлена инвариантность вида изопиестической

кривой и распределения свободной и гидратной воды от истории синтеза ионита в пределах обменных емкостей 4,1–6,5 м-экв/г. Показана практическая применимость ионита в процессах очистки воздуха от кислотных загрязнений (на примере диоксида серы) в широком диапазоне относительной влажности.

### Список использованных источников

1. Soldatov, V. S. Syntheses and the main properties of FIBAN fibrous ion exchangers / V. S. Soldatov // *Solvent extraction and ion exchange*. – 2008. – Vol. 26. – P. 457–513.
2. Zverev, M. P. Fibre chemisorbents - material for environmental protection. A review / M. P. Zverev // *Fibre Chemistry*. – 2002. – Vol. 34, no. 6. – P. 456–465.
3. Zverev, M. P. Technical and economical justification of the use of VION chemisorptive fibres / M. P. Zverev // *Fibre Chemistry*. – 1993. – Vol. 25, no. 6. – P. 498–504.
4. Kotze, M. H. The status of ion exchange fibers for metallurgical application / M. H. Kotze // *Journal of the minerals, metals and materials society*. – 1992. – May. – P.46–50.
5. Druzhinina, T. V. Chemisorption fibres based on graft copolymers: fabrication and properties. A review / T. V. Druzhinina, L. A. Nazar'ina // *Fibre Chemistry*. – 1999. – Vol. 31, no. 4. – P. 252–262.
6. Новые каталитические системы на основе волокнистых ионитов / Ю. Г. Егиазаров [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2001. – № 9. – С. 417–431.
7. Kosandrovich, E. G. Fibrous ion exchangers / E. G. Kosandrovich, V. S. Soldatov // Chapter 9 of the book “Ion exchange technology I: theory and materials”, Inamuddin and Mohammad Luqman Eds., published by Springer (United Kingdom). – 2012. – P. 299–371.
8. Волокнистые иониты ФИБАН – получение, модификация и применение / А. П. Поликарпов [и др.] // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева)*. – 2015. – Т. LIX, № 3. – С. 102–111.
9. Каталитический способ получения полиамфолитов на основе полиакрилонитрильного волокна / П. В. Нестеронок [и др.] // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2014. – № 4. – С. 80–87.
10. Зильберман, Е. Н. Реакции нитрилов / Е. Н. Зильберман. – М.: Химия. – 1972. – 448 с.
11. Бабко, А. К. Количественный анализ / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – М.: ГНТИ хим. лит-ры, 1956. – 736 с.
12. Soldatov, V. S. Potentiometric titration of ion exchangers / V. S. Soldatov // *React. and Funct. Polym.* – 1998. – No. 38. – P. 73–112.
13. Нестеронок, П. В. Метод определения параметров кислотности полиамфолитов / П. В. Нестеронок, В. С. Солдатов // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2013. – №2. – С. 31–36.
14. Косандрович, Е. Г. Волокнистый аминокарбоксильный сорбент для очистки воздуха от примесей диоксида серы / Е. Г. Косандрович, О. Н. Дорошкевич // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2014. – №1. – С. 91–94.
15. Soldatov, V. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. II. An improved variant of the Predominant Hydrates model / V. Soldatov, V. Zelenkovskii, E. Kosandrovich // *React. and Funct. Polym.* – 2016. – No. 102. – P. 147–155.
16. Косандрович, Е. Г. Сорбция аммиака из воздуха волокнистым сульфокатионитом ФИБАН К-1 / Е. Г. Косандрович, В. С. Солдатов // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2004. – № 3. – С. 95–98.

### References

1. Soldatov V.S., "Syntheses and the main properties of FIBAN fibrous ion exchangers", *Solvent extraction and ion exchange*, 2008, vol. 26, pp. 457–513.
2. Zverev M.P., "Fibrous chemisorbents - material for environmental protection. A review", *Fibre Chemistry*, 2002, vol. 34, no. 6, pp. 456–465.
3. Zverev M.P., "Technical and economical justification of the use of VION chemisorptive fibres", *Fibre Chemistry*, 1993, vol. 25, no. 6, pp. 498–504.
4. Kotze M.H., "The status of ion exchange fibers for metallurgical application", *Journal of the minerals, metals and materials society*, 1992, May, pp. 46–50.
5. Druzhinina T.V. and Nazar'ina L.A., "Chemisorption fibres based on graft copolymers: fabrication and properties. A review", *Fibre Chemistry*, 1999, vol. 31, no. 4, pp. 252–262.
6. Егиазаров Yu.G., "Novel catalytic systems based on fibrous ion exchangers", *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2001, no. 9, pp. 417–431.
7. Kosandrovich E.G and Soldatov V.S. "Fibrous ion exchangers", *Ion exchange technology I: theory and materials*, in Inamuddin and Mohammad Luqman (ed.), Chapter 9, Springer, United Kingdom, 2012, pp. 299–371.
8. Polikarpov A.P., Shunkevich A.A., Grachek V.I. and Medyak G.V., "Fibrous ion exchangers FIBAN – synthesis, modification and application", *Rossiiskii khimicheskii zhurnal* [Russian Chemical Society Journal], 2015, vol. LIX, no. 3, pp. 102–111.
9. Nesteronok P.V., Kosandrovich E.G., Shachenkova L.N. and Korshunova T.A., "Catalytic method for preparation of polyampholytes from polyacrylonitrile fiber", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2014, no. 4, pp. 80–87.

10. Zil'berman E.N. *Reaktsii nitrilov* [Reactions of nitriles], Khimiya, Moscow, RU, 1972.
11. Babko A.K. and Pyatnitskii I.V., *Kolichestvennyi analiz* [Quantitative analysis], GNTI Khimicheskoi literatury, Moscow, RU, 1956.
12. Soldatov V.S., "Potentiometric titration of ion exchangers", *Reactive and Functional Polymers*, 1998, no. 38, pp. 73–112.
13. Nesteronok P.V. and Soldatov V.S., "A method for determination of polyampholytes' acidity parameters", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2013, no. 2, pp. 31–36.
14. Kosandrovich E.G. and Doroshkevich O.N., "Fibrous amino carboxylic sorbent for air purification from sulfur dioxide", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2014, no. 1, pp. 91–94.
15. Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M. and Kosandrovich E.G., "Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. II. An improved variant of the Predominant Hydrates model", *Reactive and Functional Polymers*, 2016, no. 102, pp. 147–155.
16. Kosandrovich E.G. and Soldatov V.S., "Ammonia sorption from air by FIBAN K-1 sulphonic cation exchanger", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2004, no. 3, pp. 95–98.

### Информация об авторах

*Косандрович Евгений Генрихович* – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by.

*Шаченкова Лариса Николаевна* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sln13102005@mail.ru.

*Нестеронко Петр Викторович* – науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: petr.nester@gmail.com.

*Якубель Ольга Николаевна* – мл. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: niolda69@yandex.ru.

*Солдатов Владимир Сергеевич* – академик, д-р хим. наук, профессор, зав. лаб., Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

### Для цитирования

Каталитический способ получения и сорбционные свойства волокнистого анионита с третичными аминогруппами / Е. Г. Косандрович [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 82–88.

### Information about the authors

*Kosandrovich Evgenii Genrichovich* – Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher, Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by.

*Shachenkova Larisa Nikolaevna* – Ph.D., senior researcher, Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sln13102005@mail.ru.

*Nesteronok Petr Viktorovich* – scientific researcher, Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petr.nester@gmail.com.

*Yakubel Volga Nikolaevna* – junior researcher, Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: niolda69@yandex.ru.

*Soldatov Vladimir Sergeevich* – Academician, Dr.Sci. (Chemistry), Professor, head of the laboratory, Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

### For citation

Kosandrovich E. G., Yakubel V. N., Nesteronok P. V., Shachenkova L. N., Soldatov V. S. Catalytic preparation method and sorption properties of the fibrous anion exchanger with ternary amino groups. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 82–88.

**ГЕАХІМІЯ  
ГЕОСHEMISTRY**

УДК 552.08(375)

Поступила в редакцию 04.10.2016  
Received 04.10.2016

**В. Г. Левашкевич**

*Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

**ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ГОРНЫХ ПОРОД НИЖНЕГО КЕМБРИЯ И ВЕРХНЕГО ПРОТЕРОЗОЯ  
ПРИБУГСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОДЛЯССКО-БРЕСТСКОЙ ВПАДИНЫ**

Изучен вещественный состав и физические свойства горных пород нижнекембрийских (страдечская и рытская свиты) и вендских (котлинская свита) стратиграфических подразделений из скважин Прибугской структуры, расположенных в пределах одноименного подземного хранилища газа. Установлены закономерности изменения по глубине вещественного состава, геохимических, геофизических и др. параметров пород-коллекторов и пород-покрышек хранилища, имеющие важное значение при выборе системы регулирования пластовой энергией газа и оценке безопасности эксплуатации хранилища.

*Ключевые слова:* порода горная, коллектор, крышка, скважина, подземное хранилище газа, состав вещественный, свойства физические.

**V. G. Levashkevich**

*Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**THE MATERIAL COMPOSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF ROCKS OF LOWER CAMBRIAN  
AND UPPER PROTEROZOIC OF THE BUG STRUCTURE OF THE PODLESSE-BREST DEPRESSION**

The material composition and physical properties of rocks from Lower Cambrian (Stradech and Ryta series) and Wend (Kotlin series) stratigraphic units from Bug structure wells, located within the eponymous underground gas storage facility, have been studied. The regularities of depth dependence for geochemical, geophysical, etc. parameters of reservoir rocks and cover rocks have been established. They are important when selecting a regulatory system for formation gas energy and storage operation safety assessment.

*Keywords:* rock, collector, cover rock, well, underground gas storage, physical properties, composition material.

**Введение.** Прибугская структура расположена в 30 км к северо-западу от г. Бреста. Основная залежь одноименного (Прибугского) подземного хранилища газа (ПХГ) приурочена к антиклинальной структуре северо-восточного простирания, отложения которой образуют коленчатый изгиб (флексуру) с разрывным нарушением на опущенном крыле [1, 2]. По результатам разведочного бурения рекомендованы три объекта для использования под подземное хранение газа – нижнестрадечский, спановский и орлинский пласты-коллекторы кембрийского возраста [3]. В настоящее время эти объекты в разной степени уже используются в процессе хранения газа. Кроме того, расширяются работы по вовлечению в процесс хранения газа горизонтов котлинской свиты верхнепротерозойского комплекса пород.

Работа посвящена изучению вещественного состава, количественных и качественных характеристик емкостных и фильтрационных параметров пород, а также прослеживанию их изменений по латерали и вертикали структуры на примере данных комплексных лабораторных

исследований вещественного состава и физических свойств горных пород по образцам керна из скв. 44 и 71. Изучено 48 образцов пород из скв. 44 и 46 образцов из скв. 71. Наиболее полно охвачены исследованиями породы основной покрывки хранилища ( $\epsilon_1$  str 3-2) из скв. 44 (18 шт.), породы основного пласта-коллектора ( $\epsilon_1$  str 2-1) из скв. 44 и 71 (18 и 15 шт. соответственно). Находящиеся в подошве балтийской серии отложения рытской свиты ( $\epsilon_1$  rt) изучены по 3 образцам из скв. 44 и 12 обр. из скв. 71. Котлинские отложения венда ( $V_2$  kt) исследованы по 30 образцам (по 15 из каждой скважины). Скважины расположены преимущественно в купольной части структуры.

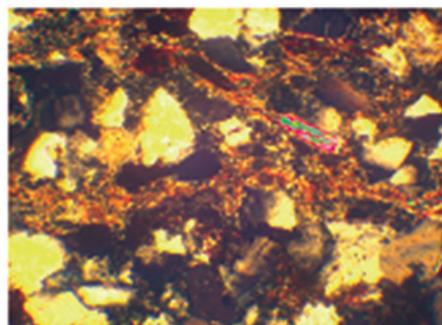
Лабораторные исследования включали следующие виды анализов: петрографическое описание пород по шлифам, исследование химического, гранулометрического составов пород, определение карбонатности и глинистых минералов в породах, измерение электрического сопротивления пород, определение плотности, пористости (открытой и закрытой) и проницаемости (по газу и по пластовой воде) на специально подготовленных образцах.

**Методы исследования.** Определения исследуемых параметров выполнены по общепринятым методикам в соответствии с действующими ГОСТами. Химический состав пород определен рентгеноспектральным методом на квантометре СРМ-18, карбонатность – комплексом методов: дифференциально-термическим анализом на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) с контролем общего содержания карбонатов в породе с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на квантометре СРМ-18. Количественное содержание отдельных карбонатов и их соотношение определены на основе количественного рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М.

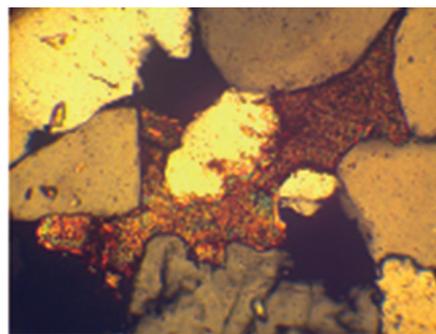
Гранулометрический состав пород для порошков с размерами зерен более 40 мкм оценивали с помощью просеивания песчаной фракции через набор сит в соответствии с методикой [4]. Для более дисперсных частиц применен метод седиментации [5] и микроскопический анализ с помощью электронного микроскопа [6] и сканирующего электронного микроскопа JSM-35С (Япония). Породы дезинтегрировали в ступке с помощью резинового пестика с целью исключения истирания компонентов пород. Для гранулометрического анализа песчаных фракций использовали стандартный набор сит. Глинистую фракцию выделяли методом отмучивания в воде.

Абсолютную газопроницаемость пород определяли по азоту в крест напластования и по напластованию слоев в соответствии с работой [7]. Данные проницаемости пород по воде получены с помощью жидкостного пермеаметра на цилиндрических образцах, помещенных в кернодержатель Хассера. Общую и открытую пористости определяли в соответствии с требованиями [8]. Определения остаточной водонасыщенности пород выполняли по методу центрифугирования проб с 1000-г гравитацией в течение часа.

**Результаты и их обсуждение.** *Химический состав пород.* Химический состав отражает вариации содержания породообразующих минералов и минералов-примесей в породе. Для изучения химического состава пород использовали керн скв. 44 и 71. На рис. 1 приведены наиболее представительные иллюстрации страдечских ( $\epsilon_1$  str 3-2 – покрывка и  $\epsilon_1$  str 2-1 – коллектор) и рытских пород кембрия ( $\epsilon_1$  rt), а также котлинских пород венда ( $V_2$  kt) из различных глубин указан-



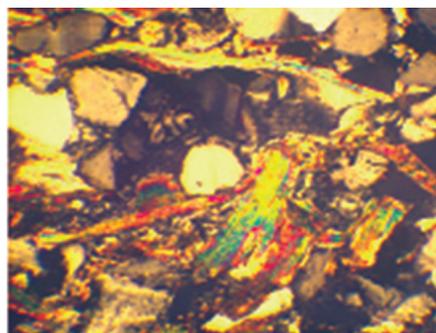
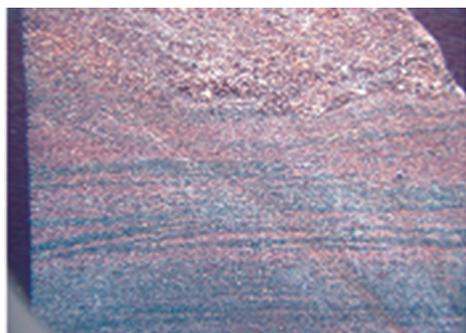
$\epsilon_1$  str 3-2, скв. 44, глуб. 1163,0 м. Порода представлена чередованием микропрослоев глины аргилитоподобной темно-серой, слюистой, пиритизированной и песчаника мелкозернистого алевритового полевошпатово-кварцевого с глауконитом, неравномерно глинистого с каолинит-гидрослюдистым составом глины, с катагенетическими структурами цементации и выделениями доломита в межзерновых порах. Отмечено присутствие зерен фосфоритов



$\epsilon_1$  str 2-1, скв. 44, глуб. 1228,0 м. Песчаник разномелкозернистый, алевролитистый, кварцевый, с примесью зерен полевых шпатов, глауконита, зерен фосфата, с редкими порами, выполненными микроагрегатным каолинитом. Цемент распределен неравномерно, доломитовый, средне-мелкозернистый, представлен окислами железа и карбонатами. Поры выполнены цементом не полностью, их центральная часть остается свободной и формирует свободное пространство



$\epsilon_1$  rt, скв. 71, глуб. 1235,0 м. Песчаник мелкозернистый, хорошо сортированный, алевролитистый, глауконит-полевошпатово-кварцевый, слабослюдистый, линзовидно-слоистый, послойно глинистый, с редкими вкраплениями доломита в цементе и присутствием зерен фосфата. Прослойки глины изгибаются в межзерновых пространствах и цементируют породу



$V_2$  kt, скв. 71, глуб. 1249,6 м. Порода представляет собой кору выветривания котлинского горизонта. Алевролит песчаный, хорошо сортированный, полевошпатово-кварцевый, послойно слюдястый, с глинисто-железистым цементом порового типа. Слюда распределена в породе неравномерно, образуя прослоевидные скопления. Цемент глинисто-железистого состава

*A*

*B*

Рис. 1. Фото пород (*A*) и шлифов (*B*) различных стратиграфических подразделений Прибугской структуры и их краткое петрографическое описание

Fig. 1. Photos of rocks (*A*) and thin sections (*B*) of various stratigraphic divisions from Bug structure, and their brief petrographic description

ных скважин (*A*) и их шлифов (*B*) в поляризованном свете ( $\times 90$ ). Для каждой группы снимков дано краткое петрографическое описание исследуемых пород с использованием результатов лабораторных исследований их минерального состава.

Основные результаты лабораторных исследований химического состава пород в виде кривых изменения содержания породообразующих минералов по глубине в сопоставлении с графиком изменения гамма-активности пород (ГК) приведены на рис. 2.

Главным породообразующим минералом рассматриваемых пород является кварц. Его содержание по глубине отложений изменяется от 50 до 85%. Максимальные значения кварца (75–90%) отмечены для песчаников основного пласта-коллектора  $\epsilon_1$  str 2-1 и рытских отложений.

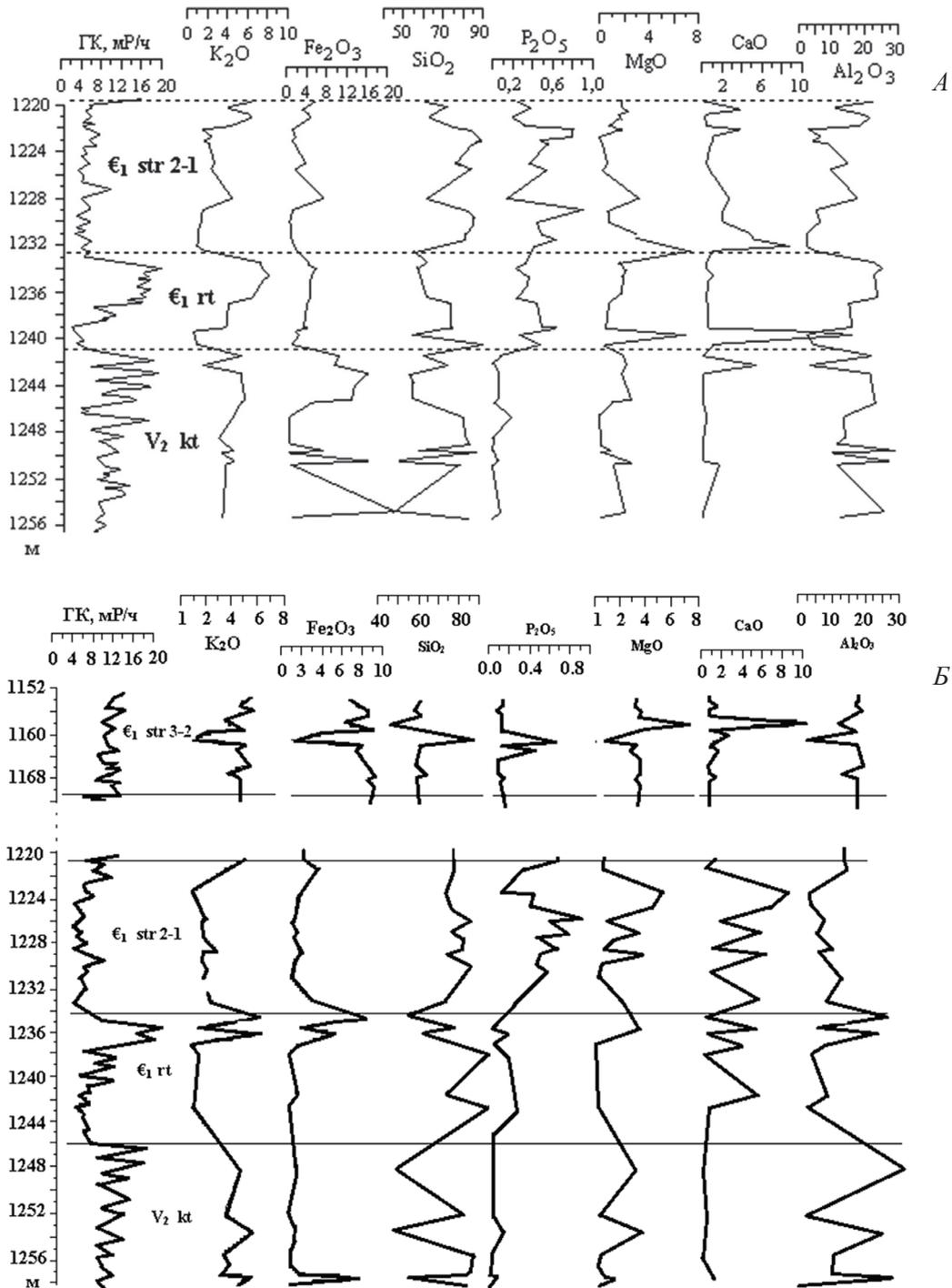


Рис. 2. Изменение параметров химического состава пород по глубине скв. 71 (А) и 44 (Б) для образцов страдечских, рытских и котлинских стратиграфических подразделений

Fig. 2. Change of chemical composition parameters with depth in wells 71 (A) and 44 (B) for samples of Stradech, Ryta and Kotlin stratigraphic series

В целом установлено полное отсутствие хлоридов в породах, а также весьма низкое содержание сульфатов (на рис. 2 данные не приведены). Химические компоненты пород для рассматриваемых стратиграфических подразделений достаточно четко коррелируют между собой и могут являться дополнительным критерием выделения разностей пород по фильтрационно-емкостным параметрам.

Так, верхнестрадачские отложения ( $\epsilon_1$  str 3-2) по данным гамма-каротажа скв. 44 (рис. 2, Б) сложены преимущественно однородными глинистыми разностями, представляющими региональную покрывку в пределах структуры. Однако исследования химического состава этих отложений указывают на наличие в интервале глубин 1159,6–1161,0 м пропластка пород с резко пониженными значениями калия, железа, магния, алюминия и повышенными содержаниями кварца, что характерно для пористых песчаников с равномерным гидрослюдисто-каолининовым цементом контактово-порового типа. Как правило, такие породы не отличаются от соседних пород по данным радиоактивного каротажа скважин и не выделяются на соответствующих графиках.

Песчаники основного пласта-коллектора ( $\epsilon_1$  str 2-1) характеризуются высоким содержанием кварца (до 85 %) и низкими значениями химических параметров ( $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ ), которые имеют тесную связь с наличием глинистых компонентов в породе (рис. 2). Только в кровле образований отмечается присутствие интервала пород мощностью до 2 м с повышенным содержанием окисей калия и алюминия, которые концентрируются преимущественно в гидрослюдах и калиевых полевых шпатах, характерных для пород-покрывок. Этот участок пород отмечается, кроме того, снижением содержания кварца. Как будет показано ниже, породы с такими химическими параметрами обладают пониженной пористостью и проницаемостью из-за особенностей развития межзернового пространства и матрицы. Очевидно, участки таких пород не могут быть рекомендованы к перфорации в эксплуатационных скважинах.

Характерной особенностью в изменении химических параметров выделяются породы рывтской свиты ( $\epsilon_1$  rt) в основании кембрийских образований. Расположенные в кровле свиты породы характеризуются повышенными значениями радиоактивности, окислов калия, железа и алюминия, которые концентрируются в основном в полевых шпатах и глинистых разностях пород. Такие породы имеют, как правило, низкие фильтрационно-емкостные свойства и могут быть отнесены к покрывке. В подошве отложений расположены песчаники с резко пониженными значениями  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$  и малой концентрацией радиоактивных элементов.

Достаточно резкими вариациями практически всех химических параметров характеризуются котлинские породы венда ( $V_2$  kt). В пределах этих образований по отдельным значениям химических параметров выделяются пропластки пород различной мощности. Так, в кровле расположены породы с повышенными значениями окислов калия, железа (скв. 71), магния, алюминия и пониженными значениями кварца, что характерно для пород со значительным содержанием глинистых компонентов и, как следствие, с пониженными фильтрационно-емкостными свойствами. Ниже выделяется толща песчаных пород с практически отсутствием окислов железа и магния, пониженными содержаниями окислов калия и алюминия и повышенными значениями (более 80 %) кварца. Такие породы, как правило, имеют высокие фильтрационно-емкостные свойства и могут являться коллекторами.

Одной из особенностей изменения химических параметров пород по глубине всех исследуемых скважин Прибугской структуры является резкое уменьшение оксидов фосфора и кальция для пород, подстилающих кембрийские образования. Очевидно, это связано с появлением впервые в истории Земли с этого времени организмов с хитиново-фосфатным или известковистым скелетом [9]. В этом случае за нижнюю границу кембрия (рывтской свиты) и протерозоя может быть принята граница исчезновения этих пороодообразующих минералов.

Анализ показывает, что образцы протерозойских пород в целом характеризуются резкими вариациями содержания пороодообразующих минералов, отражая переслаивание песчаных и глинистых разностей.

*Гранулометрический и минеральный составы пород.* Исследования гранулометрического состава горных пород (коллекторов, покрывок), направленные на определение степени дисперсности минеральных частиц независимо от их химического или минералогического составов,

имеют важное значение в понимании геологических условий осадконакопления и формирования многих физических свойств пород, среди которых определяющими для отложений ПХГ являются пористость, проницаемость, остаточная водогазонасыщенность. При характеристике пород использовали следующую классификацию зерен по их крупности: гравий – 10,0–1,0 мм, песок – 1,0–0,1 мм, алеврит – 0,1–0,01 мм, глина –  $< 0,01$  мм с выделением тонкодисперсной фракции со значениями зерен  $< 0,002$  мм.

Анализ изменения гранулометрического состава образцов пород основной покрывки хранилища (Є<sub>1</sub> str 3-2) скв. 71 и 44 и их петрографического описания показывает, что в интервале этих образований породы представлены преимущественно алевролитом, полевошпатово-кварцевым, слюдыстым, с примесью зерен глауконита, с глинистым пленочно-поровым или каолинит-гидрослюдыстым цементом контактово-порового типа, с редкими примесями доломита мелко-среднезернистой структуры, с прослойками глины каолинит-гидрослюдыстой, участками с катагенетическим типом конформного сочленения зерен. Соотношение отмеченных элементов для каждой пробы породы разное.

Глина приурочена к нечетко выраженным прослоям и сложена горизонтально ориентированными образованиями гидрослюды и каолинита. Часто цемент распределен спорадически, за счет чего зерна цементируются по принципу плотной упаковки по типу соприкосновения и вдавливания. В минеральном составе обломочного материала преобладает кварц, каолинит, гидрослюда. Подчиненное значение имеет доломит, полевой шпат. Присутствуют зерна фосфата, чешуйки слюды. Кварц часто представлен бесцветными угловато-окатанными и угловатыми зернами, неправильно-изометричной формы, редко узкими, иногда трещиноватыми.

Глинистое вещество приурочено к тонким нитевидным прослойкам, невыдержанным по мощности и по простиранию. Цвет глины слегка буроватый от тонкого пропитывания распыленными бурыми окислами железа; текстура преимущественно ориентированная параллельно напластованию. Структура тонкочешуйчатая, реже микроагрегатная, состав каолинит-гидрослюдыстый. Каолинит также встречается в порах на участках, где цементация осуществляется по типу соприкосновения и вдавливания.

Соотношение каолинита и гидрослюды варьирует, но в большинстве случаев каолинит преобладает по отношению к гидрослюде. Глинистость пород (содержание тонкодисперстной фракции глины) составляет в среднем 12–25 мас.%, за исключением образца с глубины 1167,0 м (скв. 71), где она достигает 62,4 мас.%. Для образца с глубины 1161,0 м глинистость составляет 7,49 мас.%, что свидетельствует о наличии в породах-покрывках алеврито-песчаного прослоя с преобладанием зерен мелкого гравия. Породы на этой глубине выделяются и по ряду химических элементов, свидетельствуя об их принадлежности к песчаному ряду. Однако наличие цементирующего вещества с преобладанием группы каолинита и гидрослюды, заполняющего поры, резко снижает пористость и проницаемость таких пород.

Породы пласта-коллектора (Є<sub>1</sub> str 2-1) исследуемых скважин представлены песчаником с различным гранулометрическим составом. Они характеризуются малой глинистостью (0–5%), за исключением образцов пород из кровельной части отложений (интервал глубин 1220,0–1222,0 м) с повышенным содержанием глинистых минералов группы каолинита и гидрослюды (до 40%). По вертикали породы характеризуются в основном мономинеральным составом с преобладанием кварца. Несмотря на простоту минерального состава, эти породы отличаются широким спектром фильтрационно-емкостных свойств, что связано с неоднородностью и разнообразностью их порового пространства. Неравномерность в разбросе таких свойств породы оказывают форма зерен и особенности их упаковки в матрице, что связано с процессами перестройки матрицы в процессе литогенеза.

Анализ результатов исследования вещественного состава и физических свойств пород рассматриваемых стратиграфических подразделений показал, что породы основного пласта-коллектора могли быть организованы за счет перестройки матрицы коллектора и его цемента в ходе стадийных процессов геологического развития территории. В ходе перекристаллизации обломочной матрицы пород коллектора обычно происходят процессы, нарушающие и изменяющие первичную структуру порового пространства и его минерального состава. При этом часто происходит разложение неустойчивых элементов матрицы и цемента и рекристаллизация устойчи-

вых минералов, конечной стадией которых становится кварц, меняющий свою форму и принимающий кристаллографические очертания. Такие образования часто могут переходить в непроницаемые или частично проницаемые участки с увеличенной извилистостью пор и изменением их направленности, что наблюдается для кровли рассматриваемых стратиграфических подразделений.

*Карбонатность и удельное электрическое сопротивление пород.* Удельное электрическое сопротивление пород, определенное в лабораторных условиях, существенно зависит от электропроводности воды, используемой для насыщения образцов. В наших экспериментах использована вода, отобранная в полевых условиях из основного пласта-коллектора страдечских отложений Прибугской структуры. Определение электрического сопротивления проводили в основном вдоль напластования слоев. Результаты показывают высокую степень соответствия характера изменения электрического сопротивления, карбонатности (содержание доломита и кальцита) и содержания доломита в породах с изменением их химических компонентов.

Породы (песчаники) основного пласта-коллектора ( $\epsilon_1$  str 2-1) характеризуются в целом пониженными значениями электрического сопротивления (40–90 Ом·м) и карбонатности (1–8%). По электрическому сопротивлению в кровле отложений выделяется интервал пород мощностью 2–3 м с высоким содержанием карбонатности (в основном за счет значений кальцита – до 20–25%), что непосредственно отражается на повышении их электрического сопротивления (до 500 Ом·м), снижении пористости и проницаемости. Очевидно, участки таких пород не могут быть рекомендованы к перфорации в эксплуатационных скважинах. Для района скв. 44 это интервал глубин 1221–1225 м, для скв. 71 – 1220–1222,5 м. Анализ данных показывает, что отдельные интервалы пород с высокой доломитизацией и повышенным электрическим сопротивлением отмечаются и в других участках основного пласта-коллектора, характеризуя изменение (уменьшение) их проницаемости и наличие слоистости.

Результаты показывают, что удельное электрическое сопротивление пород перпендикулярно слоистости в 2 и более раза превышает сопротивление параллельно слоистости. Это лишнее подтверждает наличие ленточной пористости в породе, т. е. свободное поровое пространство располагается в основном в области соприкосновения слоев.

Котлинские породы (песчаник, алевролит) характеризуются в целом весьма низкой карбонатностью (в основном за счет отсутствия кальцита), вариациями электрического сопротивления, пористости и проницаемости по глубине. При этом повышенному электрическому сопротивлению пород (400–500 Ом·м) соответствует повышение карбонатности (до 25%) за счет более высоких значений доломита в цементе. В этом случае следует ожидать изменения спаянности зерен в породе и пониженную проницаемость песчаников в рассматриваемых стратиграфических образованиях. Как и для страдечских пород пласта-коллектора отмечается более высокое электрическое сопротивление пород перпендикулярно их слоистости, характеризуя преимущественную проницаемость по напластованию слоев.

*Плотность, пористость, проницаемость и остаточная водонасыщенность пород.* Исследования гидродинамических и емкостных свойств пород рассматриваемых скважин выполнялись с целью выяснения тенденции изменения этих параметров по глубине, их соотношения с изученным вещественным составом пород. Эти физические параметры горных пород являются основными при расчете технологических режимов эксплуатации ПХГ.

Результаты изучения емкостных свойств пород основного пласта-коллектора и нижележащих горизонтов получены в лабораторных условиях по стандартным методикам и отражают величины этих параметров в нормальных условиях. Проницаемость пород определена при их полном насыщении пластовой водой.

При анализе результатов химических параметров, гранулометрического и минерального составов пород указывалось, что даже одноименные породы из одних и тех же стратиграфических подразделений могут характеризоваться резкими вариациями фильтрационно-емкостных свойств из-за особенностей развития их межзернового пространства и матрицы. В связи с этим исследований химического, гранулометрического, минерального и др. составов пород недостаточно для оценки их физических параметров. Необходимы специальные исследования для получения их абсолютных значений в натуральных условиях.

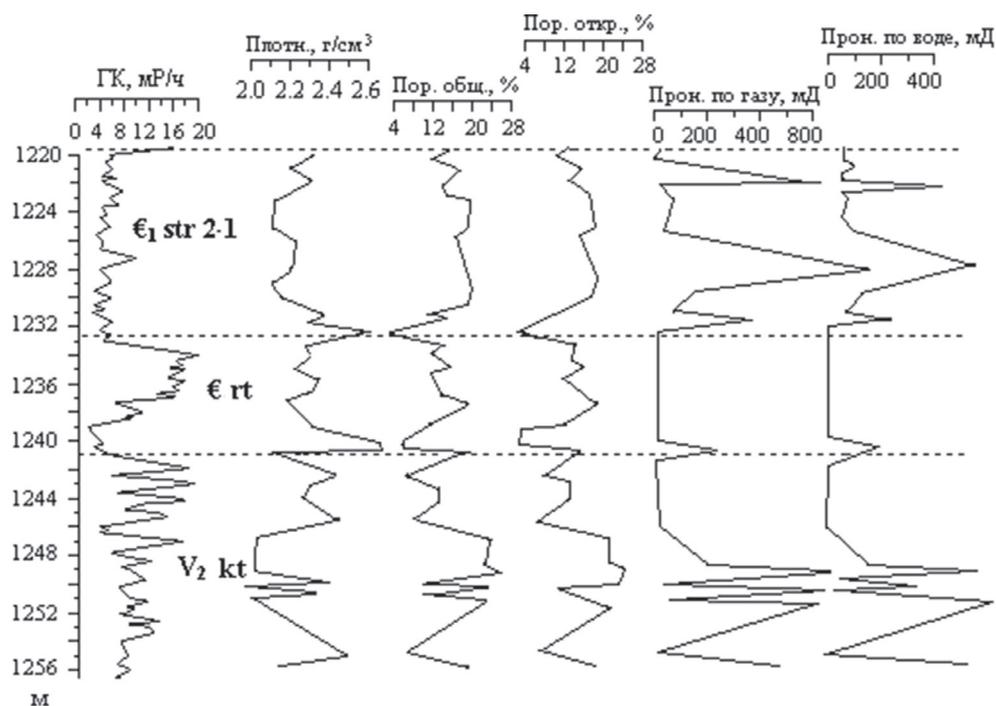


Рис. 3. Изменение физических параметров горных пород по глубине скв. 71 (проницаемость пород определена вдоль оси керна)

Fig. 3. Change of physical parameters with depth in well 71 (rock permeability determined along the core sample axis)

На рис. 3 приведены результаты исследования физических свойств горных пород скв. 71, отобранных из основного пласта-коллектора нижнестрядечских образований ( $\epsilon_1$  str 2-1), рытской свиты кембрия ( $\epsilon$  rt) и котлинских образований венда ( $V_2$  kt).

В начале работы нами показано, что основной пласт-коллектор в литологическом отношении является типично терригенным, представленным тонко- и мелкозернистыми породами, преимущественно песчаниками, с различной степенью сортировки зерен. По вертикали эти породы характеризуются в основном мономинеральным составом с преобладанием кварца. Крайнюю неравномерность в разбросе фильтрационно-емкостных свойств породы оказывают форма зерен и особенности их упаковки в матрице, распределение цемента и характер катагенетических преобразований в процессе развития. Такие особенности установлены нами при описании вещественного состава и физических свойств пород, расположенных преимущественно в кровле и на отдельных глубинах исследованных горизонтов, для скв. 44 и 71.

Как следует из данных рис. 3, в кровле основного пласта-коллектора ( $\epsilon_1$  str 2-1) в интервале глубин 1220–1221,8 м породы (песчаник) характеризуются повышенной плотностью (2,3 г/см<sup>3</sup>), пониженной общей (14,0–15,0%) и открытой (12,0–13,0%) пористостями, низкой проницаемостью вдоль оси керна по газу (~ 1,0 мД) и по воде (< 0,5 мД), высокой остаточной водонасыщенностью (до 35,0%). По физическим свойствам такие породы сравнимы с аналогичными породами пласта-покрышки. Глубже расположенные породы (песчаники) выделяются более высокой общей и открытой пористостью (17,0–22,0%), проницаемостью вдоль оси керна по газу (100–200 мД с отдельными значениями до 600–800 мД) и остаточной водонасыщенностью (~ 30,0%). Как правило, значения проницаемости по напластованию (поперек оси керна) превышали приведенные данные проницаемости вдоль оси керна в 2–3 раза, отражая ориентированность пор по напластованию образований. Такие значения физических параметров присущи и для пород скв. 44.

Рытские отложения в кровельной части, характеризующиеся повышенной гамма-активностью, представлены в основном плотным (2,4 г/см<sup>3</sup>) песчаником глауконит-полевошпатово-кварцевым, преимущественно мелкозернистым, с глинисто-железистым цементом порового типа, неравномерно горизонтально слоистым. Глинистое вещество обычно приурочено к тонким нитевидным прослойкам, невыдержанным по мощности и по простираанию. Текстура глины пре-

имущественно ориентированная параллельно напластованию, что приводит к значительному снижению проницаемости вдоль оси керна. Практически все образцы керна рытских отложений показали низкую проницаемость (единицы мД) за исключением образцов в подошве этих образований (скв. 71, глубина – 1240,5 м, проницаемость – 239 мД; скв. 44, глубина – 1237,5 м, проницаемость – 1200 мД, глубина – 1238,3 м, проницаемость – 901 мД).

Котлинские породы в рассматриваемых скважинах характеризуются преимущественно вариациями физических свойств, проницаемость которых изменяется от единиц до 1500 мД для отдельных образцов керна, отражая чередование пропластков с преимущественно глинистым типом пород с высокопористыми (до 28 %) песчаными.

**Вывод.** Анализ приведенного материала позволяет сделать выводы относительно изолирующей способности пород основной покрышки хранилища и отдельных горизонтов, а также фильтрационно-емкостных свойствах основного пласта-коллектора Прибугской структуры.

Исследованиями установлено, что породы основного пласта-покрышки представлены в основном алевритом полевошпатово-кварцевым, с примесью зерен глауконита, фосфата, чередованием послойно глинистыми, глинисто-слюдистыми прослойками. Пористость породы обусловлена наличием пор, расположенных преимущественно по напластованию слоев (ленточная пористость), что обуславливает более высокую проницаемость поперек оси керна и пониженную в разы – вдоль оси керна, что свидетельствует о явной анизотропии петрофизических свойств породы. В горизонтальном направлении породы пласта-покрышки могут быть в пределах хранилища проницаемы и содержать определенное количество газа в случае его туда поступления. Однако повышенное содержание глинистой фракции в породах исследуемых образований и весьма низкая проницаемость пород вдоль оси керна позволяет считать, что изолирующие свойства покрышки могут быть высокими, особенно учитывая ее мощность.

Установлено, что во всех стратиграфических подразделениях суммарное железо концентрируется больше в глинистых породах, чем в песчано-алевритовых. Глинистые образцы также характеризуются высоким содержанием окиси алюминия. Алюминий, калий и железо являются хорошими индикаторами глинистости пород, и даже небольшая примесь глинистого материала легко выделяется по химическому анализу.

Установлена резкая неравномерность в разбросе фильтрационно-емкостных свойств кварцевых пород основного пласта-коллектора хранилища, что связано с формой зерен и особенностями их упаковки в матрице, с распределением цемента и характером катагенетических преобразований в процессе развития. Проницаемость песчаников в кровле пласта-коллектора составляет первые единицы мД и сравнима с породами пласта-покрышки. Их остаточная водонасыщенность достигает 40–60%. Глубже расположенные породы (тоже песчаники) имеют проницаемость более 100 мД, а в подошве отложений их проницаемость достигает 800 мД. Остаточная водонасыщенность песчаников основного пласта-коллектора составляет в среднем 30%, что необходимо учитывать в процессе расчета технологических параметров эксплуатации хранилища.

Отложения рытской свиты в основном характеризуются низкой проницаемостью. В нижней части свиты отмечается чередование пород с весьма низкой (первые единицы мД) и высокой (до 1200 мД) проницаемостью вдоль оси керна, хотя их пористость достигает 11–15%. Пористость таких пород ориентирована в основном вдоль напластования. Это относится для интервалов с повышенным и пониженным уровнями ГК. В пределах скв. 44 рытские отложения обладают более изолирующими свойствами, чем в пределах скв. 71.

Котлинские отложения характеризуются резкой слоистостью и соответствующими вариациями вещественного состава и физических свойств, в том числе фильтрационно-емкостных параметров.

**Благодарности.** Опытные работы проведены в отделе физико-химических методов исследований государственного предприятия «БелНИГРИ». Автор выражает глубокую признательность сотрудникам отдела и руководителю В. П. Самодурову.

**Acknowledgements.** The experimental part of the work has been conducted in the Department of Physico-Chemical Investigation Methods of BelNIGRI State enterprise. The author is deeply grateful to the department personnel and to its head, V.P.Samodurov.

### Список использованных источников

1. Тектоника запада Восточно-Европейской платформы / под ред. Р. Г. Гарецкого. – Минск: Наука и техника, 1990. – 168 с.
2. Зиновенко, Г. В. Балтийско-Приднестровская зона перикратонных опусканий / Г. В. Зиновенко. – Минск: Наука и техника, 1986. – 215 с.
3. Абраменко, В. И. Корреляция кембрийских отложений южной части Подляско-Брестской впадины / В. И. Абраменко, Г. В. Зиновенко, Л. В. Пискун // Докл. АН БССР. – 1989. – Т. 33, № 6. – С. 557–560.
4. Порошки металлические. Определение размеров частиц сухим просеиванием: ГОСТ 18318–94.
5. Порошки металлические. Методы сидиментационного анализа: ГОСТ 22662–77.
6. Порошки металлические. Микроскопический метод определения размера частиц: ГОСТ 23402–78.
7. Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации: ГОСТ 26450.2–85.
8. Породы горные. Метод определения коэффициента открытой пористости жидкостенасыщением: ГОСТ 26450.1–85.
9. Зиновенко, Г. В. Балтийская серия нижнего кембрия Прибугского поднятия и основные закономерности ее строения / Г. В. Зиновенко, Т. В. Воскобойникова // Литасфера. – 2007. – № 2 (27). – С. 115–120.

### References

1. *Tektonika zapada Vostochno-Evropetskoi platform* [Tectonics of the western part of East European platform], in Gartsii R.G. (ed.), Nauka i tekhnika, Minsk, BY, 1990.
2. Zinovenko G.V., *Baltiisko-Pridnestrovskaya zona perikratonnykh opuskanii* [Baltic-Dnestr zone of perikratonic sinkings], Nauka i tekhnika, Minsk, BY, 1986.
3. Abramenko V.I., Zinovenko G.V. and Piskun L.V., "Correlation of Cambrian sediments of the southern part of Podlasie-Brest depression", *Doklady AN BSSR* [Proceedings of the BSSR Academy of Sciences], 1989, vol. 33, no. 6, pp. 557–560.
4. Mezghosudarstvennyi sovet po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii, *GOST 18318–94: Poroshki metallicheskie. Opredelenie razmerov chastits sukhim proseivaniem* [GOST 18318-94: Powders, metallic. Determination of particle size by dry sifting], IPK Izdatel'stvo standartov, Minsk, BY, 1996.
5. Mezghosudarstvennyi sovet po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii, *GOST 22662–77: Poroshki metallicheskie. Metody sedimentatsionnogo analiza* [GOST 22662-77: Metal powders. Methods of sedimentation analysis of powders], IPK Izdatel'stvo standartov, Moscow, RU, 2001.
6. Gosudarstvennyi komitet SSSR po standartam, *GOST 23402–78: Poroshki metallicheskie. Mikroskopicheskiy metod opredeleniya razmera chastits* [GOST 23402-78: Metal Powders. Microscopic method of particle size determination], Izdatel'stvo standartov, Moscow, RU, 1986.
7. Gosudarstvennyi komitet SSSR po standartam, *GOST 26450.2–85: Porody gornye. Metod opredeleniya koeffitsienta absolyutnoi gazopronitsaemosti pri statsionarnoi i nestatsionarnoi fil'tratsii* [GOST 26450.2-85: Rocks. Method for determination of absolute gas permeability coefficient by stationary and non-stationary filtration], Izdatel'stvo standartov, Moscow, RU, 1985.
8. Gosudarstvennyi komitet SSSR po standartam, *GOST 26450.1–85: Porody gornye. Metod opredeleniya koeffitsienta otkrytoi poristosti zhidkostenasyshcheniem* [GOST 26450.1-85: Rocks. Method for determination of open porosity coefficient by fluid saturation], Izdatel'stvo standartov, Moscow, RU, 1985.
9. Zinovenko G.V. and Voskoboynikova T.V., "Baltic series of lower Cambrian Bug rising and main regularities of its structure", *Litasfera* [Lithosphere], 2007, no. 2(27), pp. 115–120.

### Информация об авторе

Левашкевич Владимир Георгиевич – д-р геол.-минерал. наук, вед. науч. сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: levashk@presidium.bas-net.by.

### Information about authors

Levashkevich Vladimir Georgievich – D. Sc. (geological-mineralogical), Leading Researcher. National Academy of Sciences of Belarus, Institute for Nature Management of National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skorina, Str., Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levashk@presidium.bas-net.by.

### Для цитирования

Левашкевич, В. Г. Вещественный состав и физические свойства горных пород нижнего кембрия и верхнего протерозоя Прибугской структуры Подляско-Брестской впадины / В. Г. Левашкевич // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 89–98.

### For citation

Levashkevich V. G. The material composition and physical properties of lower Cambrian and upper Proterozoic rocks of the Bug structure in the Podlesse-Brest depression. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 89–98.

**ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ**  
**TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING**

УДК 544.77

Поступила в редакцию 28.10.2016

Received 28.10.2016

**О. Н. Опанасенко, Н. В. Яковец, Н. П. Крутько**

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

**ФЛОКУЛЯЦИЯ И СЕДИМЕНТАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ  
В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК, СОДЕРЖАЩИХ АМИНО- И ФОСФАТНЫЕ ГРУППЫ**

В мире наблюдается тенденция роста добычи трудно извлекаемых тяжелых нефтей и битумов, характеризующихся высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, агрегирование которых приводит к выпадению их в осадок и потере устойчивости нефтяных дисперсных систем. Цель работы – установить закономерности влияния нефтерастворимых поверхностно-активных добавок, содержащих полярные функциональные группы различной химической природы, на процессы флокуляции и седиментации модельных нефтяных дисперсных систем. Методы исследования – ИК-спектроскопия, метод турбидиметрического титрования и дисперсионный анализ. В результате установлено, что при использовании отечественной поверхностно-активной добавки, содержащей одновременно амино- и фосфатные группы в цепи, наблюдается синергетический эффект за счет суммарного действия этих функциональных групп, который проявляется в замедлении процессов флокуляции (эффективность действия составляет 108%) и седиментации модельных нефтяных дисперсий, что подтверждается снижением в 13 раз показателей скорости и константы седиментации и уменьшением в 1,6–3,2 раза размера ассоциатов смолисто-асфальтеновых веществ, что приводит к повышению агрегативной и кинетической устойчивости коллоидной системы. Показано, что данная добавка является эффективным ингибитором флокуляции и диспергирующим агентом для нефтяных дисперсных систем, что позволяет рекомендовать ее для практического применения вместо импортных дорогостоящих аналогов.

*Ключевые слова:* флокуляция, седиментация, нефтяные дисперсные системы, поверхностно-активные вещества.

**O. N. Opanasenko, N. V. Yakavets, N. P. Krut'ko**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**FLOCCULATION AND SEDIMENTATION OF OIL DISPERSIVE SYSTEMS  
OVER THE ADDITIVES CONTAINING PHOSPHATE AND AMINE GROUPS**

There is a trend in the world for production growth of hardly recoverable heavy oils and bitumen with high content of resin-asphaltene substances that precipitate when aggregated, causing stability loss of oil dispersions. The goal of this work is to establish regularities for the effect of oil soluble surfactant additives containing the polar functional groups of different chemical nature on the processes of flocculation and sedimentation of model oil dispersions. Methods employed are infrared spectroscopy, turbidimetric titration and dispersion analysis. It has been found that the domestically produced surfactant additive containing both amino and phosphate groups in the chain causes synergistic effect, due to simultaneous action of these functional groups, that slows down flocculation processes (efficiency is 108%) and sedimentation of model oil dispersions, which is confirmed by 13 times reduction of rates and sedimentation constants and 1.6–3.2 times decrease of associate size for resin-asphaltene substances. This results in the increase of aggregative and kinetic stability of the colloidal system. It has been shown that the additive is an effective flocculation inhibitor and dispersing agent for oil dispersion systems, that can be recommended for practical application as a substitute for expensive imported analogues.

*Keywords:* flocculation, sedimentation, oil dispersive systems, surfactants.

В настоящее время наблюдается тенденция роста добычи трудно извлекаемых тяжелых нефтей и битумов, характеризующихся высоким содержанием асфальтенов, которые являются центрами реструктуризации системы, склонны к межмолекулярным взаимодействиям и агрегированию в объеме дисперсионной среды. Развитие процессов агрегирования асфальтенов приводит

к образованию флоккул и выпадению их в осадок, что означает потерю устойчивости лиофильных нефтяных дисперсных систем (НДС) [1].

В связи с этим очень актуальными являются исследования, касающиеся вопросов повышения устойчивости тяжелых НДС [2–4] и стабилизация асфальтенов с помощью различных химических добавок, в том числе и нефтерастворимых поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких как алкилфенолы [5], алифатические амины и спирты, алкилбензолы [6], нафтенновые и жирные кислоты, оксиэтилированные нонилфенолы, растительные масла и их производные [7, 8], которые выполняют роль диспергирующих агентов, окружают соседние асфальтеновые молекулы, образуя стерические коллоиды, подобно природным смолам действующим в нефти как пептизаторы для асфальтеновых частиц, и могут быть использованы для контроля осаждения асфальтенов на разных стадиях [9, 10]. Следовательно, исследователям необходимо активно расширять информационную базу о химических компонентах, способствующих предотвращению образования нефтяных отложений и повышению устойчивости НДС.

Так, ранее нами было успешно проведено исследование ряда коммерческих катионных и оксиэтилированных неионогенных ПАВ [11], а в данной работе с целью импортозамещения дорогостоящих коммерческих ПАВ была предпринята попытка оценить эффективность отечественных химических добавок, в составе которых имеется большое количество полярных функциональных групп разной природы [12].

В работе [13] было установлено, что химические добавки, содержащие как амино-, так и фосфорсодержащие группы, способны модифицировать границу поверхности раздела дисперсионной среды и дисперсной фазы в НДС и привести к положительным структурным изменениям в коллоидной системе. Так, использование добавки с фосфатными группами позволяет при модифицировании увеличить полярность и обогатить маслами дисперсионную среду окисленных битумов, поскольку происходит взаимодействие свободных кислотных групп фосфорной кислоты добавки с реакционноспособными группами смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и протекание реакций этерификации и нейтрализации. В результате модификации адсорбционные силы, связывающие ассоциаты асфальтенов с молекулами или ионами дисперсионной среды, преодолевают силы сцепления частиц дисперсной фазы друг с другом вследствие роста полярности мальтенов при введении молекул фосфатсодержащей добавки. Это приводит к разрушению пачечной структуры слоисто-блочных ассоциатов асфальтенов на ассоциаты меньших размеров и формированию на их поверхности адсорбционных слоев, препятствующих их сближению, и образованию более однородной структуры дисперсной фазы. В результате пептизации асфальтенов и обогащения дисперсионной среды маслами повышается степень структурированности битума. Эти результаты дают основания предположить, что данные модификаторы потенциально способны выступать и в качестве агентов для сокращения смолисто-асфальтеновых отложений.

Цель работы – установить закономерности влияния нефтерастворимых поверхностно-активных добавок, содержащих амино- и фосфатные группы, на процессы флокуляции и седиментации модельных НДС для подбора наиболее эффективного диспергирующего агента и ингибитора асфальтеновых отложений. Оценка влияния этих ПАВ была выполнена аналогично проведенным нами исследованиям с катионными и оксиэтилированными неионогенными ПАВ [11].

В качестве объектов исследования использовали поверхностно-активные химические добавки производства ОДО «Химавтодорсервис» (Беларусь): БЕЛЭМ-М – алкилмоноамидполиэтиленполиамин жирных кислот рапсового масла [14], БЕЛАД – эфиры полифосфорной кислоты и триглицеридов жирных кислот рапсового масла, КХД – комплексная химическая добавка, содержащая амино- и фосфатные группы в составе [12]. Для получения модельных НДС использовали САВ, выделенные из нефтяного битума гель-типа по методу Гольде, их состав и структура представлены в работе [11].

**Методы исследования.** Метод ИК-спектроскопии использовали для получения информации об основных функциональных группах и структуре поверхностно-активных химических добавок. Исследования проведены при  $20 \pm 1$  °С в диапазоне  $4000\text{--}450$  см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>

на ИК-спектрометре М 2000 с Фурье-преобразователем FTIR SPECTROMETER (MIDAC, США). Образцы готовили путем нанесения жидкого образца тонким слоем на пластину KRS.

Для изучения процесса флокуляции было проведено моделирование потери агрегативной устойчивости ассоциатов асфальтенов в модельных НДС под действием алкана-осадителя. Метод турбидиметрического титрования применяли для определения точки начала флокуляции асфальтенов (точки онсет) – минимального количества компонента-осадителя, соответствующего началу осаждения асфальтенов из раствора неполярным растворителем *n*-алканом при 20 °С, что отмечается на основании отклонения изменений значений оптической плотности от линейного поведения. Точку онсет рассчитывали как мольную долю толуола  $\gamma$  в смеси толуол/*n*-гексан:

$$\gamma = \frac{X_T}{X_T + X_G} \quad (1)$$

где  $X_T$  и  $X_G$  – количество молей толуола и *n*-гексана в объемной фазе [1]. Для исследований использовали 0,2%-ные растворы САВ из битума в толуоле с содержанием 0,002 мас.% ПАВ.

Для определения точки онсет регистрировали изменения оптических плотностей растворов САВ на фиксированной длине волны видимой области спектра (750 нм) по мере увеличения количества *n*-гексана (х.ч.) при титровании в системе. Оптические плотности растворов измеряли с использованием колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2МП (Россия) (предел допускаемого значения абсолютной погрешности 1,0%). Для работы использовали прямоугольные кюветы с рабочей длиной 5 мм и объемом 2,3 мл. Исходный объем титруемых растворов САВ в колбе составлял 10 мл.

*Седиментационный анализ* применяли для изучения влияния ПАВ на процессы седиментации в НДС. Исследования были проведены при  $20 \pm 1$  °С на приборе «Процессор-тензиометр К100 МК 2» фирмы «KRUSS» (Германия) с использованием программного обеспечения LabDesk™. Распределение частиц по размерам в НДС определяли на основании графического метода с использованием уравнений Одена и Стокса. При обработке седиментационных кривых построены интегральные и дифференциальные кривые распределения ассоциатов частиц САВ по размерам, определены скорости и константы седиментации, значения эквивалентных минимальных и максимальных радиусов ассоциатов САВ [15–17]. Для изучения применяли разбавленные суспензии САВ ( $c_{\text{мас}} = 0,5\%$ ) в бинарном растворителе (*n*-гексан/толуол с соотношением 10:1), содержащие 1 мас.% исследуемого ПАВ.

**Результаты и их обсуждение.** В результате расшифровки ИК-спектров исследуемых поверхностно-активных добавок на спектре БЕЛЭМ-М (рис. 1, а) обнаружены полосы поглощения ( $1548$  и  $1651$   $\text{см}^{-1}$ ), которые связаны с деформационными колебаниями аминогрупп, а в связи с тем, что аминогруппы склонны к ассоциациям и образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей, полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям N–H, смещаются из области  $3300$ – $3500$   $\text{см}^{-1}$  в сторону низких частот, проявляясь при  $3291$   $\text{см}^{-1}$ .

На спектре БЕЛАДА (рис. 1, б) наблюдается наличие характеристических полос с волновыми числами  $1022$  и  $1168$   $\text{см}^{-1}$ , отвечающих за валентные колебания связей –P=O и P–O–H, и полос поглощения, связанных с колебаниями –C=O группы ( $1745$   $\text{см}^{-1}$ ).

Взаимодействия между БЕЛЭМ-М и БЕЛАД приводят к образованию соединения КХД (рис. 1, в). Сравнительный анализ ИК-спектров исследуемых соединений показал, что на спектре КХД присутствуют как характеристические полосы деформационных и валентных колебаний аминогрупп ( $1545$ ,  $1635$  и  $3310$   $\text{см}^{-1}$ ), так и полосы фосфорсодержащих групп ( $958$  и  $1063$   $\text{см}^{-1}$ ).

Наличие свободных кислотных групп фосфорной кислоты может инициировать амидирование сложноэфирных групп БЕЛАДА, что приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения в области  $1745$   $\text{см}^{-1}$ , характерной для сложной эфирной группы –C=O, и увеличению интенсивности полосы поглощения валентных колебаний в области  $1650$   $\text{см}^{-1}$ , характерных для N-замещенных аминов.

Таким образом, в результате изучения исследуемых добавок методом ИК-спектроскопии установлено, что КХД обладает одновременно амино- и фосфорсодержащими функциональными группами в составе, поэтому может оказывать дополнительное модифицирующее действие на

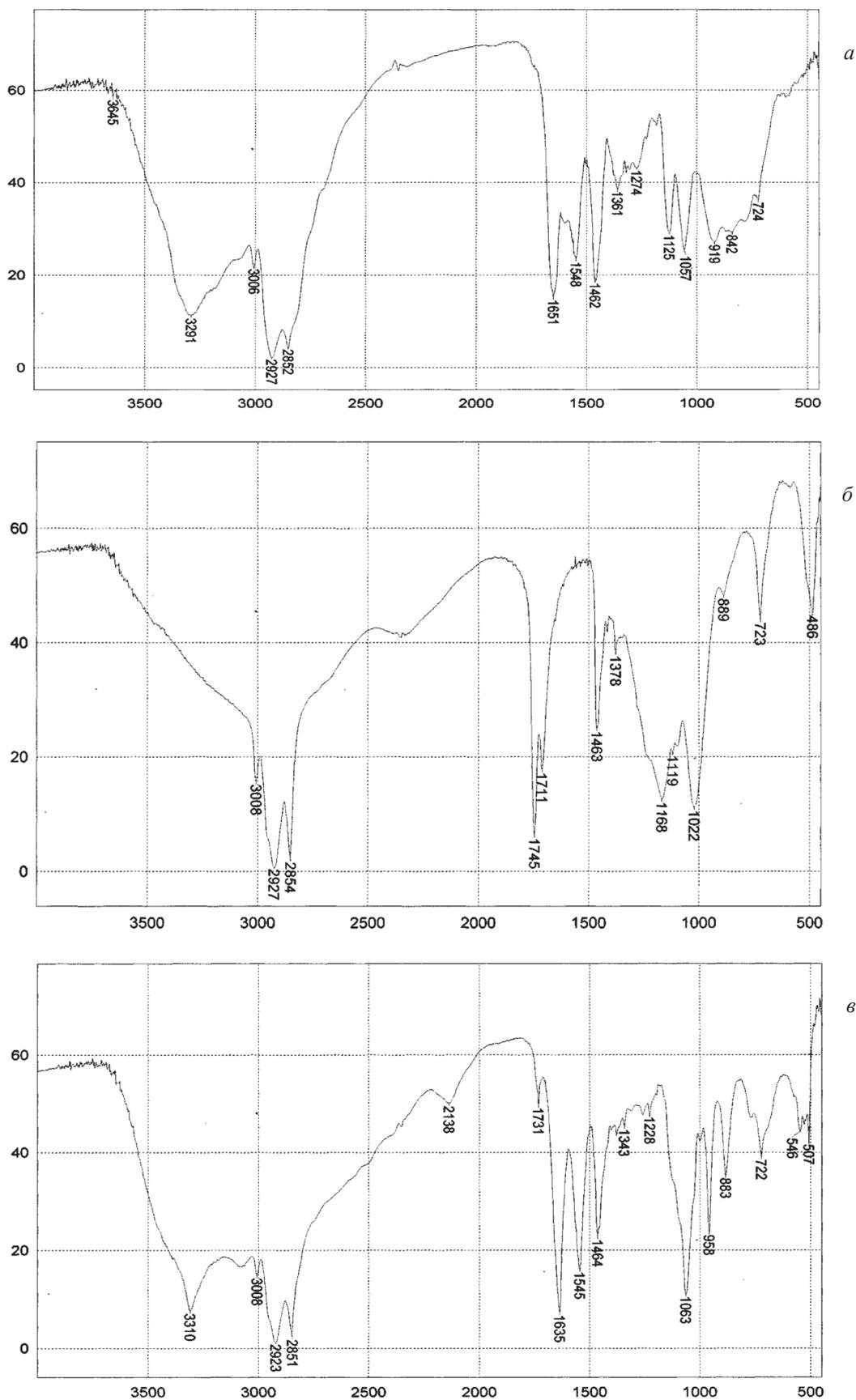


Рис 1. ИК-спектры поверхностно-активных добавок: БЕЛЭМ-М (а); БЕЛАД (б); КХД (в)  
 Fig. 1. Infrared spectra of surfactant additives: BELEM-M (a); BELAD (b), CChA (c)

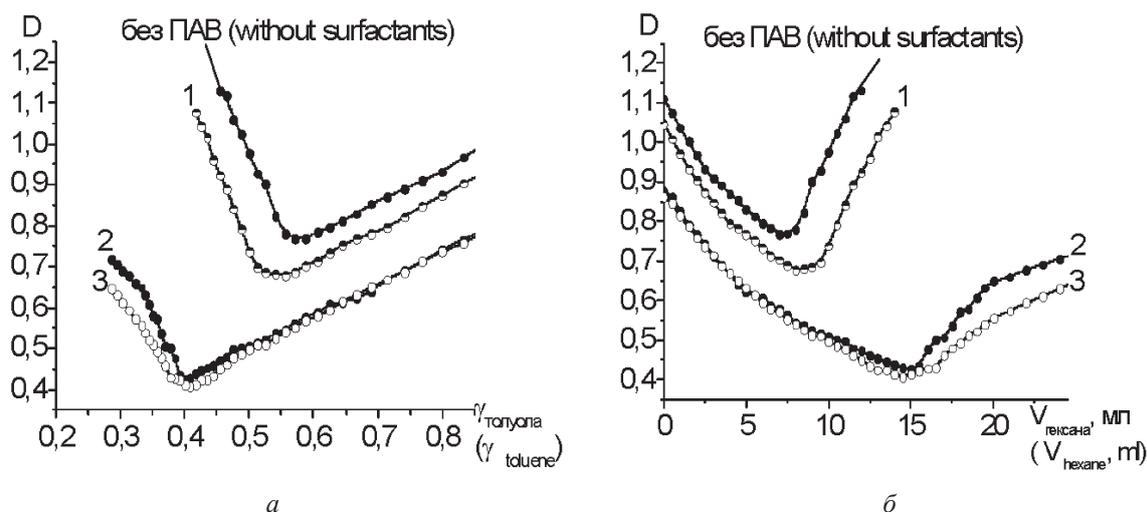


Рис. 2. Определение точки онсет по кривым оптической плотности растворов САВ на длине волны 750 нм от мольной доли толуола (а); от объема *n*-гексана (б) в смесях растворителей толуол/*n*-гексан: 1 – САВ + БЕЛЭМ-М; 2 – САВ + БЕЛАД; 3 – САВ + КХД

Fig. 2. Determination point onset in the curves of transmission density of RAS solutions under wave-length 750 nm against mole fraction of toluene (a); volume of hexane (б) in the blends of solvents toluene/hexane: 1 – RAS + BELEM-M; 2 – RAS + BELAD; 3 – RAS + CChA

изменения в коллоидной структуре НДС за счет увеличения полярности дисперсионной среды и формирования на поверхности частиц дисперсной фазы защитных структурированных слоев, характеризующихся большей упругостью и механической прочностью, по сравнению с использованием индивидуальных компонентов, что необходимо для повышения устойчивости дисперсной системы [18].

На рис. 2 и в табл. 1 приведены результаты исследований по определению точки онсет в НДС, модифицированных добавками, содержащими амино- и фосфатные функциональные группы.

Приведенные на рис. 2 значения оптической плотности исследуемых НДС являются результатом совокупности эффектов поглощения и рассеяния света. Так, по мере добавления осадителя оптическая плотность НДС падает из-за разбавления, а по мере достижения точки онсет она начинает увеличиваться за счет рассеяния света на вновь образованных дисперсных частицах вследствие генерации частиц САВ. По мере введения осадителя происходит изменение сольватных оболочек агрегатов асфальтенов, а последовательный рост этих агрегатов приводит к формированию кластеров с пониженной устойчивостью и флокуляции асфальтенов в растворе.

Таблица 1. Влияние добавок на процесс флокуляции растворов САВ

Объекты исследования	Оптическая плотность в точке онсет	Мольная доля растворителя в смеси в точке онсет		Объем осадителя в точке онсет, мл
		толуол	<i>n</i> -гексан	
САВ	0,77	0,59	0,41	7,03
САВ + БЕЛЭМ-М	0,68	0,55	0,45	8,01
САВ + БЕЛАД	0,42	0,40	0,60	14,57
САВ + КХД	0,41	0,40	0,60	14,63

Как видно из анализа данных табл. 1, фосфат-содержащие ПАВ (БЕЛАД и КХД) по сравнению с БЕЛЭМ-М (аминогруппы) и изученными ранее ПАВ, содержащими амино- и ОЭ-группы [11], сильнее снижают значения оптической плотности при титровании модельных НДС *n*-гексаном, при их использовании увеличивается в 2 раза количество необходимого для начала флокуляции агента-осадителя асфальтенов.

Оценка чувствительности САВ по отношению к введению добавок-ингибиторов флокуляции была проведена с помощью определения их эффективности *E* (рис. 3) к повышению стабильности НДС, согласно следующему уравнению:

$$E = \frac{V_{\text{onset}}^{\text{in}} - V_{\text{onset}}^{\text{blank}}}{V_{\text{onset}}^{\text{blank}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $V_{\text{onset}}^{\text{in}}$  и  $V_{\text{onset}}^{\text{blank}}$  – объем осадителя в точке начала флокуляции 0,2%-ного раствора САВ в присутствии и отсутствие добавки ПАВ, мл [19].

Как видно из рис. 3, эффективность фосфатсодержащих ПАВ в качестве ингибиторов флокуляции значительно выше (вплоть до 108%), чем у ПАВ, характеризующихся другими функциональными группами, как, например, неионогенное ПАВ – этилендиамин тетрабис-(этоксилат-блок-пропоксилат)-тетрол, содержащий 2 амино- и 64 оксиэтиленовых группы, проявляет эффективность действия 57% [11]. Проведенные исследования показывают способность фосфатсодержащих ПАВ поддерживать асфальтеновые частицы в диспергированном состоянии, уменьшать их агрегирование и повышать агрегативную устойчивость НДС. Причем КХД разветвленного химического строения, в состав которого, помимо фосфатных функциональных групп, входит еще и 5 аминогрупп, проявляет наибольшую эффективность. Это подтверждается результатами по изучению процессов седиментации частиц дисперсной фазы в гравитационном поле в режиме свободного (нестесненного) осаждения в присутствии амино- и фосфорсодержащих ПАВ, представленными на рис. 4, 5 и в табл. 2.

Экспериментальные седиментационные кривые (рис. 4) иллюстрируют влияние исследуемых ПАВ на кинетическую устойчивость модельных НДС и имеют плавный ход, характерный для полидисперсных систем. Причем кинетическая кривая для КХД показывает наиболее незначительное изменение массы частиц на зонде, помещенном в НДС, во всем временном измерительном диапазоне, тогда как при добавлении БЕЛЭМ-М и БЕЛАД в НДС на кривой можно выделить два участка: первый – на котором скорость седиментации меньше, чем для исходной НДС, не содержащей ПАВ, и второй – где ситуация в системе ухудшается, наблюдается увеличение массы частиц, их более быстрое укрупнение и оседание под действием силы тяжести.

Тем не менее использование ПАВ способствует образованию адсорбционно-сольватного слоя у частиц дисперсной фазы НДС, что приводит к формированию структурно-механического барьера, препятствующего асфальтеновой ассоциации. Это подтверждается уменьшением седиментационных и дисперсионных характеристик (эквивалентных  $r_{\text{max}}$  и  $r_{\text{min}}$  радиусов ассоциатов квазисферических частиц САВ, скорости  $U_{\text{сед}}$  и констант седиментации  $S_{\text{сед}}$ ), приведенных в табл. 2.

В табл. 2 показано, что БЕЛАД слабо снижает скорость и константу седиментации (только в 1,4 раза), а БЕЛЭМ-М – в 2,8 раза, а КХД проявляет себя лучше всех исследуемых ПАВ, снижая  $U_{\text{сед}}$  и  $S_{\text{сед}}$  в ~13 раз. КХД также оказывается наиболее эффективным из исследуемых ПАВ диспергирующим агентом, так как для системы, содержащей КХД, характерно наиболее узкое

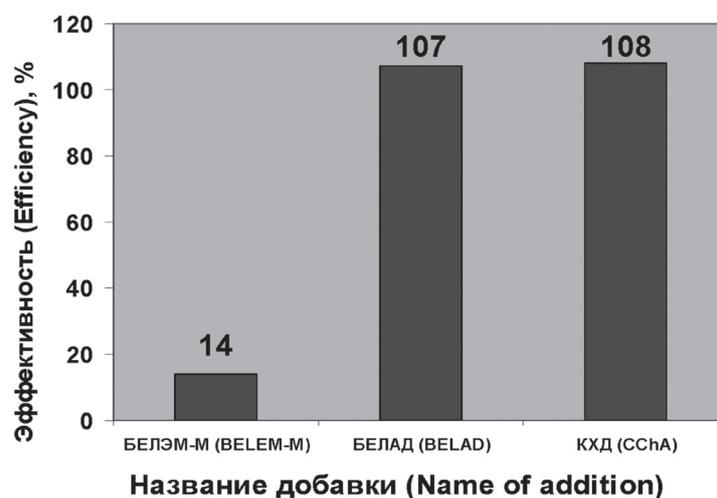


Рис. 3. Эффективность поверхностно-активных добавок в качестве ингибиторов флокуляции

Fig. 3. Efficiency of surfactant additives as the inhibitors of flocculation

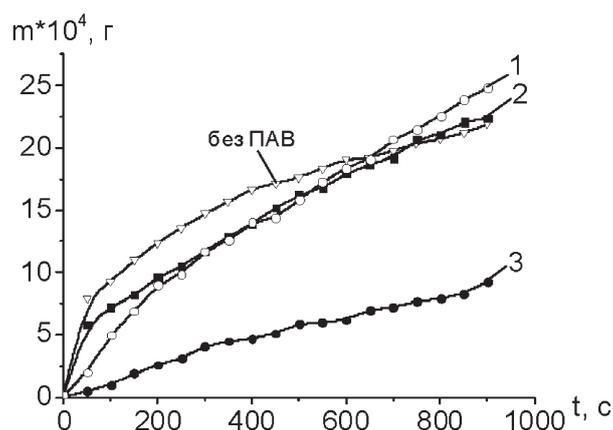


Рис. 4. Кинетические кривые седиментации суспензий САВ в смеси *n*-гексан/толуол в присутствии ПАВ: 1 – БЕЛЭМ-М; 2 – БЕЛАД, 3 – КХД

Fig. 4. Kinetic curves of sedimentation of RAS suspensions in the blend of hexane/toluene over surfactants: 1 – BELEM-M; 2 – BELAD; 3 – CChA

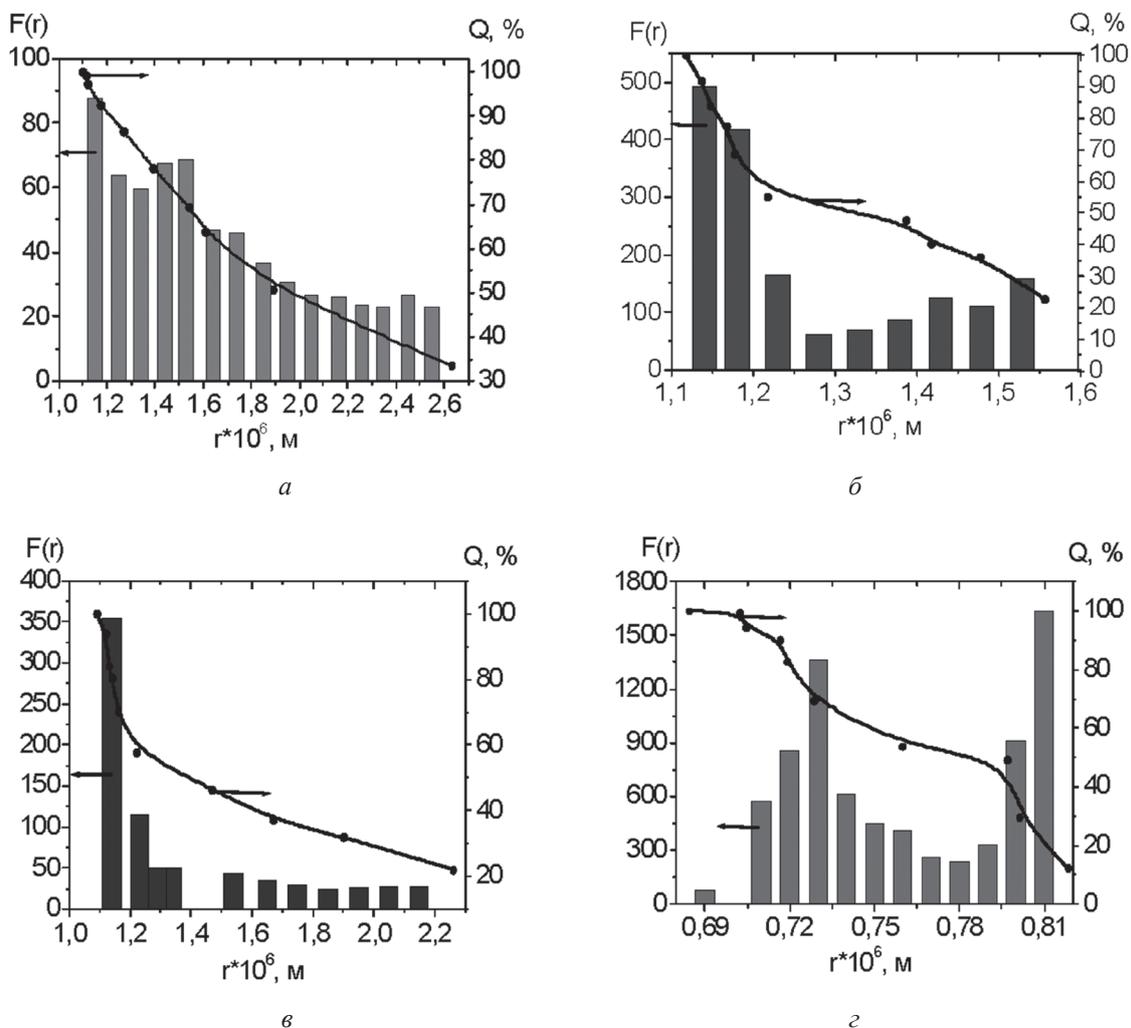


Рис. 5. Интегральное и дифференциальное распределение ассоциатов частиц САВ в суспензиях: без ПАВ (а); в присутствии БЕЛЭМ-М (б); БЕЛАД (в); КХД (г)

Fig. 5. Integral and differential distribution of associates of RAS particles in suspensions: without surfactants (a); in the presence of BELEM-M (б); BELAD (в); CChA (г)

Таблица 2. Седиментационные и дисперсионные характеристики модельных НДС в присутствии ПАВ, содержащих amino- и фосфатные группы

Объекты исследования	$U_{\text{сед}} \cdot 10^6$ , м/с	$S_{\text{сед}} \cdot 10^7$ , с	$r_{\text{max}} \cdot 10^6$ , м	$r_{\text{min}} \cdot 10^6$ , м
САВ (без ПАВ)	13,80	14,00	2,63	1,10
САВ + БЕЛЭМ-М	4,87	4,97	1,56	1,12
САВ + БЕЛАД	10,22	10,43	2,26	1,09
САВ + КХД	1,03	1,05	0,82	0,68

распределение ассоциатов частиц САВ по размерам  $r \approx 0,68 \div 0,82 \cdot 10^{-6}$  м (рис. 5, з), что свидетельствует о большей седиментационной устойчивости НДС в его присутствии.

В результате проведенных исследований выявлено, что при модифицировании поверхности САВ amino- и фосфатсодержащими ПАВ облегчается процесс диспергирования, происходит пептизация частиц САВ за счет электростатического отталкивания и стерической стабилизации. Причем при использовании КХД наблюдается суммарное действие amino- и фосфатных функциональных групп, входящих в состав этого ПАВ, которое превышает воздействие каждой из них по отдельности (по сравнению с БЕЛЭМ-М (аминогруппы) и БЕЛАД (фосфатные группы), т. е. наблюдается синергетический эффект, который проявляется в замедлении процессов флокуляции (эффективность действия составляет 108%, для начала флокуляции требуется в 2 раза больший объем осадителя по сравнению с НДС, не содержащей ПАВ) и седиментации НДС. Это подтверждается снижением в 13 раз показателей скорости и константы седиментации и уменьшением в 1,6–3,2 раза размера ассоциатов САВ, что приводит к повышению агрегативной и кинетической устойчивости НДС.

**Выводы.** Таким образом, изучено влияние amino- и фосфатсодержащих отечественных ПАВ на агрегативную и кинетическую устойчивость тяжелых НДС. Следует отметить, что эффективность отечественных добавок не только не уступает, но в некоторых случаях превосходит эффективность зарубежных аналогов. Так, установлено, что КХД является эффективным ингибитором флокуляции и диспергирующим агентом НДС и его можно использовать на практике для повышения агрегативной и кинетической устойчивости НДС вместо импортных дорогостоящих ПАВ.

#### Список использованных источников

- Сафиева, Д. О. Адсорбция асфальтенов на твердых поверхностях и их агрегация в нефтяных дисперсных системах : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04, 05.17.07. / Д. О. Сафиева ; Ин-т биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН. – М., 2011. – 137 с.
- Abdel-Moghny, Th. Effect of surfactant on the growth of onset aggregation of some Egyptian crude oils / Th. Abdel-Moghny, S. M. Desouky, M. Ramzi // J. of Dispersion Science and Technology. – 2008. – Vol. 29. – P. 397–405.
- Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids / V. A. M. Branco [et al.] // J. of Petroleum Science and Engineering. – 2001. – Vol. 32. – P. 217–230.
- Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil / M. Jamialahmadi [et al.] // Intern. J. of Heat and Mass Transfer. – 2009. – Vol. 52. – P. 4624–4634.
- Leon, O. Amphiphile adsorption on asphaltene particles: adsorption isotherms and asphaltene stabilization / O. Leon, E. Contreras, E. Rogel // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – Vol. 189. – P. 123–130.
- Gonzalez, G. Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles / G. Gonzalez, A. Middea // Colloids and Surfaces. – 1991. – Vol. 52. – P. 207–217.
- Rocha Junior, L. C. Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles / L. C. Rocha Junior, M. S. Ferreira, A. C. da Silva Ramos // J. of Petroleum Science and Engineering. – 2006. – Vol. 51, no. 1–2. – P. 26–36.
- Zaki, N. Rheology, particle size distribution, and asphaltene deposition of viscous asphaltic crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation / N. Zaki, T. Butz, D. Kessel // Petroleum Science and Technology. – 2001. – Vol. 19, no. 3–4. – P. 425–435.
- Mansoori, G. A. Remediation of asphaltene and other heavy organic deposits in oil wells and in pipelines / G. A. Mansoori // Socar proceedings. – 2010. – No. 4. – P. 12–23.
- Асфальтены : проблемы и перспективы / К. Акбарзаде [и др.] // Нефтегазовое обозрение. – 2007. – Т. 19, № 2. – С. 28–53.
- Яковец, Н. В. Влияние поверхностно-активных веществ на агрегативную и кинетическую устойчивость нефтяных дисперсных систем / Н. В. Яковец, Н. П. Крутько, О. Н. Опанасенко // Вестник Фонда фундаментальных исследований. – 2013. – № 3. – С. 36–45.

12. СТБ 1463-2011. Присадки адгезионные для дорожных битумов. Общие технические условия. – Госстандарт Респ. Беларусь, 2011. – 12 с.
13. Влияние природы функциональных групп химических модификаторов на термическую стабильность нефтяного битума / О. Н. Опанасенко [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 1. – С. 101–106.
14. ТУ ВУ 190512898.001-2012. Эмульгаторы «БЕЛЭМ». Технические условия.– 2012. – ОДО «Химавтодорсервис». – 12 с.
15. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.
16. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд. – Л. : Химия, 1988. – 200 с.
17. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. – М. : Химия, 1986. – 216 с.
18. Опанасенко, О. Н. Свойства и применение битумных дисперсий и битумно-эмульсионных материалов / О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько. – Минск : Беларус. навука, 2014. – 270 с.
19. Петрухина, Н. Н. Регулирование превращений компонентов высоковязких нефтей при их подготовке к транспорту и переработке : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07. / Н. Н. Петрухина ; РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. – М., 2014. – 205 с.

### References

1. Safieva D. O., "The adsorption of asphaltenes on hard surfaces and their aggregation in oil disperse systems", Ph.D. Thesis, physical chemistry, chemical technology of fuel and high-energy substances, Institute of Biochemical Physics. NM Emanuel RAS, Moscow, RU.
2. Abdel-Moghny Th., Desouky S.M. and Ramzi M., "Effect of surfactant on the growth of onset aggregation of some Egyptian crude oils", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2008, vol. 29, pp. 397–405.
3. Branco V.A.M., Mansoori G.A., De Almeida Xavier L.C., Park S.J. and Manafi H., "Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2001, vol. 32, pp. 217–230.
4. Jamialahmadi M., Soltani B., Müller-Steinhagen H., Rashtchian D., "Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2009, vol. 52, pp. 4624–4634.
5. Leon O., Contreras E. and Rogel E., "Amphiphile adsorption on asphaltene particles: adsorption isotherms and asphaltene stabilization", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, vol. 189, pp. 123–130.
6. Gonzalez G. and Middea A., "Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles", *Colloids and Surfaces*, 1991, vol. 52, pp. 207–217.
7. Rocha Junior L.C., Ferreira M.S. and Da Silva Ramos A.C., "Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006, vol. 51, no. 1–2, pp. 26–36.
8. Zaki N., Butz T. and Kessel D., "Rheology, particle size distribution, and asphaltene deposition of viscous asphaltic crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation", *Petroleum Science and Technology*, 2001, vol. 19, no. 3–4, pp. 425–435.
9. Mansoori G.A., "Remediation of asphaltene and other heavy organic deposits in oil wells and in pipelines", *Socar proceedings*, 2010, no. 4, pp. 12–23.
10. Akbarzade K., Khammami A., Kharrat A., Chzhan D., Allenson S., Krik D., Kabir Sh., Dzhamaluddin A., Marshal A. Dzh., Rodzhers R.P., Mallins O.K. and Solbakken T., "Asphaltenes: problems and prospects", *Neftegazovoe obozrenie [Oilfield Review]*, 2007, vol. 19, no. 2, pp. 28–53.
11. Yakovets N.V., Krut'ko N.P. and Opanasenko O.N., "Effect of surfactants on the aggregative and kinetic stability of oil disperse systems", *Vestnik Fonda fundamental'nykh issledovaniy [Bulletin of the Foundation for Fundamental Research]*, 2013, no. 3, pp. 36–45.
12. State Standard of the Republic of Belarus, *STB 1463-2011: Prasadki adgezionnye dlya dorozhnykh bitumov. Obshchie tekhnicheskie usloviya* [STB 1463-2011: adhesive additives for road bitumen. General specifications], Gosstandart, Minsk, BY, 2011.
13. Opanasenko O.N., Luksha O.V., Zhigalova O.L., Krut'ko N.P., Chernetskaya V.M. and Kozinets T.A., "Vliyanie prirody funktsional'nykh grupp khimicheskikh modifikatorov na termicheskuyu stabil'nost' neftyanogo bituma", *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2015, no. 1, pp. 101–106.
14. ODO "Himavtodorservis", *TY BY 190512898.001-2012: Emul'gatory "Belem". Tekhnicheskie usloviya* [TY BY 190512898.001-2012: Emulsifiers "Belem". Specifications], Minsk, BY, 2012.
15. Frolov, Yu.G., *Kurs kolloidnoi khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy* [Colloid Chemistry. Surface phenomena and disperse systems], Chemistry, Moscow, RU, 1988.
16. Abramzon A.A., Zaichenko L.P. and Faingol'd S.I., *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva. Sintez, analiz, svoistva, primeneniye* [Surfactants. Synthesis, analysis, properties and application], Chemistry, Leningrad, RU, 1988.
17. Frolov Yu.G., Grodskii A.S. (ed.), *Laboratornye raboty i zadachi po kolloidnoi khimii* [Laboratory assignments and problems on colloidal chemistry], Chemistry, Moscow, RU, 1986.
18. Opanasenko O.N., Krut'ko N.P., *Svoistva i primeneniye bitumnykh dispersii i bitumno-emul'sionnykh materialov* [Properties and application of bitumen dispersions and bitumen emulsion materials], Belarusian science, Minsk, BY, 2014.
19. Petrukhnina N.N., "Regulation of high-viscosity oil components transformations during their preparation for transport and processing", Ph.D. Thesis, chemical technology of fuel and high-energy substances, Russian State University of Oil and Gas. Gubkin, Moscow, RU, 2014.

### Информация об авторах

*Опанасенко Ольга Николаевна* – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. нефтяных и органо-минеральных дисперсий, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [ionch@igic.bas-net.by](mailto:ionch@igic.bas-net.by).

*Яковец Наталья Вячеславовна* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории нефтяных и органо-минеральных дисперсий, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [yakov25@tut.by](mailto:yakov25@tut.by).

*Крут'ко Николай Павлович* – академик, д-р хим. наук, зав. отделом композиционных материалов, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [krutko@igic.bas-net.by](mailto:krutko@igic.bas-net.by).

### Для цитирования

Опанасенко, О. Н. Флокуляция и седиментация нефтяных дисперсных систем в присутствии добавок, содержащих амино- и фосфатные группы / О. Н. Опанасенко, Н. В. Яковец, Н. П. Крут'ко // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 99–108.

### Information about the authors

*Opanasenko Olga Nikolaevna* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of laboratory of oil and organomineral dispersions, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [ionch@igic.bas-net.by](mailto:ionch@igic.bas-net.by).

*Yakovets Natallia Vyacheslavovna* – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher in the laboratory of oil and organomineral dispersions, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [yakov25@tut.by](mailto:yakov25@tut.by).

*Krut'ko Nikolai Pavlovich* – academician, D. Sc. (Chemistry), Head of Department of composition materials, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [krutko@igic.bas-net.by](mailto:krutko@igic.bas-net.by).

### For citation

Opanasenko O. N., Yakavets N. V., Krut'ko N. P. Flocculation and sedimentation of oil dispersive systems over the additives containing phosphate and amine groups. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 99–108.

**АГЛЯДЫ**  
**REVIEWS**

УДК 676.085.4

Поступила в редакцию 05.04.2016

Received 05.04.2016

**А. Ю. Ключев<sup>1</sup>, Н. Г. Козлов<sup>1</sup>, Н. Р. Прокопчук<sup>2</sup>, А. И. Ламоткин<sup>2</sup>,  
А. Н. Проневич<sup>2</sup>, Е. Д. Скаковский<sup>1</sup>, И. А. Латышевич<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*  
<sup>2</sup>*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь*

**ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ  
ТЕРПЕНОИДНОМАЛЕИНОВЫХ АДДУКТОВ\***

Обзор посвящен терпеноидномалеиновым аддуктам и их производным. Терпеноидномалеиновые аддукты находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Приводятся способы получения аддуктов, их свойства, вторичные продукты на их основе и применение в различных композиционных составах. В качестве сырья для получения аддуктов были использованы левопимаровая, абиетиновая кислоты канифоли, компоненты терпентина, терпеновые углеводороды и твердые полимеры скипидара, а также канифольные масла, которые образуются в процессе получения канифоли и ее глицеринового эфира.

*Ключевые слова:* терпентин, канифоль, малеиновый ангидрид, терпеноидномалеиновые аддукты, малеопимаровая кислота, композиционные составы.

**A. Yu. Kliuyeu<sup>1</sup>, N. G. Kozlov<sup>1</sup>, N. R. Prokopchuk<sup>2</sup>, A. I. Lamotkin<sup>2</sup>, A. N. Pronevich<sup>2</sup>,  
E. D. Skakovskiy<sup>1</sup>, I. A. Latyshevich<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*  
<sup>2</sup>*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus*

**PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATION OF TERPENOID-MALEIC ADDUCTS**

The review is devoted to terpenoid-maleic adducts and their derivatives. Terpenoid-maleic adducts find wide application in various industries. In this review, the ways of adducts' preparation, their properties, afterproducts on their basis and application in various compositions are discussed. Levopimaric and abietic rosin acids, turpentine components, terpene hydrocarbons, solid turpentine polymers and rosin oils formed in production of rosin and its glycerol ester, have been used as raw materials for production of adducts.

*Keywords:* turpentine, rosin, maleic anhydride, terpenoid-maleic adducts, maleopimaric acid, composite preparations.

*Канифольномалеиновый аддукт (КМА).* Этерифицированные продукты конденсации МА с канифолью, растворимые в этаноле [61], получали конденсацией МА с канифолью, триметилпропаном и пентаэритритом. Известен способ получения МЭС [62], состоящий в том, что вначале МА нагревали с глицерином в течение 2 ч при 150 °С, добавляли канифоль и нагревали еще 2 ч при 250 °С, а затем 1 ч при 290 °С.

МЭС – это ценные лаковые смолы, устойчивые к действию света и окислению, у них высокая точка размягчения (80–150 °С), которая зависит от природы смолы, количества введенного МА и от типа применяемого полиспирта [1, 59]. МЭС совместимы с большей частью видов лакового сырья, например с высыхающими маслами, алкидными смолами, хлоркаучуком, бензилцеллюлозой, фенольными смолами [1, 59]. При совмещении с нитроцеллюлозой в них должно вводиться достаточное количество эффективных мягчителей. Особенно ценятся МЭС в соединении

\* Окончание. Начало в № 4, 2016.

с высыхаючымі масламі для быстра высыхаючых белых лакаў, абладаючых большым блескам і светустойчыцю.

В ЦНИЛХИ был разработан способ получения смолы ПЭМАК [50, 63, 64], которая представляла собой пентаэритритовый эфир малеинизированной канифоли (10,0 мас.% МА в канифоли). В работе [63] описана технология и требования к смоле. ПЭМАК используется в полиграфической промышленности.

В работах [50, 65] описывается опыт Киевского химического комбината, где получали «смола–КМ» – продукт этерификации КМА глицерином. Приведена технологическая схема получения «смолы–КМ» и описание ее технологии получения. Кроме лакокрасочной промышленности, КМА в виде солей или сложных эфиров имеет разнообразное применение, например для типографских красок, как текстильное вспомогательное средство, водостойчивое покрытие для бумаги, добавление к канифоли при изготовлении клеев для проклейки бумаги, паяльные средства и т. д. [66, 67].

Разработан способ модификации аддуктов Дильса–Альдера [68], полученных с применением малеиновой кислоты, с последующим введением в аддукты азотсодержащих синтетических смол.

Обзор [69] рассматривает источники и методы выделения канифольных смол, а также их строение. Приведены методы модификации канифольных смол гидрогенизацией, диспропорционированием, полимеризацией, путем получения металлических солей и эфиров, а также путем конденсации с МА и фенолформальдегидными смолами (ФФС). Описано применение КС и их производных для получения красок, лаков, в бумажной, мыловаренной, кожевенной промышленности, при производстве каучуков, инсектицидов и дезинфектантов.

Канифоль можно еще до обменной реакции модифицировать различными способами. Так, в аддукты соединить продукты реакции канифоли и формальдегида [1], канифоли и полиаминов (как меламин) [70], а также канифоль и полиалкиленаминоформальдегидных смол [1] с МА. Можно применять также смеси из канифоли и алкидных смол [1].

Запатентован способ хлорирования аддуктов МА со смоляными кислотами канифоли (АМК) [71] действием хлорпроизводных серы (лучше  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) на 5–12%-ный раствор АМК в устойчивом к хлору растворителе. Хлорированные АМК используются как компоненты эпоксидных и других смол, улучшающих их термические свойства.

В обзоре [72] описаны фундаментальные и прикладные работы по отвердителям для эпоксидных смол и, в частности, на основе продуктов присоединения МА к смоляным кислотам.

Разработан способ для проклейки бумаги в массе [73], который заключается в том, что канифоль смешивают с 48 % МА, затем добавляют 50 % стирола, нагревают и нейтрализуют NaOH при 150–250 °С. При гомогенизации КМА с NaOH можно получить стабильную водную суспензию вещества типа канифоли [74]. Известен водорастворимый клей для полипропиленовой пленки [75], который состоит из нейтрализованного эпоксифира (от 40 до 97 мас.%), а остальное нейтрализованный КМА.

В работе [76] приводится способ получения клея-расплава, в состав которого входят (%): сополимеры – 30–95, пластификаторы – 1–10, канифольная смесь – 3 (канифоль – 25, ФФС – 37,5, КМА – 37,5, модифицированный пентаэритритом).

Лоуренс и сотрудники предложили [77] превращать КМА в этиловый эфир, омылять последний и применять его как эмульгатор для холодной полимеризации смесей бутадиев стирола в каучук.

КМА в виде этанол-, диэтанол-, триэтаноламиновых и натриевых солей может быть использован в рецептурах смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) для механической обработки деталей из черных и цветных сплавов [78]. Для улучшения качества СОЖ впервые предложен аддукт ОКМА, который получается дополнительным модифицированием аддукта КМА олеиновой кислотой (ОК) ( $T_{\text{реакц}} = 195 \pm 5$  °С,  $\tau = 3$  ч). Способ исключает применение дорогостоящей технологии (с помощью перегретого острого пара при температуре 160–170 °С или вакуумирования при 0,0026 МПа). Образующиеся аддукты ОК обеспечивают полное удаление из КМА остаточного МА. По разработанной технологии на ОАО «Завод горного воска» выпускались опытные

партии аддукта ОКМА. В настоящее время производство аддукта налажено в ИХНМ НАН Беларуси.

В работе [79] приводится липкий состав для уничтожения бытовых насекомых, включающий (%):КМА – 55–70,0, петролатум – 5–10,0, синтетический или натуральный каучук – 2–5,0, растворитель остальное.

Предложена краска для флексографической печати на полиуретане [80], представляющая собой смесь из (%):КМА – 8–22, водной дисперсии полиуретана – 10–40, триэтанолamina – 4–20, пигмента – 8–11, растворителя – 8–15, азотистого основания – 2–4. Авторами [81] разработана краска для глубокой и флексографической печати, содержащая пентаэритритовый эфир КМА, частично нейтрализованный аммиаком.

Для получения бесцветного растворителя [82], который применяется в билетопечатающих автоматах и лентах пишущих машинок, КМА растворяют в гексиловом, октиловом и лауриловом спиртах. КМА может входить в состав для крашения натуральной замши [83], в состав термоплавких композиций для разметки дорожного полотна [84], а также в состав композиции для звукопоглощающих покрытий [85, 86]. Чтобы приготовить водорастворимую печатную краску для бумаги [87], КМА растворяют в диэтиленгликоле при 120–150 °С, охлаждают до 80 °С, вводят желтый пигмент, льняное масло и водный раствор аммиака.

Таким образом, аддукт КМА – превосходное сырье для получения химически чистой МПК, а также является основой для синтеза практически полезных продуктов. Высокие пленкообразующие свойства КМА и его эфиров делают их незаменимыми компонентами в различных пленкообразующих композициях. Технология КМА проста, не требует сложного технологического оборудования и может быть использована на любом лесохимическом заводе.

*Терпеномалеиновые аддукты (ТМА).* Пионером в области получения ТМА (или ТМС), несомненно, является фирма Hercules Powder, благодаря которой были проведены большие исследования в сороковых годах прошлого века, посвященные синтезу этого продукта из скипидара [1].

Из литературных данных [88] известен способ получения ТМА путем взаимодействия терпеновых углеводородов с МА в присутствии салициловой кислоты при температуре 150–180 °С. Автор работ [89–91] предложил способ получения смолы ТМС, образующейся при взаимодействии МА с терпеновыми углеводородами в присутствии катализатора ( $H_3PO_4$ ). Известен способ получения аддуктов ТМА [92], содержащего менее 15% диаддукта. Реакция взаимодействия терпенов с МА проводилась при 140–200 °С в среде толуола и в присутствии йода. Предложен способ получения ТМА в присутствии катализатора  $NH_4I$  с целью снижения содержания диаддуктов в смоле [48] и сокращения длительности процесса.

Более глубокие и всесторонние исследования проводились в 1980–2000 гг. в Белорусском государственном технологическом университете. Проведены исследования [93–95] по получению ТМС из различных видов скипидара, индивидуальных терпеновых углеводородов, подобраны оптимальные условия их получения, синтезированы вторичные продукты, исследованы свойства и их применение в различных отраслях промышленности. Полученные данные легли в основу разработки технологии смолы ТМС (ТУ 13-028108-175-90), которая была внедрена на ОАО «Лесохимик». Производство смолы ТМС осуществлялось в 1985–1995 гг. Результаты исследований физико-химических свойств моно- и диаддуктов ТМС представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, моно- и диаддукты ТМС, полученные из различных скипидаров, имеют близкие физико-химические свойства и содержание их в ТМС колеблется в среднем на одном уровне за исключением ТМС, полученной из обеспиленного скипидара. Методом ГЖХ анализа был изучен состав моноаддуктов. Результаты исследований приведены в табл. 2. Как видно из данных табл. 2, моноаддукты ТМС в основном состоят из терпеномалеиновых аддуктов  $\alpha$ -фелландрена и  $\alpha$ -терпинена, массовая доля которых составляет 78,9–85,0 %. На основании проведенных исследований и литературных данных автором [95] была предложена возможная схема взаимодействия терпеновых углеводородов скипидара с МА (рис. 2), а для сокращения длительности процесса получения ТМС – катализаторы  $H_2O$  или  $P_2O_5$ .

В работе [96] приводится синтез и свойства солей тяжелых металлов ТМС. Кобальтовые, никелевые и марганцевые соли ТМС испытаны в качестве модификаторов резиновых смесей,

Таблица 1. Физико-химические свойства моно- и диаддуктов терпеномалеиновых смол, полученных из различных видов скипидара [95]

Вид скипидара	Вид аддукта	Содержание в ТМС, %	М, у.е.	d420, г/см <sup>3</sup>	КЧ, мг КОН/г	v20 при 100 °С, МПа·с	T <sub>p</sub> , °С
Живичный	Моноаддукт	41	234	1,1385	364	39,1	85
	Диаддукт	59	460	1,2318	390		
Экстракционный	Моноаддукт	42	236	1,1386	460	39,2	87
	Диаддукт	58	470	1,2392	400		
Сульфатный	Моноаддукт	43	233	1,1384	465	39,0	86
	Диаддукт	57	465	1,2320	398		
Обеспиененный	Моноаддукт	58	235	1,1318	462	39,1	78
	Диаддукт	42	420	1,2315	395		

Таблица 2. Качественный и количественный состав моноаддуктов ТМС [95]

Вид моноаддукта ТМС	Массовая доля аддукта, %				
	аддукт α-фелландрена	аддукт α-терпинена	аддукт 2,4-п-ментадиена	аддукт 3,8(9)-п-ментадиена	аддукты неустановленного строения
Из живичного скипидара	43,0	42,0	1,5	7,0	6,5
Из экстракционного скипидара	45,0	39,0	1,5	6,1	8,4
Из сульфатного скипидара	45,5	38,5	1,2	6,5	8,3
Из обеспиененного скипидара	34,0	44,9	4,4	7,5	9,2

позволяющих повысить прочность связи резины с металлокордом в сравнении с традиционными модификаторами. С целью повышения эксплуатационных свойств ТМС предложено [97] ее модифицирование фенолформальдегидной смолой (ФФС).

Авторами [98] описываются смолистые малеимиды терпенового ряда и способ их получения. Рядом авторов [99–101] разработаны способы получения малеимидов терпенового ряда. Смолообразные терпеномалеимиды исходного строения терпен – имид – имид – терпен, имеющие  $M = 500–700$  и  $T_p = 70–115$  °С, получали взаимодействием при 140–240 °С диамина в смеси аддуктов несопряженного терпена и МА.

Доказано, что при каталитической изомеризации низкосортных скипидаров (обеспиененного живичного и др.) образуется до 50% соединений, способных вступать в реакции диенового синтеза [102]. В лабораторных условиях разработана технология терпеномалеинофумаровых аддуктов.

Аддукты ТМА могут быть этерифицированы с образованием светопрочных, очень светлых смол, модифицируемых маслами или природными смолами. Этерификация ТМА одноатомными спиртами приводит к образованию жидкостей с высокой  $T_{кип}$ , которые могут служить пластификаторами или высококипящими растворителями [59]. Этерификацией ТМА двухатомными спиртами или простыми эфирами, имеющими два свободных гидроксильных, можно получать более или менее твердые смолы. В частности, при этерификации этиленгликолем получают твердые светлые смолы с КЧ 40 мг КОН/г и  $T_{пл} = 100$  °С [59]. При этерификации глицерином получают твердые и хрупкие смолы, растворимые в спирте и применяемые в качестве заменителей шеллака [59]. Синтезированы терпеномалеиновые и терпенофумаровые аддукты, модифицированные одноатомными спиртами [102].

В работах [103, 104] описываются способы получения различных эфиров на основе ТМА. Показана возможность их использования в качестве пленкообразующих компонентов и пластификаторов лакокрасочных композиций. Разработан способ получения олигоэфиров глицерина и аддуктов малеиновой и фумаровой кислот с изомеризатами живичного и экстракционного скипидара [105]. Проводили взаимодействие изомеризата с МА и 5%-ным водным раствором HCl в течение 1,5 ч при 170 °С, а после 10 ч выдержки добавляли глицерин в токе N<sub>2</sub> при 240 °С.

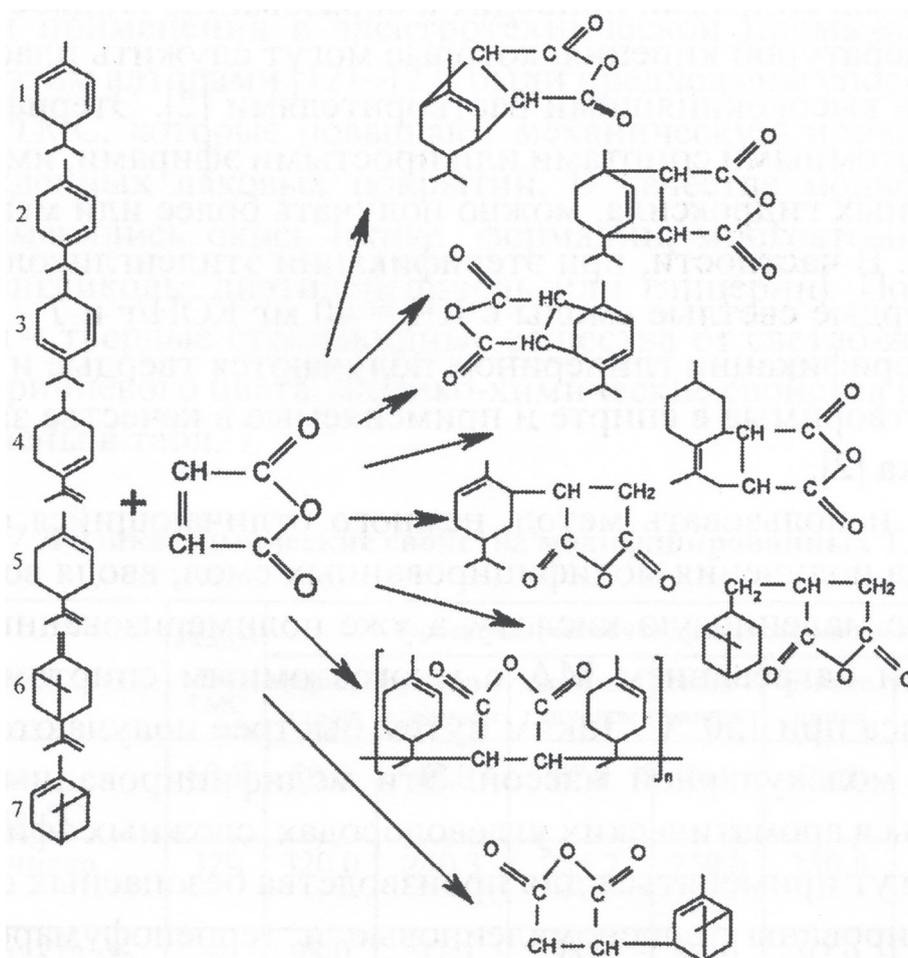


Рис. 2. Схема взаимодействия терпеновых углеводородов скипидара с малеиновым ангидридом:  
 1 –  $\alpha$ -фелландрен; 2 –  $\alpha$ -терпинен; 3 – 2,4-*n*-ментадиен; 4 – 3,8(9)-*n*-ментадиен; 5 – дипентен; 6 –  $\beta$ -пинен; 7 –  $\alpha$ -пинен

Fig. 2. Schemes of turpentine terpenes' reactions with maleic anhydride: 1 –  $\alpha$ -phellandrene; 2 –  $\alpha$ -terpinene; 3 – 2,4-*n*-mentadiene; 4 – 3,8(9)-*n*-mentadiene; 5 – dipentene; 6 –  $\beta$ -pinene; 7 –  $\alpha$ -pinene

Проведены исследования [90, 91] по получению термоотверждаемых композиций на основе ЭС, где в качестве отвердителя использовались ТМС. Композиции при термоотверждении образовывали лаковые покрытия, которые обладали пониженными твердостью, диэлектрикой и адгезией к металлам. В связи с этим авторами [106–108] были предложены способы модификации ТМС, которые повышают физико-механические свойства термоотвержденных лаковых покрытий. В качестве модификаторов ТМС применялись окись цинка, формалин, многоатомные спирты (этиленгликоль, диэтиленгликоль или глицерин). Получаемые продукты – твердые стекловидные вещества от светло-желтого до светло-коричневого цвета. На основе модифицированных смол ТМС (МТМС) с использованием ЭС Э-40 были разработаны рецептуры термоотверждаемых композиций ЛА-6 и ЛА-6Г и изучены их физико-механические свойства. Как показали испытания, по основным показателям лаки ЛА-6 и ЛА-6Г значительно превосходят требования ГОСТа 21428-75 и рекомендованы к опытно-промышленному производству.

В работе [109] приводятся данные по синтезу монопентахлорфенилового эфира ТМА, который был использован в качестве антисептика для волокнистых материалов. Нами [110–112] была разработана антикоррозионная и антимикробная добавка на основе ТМС, модифицированной этаноламином (состав АС-1), для крепированной бумаги силовых кабелей, заменяющая традиционно используемый в кабельной промышленности нафтенат меди. По разработанной технологии выпущена опытно-промышленная партия АС-1, которая успешно прошла испытания на кабельных заводах Финляндии и России и была рекомендована ВНИИКП для внедрения (в рамках про-

дажи лицензии № 708 (8907) АО «Объединенные бумажные фабрики» (Финляндия, г. Валкеа-коски)). На основе антимицробной добавки был разработан способ получения лаковой смолы [113–115], который заключался в дополнительной этерификации имидизированной ТМС гекситом при 180–190 °С в течение 2,5–3,5 ч.

Известен способ получения мебельного лака [116] на основе коллоксилина, окситерпеновой смолы и эфира гарпиуса с добавкой растворителей, который отличается тем, что с целью улучшения внешнего вида и физико-механических показателей покрытия в состав лака вводят абие-тиновую кислоту и гликолевый эфир ТМА. Соотношение коллоксилина : окситерпеновой смолы : эфира гарпиуса : гликолевого эфира ТМА – 4,3 : 2,7 : 2 : 1.

Таким образом, смолы ТМС представляют собой высокореакционноспособные аддукты, на основе которых можно получить широкий спектр новых вторичных продуктов: резинатов, эфиров, имидов и т.д. Технология ТМС не требует специального технологического оборудования.

*Канифолетерпеномалеиновый аддукт (КТМА).* Идея получения малеиновых смол из полупродукта канифольно-терпентинного производства – терпентина – заслуживает особого внимания. Неоднородность его химического состава (наличие смоляных кислот и терпеновых углеводов, имеющих системы сопряженных двойных связей), а также возможность протекания процессов изомеризации в смоляных кислотах и терпеновых углеводородах в ходе реакции открывают перспективу получения нового аддукта ТДМА. Удобство использования терпентина для получения аддукта также состоит в том, что поступая на канифолеварочную колонну, он уже предварительно нагрет до температуры 100–140 °С, что дает экономические преимущества, например, по сравнению со скипидаром, из которого получают ТМС.

Поэтому тщательные и всесторонние исследования по получению аддукта из терпентина проводились в Институте физико-органической химии НАН Беларуси (1986–1993, 2008–2015 гг.), в Химико-технологическом центре НАН Беларуси (1993–1998 гг.) и в ИХНМ НАН Беларуси (1998–2002 гг.). Синтезированный продукт получил условное название – канифолетерпеномалеиновый аддукт (КТМА) или техническое название – канифолетерпеномалеиновая смола (КТМС).

Нами [117–119] было исследовано получение КТМС из полупродукта канифольно-терпентинного производства – терпентина, содержащего 60% смоляных кислот и 40% скипидара, путем его обработки МА (40,1–45,1 мас.%) при  $190 \pm 2$  °С. Основным источником получения КТМС служили смоляные кислоты и терпеновые углеводороды скипидара, имеющие системы сопряженных двойных связей. Количество МА, вводимого в реакционную смесь, рассчитывали исходя из группового и химического состава терпентина. Полученная КТМС обладала высокими физико-химическими характеристиками (КЧ 273,3–267,1 мг КОН/г,  $T_p = 73,0–70,5$  °С). Выход КТМС составлял 90,1–92,0%.

Следует отметить, что в терпентине, поступающем на дальнейшую переработку, содержание смоляных кислот и скипидара может колебаться в широком интервале от 30/70 до 70/30 мас.%, тогда как способ [117] рассчитан только на получение КТМС из терпентина состава 60/40 мас.%. Поэтому авторами [120] были проведены дополнительные исследования. В табл. 3 приведены физико-химические свойства полученных КТМС. Методом ЯМР-спектроскопии изучен состав смол КТМС [121].

Таблица 3. Физико-химические свойства КТМС [120]

Условия реакции		Физико-химические свойства				
групповой состав терпентина, мас.%	количество введенного МА, мас.%	наименование смолы	$T_p$ , °С	КЧ, мг КОН/г	$v^{20}$ , сСт	Выход смолы, %
30/70	57,7	КТМС <sub>30/70</sub>	67,3	277,4	77,8	85,0
40/60	52,8	КТМС <sub>40/60</sub>	69,0	273,6	103,8	86,0
50/50	48,0	КТМС <sub>50/50</sub>	70,3	271,8	123,0	87,9
60/40	43,1	КТМС <sub>60/40</sub>	72,8	269,3	142,2	89,1
70/30	38,3	КТМС <sub>70/30</sub>	78,1	267,1	158,6	91,8

Как видно из данных табл. 4, с увеличением глубины модифицирования терпентина состава: 30/70–70/30 мас.% МА наблюдаются значительные изменения составов полученных аддуктов КТМА. Так, содержание МПК возрастает соответственно от 24,3 до 51,9 мас.%. Содержание аддуктов ТМА понижается с 70 до 30 мас.%. Наблюдается увеличение общего содержания смоляных кислот от 5,7 до 18,1 мас.%. Из них содержание дегидроабиединовой кислоты увеличивается от 2,0 до 3,7 мас.%, изоимаровой – от 1,2 до 6,2 мас.% и пимаровой кислоты – от 1,4 до 7,4 мас.% соответственно. При этом содержание смоляных кислот не установленного состава составляет 0,8–1,1 мас.%. Варьирование содержания смоляных кислот в аддуктах КТМА определено составом используемого терпентина (от 30/70 до 70/30 мас.%).

Таблица 4. Состав аддуктов КТМА, определенный методом ЯМР

Образец	Состав, мас.%						
	МПК	ТМА	общее содержание СК	Смоляные кислоты			
				дегидроабиединовая	изоимаровая	пимаровая	СК не установленного состава
ТМА	–	97,0	–	–	–	–	–
КТМА <sub>30/70</sub>	24,3	70,0	5,7	2,0	1,2	1,4	1,1
КТМА <sub>40/60</sub>	33,6	60,0	6,4	2,4	1,4	1,6	1,0
КТМА <sub>50/50</sub>	40,4	50,0	9,6	3,5	2,2	3,0	0,9
КТМА <sub>60/40</sub>	45,6	40,0	14,4	2,9	4,7	5,8	1,0
КТМА <sub>70/30</sub>	51,9	30,0	18,1	3,7	6,2	7,4	0,8
КМА	80,0	–	20,0	–	–	–	–

Смола КТМС представляет собой сплав МПК, аддуктов терпеновых углеводородов и смоляных кислот, не реагирующих с МА (дегидроабиединовой, дигидроабиединовой, пимаровой, изоимаровой). В работах [48, 117, 118] для ускорения реакции диенового синтеза и увеличения выхода КТМС в качестве катализаторов были предложены йодистые алкилы:  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_9\text{I}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{I}$  (в количестве 0,05–0,35 мас.%) и  $\text{NH}_4\text{I}$ . Применение данных катализаторов приводило к увеличению выхода продукта до 98% и сокращению продолжительности процесса с 10 до 5 ч. Однако их применение вызывало снижение у КТМС  $T_p$  с 73,8 до 62 °С и КЧ с 273 до 262 мг КОН/г.

Предложен способ получения КТМС [122, 123] в присутствии катализаторов – йодистых металлов, позволяющий получить высокоплавкую смолу из терпентина, минуя стадию его переработки в канифоль и скипидар. Использование катализаторов  $\text{LiI}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{CaI}_2$  в количестве 0,3 мас.% позволяет снизить продолжительность процесса до 4 ч и увеличить выход продукта до 98%. По разработанной технологии на имеющемся оборудовании ЗАО «ОРГХИМ» (г. Урень, Российская Федерация) была выпущена экспериментальная партия КТМС, которая успешно прошла испытания в композиционных составах различного назначения и была рекомендована для внедрения на предприятиях ЕАЭС.

Изучена возможность использования экстракционного и сульфатного скипидаров при синтезе КТМС [124, 125]. Установлено, что физико-химические свойства смол, полученных из растворов сосновой живицы в экстракционном скипидаре, находились на уровне свойств КТМС, полученных из растворов сосновой живицы в живичном или сульфатном скипидаре. Использование экстракционного или сульфатного скипидара в растворах живицы не оказывает какого-либо существенного влияния на изменения в свойствах КТМС. Предлагаемый способ получения КТМС открывает пути для более широкого их применения.

Химическое протекание реакции диенового синтеза смоляных кислот и терпеновых углеводородов с МА приведен на рис. 1 и 2. Реакция диенового синтеза начинает протекать уже при низких температурах, начиная с 50–60 °С. В этих условиях с МА реагирует наиболее реакционноспособная из кислот – левоимаровая до полного ее превращения в МПК. Эта реакция практически завершается при 100 °С. В интервале 100–150 °С содержание абиединовой, палюстровой и неоабиединовой кислот в реакционной смеси практически не изменяется. При температуре 150 °С и выше до 200 °С в присутствии МА наблюдается реверсия двойных связей в этих кисло-

тах с образованием левопимаровой кислоты, которая и реагирует с МА. Таким образом, в реакцию вступают все кислоты абиетинового типа. Смоляные кислоты – дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая, пимаровая, изопимаровая, сандаракопимаровая вследствие особенностей своего химического строения не участвуют в реакции диенового синтеза.

Бициклические терпеновые углеводороды типа  $\alpha$ -,  $\beta$ -пинена при высоких температурах изомеризуются в моноциклические терпены (реакция идет с образованием  $\alpha$ -терпинена и  $\alpha$ -фелландрена, имеющих систему сопряженных двойных связей), которые далее реагируют с МА.

Вследствие особенностей своего химического состава КТМС должна обладать широким спектром эксплуатационных свойств. Поэтому дальнейшие исследования были посвящены этому вопросу. В работе [126] исследовали устойчивость к термоокислительной деструкции малеиновых смол, полученных на основе скипидара, канифоли и терпентина. Для проведения исследований использовали ТМС, КМА, КТМС и живичную канифоль. Для определения параметров термоокислительной деструкции полученных смол применяли методы динамической и изотермической термогравиметрии (ТГ) [127]. Установлено, что устойчивость к термоокислительной деструкции смол КТМС находится в прямой зависимости от их состава. В связи с различной устойчивостью КТМС к нагреванию, смолы КТМС<sub>30/70</sub> и КТМС<sub>40/60</sub> целесообразно использовать в реакциях, протекающих при 160–190 °С, а смолы КТМС<sub>50/50</sub>, КТМС<sub>60/40</sub> и КТМС<sub>70/30</sub> – при 200–210 °С.

При обработке аддуктов этанол-, диэтанол-, триэтаноламинами или NaOH получаемые соли более термостойки, чем их аналоги на основе живичной канифоли. Наиболее термостойкими являются натриевые соли КМА, КТМА и ТМА [128, 129]. Полученные экспериментальные данные легли в основу рецептур смазочно-охлаждающих жидкостей: СОЖ-ЛХ, СОЖ-ЛХ-1, СОЖ-ЛХ-2 [48, 78, 130] (производимых в ИХНМ НАН Беларуси) с использованием термостабильных солей терпеноидномалеиновых смол.

Достаточно высокая термостабильность смолы КТМС позволяет использовать ее в рецептурах термопластичных композиций и, в частности, клее-расплаве [131] для склейки радиодеталей в отклоняющих системах телевизионных приемников. Одним из путей, повышающих эксплуатационные свойства клея-расплава и расширяющий диапазон его применения, является дополнительная модификация КТМС. Поэтому нами [132–135] была исследована устойчивость к термоокислительной деструкции этилен-, диэтилен-, пропилен- и бутиленгликолевых эфиров КТМС. Установлены линейные корреляции между температурой начала процесса термоокислительной деструкции в эфирах, их  $v^{20}$  и  $T_p$ . Устойчивость к термоокислительной деструкции эфиров КТМС находится в прямой зависимости от их состава и различается на десятки градусов от исходной смолы КТМС. Благодаря высокой термостабильности полученные эфиры могут быть использованы в клеях-расплавах.

С целью повышения термических и диэлектрических свойств КТМС был предложен способ ее модификации [136]. В качестве модификаторов использовали алкилфенолдисульфоформальдегидную смолу – октофор S<sub>10</sub> [137] и алкилфеноламиновою смолу – октофор N [138]. Оптимальным количеством модификатора является 8 мас.%. Из двух предложенных модификаторов более предпочтителен октофор N. Ввиду того что предлагаемые способы модификации КТМС отличаются простотой технологического процесса, отсутствием отходов производства и сточных вод, получаемые на их основе продукты целесообразно использовать как базовые для разработки на их основе композиционных составов различного назначения.

На основе КТМС была разработана и испытана рецептура защитного флюсующего покрытия [139] для защиты выводных элементов радиодеталей от окисления в процессе пайки и выступающая одновременно в роли флюса. Водорастворимая композиция [140] на основе аммониевых солей КТМС может быть использована для лужения медной проволоки монтажных проводов вместо традиционных кислотных флюсов.

Предложено получение нового малеинового аддукта [141, 142] путем обработки смеси терпентина (смоляные кислоты – 60 мас.% и скипидар – 40 мас.%) и стирола МА с последующей отгонкой непрореагировавших остатков скипидара, стирола и МА. Смесь терпентина и стирола

использовали при соотношении соответственно, мас.‰: 95/5–30/70, а МА – в количестве 46,0–83,0. Продукт получил условное название канифолетерпеностирольно-малеиновый аддукт – КТСМА (КТСМС). Как видно из данных табл. 5, уменьшение в реакционной смеси массы терпентина с 95,0 до 30,0 мас.‰ и увеличение количества вводимого стирола от 5,0 до 70,0 мас.‰ и МА от 46,0 до 83,0 мас.‰ (по отношению к реакционной смеси) приводит к росту  $T_p$  от 84,0 до 115,0 °С, КЧ от 276,0 до 328,0 мг КОН/г,  $T_d^{cp}$  от 208,0 до 274,0 °С и увеличению выхода продукта от 93,6 до 99,0%.

Таблица 5. Получение и свойства аддукта КТСМА ( $T_{реакции} = 190 \pm 2$  °С,  $\tau = 9$  ч)

Состав реакционной смеси, мас.‰		Свойства продукта			
Терпентин/стирол	МА	$T_p$ , °С	КЧ, мг КОН/г	$T_d^{cp}$	выход, %
100 (терпентин)	43,1	72,8	269,3	198	91,8
95/5	46,0	84,0	276,0	208	93,6
90/10	50,0	88,0	280,0	215	94,0
80/20	55,0	93,0	288,0	220	95,0
70/30	60,0	97,0	296,0	230	96,0
60/40	65,0	100,0	304,0	240	97,0
50/50	71,0	105,0	312,0	252	98,0
40/60	77,0	108,0	320,0	269	98,0
30/70	83,0	115,0	328,0	274	99,0

Состав аддуктов КТСМА не изучался, однако он может представлять собой многокомпонентные сплавы из МПК, аддуктов терпеновых углеводородов с МА, стирольно-малеинового аддукта и смоляных кислот (не реагирующих с МА).

Таким образом, доступность исходного сырья, простота получения КТМС, высокие ее реакционные свойства делают эту смолу ценным химическим источником для получения новых продуктов. Использование предложенных способов получения КТМС на лесохимических заводах позволяет исключить стадию переработки сосновой живицы на канифоль и скипидар, как необходимого сырья для производства малеиновых смол, и получать продукт высокого качества непосредственно из терпентина.

*Малеиновый аддукт из политерпенов (МАП).* При производстве димеров терпенов на основе скипидара в качестве отходов образуются твердые полимеры терпенов со степенью полимеризации 3–6, которые не нашли применения. Однако было установлено, что по своим физико-химическим свойствам они могут быть использованы в рецептурах некоторых лакокрасочных материалов в качестве пленкообразователя и пластификатора лаковой основы [143]. В Лесотехнической академии (Санкт-Петербург, Российская Федерация) разработан ряд модификаций твердых полимеров, наиболее удачной из которых оказалась малеинотерпеновая смола (продукт взаимодействия полимера с МА).

Химическое присоединение МА к полимеру не изучалось, однако авторы [144] предположили, что реакция (на примере полимера  $\beta$ -мирцена) протекает по схеме, приведенной на рис. 3.

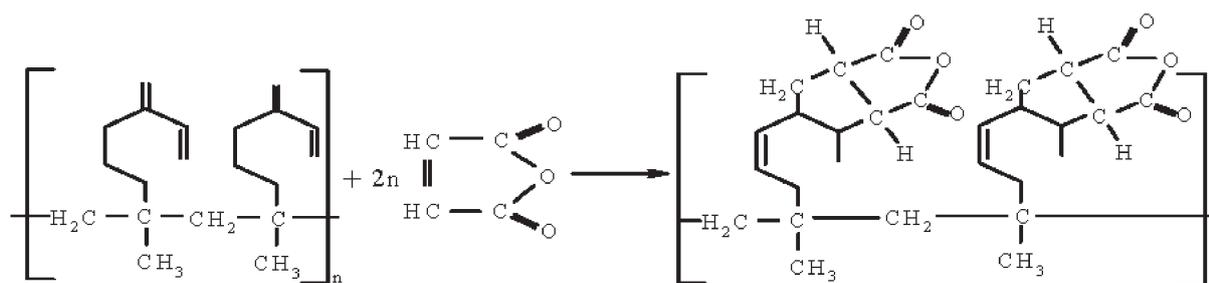


Рис. 3. Схема присоединения малеинового ангидрида к полимеру (на примере полимера  $\beta$ -мирцена)

Fig. 3. Scheme of maleic anhydride addition to a polymer (on the example of  $\beta$ -myrcene polymer)

На основании результатов лабораторных исследований и опытно-промышленных выработок на опытном заводе ЦНИЛХИ в ЛТА была разработана технология получения малеинотерпеновой смолы [144] на основе твердых полимеров терпенов. Установлено, что малеинотерпеновая смола может быть использована в рецептурах алкидных лаков и для частичной замены пищевых растительных масел и канифоли.

*Малеиновый аддукт из канифольных масел (МАКМ).* Канифольное масло представляет собой смесь продуктов термического разложения канифоли и ее глицеринового эфира. Канифольные масла являются отходом производства и не нашли практического применения.

В связи с этим в ИФОХ НАН Беларуси (1990–1995 гг.) были проведены исследования по получению и исследованию свойств аддуктов из канифольных масел. Предложен способ получения МАКМ или малеиновой смолы из канифольных масел (МСКМ – техническое название) [145, 146], заключающийся в обработке канифольных масел МА, у которых предварительно в течение 0,5 ч при 190–200 °С была отогнана вода, а также последующей выдержки полученной смеси в течение 2–3,5 ч и отгонке летучей части.

Предложенный способ получения МСКМ позволяет получить продукт с выходом 95–96%,  $T_p$  62–72 °С и КЧ 184–210 мг КОН/г, снизить стоимость МСКМ за счет использования в качестве терпеносодержащего продукта отхода лесохимической промышленности (канифольное масло); получить высококачественный продукт для замены дорогостоящей и дефицитной канифоли в рецептурах композиционных составов (флюс, СОЖ, сургуч) [147–149].

Схема взаимодействия МА с компонентами канифольного масла приведена в работе [145] и протекает предположительно по реакции, приведенной на рис. 4. При образовании МСКМ наиболее вероятны три типа взаимодействия МА с компонентами канифольного масла с получением аддукта Дильса–Альдера (1), ангидридов 2-алкилантарной кислоты (2), продуктов присоеди-

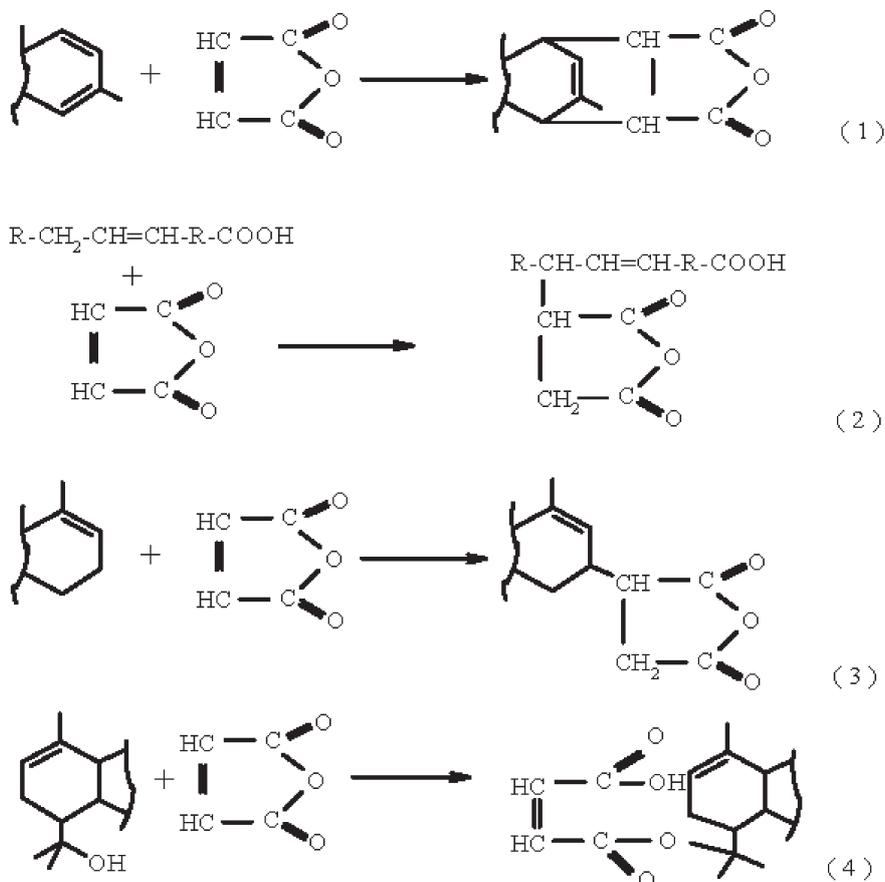


Рис. 4. Схема взаимодействия малеинового ангидрида с компонентами канифольного масла

Fig. 4. Scheme of the maleic anhydride reaction with components of rosin oil

нения МА путем замещения атома водорода метиленовой группы терпена, который мигрирует к углеродному атому малеинового ангидрида (3) и эфиров (4).

Терпеновые углеводороды канифольного масла и их кислородопроизводные с сопряженными двойными связями, а также смоляные кислоты абиетинового типа и жирные кислоты канифольного масла, имеющие сопряженные двойные связи, реагируют с МА с образованием аддуктов Дильса–Альдера. Жирные кислоты, не имеющие сопряженных двойных связей, реагируют с МА с образованием ангидридов 2-алкилянтарной кислоты.

Терпеноиды, неспособные образовывать сопряженные двойные связи в результате изомеризации или диспропорционирования, образуют МСКМ путем присоединения МА при замещении атома водорода метиленовой группы терпена [145].

С целью повышения консервирующих свойств флюса и исключения процесса расконсервации печатных плат перед пайкой, авторами [149] была разработана рецептура флюса на основе канифольного масла от производства эфиров канифоли, модифицированного МА и бромформом. Смола МСКМ может быть использована для получения основы СОЖ для обработки металлов [149]. Для опечатывания пакетов, бандеролей, посылок, помещений с целью снижения стоимости сургуча и улучшения его эксплуатационных свойств была разработана рецептура сургуча [149], содержащая вместо канифоли МСКМ. Сургуч на основе МСКМ из канифольных масел обладает большей прочностью, чем сургуч на основе канифоли.

В табл. 6 приведены физико-химические свойства рассмотренных аддуктов ТДМА в сравнении с аналогичными характеристиками традиционной живичной канифоли. Как видно из данных табл. 6, предложенные ТДМА по своим физико-химическим свойствам значительно превосходят канифоль. Использование ТДМА в рецептурах композиционных составов вместо канифоли в силу своих высоких физико-химических свойств может дать значительный эффект в усилении эксплуатационных свойств последних и позволяет экономить канифоль. Данные табл. 6 показывают, что из всех рассматриваемых аддуктов по своим физико-химическим свойствам наиболее предпочтительны: КМА, КТМА и ТМА. Наиболее термостойкими, обладающими высокими  $T_p$  и  $\rho_v^{110}$ , являются КМА и КТСМА.

Таблица 6. Физико-химические свойства терпеноидномалеиновых аддуктов

Продукт	$T_p$ , °С	КЧ, мг КОН/г	$v^{20}$ , сСт	$\rho_v^{110} \times 10^{-12}$ , Ом×см	$T_d^{cp}$ , °С
Живичная канифоль	65,0	165,0	14,6	1–1,5	200
МПК	$T_{пл}$ 223–228	265–290	–	–	–
КМА	$T_{пл}$ > 135	263,0	190,8	10–12	285
ТМА	60–80	320,0	19,6	0,1	–
КТМА	65–90	268–272	142,2	0,2–0,4	198
КТСМА	100	304,0	–	–	240
МАП	72,0	47,0	–	–	–
МАКМ	67–72	185–210	–	–	210

Примечание:  $\rho_v^{110}$  – удельное объемное электрическое сопротивление;  $T_d^{cp}$  – температура деструкции по усредненным данным ДТГ и ДТА.

Проведенный литературный поиск позволяет предложить схему получения КМА, ТМА, МАП, МСКМ и КТСМА (с использованием живичного, экстракционного и сульфатного скипидара) применительно к канифольно-терпентинному производству.

На рис. 5 приведена схема получения ТДМА в общей схеме переработки сосновой живицы на канифоль и скипидар. Как видно из данных рис. 5, например, при получении КТМС так же как и при получении живичной канифоли используют терпентин, который получают растворением сосновой живицы в оборотном живичном скипидаре. Если же исключить из схемы стадию уваривания терпентина на канифоль и скипидар, то использование способов [117, 123] станет невозможным из-за отсутствия оборотного скипидара. Поэтому получение КТМА по способам [117, 123] возможно только при функционировании всей технологической схемы производства. Для

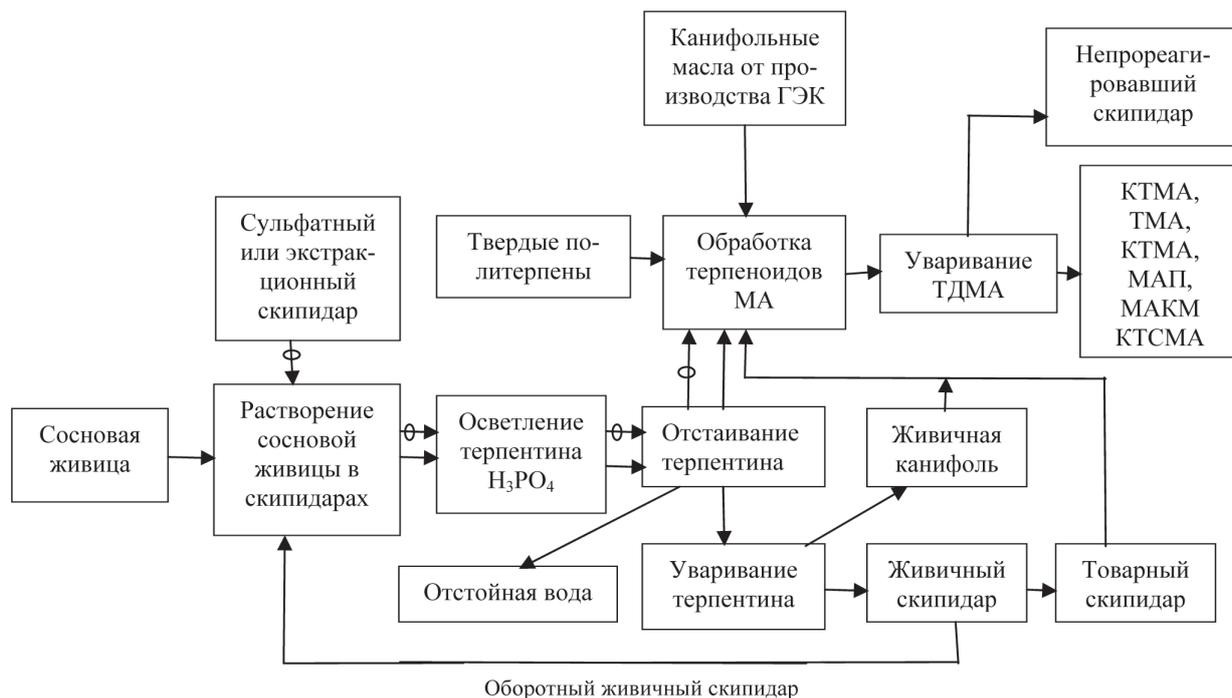


Рис. 5. Схема получения ТДМА в общей схеме переработки сосновой живицы на канифоль и скипидар (→ – получение КТМС с использованием живичного скипидара; ⇆ – получение КТМС с использованием экстракционного или сульфатного скипидара)

Fig. 5. Scheme of terpenoidmaleic adducts' production within the general scheme of pine sap conversion into rosin and turpentine → – preparation of rosin-terpenoidmaleic resins using sap turpentine; ⇆ – preparation of rosin-terpenoidmaleic resins using extraction or sulfate turpentine

того чтобы наладить производство КТМА, не нарушив технологического процесса переработки терпентина на канифоль и скипидар (см. рис. 5), целесообразно для растворения сосновой живицы использовать также экстракционный и сульфатный скипидары [124].

При получении КМА расплавленная канифоль с ректификационной колонны (после уваривания терпентина) направляется в реактор для модификации. При получении ТМА можно использовать товарный живичный скипидар (сульфатный или экстракционный скипидары). Для получения МАП и МАКМ достаточно загрузить имеющиеся в наличии твердые политерпены или канифольные масла в реактор для модификации.

Таким образом, как показали проведенные исследования, за последнее десятилетие нарабатаны бесценные знания по получению, исследованию свойств и применению ТДМА и их производных. Однако до сих пор эти знания остаются мало востребованными отечественной промышленностью. В настоящий момент на лесохимических заводах России, Беларуси и Украины из всех разработанных технологий используются только те, которые связаны с производством укрепленных клеев. Поэтому приведенные литературные данные могли бы представить определенный интерес для таких лесохимических компаний, как ОАО «Лесохимик» (Республика Беларусь), ТД «ПО ОРГХИМ», ЗАО «Оргсинтез» и ОАО «Вологодский ЛХЗ» (Российская Федерация).

Как видно из приведенного литературного обзора, терпеноидномалеиновые аддукты являются более перспективным лесохимическим сырьем для синтеза новых продуктов, чем традиционная канифоль. Высокая химическая реакционная способность ТДМА, широкий диапазон физико-химических свойств, достаточно простая технология получения и большие потенциальные возможности для синтеза на их основе высокоэффективных продуктов открывают перспективы для производства аддуктов.

К сожалению, в XX веке терпеноидномалеиновые аддукты не нашли своего достойного применения. В странах ЕАЭС исследования по созданию новых высокоэффективных терпеноидных

продуктов и по разработке на их основе композиционные составы со специальными свойствами в настоящее время практически не проводятся. В связи с этим актуально проведение научных исследований и практических работ по трем основным взаимосвязанным направлениям: освоение уже имеющихся технологий терпеноидномалеиновых аддуктов и их производных; разработка новых высокоэффективных продуктов на основе терпеноидномалеиновых аддуктов, обладающих комплексом полезных свойств (диэлектрическими и антисептическими свойствами, термостабильностью и т. д.); разработка технологий и расширение областей применения композиционных составов на их основе.

**Заключение и выводы.** На основании литературного обзора можно утверждать, что разработан широкий ассортимент терпеноидномалеиновых аддуктов и их производных для различных отраслей промышленности. В зависимости от применяемого сырья и условий получения можно синтезировать аддукты с широким диапазоном физико-механических, электрофизических и других свойств. Наиболее распространенными аддуктами являются: малеопимаровая кислота, канифольномалеиновый и терпеномалеиновый аддукты. Высокие физико-химические свойства и возможность производства терпеноидномалеиновых продуктов на лесохимических предприятиях ЕАЭС открывают широкие перспективы для разработки и производства на их основе новых композиционных составов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

#### Список использованных источников

61. Kalinowska-Kawalik, A. Condensation products esterified with rosin maleic anhydride, soluble in ethanol / A. Kalinowska-Kawalik, M. Taniewski // *Polimery, tworzywa wielko-czasteczkowe*. – 1965. – Vol. 10, N 2. – P. 60–61.
62. High softening point maleic modified tall oil rosin glycerol esters : pat. US3106550, USA : IPC C09F 1/04 / Biting Russel D., Berry David A. ; publ. date: 08.10.1963.
63. Соломенко, Н. А. Способ получения смолы ПЭМАК / Н. А. Соломенко, А. Б. Бараккер, В. П. Горин // *Гидролизная и лесохим. пром-сть*. № 1971. – N 4. – С. 22–23.
64. Бардышев, И. И. Изучение свойств пентаэритритовых эфиров малеинизированной канифоли / И. И. Бардышев, Г. В. Бронникова // *Гидролизная и лесохим. пром-сть*. – 1965. – № 8. – С. 11–13.
65. Ефименко, В. И. Совершенствование производства «Смолы КМ» / В. И. Ефименко // *Гидролизная и лесохим. пром-сть*. – 1966. – № 6. – С. 19–20.
66. Novel sizing agents for paper : pat. US2771464, USA : IPC D21H 17/62 / Randall Hastings, Drechsel Erhart K., Edward Strazdins ; publ. date: 20.11.1956.
67. Boyer, J. L. Novel sizing agents for paper / J. L. Boyer // *Naval Stores Rev. Intern. Yearbook*. – 1957. – P. 18.
68. Verfahren zur Modifizierung von unter Verwendung von Maleinsäure erhaltenden Diels-Alder-Addukten : pat. DE1770657, Germany : IPC C08G 18/46, C08G 18/67, C08G 63/685, C08G 64/00, C08L 69/00, C09D 155/04, C09D 167/00 / Kasper Eberhard Dipl.-Chem DR. ; publ. date: 04.11.1971.
69. Sethia, G. K. Methods for the preparation and composition kanifolemaleic resins / G. K. Sethia // *Paintindia*. – 1972. – Vol. 22, N 7. – P. 30–32.
70. Polyamine resinous composition and an ink made therefrom : pat. US2461918, USA : IPC C09D 11/02 / Edward Petke Frederick ; publ. date: 15.02.1949.
71. Sposób wytwarzania nowych 6<sup>a</sup>, 16<sup>a</sup>-dwumetylosteroidów : pat. PL74335, Poland : IPC C07C 169/26 / Schering A. G. ; publ. date: 30.10.1974.
72. Penczek, P. Utwardzanie żywic epoksydowych addytywne kalafonii / P. Penczek // *Polimery – tworzywa wielko-czasteczkowe*. – 1975. – Vol. 20, № 8. – P. 371–376.
73. Procedeu pentru obținere unor rășini alchidice solubile în apă, utilizate ca agenți pentru incleirea în masă a hirtiei : pat. RO59213, Romania : IPC D21H 3/32, C08G 27/00 / Domide Teodor Constantin, Sburian Emilia, Niculescu Stefan, Popescu Ana ; publ. date: 30.10.1975.
74. A process for preparing an aqueous suspension of rosin : application JP55-18744, Japan : IPC C09J 3/16 / Sugasava Noboru, Tasiro Fumio, Isobe Asaro, Tanaka SigeYosi ; publ. date: 21.07.1980.
75. The water-soluble adhesive polypropylene film : pat. JP51-160696, Japan : IPC C09J 3/16 / Sugasava Noboru, Tasiro Fumio, Isobe Asaro, Tanaka SigeYosi ; publ. date: 21.07.1978.
76. Composition polymerique thermoadhésive et procede d'obtention : pat. RO63639, Romania : IPC C09J 3/14 / Ciobanu Nikolae, Coldenberg Serbon, Opris Maria, Mateescu Mihaela ; publ. date: 15.11.1978.
77. Feldon, M. Ethyl maleopimaric soap as emulsifier for GR-S polymerizations / M. Feldon, F. L. McKennon, R. V. Lawrence // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. – Vol. 44. – P. 1662–1664.
78. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. 13218 Респ. Беларусь : МПК C10M 173/02, C10M 177/00 / А. Ю. Ключев, В. Е. Агабеков, Е. В. Карпинчик, А. А. Петухов, Ю. Н. Жидков, Н. Р. Прокопчук, А. П. Ювченко, Тянь Янь ; дата публ.: 30.12.2008.

79. Липкий состав для уничтожения бытовых насекомых : а. с. 733596 СССР : МПК5 А01N 23/00 / К. И. Тюленев, И. П. Стрелец, В. А. Самкин, Т. А. Ожерельева, Л. Ф. Нефедова, И. К. Литвинцов, Е. В. Захаров, З. З. Голубева, И. В. Гвоздева, Т. С. Беляева ; дата публ. 15.05.1980.
80. Краска для флексографической печати на полиуретане : а. с. 711074 СССР : МПК5 С09D 11/10 / С. А. Сатушев, Н. М. Дзюба, В. Т. Левченко, А. П. Греков, А. К. Чайко, В. В. Ярошенко, Т. С. Иванова ; дата публ.: 25.01.1980.
81. Краска для глубокой и флексографской печати : а. с. 709655 СССР : МПК5 С09D 11/10 / А. Л. Кравченко, Н. П. Дорошенко, А. А. Туркин, Н. И. Орел, Г. А. Соснин, В. А. Гапов ; дата публ. 15.01.1980.
82. Colorless solvent for printing ink compositions : pat. JP53-27962, Japan : IPC C09D 11/00 / Takizava Fumio, Simidzu Tosimiti, Arisaka TsuYosi ; publ. date: 11.08.1978.
83. Состав для крашения изделий из натуральной замши и велюра : а. с. 907115 СССР : МПК5 D06P 3/32 / Э. Ц. Лупьян, Л. П. Шульман, А. А. Дерябина, П. И. Белькевич, Г. М. Прохоров ; дата публ. 23.02.1982.
84. Hot melt compositions for roadway marking : pat. JP53-12261, Japan : IPC C09J 3/14 / Takizava Fumio, Simidzu Tosimiti, Arisaka TsuYosi ; publ. date: 12.09.1980.
85. Soundproofing coating : pat. JP54-68839, Japan : IPC C09D 121/00, C09D 163/00, C09D 193/00, C09D 5/00 / Nishino Sakae, Wada Isao, Shinohara Tashio ; publ. date: 02.06.1979.
86. Soundproofing coating : pat. JP54-56634, Japan : IPC C09D 121/00, C09D 163/00, C09D 93/00, C09D 5/00 / Nishino Sakae, Wada Isao, Shinohara Tashio ; publ. date: 07.05.1979.
87. Водорастворимая печатная краска для бумаги : а. с. 660997 СССР : МПК5 С09D 11/10 / В. П. Захарычев, А. А. Туркин, Н. И. Орел, Г. А. Соснин, Л. А. Поликанова, Ю. Ф. Барболин, С. Р. Гаевская ; дата публ.: 05.05.1979.
88. Способ получения аддукта Дильса–Альдера : pat. PL125622, Poland : IPC C09F 1/04 / Matynia T. ; publ. date: 31.03.1984.
89. Method of obtaining a hardener for epoxy resins : pat. PL129726, Poland : IPC C08K 5/10 / M. Tadeusz ; publ. date: 30.06.1984.
90. Аддукты Дильса–Альдера в качестве отвердителей эпоксидных смол / Т. Matynia // J. Appl. Polym. Sci. – 1980. – V. 25. – № 1. – P. 1–13.
91. Аддукты Дильса–Альдера терпеновых углеводородов в качестве продуктов для синтеза отверждающих агентов и эпоксидных смол / Т. Matynia // Polimery. – 1980. – V. 25. – № 6–7. – P. 227–230
92. Process for the preparation of terpenomaleic anhydrides containing less 15% di-adduct : pat. US4055576, USA : IPC C07D 307/89 / Robert William Schluenz, Curry Beach Davis ; publ. date: 25.10.1977.
93. Препрег : а. с. 1068447 СССР : МПК5 С08L 27/24, С08J 5/24 / Р. Г. Шляшинский, В. М. Хоружий, Ю. П. Клюев, Э. Н. Мануков, А. А. Шагинов, Л. П. Метешкина, Г. Ф. Савиных, А. А. Вахрамеева ; дата публ.: 23.01.1984.
94. Препрег : а. с. 1062230 СССР : МПК5 С08L 27/24 / Р. Г. Шляшинский, В. М. Хоружий, Э. Н. Мануков, Ю. П. Клюев, Г. И. Войтеховская, В. Г. Казущик, Л. И. Михайловская ; дата публ.: 23.12.1983.
95. Проневич, А. Н. Получение, свойства и применение терпеномалеиновых смол : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / А. Н. Проневич ; Бел. гос. техн. ун-т. – Минск, 1999. – 22 с.
96. Васильев, И. А. Синтез и свойства солей тяжелых металлов терпеномалеиновых смол / И. А. Васильев, А. И. Ламоткин, А. Н. Проневич // Молодые лесохимики – ускорению научно-технического прогресса : тезисы докл. на отрасл. конф. молодых специалистов, Горький, 20-21 окт. 1988 г. / Горковская обл. правл. ВХО им. Д.И. Менделеева. ЦНИЛХИ. – Горький, 1988. – С. 11–12.
97. Способ получения терпенофенолформальдегидной смолы : а. с. 1851942 СССР : МПК7 С08G 8/30 / А. И. Ламоткин, А. Н. Проневич, Б. А. Гурьян ; дата публ.: 15.11.1987.
98. Maleimides terpeniques et leur procede de preparation : pat. FR2400015, France : IPC C07F 207/44, C08K 5/34 / Albert Peter Gysegem ; publ. date: 11.04.1979.
99. Polymers of terpenomaleic anhydride adducts with aliphatic diamines : pat. US4046748, USA : IPC C08G 73/10 / Robert William Schluenz, Curry Beach Davis ; publ. date: 06.09.1977.
100. Resinous terpene maleimide and process for preparing the same : pat. US4080320, USA : IPC C07D 209/84 / Robert William Schluenz, Curry Beach Davis ; publ. date: 21.03.1978.
101. Resinous terpene maleimide and processfor preparing same : pat. GB1577448, England : IPC C08G 73/10, C08G 73/10, C08L 23/08, C09J 3/16 / Robert William Schluenz, Curry Beach Davis ; publ. date: 28.09.1980.
102. Романина, Т. А. Синтез терпеномалеиновых и терпенофумаровых аддуктов, модифицированных одноатомными спиртами / Т. А. Романина, К. В. Панкова, В. С. Шавырин // Гидролизная и лесохим. пром-сть. – 1969. – № 5. – С. 12.
103. Способ получения непредельных олигоэфиров многоатомных спиртов : а. с. 507558 СССР : МПК5 С08С 69/60, С07С 67/00 / В. В. Базыльчик, Н. П. Полякова, В. С. Шавырин, В. Н. Гусаков, Л. И. Шварцбург, В. Ю. Эрман ; дата публ.: 25.03.1976.
104. Способ получения непредельных олигоэфиров : а. с. 596575 СССР : МПК5 С08С 67/08, С07С 69/60 / В. В. Базыльчик, П. И. Федоров, В. С. Шавырин, А. Г. Лепейко, Н. П. Полякова, Л. И. Шварцбург, И. А. Масленников, В. Ю. Эрман, А. С. Фатина, Л. И. Неймарк, В. А. Грачева ; дата публ.: 14.02.1978.
105. Способ получения олигоэфиров глицерина и аддуктов малеиновой и фумаровой кислот с изомеризатами живичного и экстракционного скипидара : а. с. 891635 СССР : МПК5 С07С 69/60, С07С 67/00 / В. В. Базыльчик, В. С. Шавырин, П. И. Федоров ; дата публ.: 23.12.1981.
106. Клюев, А. Ю. Получение и исследование свойств термоотверждаемых лаков / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1996. – № 2. – С. 100–104.

107. Композиция для антикоррозионного покрытия : пат. 2017771 Рос. Федерация : МПК7 C09D 5/08, C09D 163/02, C09D 155:04 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. Е. Израилев, Д. И. Белый, А. Я. Валендо, В. С. Солдатов, А. И. Титов, А. А. Эрдман, С. С. Пуят, Р. И. Зеленина, Ю. П. Ключев, А. В. Андрианов, И. В. Антонович ; дата публ.: 15.08.1994.
108. Композиция для антикоррозионного покрытия : пат. 1103 Респ. Беларусь : МПК C09D 163/02, C09D 5/08, C09D 163/02 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, И. В. Турчанинова, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, А. И. Титов, А. Е. Израилев, С. С. Пуят, Д. И. Белый, Р. И. Зеленина ; дата публ.: 14.03.1996.
109. Монопентахлорфениловый эфир терпеномалеинового аддукта в качестве антисептика для волокнистых материалов : а. с. 677271 СССР : МПК5 C07C 69/657 / В. Я. Падерин, Т. А. Романина, Н. Р. Матюнин, В. А. Можухина, Т. А. Федина, Б. П. Осанов, Б. В. Зубковский, Л. М. Дубровина ; дата публ.: 23.07.1979.
110. Способ получения антимикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей : а. с. 1807051 СССР : МПК5 C07D 209/48, C23F 11/14 / Р. Г. Шляшинский, А. Е. Израилев, И. Б. Пешков, Д. И. Белый, А. С. Дегтяренко, А. Д. Чередниченко, С. С. Пуят, А. Ю. Ключев, А. И. Ламоткин, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. К. Рудакова, Л. В. Саранин, А. Н. Проневич ; дата публ.: 07.04.1993.
111. Шляшинский, Р. Г. Получение и свойства имидизированной терпеномалеиновой смолы / Р. Г. Шляшинский // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1998. – № 1. – С. 76–82.
112. Shlyashinsky, R. G. Preparation and investigation of modified terpenomaleic resins / R. G. Shlyashinsky, A. Y. Klyuev, N. R. Prokorchuk // Russian polymer news. – 2002. – Vol. 7, N 3. – P. 47–56.
113. Способ получения лаковой смолы : пат. 2028356 Рос. Федерация : МПК6 C09F 1/04 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. Я. Валендо, В. С. Солдатов, А. Е. Израилев, Д. И. Белый, А. И. Ламоткин, С. С. Пуят, И. В. Антонович, А. К. Страх, Е. Р. Краскина, А. Н. Проневич, А. А. Эрдман, А. С. Стромский ; дата публ.: 09.02.1995.
114. Получение и исследование свойств модифицированной терпеномалеиновой смолы / А. Ю. Ключев [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, вып. 4. – С. 656–660.
115. Shlyashinsky, R. G. Obtainment and investigation of properties of modified terpenomaleic resins / R. G. Shlyashinsky, A. Y. Klyuev, N. R. Prokorchuk // Journal of Balkan Tribological. – 2002. – Vol. 8, N 4. – P. 269–282.
116. Мебельный лак : а. с. 187194 СССР : МПК5 C09D 101/18 / В. И. Куприна, В. С. Шавырин, Л. А. Лабусов, Е. Б. Смирнова, В. Я. Падерин, Л. Л. Коршун, Э. С. Каменева, М. М. Ноткин ; дата публ.: 10.11.1966.
117. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы : пат. 672 Респ. Беларусь : МПК C09F 1/04 / Ю. П. Ключев, Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, С. С. Пуят, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, А. И. Ламоткин, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. Н. Проневич ; дата публ.: 30.06.1995.
118. Ключев, А. Ю. Синтез и изучение свойств канифолетерпеномалеиновой смолы (КТМС) / А. Ю. Ключев, Р. Г. Шляшинский, А. С. Стромский // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1995. – № 3. – С. 101–106.
119. Ключев, А. Ю. Технология получения канифолетерпеномалеиновой смолы / А. Ю. Ключев, Р. Г. Шляшинский // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. науч. конф., Минск, 24–29 мая 1993 г. : в 4 т. / НАН Беларусі ; редкол.: В.Н. Макатун, И.П. Мардилович. – Минск, 1993. – Т. 3. – С. 415.
120. Ключев, А. Ю. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из скипидарных растворов сосновой живицы / А. Ю. Ключев, Р. Г. Шляшинский // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1995. – № 5. – С. 98–103.
121. Исследование состава терпеноидномалеиновых аддуктов / А. Ю. Ключев [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2015. – № 4. – С. 154–164.
122. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из терпентина / А. Ю. Ключев [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 71, вып. 12. – С. 2056–2060.
123. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы : пат. 2105781 Рос. Федерация : МПК6 C09F 1/04 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. И. Титов, Р. И. Зеленина, Ю. П. Ключев, С. С. Пуят, И. В. Турчанинова, И. В. Антонович ; дата публ.: 27.02.1998.
124. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы : а. с. 1810368 СССР : МПК5 C09F 1/04 / Ю. П. Ключев, А. Ю. Ключев, И. В. Антонович, А. К. Страх, О. А. Новиков ; дата публ.: 23.04.1993.
125. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из растворов сосновой живицы в экстракционном и сульфатном скипидарах / Ю. П. Ключев [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журн. – 1998. – № 5. – С. 107–116.
126. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Ключев [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, вып. 6. – С. 997–1001.
127. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
128. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции аддуктов канифоли и их солей / А. Ю. Ключев [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 2. – С. 313–318.
129. Термоокислительная деструкция терпеноидномалеиновых аддуктов и их солей / А. Ю. Ключев [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2001. – № 1. – С. 84–88.
130. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов : пат. 1715 Респ. Беларусь : МПК C10M 173/02 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, С. С. Пуят, Ф. Ф. Можейко ; дата публ.: 30.09.1997.
131. Клей-расплав : пат. 1104 Респ. Беларусь : МПК C09J 167/02 / Р. Г. Шляшинский, А. Е. Израилев, А. И. Титов, А. Ю. Ключев, С. С. Пуят, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, И. В. Антонович, Р. И. Зеленина, Д. И. Белый ; дата публ.: 14.03.1996.
132. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции этиленгликолиевых эфиров канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Ключев [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журн. – 1998. – № 5. – С. 116–123.

133. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции диэтиленгликолевых эфиров канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Клюев [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т. 68. – Вып. 6. – С. 984–988.
134. Клюев, А. Ю. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции канифолетерпеномалеиновых смол и их сложных эфиров / А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, О. А. Новиков // Материалы, технологии, инструменты. – 1998. – № 4. – С. 60–64.
135. Особенности термоокислительной деструкции сложных эфиров канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Клюев [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2000. – №4. – С. 103–107.
136. Получение и исследование свойств модифицированной канифолетерпеномалеиновой смолы / А. Ю. Клюев [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1999. – Т. 72, вып. 3. – С. 505–509.
137. Способ осветления канифоли и ее производных: а. с. 617469 СССР : МПК6 C09F 1/02 / В. Я. Падерин, Т. Б. Федина, Н. Р. Манюшин ; дата публ.: 30.07.1978.
138. Способ получения модифицированной канифоли: а. с. 1039943 СССР : МПК6 C09F 1/04 / В. М. Костюченко, Г. В. Фатеева, В. Я. Падерин ; да публ.: 07.09.1983.
139. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1745478 СССР : МПК5 B23K 35/363 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. Я. Валендо, Д. И. Белый, А. Е. Израилев, Ю. П. Клюев, В. Т. Новиков, Г. Г. Свалов, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, С. С. Пуят, Е. Р. Краскина, Т. В. Никуленок, И. В. Антонович ; дата публ.: 07.07.1992.
140. Флюс для низкотемпературной пайки: пат. 2089367 Рос. Федерации : МПК6 B23K 35/363 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, И. В. Кулевская, В. С. Солдатов, А. И. Титов, А. Е. Израилев, С. С. Пуят, Л. В. Новицкая, А. С. Стромский, Р. И. Зеленина, И. В. Антонович ; дата публ.: 10.09.1997.
141. Клюев, А. Ю. Получение и исследование свойств канифолетерпеностирольно-малеиновых аддуктов / А. Ю. Клюев, В. Е. Агабеков, Н. В. Пучкова, Н. Р. Прокопчук // Хим. реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : тез. докл. XVIII Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив-2005», Минск, 18–21 октября 2005 г. / Институт химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол. В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2005. – С. 75.
142. Канифолетерпеностирольно-малеиновая смола и способ ее получения: пат. 10641 Респ. Беларусь : МПК C09F 1/00 / А. Ю. Клюев, А. Е. Агабеков, Н. В. Пучкова, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский ; дата публ.: 30.04.2007.
143. Киповский, А. Я. Малениотерпеновая смола на основе твердых полимеров терпенов / А. Я. Киповский, В. А. Выродов, Е. Г. Большакова // Химическая технология древесины : Межвуз. сб. науч. тр. – Л.: ЛТА, 1986. – С. 128.
144. Киповский, А. Я. Малениотерпеновая смола на основе твердых полимеров терпенов / А. Я. Киповский, Г. А. Степанова, В. А. Выродов // Гидролизная и лесохим. пром-сть. – 1990. – № 5. – С. 16–18.
145. Получение терпеномалеиновой смолы из канифольного масла / Б. Г. Ударов [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1995. – № 4. – С. 92–96.
146. Способ получения модифицированных терпеноидов – флюсов для низкотемпературной пайки : а. с. 1726477 СССР : МПК5 C07D 307/89, C09F 1/04, B23K 35/362 / Б. Г. Ударов, Э. Н. Мануков, Л. В. Изотова, В. А. Чуйко, А. И. Ламоткин, В. И. Талапин, А. П. Сергиенко ; дата публ.: 15.04.1992.
147. Консервирующий флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1776525 СССР : МПК5 B23K 35/363 / Б. Г. Ударов, Э. Н. Мануков, Г. И. Войтеховская, Н. Г. Яремченко, Л. В. Изотова ; дата публ.: 23.11.1992.
148. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов : а. с. 1641870 СССР : МПК5 C10N 40/22, C10N 30/06, C10M 133/08, C10M 129/62, C10M 129/116 / Б. Г. Ударов, Г. И. Войтеховская, О. Г. Выглазов, В. А. Чуйка, Э. Н. Мануков, Л. С. Змушко, Т. Р. Урбанович, О. П. Собещук ; дата публ.: 15.04.1991.
149. Почтовый сургуч: а. с. 1796643 СССР : МПК5 C09K 3/10, C08L 93/04 / Б. Г. Ударов, Э. Н. Мануков, Л. В. Изотова, В. И. Талапин, А. И. Ламоткин, Г. И. Войтеховская, М. В. Макушинский ; дата публ.: 23.02.1993.

## References

61. Kalinowska-Kawalik, A. and Taniewski, M. (1965) «Condensation products esterified with rosin maleic anhydride, soluble in ethanol», *Polimery, tworzywa wielko-czasteczkowe*, vol. 10, no. 2, pp. 60–61.
62. Bitting, R. D. and Berry, D. A., Union Bag-Camp Paper Corporation (1963) *High softening point maleic modified tall oil rosin glycerol esters*, USA, Pat. № US83634559A
63. Solomenko, N. A., Barakker, A. B. and Gorin, V. P. (1971) «Method of PEMAК resin preparation», *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and Resin Industry], no. 4, pp. 22–23.
64. Bardyshev, I. I. and Bronnikova, G. V. (1965) «Study of properties of maleated rosin pentaerythritol esters», *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and Resin Industry], no. 8, pp. 11–13.
65. Efimenko, V. I. (1966) «Refining the “KM Resin” production», *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and Resin Industry], no. 6, pp. 19–20.
66. Randall, H., Drechsel, E. K. and Strazdins, E., American Cyanamid CO (1956) *Novel sizing agents for paper*, USA, Pat. № US35944553A
67. Boyer, J. L. (1957) «Novel sizing agents for paper», *Naval Stores Rev. Intern. Yearbook*, p. 18.
68. Kasper Eberhard Dipl.-Chem DR (1971) *Verfahren zur Modifizierung von unter Verwendung von Maleinsäure erhaltenden Diels-Alder-Addukten*, DE, Pat. № 1770657
69. Sethia, G. K. (1972) «Methods for the preparation and composition kanifolemaleinic resins», *Paintindia*, vol. 22, no. 7, pp. 30–32.

70. Edward, P. F., Sterling Drug Inc (1949) *Polyamine resinous composition and an ink made therefrom*, USA, Pat. № US2461918 A
71. Schering A. G. (1974) *Sposób wytwarzania nowych 6a, 16a-dwumetylosteroidów*, PL, Pat. № 74335
72. Penczek, P. (1975) «Utwardzanie żywic epoksydowych addytywne kalafonii», *Polimery tworzą wielkocząsteczk*, vol. 20, no. 8, pp. 371–376.
73. Domide, T. C., Sburian, E., Niculescu, S. and Popescu, A. (1975) *Procedeu pentru obținere unor rășini alchidice solubile în apă, utilizate ca agenți pentru incleirea în masă a hirtiei*, Romania, Pat. № RO59213
74. Sugasava, N. (1980) *A process for preparing an aqueous suspension of rosin*, Japan, Pat. № 55 – 18744
75. Sugasava, N. (1978) *The water-soluble adhesive polypropylene film*, Japan, Pat. № 51 – 160696
76. Ciobanu, N. (1978) *Composition polymerique thermodhesive et procede d'obtention*, RO, Pat. № 63639
77. Feldon, M., McKennon, F. L. and Lawrence, R. V. (1952) «Ethyl maleopimaric soap as emulsifier for GR-S polymerizations», *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 44, pp. 1662–1664.
78. Yuvchenko, A. P., Prokopchuk, N. R., Tyan', Ya., Zhidkov, Yu. N., Klyuev, A. Yu., Karpinchik, E. V., Petukhov, A. A. and Agabekov, V. E., Gosudarstvennoe nauchnoe uchrezhdenie «Institut khimii novykh materialov Natsional'noi akademii nauk Belarusi» (2008) *Smazochno-okhlazhdayushchaya zhidkost' dlya mekhanicheskoi obrabotki metallicheskih splavov i sposob ee polucheniya* [Cutting fluid for mechanical processing of metal alloys and the method of its preparation], Baza patentov Belarusi, BY, Pat. 13218
79. Belyaeva, T. S., Gvozdeva, I. V., Golubeva, S. S., Zakharov, E. V., Litvintsov, I. K., Nefedova, L. F., Ozherel'eva, T. A., Samkin, V. A., Strelets, I. P. and Tyulenev, K. I., Moskovskii filial Vsesoyuznogo nauchno-issledovatel'skogo i proektnogo instituta khimicheskoi promyshlennosti (1980) *Lipkii sostav dlya unichtozheniya bytovykh nasekomykh* [Sticky composition for combatting household insects], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 733596
80. Satushev, S. A., Dzyuba, H. M., Levchenko, V. T., Grekov, A. P., Chaiko, A. K., Yaroshenko, V. V. and Ivanova, T. S., Kievskii filial po spetsial'nym vidam pechati Vsesoyuznogo nauchno-issledovatel'skogo instituta kompleksnykh problem poligrafii i Institut khimii vysokomolekulyarnykh soedinenii AH Ukrainskoi SSR (1980) *Kraska dlya fleksograficheskoi pechati na poliuretane* [Paint for flexographic printing on (poly)urethane], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 711074
81. Kravchenko, A. L., Doroshenko, H. P., Turkin, A. A., Orel, N. I., Sosnin, G. A. and Agapov, V. A., Kievskii filial po spetsial'nym vidam pechati Vsesoyuznogo nauchno-issledovatel'skogo instituta kompleksnykh problem poligrafii (1980) *Kraska dlya glubokoi i fleksografskoi pechati* [Paint for deep and flexographic printing], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 709655
82. Takidzava, F. (1978) *Colorless solvent for printing ink compositions*, Japan, Pat. № 53 – 27962
83. Lup'yan, Z. Ts., Shul'man, L. P., Deryabina, A. A., Bel'kevich, P. I. and Prokhorov, G. M., Belorusskii proektno-tekhnologicheskii i konstruktorskii institut «Belbyttekhproekt» i Institut torfa AH Belorusskoi SSR (1982) *Sostav dlya krasheniya izdelii iz natural'noi zamshi i velyura* [Composition for dyeing natural suede and velour goods], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 907115
84. Takidzava, F. (1980) *Hot melt compositions for roadway marking*, Japan, Pat. № 53 – 12261
85. Nishino, S. (1979) *Soundproofing coating*, Japan, Pat. № 54 – 68839
86. Nishino, S. (1979) *Soundproofing coating*, Japan, Pat. № 54 – 56634
87. Zakharychev, V. P., Turkin, A. A., Orel, N. I., Sosnin, G. A., Polikanova, L. A., Barbolin, Yu. F. and Gaevskaya, S. P., Tsentral'nyi nauchno-issledovatel'skii institut bumagi, Vsesoyuznyi nauchno-issledovatel'skii institut kompleksnykh problem poligrafii i Torzhokskii zavod poligraficheskikh krasok (1979) *Vodorastvorimaya pechatnaya kraska dlya bumagi* [Water-soluble printing paint for paper], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 660997
88. Matynia T. (1984) *Way of receiving adduct of Dilsa-Alder*, PL, Pat. № 125622
89. Tadeusz, M. (1984) *Method of obtaining a hardener for epoxy resins*, PL, Pat. № 129726
90. Matynia, T. (1980) «Diels-Alder adducts as hardeners for epoxy resins», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 25, no. 1, pp. 1–13.
91. Matynia, T. (1980) «Terpene Diels-Alder adducts as products for synthesis of hardening agents and epoxy resins», *Polimery*, vol. 25, no. 6–7, pp. 227–230.
92. Schluenz, R. W. and Davis, C. B., Arizona Chemical Company (1977) *Process for the preparation of terpenomaleic anhydrides containing less 15% di-adduct*, USA, Pat. № US4055576 A
93. Shlyashinskii, P. A., Khoruzhii, V. M., Klyuev, Yu. P., Manukov, E. N., Shaginov, A. A., Meteshkina, L. P., Savinykh, G. F. and Vakhrameeva, A. A., Institut fiziko-organicheskoi khimii AH Belorusskoi CCP i Spetsializirovannyi trest «Belteploizolyatsiya» (1984) *Prepreg* [Prepreg], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 1068447
94. Shlyashinskii, R. G., Khoruzhii, V. M., Manukov, E. N., Klyuev, Yu. P., Voitekhovskaya, G. I., Kazushchik, V. G. and Mikhailovskaya, L. I., Institut fiziko-organicheskoi khimii AN BSSR, Spetsializirovannyi trest Belteploizolyatsiya (1983) *Prepreg* [Prepreg], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 1062230
95. Pronevich, A. N. (1999) «Preparation, properties and application of terpenomaleic resins: an abstract for the Ph.D. thesis in Chemistry», Abstract of Ph.D. dissertation, technology and equipment of chemical processing of wood biomass; wood chemistry, Belarusian State Technological University, Minsk, BY
96. Vasil'ev, I. A., Lamotkin, A. I. and Pronevich, A. N. (1988) «Synthesis and properties of terpenomaleic resins' heavy metal salts», *Molodye lesokhimiki - uskoreniyu nauchno-tekhnicheskogo progressa : (Tez. dokl. na otrasl. konf. molodykh spetsialistov, Gor'kii, 20–21 okt. 1988 g.)* [Young Lesokhimik - accelerating scientific and technical progress: (Abstracts of the industry conference of young specialists, Gorky, Oct. 20–21, 1988.)], TsNILKhI, Gorky, RU, pp. 11–12.

97. Lamotkin, A. I., Pronevich, A. N., Gur'yan, B. A. and Kolennikov, E. A., Belorusskii tekhnologicheskii institut im. S. M. Kirova (1987) *Sposob polucheniya terpenofenol'formal'degidnoi smoly* [Method for preparation of terpene phenol formaldehyde resin], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 1351942
98. (1979) *Albert Peter Gysegem Maleimides terpeniques et leur procede de preparation*, FR, Pat. № 2400015
99. Schluenz, R. W. and Davis, C. B., Arizona Chemical Company (1977) *Polymers of terpene-maleic anhydride adducts with aliphatic diamines*, USA, Pat. № US4046748 A
100. Schluenz, R. W. and Davis, C. B., Arizona Chemical Company (1978) *Resinous terpene maleimide and process for preparing the same*, USA, Pat. № US4080320 A
101. Schluenz, R. W. (1980) *Resinous terpene maleimide and process for preparing same*, GB, Pat. № 1577448
102. Romanina, T. A., Pankova, K. V. and Shavyrin, V. S. (1969) «Synthesis of terpenomaleic and terpene-fumaric adducts modified by monohydric alcohols», *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and Resin Industry], no. 5, p. 12.
103. Bazyl'chik, V. V., Polyakova, H. P., Shavyrin, V. S., Gusakov, V. H., Shvartsburd, L. I. and Erman, V. Yu., Chuvashskii gosudarstvennyi universitet im. I. N. Ul'yanova, Opytnyi zavod Tsentral'nogo nauchno-issledovatel'skogo i proektnogo instituta lesokhimicheskoi promyshlennosti, Gosudarstvennyi issledovatel'skii i proektnyi institut lakokrasochnoi promyshlennosti (1976) *Sposob polucheniya nepredel'nykh oligoefirov mnogoatomnykh spirtov* [Method for preparation of polyhydric alcohols' unsaturated oligoesters], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 507558
104. Bazyl'chik, V. V., Fedorov, P. I., Shavyrin, V. S., Lepeiko, A. G., Polyakova, N. P., Shvartsburd, L. I., Maslennikov, I. A., Erman, V. Yu., Fatina, A. S., Neimark, L. I. and Gracheva, V. A., Chuvashskii gosudarstvennyi universitet im. I. N. Ul'yanova, Opytnyi zavod Tsentral'nogo nauchno-issledovatel'skogo i proektnogo instituta lesokhimicheskoi promyshlennosti, Gosudarstvennyi issledovatel'skii i proektnyi institut lakokrasochnoi promyshlennosti, Oboldinskii khimicheskii zavod (1978) *Sposob polucheniya nepredel'nykh oligoefirov* [Method for preparation of unsaturated oligoesters], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 596575
105. Bazyl'chik, V. V., Fedorov, P. I., Shavyrin, V. S., Polyakova, N. P., Markelov, V. N., Fatina, A. S., Zazhivikhina, E. I., Shvartsburd, L. I., Erman, V. Yu., Lepeiko, A. G. and Neimark, L. I., Chuvashskii gosudarstvennyi universitet im. I. N. Ul'yanova, Oboldinskii khimicheskii zavod (1981) *Sposob polucheniya oligoefirov glitserina i adduktov maleinovo i fumarovo kislot s izomerizatami zhivichnogo ili ekstraktsionnogo skipidara* [Method for preparation of glycerol, fumaric and maleic acid adducts' oligoesters with isomerized rosin and extraction turpentine], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 891635
106. Klyuev, A. Yu., Shlyashinskii, R. G. (1996) «Preparation of thermosetting varnishes and study of their properties», *Vesti NAN Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], no. 2, pp. 100–104.
107. Shlyashinskii, R. G., Klyuev, A. Yu., Izrailev, A. E., Belyi, D. I., Valendo, A. Ya., Soldatov, V. S., Titov, A. I., Erdman, A. A., Puyat, S. S., Zelenina, R. I., Klyuev, Yu. P., Andrianov, A. V. and Antonovich, I. V. (1994) *Kompozitsiya dlya antikorrozionnogo pokrytiya* [Composition for anticorrosive coating], Bank patentov, RF, Pat. 2017771
108. Puyat S. S., Zelenina R. I., Izrailev A. E., Shlyashinskii R. G., Turchaninova I. V., Klyuev A. Yu., Titov A. I., Erdman A. A., Stromskii A. S. and Belyi D. I., Khimiko-tekhnologicheskii tsentr AN Belarusi (1996) *Kompozitsiya dlya antikorrozionnogo pokrytiya* [Composition for anticorrosive coating], Baza patentov Belarusi, BY, Pat. 1103
109. Paderin, V. Ya., Romanina, T. A., Matyunin, N. R., Mozhukhina, V. A., Fedina, T. B., Osanov, B. P., Zubkovskii, B. V. and Dubrovina, L. M., Tsentral'nyi nauchno-issledovatel'skii i proektnyi institut lesokhimicheskoi promyshlennosti, Tsentral'nyi nauchno-issledovatel'skii institut bumagi (1979) *Monopentakhlorfenilovyi efir terpenomaleinovogo addukta v kache-stve antiseptika dlya voloknistykh materialov* [Terpenomaleic adduct pentachlorophenyl ether as an antiseptic additive for fibrous materials], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 677271
110. Shlyashinskii, P. G., Izrailev, A. E., Peshkov, I. B., Belyi, D. I., Degtyarenko, A. S., Cherednichenko, A. D., Puyat, S. S., Klyuev, A. Yu., Lomotkin, A. I., Strakh, A. K., Novikov, O. A., Rudakova, A. K., Saranin, L. V. and Pronevich, A. N., AN BSSR, Nauchno-proizvodstvennoe ob'edinenie Vsesoyuznogo nauchno-issledovatel'skogo, proektno-konstruktorskogo i tekhnologicheskogo instituta kabel'noi promyshlennosti i Belorusskii tekhnologicheskii institut im. S. M. Kirova (1993) *Sposob polucheniya antimikrobnoi i antikorrozionnoi dobavki dlya propitki kabelei* [Method for preparation of antigerms and anticorrosive additive for cable impregnation], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 1807051
111. Shlyashinskii, P. G. (1998) «Preparation and properties of imidized terpenomaleic resin», *Vesti NAN Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], no. 1, pp. 76–82.
112. Shlyashinsky, R. G., Klyuev, A. Y. and Prokopchuk, N. R. (2002) «Preparation and investigation of modified terpenomaleic resins», *Russian polymer news*, vol. 7, no. 3, pp. 47–56.
113. Shlyashinskii, R. G., Klyuev, A. Yu., Valendo, A. Ya., Soldatov, V. S., Izrailev, A. E., Belyi, D. I., Lamotkin, A. I., Puyat, S. S., Antonovich, I. V., Strakh, A. K., Kraskina, E. R., Pronevich, A. N., Erdman, A. A. and Stromskii, A. S., Institut fiziko-organicheskoi khimii AN Belorusii, NPO Vsesoyuznogo Nauchno-issledovatel'skogo, proektno-konstruktorskogo i tekhnologicheskogo instituta kabel'noi promyshlennosti, Belorusskii tekhnologicheskii institute (1995) *Sposob polucheniya lakovoi smoly* [Method of varnish resin preparation], Bank patentov, RF, Pat. 2028356
114. Klyuev, A. Yu., Shlyashinskii, R. G., Prokopchuk, N. R. and Veher, E. I. (1997) «Preparation of modified terpenomaleic resin and study of its properties», *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], vol. 70, no. 4, pp. 656–660.
115. Shlyashinsky, R. G., Klyuev, A. Y. and Prokopchuk, N. R. (2002) «Obtainment and investigation of properties of modified terpenomaleic resins», *Journal of Balkan Tribological*, vol. 8, no. 4, pp. 269–282.

116. Kuprina, V. I., Shavyrin, V. S., Labusov, L. A., Smirnova, E. B., Paderin, V. Ya., Korshun, L. L., Kameneva, E. S. and Notkin, M. M., Tsentral'nyi nauchno issledovatel'skii, proektnyi institut, lesokhimicheskoi promyshlennosti (1966) *Mebel'nyi lak* [Furniture lacquer], Baza patentov SSSR, USSR, Pat. 187194
117. Pronevich A. N., Erdman A. A., Shlyashinskii R. G., Lamotkin A. I., Novikov O. A., Strakh A. K., Klyuev A. Yu., Klyuev Yu. P., Puyat S. S. and Stromskii A. S., Institut fiziko-organicheskoi khimii ANB (1995) *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovo smoly* [Method for preparation of rosin-terpenomaleic resin], Baza patentov Belarusi, BY, Pat. 672
118. Klyuev, A. Yu., Shlyashinskii, R. G. and Stromskii, A. S. (1995) «Synthesis of rosin-terpenomaleic resin and study of its properties», *Vesti NAN Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], no. 3, pp. 101–106.
119. Klyuev, A. Yu. and Shlyashinskii, R. G. (1993) «Technology of rosin-terpenomaleic resin preparation», *15 Mendeleevskii s'ezd po obshchei i prikladnoi khimii, Respublika Belarus', g. Minsk, 24–29 maya 1993 g. : [sb. tez. dokl.] : v 4 t., t. 3, 0 - Ya.* [15 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Belarus, Minsk, 24–29 May 1993: [Book of Abstracts]: in 4 volumes, vol. 3, O – Ya], in Makatun, V. A. and Mardilovich, I. (ed.), *Navuka i tekhnika*, Minsk, BY, p. 415.
120. Klyuev, A. Yu. and Shlyashinskii, R. G. (1995) «Preparation of rosin-terpenomaleic resins from turpentine solutions of pine sap», *Vesti NAN Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], no. 5, pp. 98–103.
121. Klyuev, A. Yu. (2015) «Study of terpenomaleic adducts' composition», *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya* [Transactions of Belarusian State University of Technology. Chemistry, Technology of Organic Compounds and Biotechnology], no. 4, pp. 154–164.
122. Klyuev, A. Yu. (1997) «Preparation of rosin-terpenomaleic resins from turpentine», *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], vol. 71, no. 12, pp. 2056–2060.
123. Shlyashinskii, R. G. (1998) *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovo smoly* [Method for preparation of rosin-terpenomaleic resin], RF, Pat. 2105781
124. Klyuev, Yu. P. (1993) *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovo smoly* [Method for preparation of rosin-terpenomaleic resin], USSR, Pat. 1810368
125. Klyuev, Yu. P. (1998) «Preparation of rosin-terpenomaleic resins from solutions of pine sap in extraction and sulfate turpentine», *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Lesnoi zhurnal* [Proceedings of Institutions of Higher Education. Journal of Forestry], no. 5, pp. 107–116.
126. Klyuev, A. Yu. (1995) «Study of rosin-terpenomaleic resins' stability toward thermooxidative destruction», *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], vol. 68, no. 6, pp. 997–1001.
127. Uendlandt, U. (1978) *Termicheskie metody analiza* [Thermal methods of analysis], Mir, Moscow, RU
128. Klyuev, A. Yu. (2000) «Study of rosin adducts and their salts toward thermooxidative destruction», *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], vol. 73, no. 2, pp. 313–318.
129. Klyuev, A. Yu. (2001) «Thermooxidative destruction of terpenomaleic adducts and their salts», *Vesti NAN Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], no.1, pp. 84–88.
130. Shlyashinskii, R. G. (1997) *Smazochno-okhlazhdayushchaya zhidkost' dlya mekhanicheskoi obrabotki metallov* [Cutting fluid for mechanical processing of metals], BY, Pat. 1715
131. Shlyashinskii, R. G. (1996) *Klei-rasplav* [Hot melt adhesive], BY, Pat. 1104
132. Klyuev, A. Yu. (1998) «Study of thermooxidative destruction stability of rosin-terpenomaleic resins' ethylene glycole esters», *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Lesnoi zhurnal* [Proceedings of Institutions of Higher Education. Journal of Forestry], no. 5, pp. 116–123.
133. Klyuev, A. Yu. (1998) «Study of thermooxidative destruction stability of rosin-terpenomaleic resins' diethylene glycole esters», *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], vol. 68, no. 6, pp. 984–988.
134. Klyuev, A. Yu., Prokopchuk, N. R. and Novikov, O. A. (1998) «Study of thermooxidative destruction stability of rosin-terpenomaleic resins and their esters», *Materialy, tekhnologii, instrument* [Materials, technology, tools], no. 4, pp. 60–64.
135. Klyuev, A. Yu. (2000) «Specific features of rosin-terpenomaleic resin esters' thermooxidative destruction», *Vesti NAN Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], no. 4, pp. 103–107.
136. Klyuev, A. Yu. (1999) «Preparation and properties' investigation of modified rosin-terpenomaleic resin», *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], vol. 72, no. 3, pp. 505–509.
137. Paderin, V. Ya. (1978) *Sposob osvettleniya kanifoli i ee proizvodnykh* [Method for clarification of rosin and its derivatives], USSR, Pat. 617469
138. Kostyuchenko, V. M. (1983) *Sposob polucheniya modifitsirovannoi kanifoli* [Method for preparation of modified rosin], USSR, Pat. 1039943
139. Shlyashinskii, R. G. (1992) *Flyus dlya nizkotemperaturnoi paiki* [Low temperature soldering flux], USSR, Pat. 1745478
140. Shlyashinskii, R. G. (1997) *Flyus dlya nizkotemperaturnoi paiki* [Low temperature soldering flux], RU, Pat. 2089367
141. Klyuev, A. Yu., Agabekov, V. E., Puchkova, N. V. and Prokopchuk, N. R. (2005) «Preparation and properties' investigation of rosin-terpenostyrenemaleic resin», *Khim. reaktivy, reagenty i protsessy malotonnazhnoi khimii : tez. dokl. XVIII Mezhdunar. nauch.-tekhnich. konf. «Reaktiv-2005»* [Chemical reactants, reagents and processes of low-tonnage chemistry: Book of Abstracts of the XVIII International Scientific and Technical Conference «Reagent-2005»], Minsk, BY, p. 75.
142. Klyuev, A. Yu. (2007) *Kanifoleterpenostyrol'nomaleinovaya smola i sposob ee polucheniya* [Rosin-terpenostyrene-maleic resin and the method of its preparation], BY, Pat. 10641

143. Kipovskii, A. Ya., Vyrodov, V. A. and Bol'shakova, E. G. (1986) «Terpenomaleic resin based on solid terpene polymers», *Khimicheskaya tekhnologiya drevesiny : Mezhhvuz. sb. nauch. tr.* [Chemical technology of wood: Inter-college scientific proceedings' collection], LTA, Leningrad, RU, p. 128.
144. Kipovskii, A. Ya., Vyrodov, V. A. and Stepanova, G. A. (1990) «Terpenomaleic resin based on solid terpene polymers», *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and Resin Industry], no. 5, pp. 16–18.
145. Udarov, B. G. (1995) «Preparation of terpenomaleic resin from rosin oil», *Vestsi NAN Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], no. 4, pp. 92–96.
146. Udarov, B. G. (1992) *Sposob polucheniya modifitsirovannykh terpenoidov – flyusov dlya nizkotemperaturnoi paiki* [Method for preparation of modified terpenoids – fluxes for low temperature soldering], USSR, Pat. 1726477
147. Udarov, B. G. (1992) *Konserviruyushchii flyus dlya nizkotemperaturnoi paiki* [Preserving flux for low temperature soldering], USSR, Pat. 1776525
148. Udarov, B. G. (1991) *Smazochno-okhlazhdayushchaya zhidkost' dlya mekhanicheskoi obrabotki metallov* [Cutting fluid for mechanical processing of metals], USSR, Pat. 1641870
149. Udarov, B. G. (1993) *Pochtovyi surguch* [Post sealing wax], USSR, Pat. 1796643

### Информация об авторах

*Клюев Андрей Юрьевич* – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник тематической группы химии азотсодержащих органических веществ, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by.

*Козлов Николай Гельевич* – д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник тематической группы химии азотсодержащих органических веществ, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, д. 13, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by.

*Прокопчук Николай Романович* – член-кор., д-р хим. наук, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tnsipp@belstu.by.

*Проневиц Анатолий Никифорович* – канд. техн. наук.

*Скаковский Евгений Доминикович* – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. физико-химических методов исследования, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by.

*Латышев Ирына Александровна* – мл. науч. сотрудник тематической группы химии азотсодержащих органических веществ, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irka-ideal@rambler.ru.

### Для цитирования

Получение, свойства и применение терпеноидномалеиновых аддуктов / А. Ю. Клюев [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 4. – С. 110–120; 2017. – № 1. – С. 109–128.

### Information about the authors

*Kliuyev Andrey Yurevich* – Ph.D. (Engineering), Senior Researcher theme group of chemistry of nitrogen compound organic matters, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by.

*Kozlov Nikolay Gelevich* – D. Sc. (Chemistry), Senior Researcher theme group of chemistry of nitrogen compound organic matters, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by.

*Prokopchuk Nikolay Romanovich* – Cor. Member, D. Sc. (Chemistry), Professor of Department of technology of petrochemical processing and processing of polymeric materials, Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsipp@belstu.by.

*Pronevich Anatoliy Nikiforovich* – Ph.D. (Engineering).

*Skakovskiy Evgeniy Dominikovich* – Ph. D. Associate Professor, Manager of Laboratory of physical and chemical research techniques, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by.

*Latyshevich Iryna Aleksandrovna* – Junior Researcher of a theme group of chemistry of nitrogen compound organic matters, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irka-ideal@rambler.ru.

### For citation

Kliuyev A. Yu., Kozlov N. G., Prokopchuk N. R., Lamotkin A. I., Pronevich A. N., Skakovskiy E. D., Latyshevich I. A. Preparation, properties and application of terpenoid-maleic adducts. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2016, no. 4, pp. 110–120; 2017, no. 1, pp. 109–128.