ISSN 1561-8331(print.)

ВЕСЦІ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2017. № 4

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2017. № 4

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 г.

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

Главный редактор

Сергей Александрович Усанов – академик-секретарь Отделения химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционная коллегия:

А. В. Бильдюкевич – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь *(заместитель главного редактора)*

Н. П. Крутько – государственное научно-производственное объединение «Химические продукты и технологии», Минск, Беларусь *(заместитель главного редактора)*

Я. В. Рощина – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь *(ведущий редактор)*

В. Е. Агабеков – Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

А. А. **Гилеп –** Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

О. Б. Дормешкин – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Е. Н. Калиниченко – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

А. К. Карабанов – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Д. Кошевар – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
М. И. Кузьменков – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
А. И. Кулак – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Ф. А. Лахвич – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Г. Левашкевич – Отделение химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
И. И. Лиштван – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. И. Поткин – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Д. В. Свиридов – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. А. Хрипач – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
О. И. Шадыро – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционный совет:

В. Балтрунас – Центр исследований природы Литвы Института геологии и географии, Вильнюс, Литва
П. Драшар – Пражский университет химии и технологии, Прага, Чехия
Л. Маркс – Варшавский университет, Варшава, Польша
В. Я. Прушак – Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством, Солигорск, Беларусь
А. В. Рогачев – Научно-исследовательский институт физикохимии и технологии микро- и наноразмерных систем учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины», Гомель, Беларусь
Чжао Лян – Хэнаньская академия наук, Хэнань, Китай

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. № 4.
Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Я. В. Рощина*
Компьютерная вёрстка *Ю. А. Агейчик*

Подписано в печать 10.11.2017. Выход в свет 27.11.2017. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 68 экз. Заказ 223.
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

ISSN 1561-8331(print.)

PROCEEDINGS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2017, no. 4

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

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 Scientific Citation Index (RSCI)

E d i t o r - i n - C h i e f

Sergey A. Usanov – Academician-secretary of the Department of Chemistry and Earth Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l b o a r d:

Alexandr V. Bildyukevich – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus *(Associate Editor-in-Chief)*
Nikolai P. Krut'ko – State Research and Production Association «Chemical Products and Technologies», Minsk, Belarus *(Associate Editor-in-Chief)*
Yanina V. Roshchina – Publishing House "Belaruskaya Navuka", Minsk, Belarus (*Lead Editor)*
Vladimir E. Agabekov – Institute of New Materials Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Andrey A. Gilep – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Oleg B. Dormeshkin – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
Elena N. Kalinichenko – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Alexandr K. Karabanov – Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vasily D. Koshevar – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Mikhail I. Kuzmenkov – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
Anatoly I. Kulak – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Fyodor A. Lakhvich – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir G. Levashkevich – Department of Chemistry and Earth Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Ivan I. Lishtvan – Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir I. Potkin – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Dmitry V. Sviridov – Belarusian State Universitv, Minsk, Belarus
Vladimir A. Khripach – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Oleg I. Shadyro – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Vadim V. Shmanai – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l C o u n c i l:

Baltrunas Valentinas – Lithuanian Nature Research Center of the Institute of Geology and Geography, Vilnius, Lithuania
Pavel Drasar – Prague University of Chemistry and Technology, Prague, Czechia
Victor Ya. Prushak – Soligorsk Institute of Resource Saving Problems with the Pilot Plant, Soligorsk, Belarus
Alexander V. Rogachev – Institute of Physical chemistry and Technology of Micro- and Nanoscale Systems at the Educational Institution «Francisk Skorina Gomel State University», Gomel, Belarus
Leszek Marks – University of Warsaw, Warsawa, Poland
Zhao Liang – Henan Academy of Sciences, Henan, China

Address of the Editorial Office:
1, Akademicheskaya Str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.
Tel.: + 375 17 284-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
vestchem.belnauka.by

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.
Chemical series, 2017, no. 4.
Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *Ya. V. Roshchina*
Computer imposition *Yu. A. Aheichyk*

It is sent of the press 10.11.2017. Appearance 27.11.2017. Format 60×84$^{1}/_{8}$. Offset paper.
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher`s signatures 16,4. Circulation 68 copies. Order 223.
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 1561-8331(print.)

ЗМЕСТ

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

Косандрович С. Ю., Ионова О. В., Солдатов В. С. Композитные ионитные субстраты на основе полимерного ионита и природного клиноптилолита 7

Давыдова О. В., Дробышевская Н. Е., Подденежный Е. Н., Бойко А. А. Термохимический синтез ультрадисперсных порошков оксида иттрия, активированного ионами европия 15

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Акулич Н. Е., Жарский И. М ., Иванова Н. П. Коррозионная стойкость легированных ванадием гальванических цинковых покрытий 23

Юхно Е. К., Башкиров Л. А., Кандидатова И. Н., Жданеня М. И. Физико-химические свойства фотолюминофоров на основе индата лантана $LaInO_3$, легированного ионами Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+} 31

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

Мацукевич И. В., Ручец А. Н., Крутько Н. П., Кульбицкая Л. В., Кузнецова Т. Ф., Вашук В. В. Синтез и адсорбционные свойства наноструктурированных порошков $Mg(OH)_2$ и MgO 38

Комаров В. С., Бесараб С. В. Структурные характеристики твердых тел, содержащих микропоры 45

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Фомич М. А., Шарко О. Л., Шманай В. В. Синтез гидрофильных производных 11,11-D_2-линолевой кислоты 48

Попова Л. А., Зубрейчук З. П., Книжников В. А. Трифторацетильная аминозащитная группа в синтезе L-аланил-L-глутаминовой кислоты и L-α,γ-глутамил-*бис*(L-аланина) 55

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Свирид А. В., Лущик А. Я., Гилеп А. А., Усанов С. А. Сайт-специфичное биотинилирование белков и пептидов, иммобилизованных на микрочастицах, рекомбинантной биотин лигазой 62

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

Грачек В. И., Лысенко Г. Н., Шункевич А. А., Марцынкевич Р. В., Исакович О. И., Поликарпов А. П. Получение и свойства нового волокнистого хелатного ионита ФИБАН ХС-1 74

ГЕАХІМІЯ

Карабанов А. К., Матвеев А. В., Жук И. В., Василевский Л. Л., Леонтьева Т. Г., Лукашевич Ж. А., Лисянович Т. В. Радон в воздухе зданий населенных пунктов Витебской области 81

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Пищ И. В., Бирюк В. А., Климош Ю. А., Попов Р. Ю., Микулич Т. Н. Получение клинкерного кирпича на основе минерального сырья Республики Беларусь 90

Шевчук В. В., Готто З. А., Смычник А. Д., Остапенко Ю. К., Конек Д. А. Закономерности процесса выделения шенита из растворов с низким содержанием хлорида натрия 99

АГЛЯДЫ

Колесник И. А., Дикусар Е. А. Гетероциклические производные металлоценов 107

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

Иван Иванович Лиштван (К 85-летию со дня рождения) 126

ISSN 1561-8331(print.)

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

Kasandrovich S. Y., Ionova O. V., Soldatov V. S. Composite ion exchange substrates based on polymeric ion exchanger and natural clinoptilolite 7

Davydova O. V., Drobyshevskaya N. E., Poddenezhny E. N., Boiko A. A. Thermo-chemical synthesis of ultrafine powders of yttrium oxide activated by europium ions 15

INORGANIC CHEMISTRY

Akulich N. E., Zharsky I. M., Ivanova N. P. Corrosion resistance of vanadium-alloyed zinc galvanized coatings ... 23

Yukhno E. K., Bashkirov L. A., Kandidatova I. N., Zhdanenia M. I. Physical and chemical properties of $LaInO_3$-based phosphors doped with Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+} ions 31

COLLOIDAL CHEMISTRY

Matsukevich I. V., Ruchets A. N., Krutko N. P., Kulbitskaya L. V., Kuznetsova T. F., Vashook V. V. Synthesis and adsorption properties of nanostructured powders $Mg(OH)_2$ and MgO 38

Komarov V. S., **Besarab S. V.** Structural characteristics of solids containing micropores 45

ORGANIC CHEMISTRY

Fomich M. A., Sharko O. L., Shmanai V. V. Synthesis of hydrophilic derivatives of 11,11-D_2-linoleic acid..... 48

Popova L. A., Zubreichuk Z. P., Knizhnikov V. A. Trifluoroacetyl amino-protective group in synthesis of L-alanyl-L-glutamic acid and L-α,γ-glutamyl-*bis*(L-alanine) 55

BIOORGANIC CHEMISTRY

Svirid A. V., Lushchyk A. Ya., Gilep A. A., Usanov S. A. Biotin ligase for site specific biotinylation of proteins and peptides immobilized on microparticles..... 62

POLYMER CHEMISTRY

Grachek V. I., Lysenko G. N., Shunkevich A. A., Martsynkevich R. V., Isakovich O. I., Polikarpov A. P. Synthesis and investigation of new fibrous chelate ion exchangers FIBAN XC-1 74

GEOCHEMISTRY

Karabanov A. K., Matveyev A. V., Zhuk I. V., Vasilevskij L. L., Leontieva T. G., Lukashevich J. A., Lisyanovich T. V. Radon in the air of premises in the settlements of Vitebsk region..... 81

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Pisch I. V., Biryuk V. A., Klimosh Y. A., Popov R. Y., Mikulich T. N. Production of clinker brick on the basis of mineral raw materials of the Republic of Belarus..... 90

Shauchuk V. V., Hotto Z. A., Smychnik A. D., Astapenka Y. K., Kaniok D. A. Synthesis of shoenite from the suspension with a low content of sodium chloride 99

REVIEWS

Kolesnik I. A., Dikusar E. A. Heterocycles derivatives of metallocenes..... 107

SCIENTISTS OF BELARUS

Lishtvan, Ivan Ivanovich (On the occasion of the 85th birthday) 126

ISSN 1561-8331(print.)

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 544.341.2+581.133.8

Поступила в редакцию 29.11.2016
Received 29.11.2016

С. Ю. Косандрович, О. В. Ионова, В. С. Солдатов

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

КОМПОЗИТНЫЕ ИОНИТНЫЕ СУБСТРАТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОГО ИОНИТА И ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

Аннотация. Путем механического смешивания ионообменной смолы ЭДЭ-10П в нитратной и фосфатной формах с клиноптилолитом в калиевой форме получены два композиционных субстрата для выращивания растений. Субстраты испытаны в биологическом эксперименте по непрерывному последовательному выращиванию четырех вегетаций злака *Lolium perenne* L. на бесплодном песке с его 2%-ной добавкой без внесения удобрений. Продуктивность субстрата составила ~0,5 кг сухой (~5 кг сырой) надземной биомассы растений на килограмм ионитного субстрата, что находится на уровне стандартного ионитного субстрата Биона®.

Ключевые слова: питание растений, питательные субстраты для растений, ионитные субстраты, субстрат Биона, клиноптилолит

Для цитирования. Косандрович, С. Ю. Композитные ионитные субстраты на основе полимерного ионита и природного клиноптилолита / С. Ю. Косандрович, О. В. Ионова, В. С. Солдатов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 7–14.

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

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

COMPOSITE ION EXCHANGE SUBSTRATES BASED ON POLYMERIC ION EXCHANGER AND NATURAL CLINOPTILOLITE

Abstract. Two composition substrates for growing plants were obtained by mechanical mixing of EDE-10P ion exchange resin in nitrate and phosphate forms with a natural clinoptilolite in potassium form. The substrates were tested in the biological experiment on continuous successive growing grass *Lolium perenne* L. on a fruitless sand with its 2% content without adding fertilizers. The productivity of the substrate was ~0.5 kg of dry (~5 kg green) overground biomass per kilogram of the ion exchange substrate, which is on the level of standard ion exchange substrate Biona®.

Keywords: plant nutrition, nutrient substrates for plant, ion exchange substrates, Biona substrate, clinoptilolite

For citation. Kasandrovich S. Y., Ionova O. V., Soldatov V. S. Composite ion exchange substrates based on polymeric ion exchanger and natural clinoptilolite. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 7–14 (In Russian).

Введение. Известно, что в естественных почвах катионы, необходимые растениям в макроскопических количествах – калий, кальций и магний, содержатся в основном в различных минералах [1]. Наиболее легко усваиваемые растениями катионы находятся в ионообменном состоянии в виде подвижных ионов K^+, Ca^{2+}и Mg^{2+}; большая же их часть входит в состав кристаллических решеток различных минералов и доступна растениям в меньшей степени. Подвижные катионы содержатся в различных алюмосиликатах, в частности в глинистых минералах и цеолитах. Поэтому не удивительно, что уже начиная с сороковых годов прошлого века, в литературе появилось довольно много статей, в которых была исследована принципиальная возможность и целесообразность использования таких носителей биогенных катионов в растениеводстве.

© Косандрович С. Ю., Ионова О. В., Солдатов В. С., 2017

Их обзор содержится в монографии [2]. С началом интенсивного производства и применения ионообменных смол интерес большинства исследователей переключился на эти материалы, так как они обладали более высокой обменной емкостью, определенным и воспроизводимым химическим строением и высокой скоростью ионообменных процессов. Полноценный ионообменный субстрат, состоящий только из ионообменных смол, был впервые получен в конце 1960-х годов [3–5].

В дальнейшем было описано несколько вариантов различных ионообменных субстратов, различающихся типом ионообменных смол и способом получения [6]. Несмотря на высокие эксплуатационные свойства субстратов из ионообменных смол, их применение ограничено научными исследованиями в области физиологии растений и специальным растениеводством из-за высокой стоимости и недостаточным объемом производства синтетических ионитов. Одним из путей преодоления этих трудностей является частичная или полная замена ионообменных смол в субстратах природными ионообменными минералами с получением композиционных органоминеральных субстратов.

Ранее сообщалось о возможности замены в ионообменном субстрате синтетического катионита природным цеолитом [7–9]. Полученный таким образом субстрат для растений превосходил по свойствам субстрат на основе только полимерных ионитов (ИС-1, Биона®-111), а его стоимость была существенно ниже. В дальнейшем использовалась смесь субстрата Биона-111 с 20 мас.% клиноптилолита в K^+-форме под названием Биона-311, существенно превосходящая по биологической продуктивности субстрат Биона-111. Детали способа получения и состава композитного субстрата без полимерного катионита не сообщались. В настоящей статье описывается получение, состав и эффективность субстратов с различным содержанием калиевой формы природного клиноптилолитового туфа месторождения Тедзами (Грузия) при выращивании на нем тест-культуры Райграса пастбищного (*Lolium perenne* L.) Этот минерал был выбран потому, что он является одним из лучших природных цеолитов, хорошо описан и использовался в различных областях [10–12].

Получение субстрата. Композитный субстрат, описываемый в настоящей статье, получали механическим смешиванием моноионных NO_3^- и $H_2PO_4^-$-форм анионита ЭДЭ-10П и K^+-формы клиноптилолита месторождения Тедзами (Грузия). В одном из вариантов субстрата в смесь вводили полный комплект микроэлементов в виде суспензии солей, доведенной до pH 6,5, содержащей Fe^{3+}, Na^+, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, $H_2BO_3^-$, MoO_4^{2-}. В другом варианте микроэлементы в субстрат не вводили.

Образцы клиноптилолита имели обменную емкость по K^+ 1,1 м-экв/г и кондиционировались путем предварительной двукратной обработкой природного клиноптилолитового туфа 0,5 н. HCl для удаления карбонатов, других растворимых в HCl примесей и перевода в H^+-форму. K^+-форма получалась последующей обработкой клиноптилолита раствором KCl.

Анионит ЭДЭ-10П содержит три типа протонизирующихся аминогрупп, соответствующих сильно-, средне- и слабоосновным обменным центрам, удерживающим анионы. Его NO_3^- и $H_2PO_4^-$ -формы были получены обработкой OH^- -форм анионита HNO_3 и H_3PO_4 с доведением pH равновесных растворов до 6,44 и 5,85 соответственно. Они содержали по 3,5 м-экв/г иона NO_3^- и $H_2PO_4^-$.

Смывы субстратного раствора для анализа на присутствующие в нем ионы проводили в растворе, получаемом путем пропускания 75 мл дистиллированной или водопроводной воды (в зависимости от полива) через вегетационный сосуд с живыми растениями. Раствор анализировали с помощью ионного хроматографа *Dionex ICS* – 3000.

Биологические эксперименты. Экспериментальная культура – Райграс пастбищный (*Lolium perenne* L.), семейства Злаки, год урожая – 2014, средняя масса семени – 4,5 мг.

Перед посадкой провели обеззараживание семян путем 3-часового вымачивания в 1%-ном растворе $KMnO_4$. Посадку пророщенных семян осуществляли через трафарет по 36 семян на каждый вегетационный черный пластиковый вазон, объемом 390 мл и высотой 7 см. Полив осуществлялся дистиллированной или водопроводной водой в поддон. Состав водопроводной воды (в м-экв/л): K^+ – 0,22; Ca^{2+} – 2,74; Mg^{2+} – 1,22; NO_3^- – 0,18; SO_4^{2-} – 0,47; $H_2PO_4^-$ – 0,010; Cl^- – 1,20, CO_3^{2-} – 0,35; HCO_3^- – 3,75.

Освещение в вегетостате – люминесцентные лампы дневного света освещенностью ~ 20000 Лк (тип ЛПО 10-1-30). Температура воздуха поддерживалась на уровне 21–25 ºС. Инертный компонент субстрата – кварцевый песок (фракция 0,10–0,63 мм), отмытый 2 н. HCl для удаления карбонатов и промытый до pH 6,5–7,5 водопроводной водой.

В ходе эксперимента было снято 4 вегетации, различающиеся составом субстрата и поливной воды, по 35 сут каждая. По истечении этого периода растения срезали и оставляли расти на следующий срок. В каждой серии было поставлено 3 повторности. В конце вегетационных периодов проводили измерения средней высоты растений, а также сырой и сухой биомассы надземной части (сушка при 60 °С). Отклонения последних от среднего значения не превышали 10%. Проводили также измерения pH и удельной электропроводности водных смывов с субстратов.

Ионообменные субстраты содержат очень большой запас биогенных ионов в расчете на единицу массы, поэтому оценка их продуктивности при выращивании растений на чистом субстрате может потребовать большего времени для выращивания нескольких поколений растений. Поэтому в качестве грунта используется смесь бесплодного песка и 2 мас.% ионообменного субстрата. В этом случае можно проследить потерю биомассы тест-растений от урожая к урожаю (обычно 3–5 генераций).

Мы определяем условную продуктивность субстрата как биомассу надземной части растений, получаемую с единицы массы ионообменного субстрата до его практически полного истощения. Она меньше полной продуктивности, так как не учитывает массу корневой системы и остающихся после среза нижних частей стеблей растений (~2 см).

Вегетационный сосуд содержал 330 г песка (инертный компонент) и 6,6 г (~2%) ионитного субстрата (смесь насыщенных биогенными ионами смолы ЭДЭ-10П и клиноптилолита).

Результаты и их обсуждение. В биологическом эксперименте ставились следующие цели: определить относительную продуктивность композиционных субстратов, содержащих клиноптилолит в K^+-форме с ионообменной смолой ЭДЭ-10П в NO_3^- и $H_2PO_4^-$-формах. (Компоненты, содержащие Ca, Mg, SO_4, и микроэлементы не добавлялись, так как из литературы известно, что природный клиноптилолит [13] содержит их в своем составе); выяснить влияние умеренной минерализации поливной воды на рост растений на композиционном субстрате; определить практически целесообразное количество биомассы растений, которое может быть получено за счет композиционного субстрата на его смесях с бесплодным грунтом.

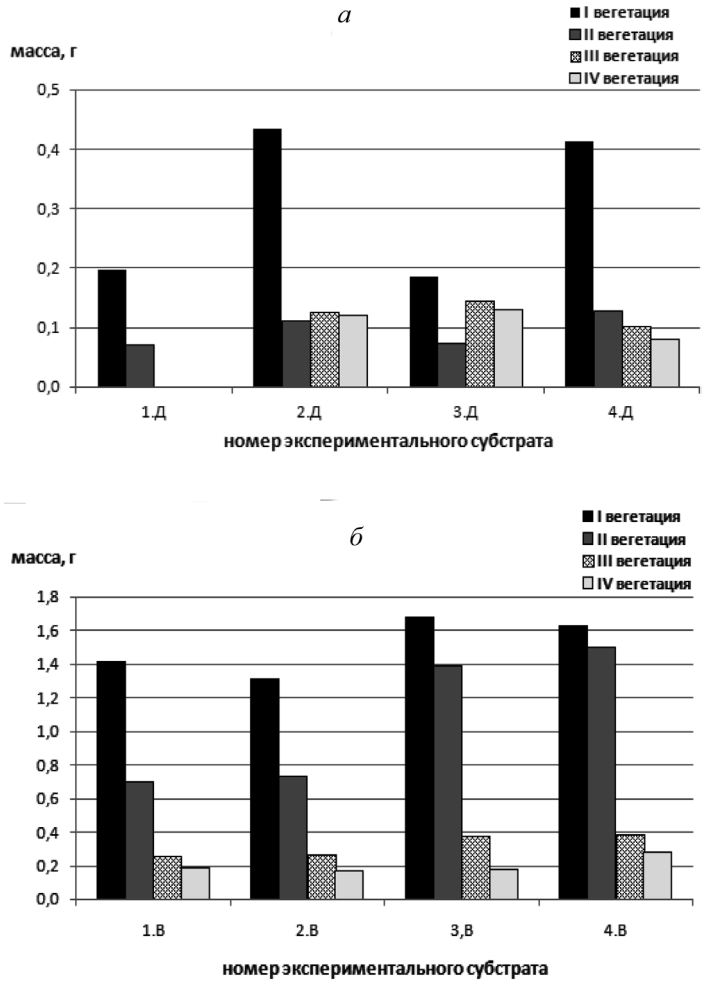
В табл. 1 приведены испытанные составы 2%-ной добавки композиционного субстрата к песку. На рисунке представлены полученные результаты по зависимости сухой биомассы надземной биомассы растений от условий эксперимента.

Таблица 1. **Состав 2%-ной добавки ионообменного субстрата к песку**
Table 1. **The composition of 2% ion exchange substrate additive to sand**

Номер образца	K^+ м.ф. КП в добавке, мас.%	NO_3^- м.ф. ЭДЭ- 10П в добавке, мас.%	$H_2PO_4^-$ м.ф. ЭДЭ-10П в добавке, мас.%	Добавка микроэлементов	Полив
1Д	70	27,3	2,7	Нет	Дистиллированная вода
1В	70	27,3	2,7	Нет	Водопроводная вода
2Д	70	27,3	2,7	Добавлена	Дистиллированная вода
2В	70	27,3	2,7	Добавлена	Водопроводная вода
3Д	50	45,5	4,5	Нет	Дистиллированная вода
3В	50	45,5	4,5	Нет	Водопроводная вода
4Д	50	45,5	4,5	Добавлена	Дистиллированная вода
4В	50	45,5	4,5	Добавлена	Водопроводная вода

Примечание: м. ф. – моноионная форма.

Очень сильное влияние на количество биомассы оказывает состав поливной воды. Хотя минерализованная вода не содержит в значительных количествах нитрата, аммония и магния, масса надземной части растений при поливе водопроводной водой почти в 10 раз выше, чем при поливе дистиллированной. Из этого следует, что малые урожаи и их резкое уменьшение от вегетации к вегетации не связаны с истощением субстрата. Поскольку высокая потенциальная продуктивность ионитного субстрата не реализуется при использовании для полива дистиллированной



Сухая биомасса растений с одного вазона (среднее значение) при поливе дистиллированной (*а*) и водопроводной (*б*) водой в четырех последовательных вегетациях. Номера под абсциссой соответствуют номерам в табл. 1

Dry biomass of plants from one vase (average) for irrigation with distilled (*а*) and tap water (*б*) in four consecutive vegetations. The numbers under x-axis correspond with Table 1

воды, дальнейшие исследования получения высокопродуктивного субстрата для практического применения проводили с водопроводной водой.

Биомасса значительно снижается от вегетации к вегетации. Из рисунка, *б* видно, что около 80 % всей биомассы получено суммарно в первой и второй вегетации, после чего ионообменный субстрат истощается и урожаи становятся неприемлемо низкими.

Суммарное количество сухой биомассы, полученное в двух и четырех вегетациях и отнесенное к килограмму субстрата, добавленного в песок, рассчитывалось как сумма биомасс во всех вегетациях, отнесенная к килограмму ионообменного субстрата. Масса растений, выросших на бесплодном песке, в контрольном эксперименте не учитывалась, так как она была пренебрежимо малой по сравнению с массой экспериментальных растений. Суммарная зеленая биомасса составляет 3–4 кг, или 0,4–0,6 кг соответственно сухой с 1 кг субстрата за 4 вегетации, что соответствует очень плодородному грунту и сравнимо с плодородием ионитного субстрата Биона-311.

Различие в продуктивности субстрата, содержащего 30 и 50 % полимерного компонента, при поливе дистиллированной водой невелико и составляет в первой вегетации около 7 %. При добавлении микроэлементов урожай увеличивается более чем в два раза в первой вегетации и почти не влияет на урожай в последующих вегетациях.

Сложная зависимость продуктивности различных вариантов композиционных субстратов от их состава и условий полива связана с разнонаправленным действием нескольких факторов, влияющих на рост растений. В нашем случае это меняющаяся со временем степень истощенно-

сти субстрата; изменение состава субстратного раствора; различные формы химического состояния питательных элементов в ионообменной смоле и клиноптилолите.

Некоторую ясность в причины сложности таких закономерностей можно получить из данных по анализу смывов с субстрата в конце вегетаций. Они не дают абсолютных значений концентраций в субстратном растворе, но правильно отражают соотношения концентраций ионов. Общая концентрация электролитов характеризуется электрической проводимостью λ выходящего раствора, а кислотность – значением pH. Действительные концентрации ионов, общая засоленность и концентрация ионов водорода, по-видимому, выше, чем эти величины в смывах. Из данных табл. 2 и 3 можно сделать следующие заключения.

Таблица 2. **Суммарная биомасса надземной части растений, на килограмм ионообменного субстрата**

Table 2. **Total biomass of the overground parts of the plant, per kilogram of ion exchange substrate**

Номер образца	Сухая биомасса, г		Сырая биомасса, г	
	сумма двух вегетаций	сумма четырех вегетаций	сумма двух вегетаций	сумма четырех вегетаций
1В	0,321	0,387	2,707	3,086
2В	0,310	0,376	2,457	2,855
3В	0,465	0,549	3,865	4,347
4В	0,474	0,574	3,709	4,308

Таблица 3. **Концентрация катионов, электропроводность и pH в смывах с субстратов с растущими растениями**

Table 3. **Cation concentration, conductivity and pH in washings from substrates with growing plants**

Номер образца	Конец I вегетации					Конец II вегетации				
	pH	λ, μS	концентрация, мг/л			pH	λ, μS	концентрация, мг/л		
			K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}			K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1Д	4,94	35	7,6	0,54	6,7	5,93	15,7	3,23	0,34	1,98
1В	6,20	268	37,3	5,73	10,41	7,10	477	4,21	34,5	87,8
2Д	4,85	35	7,93	0,52	4,25	6,01	13,8	1,69	0,70	–
2В	5,73	198	32,5	2,28	6,29	7,38	552	3,84	38,5	94,3
3Д	4,87	48	9,2	0,33	3,6	6,02	22,4	3,44	0,94	4,19
3В	5,82	292	35,3	6,15	15,07	7,00	362	0,54	30,3	74,9
4Д	4,75	38	8,45	3,45	3,45	6,32	29,2	1,96	1,66	–
4В	5,53	231	34,4	3,37	9,70	7,44	386	0,61	29,9	75,9

В конце первой вегетации субстратный раствор при поливе дистиллированной водой имел pH для разных образцов 4,75–4,94, что далеко от оптимальных значений для *Lolium perenne* (не ниже pH 5,5) [14]. При поливе водопроводной водой pH смывов был в пределах 5,53–6,2. В середине второй вегетации значения pH были в пределах 5,06–5,39 (дистиллированная вода) и 6,95–7,23 (водопроводная вода), а в конце – 5,93–7,44.

Электропроводность смывов меняется для дистиллированной и водопроводной воды следующим образом: конец первой вегетации – 35–48 и 198–292 μS, середина второй вегетации – 15,7–23,8 и 360–469 μS, конец второй вегетации – 13,8–29,2 и 362–552 μS.

Из сравнения этих данных с рисунком видно, что биомасса растений, выросших при поливе дистиллированной водой, во всех вегетациях в 7–10 раз ниже, чем при поливе водопроводной водой. Причиной этого могут являться низкие значения концентрации солей в субстратном растворе, характеризующиеся величиной λ, наблюдавшиеся в конце первой вегетации; в последующих вегетациях λ становится еще ниже и практически стабилизируется на низком уровне. Аналогичная связь между электропроводностью субстратного раствора и урожаем растений наблюдалась для ионитного субстрата, состоящего из сильно диссоциирующих ионитов [15]. С практической точки зрения этого достаточно, чтобы отказаться от использования для полива дистиллированной воды. Однако в этом эксперименте ясно прослеживается роль микроэлементов.

Урожаи в первой вегетации при поливе дистиллированной водой увеличивались вдвое, тогда как в последующих вегетациях они оставались практически на том же уровне. Поступление микроэлементов путем их введения в виде смеси осадков резко увеличивает урожай в первой вегетации и почти не влияет на него в последующих вегетациях, вероятно, из-за исчерпания их запаса.

Полив водопроводной водой, которая содержит в преобладающих концентрациях двухзарядные ионы Ca^{2+}и SO_4^{2-}, способствует выделению ионов микроэлементов из природного клиноптилолита за счет ионного обмена. Это приводит к тому, что введение микроэлементов в виде смеси осадков лишь слегка (на 4 %) повысило урожай в 2–4 вегетациях. Основным фактором, приводящим к возрастанию урожая при поливе водопроводной водой, является увеличение концентрации электролитов в субстратном растворе, что ускоряет транспорт ионов питательных веществ из частиц полимерного и минерального ионитов в растение. Поступающие с водопроводной водой в высоких концентрациях ионы кальция и сульфата способствуют ускорению диффузии продуктов их обмена и смещению равновесия ионного обмена в сторону преимущественного связывания с ионитом однозарядных ионов (K^+, NO_3^-, $H_2PO_4^-$). Наряду с положительным действием это приводит и к нежелательному эффекту: соотношения концентрации K^+/Mg^{2+}и K^+/Ca^{2+} далеки от оптимальных, используемых в питательных растворах (1–2 и 0,5–1 соответственно) (табл. 4).

Таблица 4. **Соотношение макрокатионов в смывах с субстратов с растущими растениями**

Table 4. **The ratio of macro-cations in washings from substrates with growing plants**

Номер образца	Конец I вегетации		Конец II вегетации	
	K^+/Mg^{2+} (норма 1–2)	K^+/Ca^{2+} (норма 0,5–1)	K^+/Mg^{2+} (норма 1–2)	K^+/Ca^{2+} (норма 0,5–1)
1Д	14	1,13	9,5	1,6
1В	6,5	3,6	0,12	0,04
2Д	15	1,9	2,4	–
2В	14,3	5,2	0,1	0,04
3Д	28	2,6	3,7	0,82
3В	5,7	2,3	0,02	0,01
4Д	2,4	2,4	1,18	–
4В	10,2	3,5	0,02	0,01

В субстратных растворах в первой вегетации отношение K^+/Mg^{2+} слишком велико, вероятно, из-за недостатка Mg^{2+}, а соотношение K^+/Ca^{2+} слишком велико из-за избытка Ca^{2+}, поступающего в прикорневую зону из водопроводной воды. Во второй вегетации эти соотношения приближаются к оптимуму. В итоге при введении микроэлементов получается увеличение биомассы во второй вегетации. Кроме того, увеличение биомассы растений связано с тем, что второе поколение растений растет на развитой в первой вегетации корневой системе.

Заключение. Несмотря на отмеченные отклонения от оптимума в химическом составе субстратного раствора в лучших образцах (полив водопроводной водой с однократным предварительным введением микроэлементов) продуктивность композитных субстратов оказалась очень высокой. Урожайность растений с 30 и 50 % ЭДЭ-10П различается незначительно. Продуктивность лучших образцов субстратов в первых двух вегетациях составляет ~0,5 кг сухой и ~3,8 кг зеленой биомассы без учета биомассы корней на килограмм ионообменного субстрата, что соответствует уровню ионитных субстратов Биона со стиролдивинилбензольным сульфокатионитом.

Таким образом, сульфокатионит в составе ионообменного субстрата Биона может быть полностью заменен на природный клиноптилолит без потери его продуктивности при поливе растений минерализованной (например, водопроводной) водой. Рекомендуется использовать композиционный субстрат без регенерации до получения на нем не более 80 % от его полной продуктивности, что составляет ~0,5 кг сухой (~5 кг сырой) надземной биомассы растений на килограмм ионитного субстрата.

Список использованных источников

1. Блэк, К. А. Растение и почва / К. А. Блэк. – М.: Колос, 1973. – 502 с.

2. Хьюитт, Э. Песчаные и водные культуры в изучении питания растений / Хьюит Э. – М., 1965. – 155 с.

3. Солдатов, В. С. Искусственные почвы на основе ионообменных материалов /В. С .Солдатов, В. М. Терентьев, Н. Г. Перышкина // Докл. Акад. наук БССР. – 1968. – Т. XII, № 4. – С. 357–359.

4. Солдатов, В. С. Искусственные питательные среды для роста растений на основе ионообменных материалов / В. С. Солдатов, В. М. Терентьев, Н. Г. Перышкина // Агрохимия. – 1969. – № 2. – С. 101–108.

5. Солдатов, В. С. Методы получения ионитных субстратов. Сообщ. 2 / В. С. Солдатов, Н. Г. Перышкина, Р. П. Хорошко// Агрохимия. – 1971. – № 11. – С. 103–108.

6. Солдатов, В. С. Ионитные почвы / В. С. Солдатов, Н. Г. Перышкина, Р. П. Хорошко.– Минск: Наука и техника, 1978. – 270 с.

7. Федюнькин, Д. В. Эффективность замены в искусственной ионитной почве ИС-2 синтетического катионита КУ-2 природным ионообменником / Д. В. Федюнькин, Л. Л. Кошелева // Докл. Акад. наук БССР. – 1985. – Т. XXIX, № 4. – С. 367–370.

8. Кошалева, Л. Л. Уплыў мінеральнай дабаўкі да штучнай іанітнай глебы на фізіёлага-біяхімічныя характарыстыкі і прадукцыйнасць раслін / Л. Л. Кошалева, Д. В. Федзюнькін // Весці Акад. навук БССР. – 1984. – № 5. – С. 15–20.

9. Мытько, Л. В. Использование ионообменных субстратов в длительной культуре овощных растений / Л. В. Мытько [и др.] // Агрохимия. – 1989. – № 7. – С. 51–58.

10. Fursenko, B.A. Zeoliitic tuff utilization in manufacture of innovative materials: a review/ B. A. Fursenko, L. K. Kazantseva, I. A. Belitsky // Pr. Natural zeolite meeting Ishia'98. – Italy. – 2000. – P. 337–349.

11. Солдатов, В. С. Исследование избирательности поглощения биогенных катионов некоторыми клиноптилолитами / В. С. Солдатов [и др.] // Материалы Всесоюз. науч. конф. по добыче, переработке и применению природных цеолитов // Гори, 19–21 ноября, 1989 г. – Тбилиси, 1989. – С. 291–294.

12. Дуварова, А. С. Тедзамский цеолит- основные сведения о применении и результатах медико-биологических исследований / А. С. Дуварова, Л. И. Амбарцумян // Докл. республ. конф. – М., 1988. – С. 68–74.

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

14. Шишкин, А. И. Однолетний райграс как высокотравянистое растение /А. И. Шишкин// Докл. Всесоюз. ордена Ленина акад. с/х наук. – 1967. – № 1.

15. 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.

References

1. Black C. A., *Rastenie i pochva* [Plant and soil], Kolos, Moscow, RU, 1973.

2. Kh'iuitt E., *Peschanye i vodnye kul'tury v izuchenii pitaniia rastenii* [Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition], Moscow, RU, 1965.

3. Soldatov V. S., Terent'ev V. M., Peryshkina N. G., "Artificial soil on the base of ion-exchange materials", *Doklady Akademii nauk BSSSR* [Reports of the Academy of Sciences of BSSR], 1968, vol. XII, no. 4, pp. 357–359.

4. Soldatov V. S., Terent'ev V. M., Peryshkina N. G., "Artificial nutrient mediums for plants growing on the base of ion-exchange materials", *Agrokhimiia* [Agrochemistry], 1969, no. 2, pp. 101–108.

5. Soldatov V. S., Peryshkina N. G., "Methods of preparation of ion-exchange substrates", *Agrokhimiia* [Agrochemistry], 1971, no. 11, pp. 103–108.

6. Soldatov V. S., Peryshkina N. G, Khoroshko R. P., *Ionitnye pochvy* [Ion-exchange soils], Nauka i tekhnika, Minsk, BY, 1978.

7. Fediunkin D. V., Kosheleva L. L., "The effectiveness of the replacement of synthetic cation exchange KU-2 in the artificial ion exchange soil IS-2 by natural ion exchange", *Doklady Akademii nauk BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of BSSR], 1985, vol. XXIX, no. 4, pp.367–370.

8. Koshaleva L. L., Fediunkin D. V., "The influence of mineral addition to the exchange soil on physiological and biochemical characteristics and productivity of plants", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 1984, no. 5, pp. 15–20.

9. Myt'ko L. V., Lukashevich L. I., Khirsanova I. F., Verbitskaia N. A., Ol'shanikova A. L., "The use of ion-exchange substrates in long term culture of vegetable plants", *Agrokhimiia* [Agrochemistry], 1989, no. 7, pp. 51–58.

10. Fursenko B. A., Kazantseva L. K., Belitsky I. A., "Zeolitic tuff utilization in manufacture of innovative materials: a review", International conference "Natural zeolite meeting Ishia'98, Italy", 2000, pp. 337–349.

11. Soldatov V. S., Khoroshko R. P., Khirsanova I. F., Peryshkina N. G., "The investigation of sorption selectivity of nutrient cations by some clinoptilolites", *Materialy Vsesoiuznoi konferentsii po dobyche, pererabotke i primeneniiu prirodnykh tseolitov, Tbilisi* [Materials of all-Union conference on extraction, processing and application of natural zeolites. Tbilisi], 1989, pp. 291–294.

12. Duvarova A. S., Ambartsumian L. I., "Tedzami zeolite - main information about application and biomedical research results", *Primenenie prirodnykh tseolitov v narodnom khoziaistve, Doklady respublikanskoi konferentsii, Kemerovo, 1988* [Application of natural zeolites in the national economy, Reports of the Republican Conference, Kemerovo, 1988], Kemerovo, RU, 1988, pp. 68–74.

13. Brek D., *Tseolitovye molekuliarnye sita* [Zeolite molecular sieves], Mir, Moscow, RU, 1976.

14. Shishkin A. I., "Annual ryegrass as high productivity plant", *Doklady Vsesoiuznoi ordena Lenina akademii sel'skokhoziaistvennykh nauk* [Reports of all-Union order of Lenin Academy of agricultural Sciences]. 1967, no. 1.

15. Soldatov V. S. , Ionova O. V., Kosandrovich S. Iu., "Ion exchange substrates for plants on the base of strong dissociating ion-exchange resins", *Agrokhimiia* [Agrochemistry], 2015, no. 6, pp. 19–24.

Информация об авторах

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

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

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.

Information about the authors

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

Olga V. Ionova – Researcher, Institute of 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.

Vladimir S. Soldatov – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of ion exchange and sorption, Institute of 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.

ISSN 1561-8331(print.)
УДК 546:54.057

Поступила в редакцию 09.12.2016
Received 09.12.2016

О. В. Давыдова, Н. Е. Дробышевская, Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко

Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, Гомель, Беларусь

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ИТТРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЕВРОПИЯ

Аннотация. Описан синтез наноструктурированных порошков оксида иттрия, легированного ионами европия методом горения с использованием в качестве горючего углеводов (фруктоза, сахароза) и уксусной кислоты, а в виде дополнительного горючего для поджига смеси – гексаметилентетрамина. На основании изучения удельной поверхности, микроструктуры и морфологии полученных порошков, а также после прокаливания прекурсоров при температурах 700, 900 и 1100 °С установлено, что удельная поверхность падает с повышением температуры прокаливания. Это связано с удалением слабосвязанных примесных групп (OH, NO, CO_2) с поверхности агрегатов, уплотнением кристаллической структуры частиц матрицы и формированием более крупных частиц. При температуре прокаливания 700 °С формируются наноструктурированные частицы размерами от 39 (горение в уксусной кислоте) до 53 нм (горение в сахарозе). При температуре 1100 °С формируются более крупные агрегаты с размерами частиц от 0,6 (при синтезе в сахарозе) до 0,23 мкм (при синтезе в уксусной кислоте). Полученные таким образом порошки проявляют эффективные люминесцентные свойства в красной области спектра при возбуждении в УФ-диапазоне (на длине волны 250 нм).

Ключевые слова: термохимический синтез, ультрадисперсные порошки, оксид иттрия, ионы европия

Для цитирования. Термохимический синтез ультрадисперсных порошков оксида иттрия, активированного ионами европия / О. В. Давыдова [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 15–22.

O. V. Davydova, N. E. Drobyshevskaya, E. N. Poddenezhny, A. A. Boiko

Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, Belarus

THERMO-CHEMICAL SYNTHESIS OF ULTRAFINE POWDERS OF YTTRIUM OXIDE ACTIVATED BY EUROPIUM IONS

Abstract. A new approach to the synthesis of nanostructured yttrium oxide powders doped with europium ions by the method of combustionis is described. Carbohydrates (fructose, sucrose) and acetic acid were used as a fuel and hexamethylenetetramine – as additional fuel for ignition of the mixture. Based on the study of specific surface area, microstructure and morphology of the obtained powders, as well as after precursor calcination at 700, 900 and 1100 °C , it was found that specific surface area decreases with the increase of calcination temperature. This is due to the removal of weakly bound impurity groups (OH, NO, CO_2) from the surface of aggregates, compaction of the crystalline structure of the matrix particles and larger particle formation. In case of calcination at 700 °C, nanostructured particles with a size ranging from 39 nm (combustion in acetic acid) to 53 nm (burning in sucrose) are formed. Larger aggregates with particle sizes from 0.6 μm (in presence of sucrose) to 0.23 microns (in presence of acetic acid) are formed at 1100 °C. The powders obtained in such a way exhibit efficient luminescence properties in the red region of the spectrum upon excitation in the UV range (wavelength 250 nm).

Keywords: thermo-chemical synthesis, yttrium oxide, ultrafine powders, europium ions

For citation: Davydova O. V., Drobyshevskaya N. E., Poddenezhny E. N., Boiko A. A. Thermo-chemical synthesis of ultrafine powders of yttrium oxide activated by europium ions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 15–22 (In Russian).

Введение. Неорганические оксидные люминофоры являются основными стабильными фосфо́рами, используемыми в информационных табло, дисплеях, телевизионных экранах и других устройствах [1]. Развитие относительно дешевых современных жидкокристаллических и светодиодных экранных систем не исключило потребности в неорганических фосфорах, так как в ряде случаев требуется преобразование спектра подсветки, например синего и УФ-излучения светодиодов для улучшения цветовых характеристик воспроизводимых изображений. Люминесцентные материалы на основе наночастиц оксида иттрия Y_2O_3, легированного ионами лантанидов, открывают новые возможности применения в различных областях электроники, оптики и биомедицины.

Оксид иттрия является подходящей матрицей для введения легирующих ионов ввиду наличия большой ширины запрещенной зоны (5,8 эВ), высокого значения диэлектрической проницаемости, высокой термической и химической стабильности, а также прозрачности для видимого излучения [2]. Оксид иттрия Y_2O_3 обладает кубической кристаллической решеткой с пространственной группой Ia3 (Z16). Параметр решетки оксида иттрия составляет 10,6020(2)Å в соответствии с данными международной порошковой базы данных ICDD (PDF-2 № 86–1107).

Эффективность излучения люминофора зависит от морфологии порошков [3], кристаллической структуры порошка [4] и однородности распределения активатора в матрице [5, 6]. В частности, наноразмерный $Y_2O_3:Eu^{3+}$ в качестве красного люминофора представляет значительный интерес для применения в полевых эмиссионных дисплеях [7], скрытой цветной печати [8, 9], а также для формирования прозрачной лазерной керамики [10, 11].

Необходимость разработки ультрадисперсных люминофоров вызвала большое количество вариантов их синтеза: золь-гель процесс, соосаждение гидроксидов, распылительный пиролиз. Все эти методы включают в себя смешивание исходных реагентов в жидкой фазе, формирование прекурсоров и последующую термическую обработку при температурах 1100–1200 °С. Недавно начались разработки принципиально нового метода синтеза, основанного на процессах горения азотнокислых солей в различных органических соединениях (горючих). Апробированы в качестве восстановителей (горючих) этиленгликоль, карбогидразид, карбамид, углеводы (фруктоза, сахароза) [12, 13].

С учетом вышеизложенного разработка и изучение термохимического синтеза оксидных люминофоров красного цвета излучения на основе матрицы оксида иттрия, имеет важное научное и практическое значение.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных ингредиентов были использованы азотнокислые соли $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), ТУ 6–09–4676; $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), CAS№10031–53–5, ТУ 6–09–4676–83; фруктоза кристаллическая (ТУ РБ 100947064.014), сахароза кристаллическая (ТУ 9197–114–54904577–04), уксусная кислота – CH_3COOH (ч.д.а.), CAS № 64–19–7 (Eurochemicals).

Для получения прекурсора легированного оксида иттрия в двухстадийном процессе использовали навески органических горючих (фруктозы, сахарозы, уксусной кислоты), которые смешивали в дистиллированной воде с азотнокислыми солями иттрия и европия, затем смесь нагревали при температуре 60–80 °С до состояния гелеобразной массы. Далее гель в алундовом тигле помещали в термошкаф, предварительно нагретый до 180–200 °С. При нагревании смеси инициируется формирование комплекса между нитратом иттрия и органическим соединением, затем проходит окислительно-восстановительная реакция между нитратными группами и молекулами органической части комплексного соединения, что приводит к воспламенению смеси (1-я стадия – горение). При этом развивается температура, на 300–500 °С превосходящая температуру поджига. Внутри тигля проходит окислительно-восстановительная реакция и после завершения процесса горения и остывания тигля формируются вспененные образцы прекурсора белого цвета в виде пористых, легковесных агрегатов, легко разрушающихся при механическом воздействии (размол в ступке, планетарной мельнице). Для поджига смеси и ускорения химической реакции синтеза использовали гексаметилентетрамин $(CH_2)_6N_4$ (ГМТА), который при горении в воздушной среде генерирует большое количество тепла с выделением газообразных продуктов (1):

$$(CH_2)_6N_4 + 9O_2 = 6CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow + 6H_2O\uparrow. \quad (1)$$

Навески порошков в виде серий образцов (получали прекурсоры по 3 образца каждого состава) прокаливали при температурах 700, 850–900 и 1100 °С, причем каждый образец выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч (2-я стадия – прокаливание) и далее образцы охлаждали с печью, измеряли их удельную поверхность методом БЭТ путем адсорбции аргона при температуре жидкого азота, рассчитывали среднее арифметическое полученных значений и сводили данные в таблицу.

Удельная поверхность порошков и диаметр частиц в зависимости от температуры прокаливания образцов и вида органического горючего в двухстадийном процессе (горение и прокаливание)

Specific surface area and particle size, depending on the calcination temperature of the samples and the type of organic fuel in two-stage process (combustion and calcination)

$T_{прокал}$, °C	Фруктоза		Сахароза		Уксусная кислота	
	S, м^2/г	d, нм	S, м^2/г	d, нм	S, м^2/г	d, нм
700	28	42	23	53	30	39
900	10	117	9	137	11	111
1100	3	351	2	596	5	239

Концентрация ионов Eu^{3+} во всех случаях составляла 5,0 ат.%, что является оптимальным для получения эффективной красной люминесценции [14]. Таким образом, химическую формулу легированного ионами европия оксида иттрия можно представить как $(Y_{0,95}Eu_{0,05})_2O_3$.

В соответствии с терминологией Международного Союза чистой и прикладной химии (IUPAC) [15] наноструктурированные порошки имеют три уровня организации: первичная частица → рыхлый агрегат → агломерат. Первичные частицы объединены в агрегаты, которые при термообработке уплотняются, формируя более плотные агломераты произвольной формы, зависящей от способа синтеза и вида горючего. Между первичными частицами в агрегатах имеются поровые каналы. Средний размер первичных частиц оксидных порошков рассчитывали, исходя из данных по удельной поверхности:

$$S = \frac{\pi d^2 1000}{\rho\pi \div 6d^3},$$

условно считая форму частиц сферической [16], откуда $d(\text{нм}) = \frac{6000}{\rho \cdot S}$, где S – удельная поверхность частиц диаметром d (нм), состоящих из материала плотностью ρ (5,05 г/см^3). Суммарная химическая реакция формирования оксида иттрия, инициированная тепловой энергией, представлена следующим уравнением на примере процесса горения с добавлением фруктозы:

$$2Y(NO_3)_3 + C_6H_{12}O_6 \rightarrow Y_2O_3 + 6CO_2\uparrow + 3N_2\uparrow + 6H_2O\uparrow. \quad (2)$$

При использовании в качестве горючего уксусной кислоты при получении порошка оксида иттрия процессы синтеза проходят намного сложнее – продуктами взаимодействия азотнокислого иттрия с уксусной кислотой являются хелатные ацетатонитратные комплексы иттрия [17], которые образуются при нагреве смеси до 220°С в термошкафу или муфельной печи (3):

$$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 3(1–x)CH_3COOH = Y(NO_3)_{3x}(CH_3COO)_{3(1–x)}aq. \quad (3)$$

При нагревании прекурсора происходит инициирование окислительно-восстановительных реакций между нитратными и ацетатными группами, что приводит к воспламенению ацетатонитрата иттрия (4). После окончания горения образуются вспененные образцы оксида иттрия, легко разрушающиеся при механическом воздействии. Затем прекурсор прокаливали в воздушной среде при температурах 700–1200 °С и получали кристаллический порошок Y_2O_3:

$$2Y(NO_3)_{2,1}(CH_3COO)_{0,9} \rightarrow Y_2O_3 + 1{,}8CO_2\uparrow + 1{,}05N_2\uparrow + 0{,}8\ O_2\uparrow + 3{,}45H_2O\uparrow. \quad (4)$$

Преимуществами двухстадийного процесса синтеза люминесцентного порошка являются: «гибкость» (можно использовать разнообразные виды топлива), хорошая управляемость и воспроизводимость характеристик получаемого продукта, а также возможность извлечения полупродуктов (т. е. порошков с требуемой плотностью, удельной поверхностью и заданной морфологией) на разных стадиях процесса синтеза.

Для изучения физико-химических, структурных, оптических и люминесцентных свойств синтезированных материалов были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) (диф-

рактометр ДРОН-7), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия). Исследования параметров пористости и удельной поверхности образцов осуществляли методом БЭТ (ИХП НАН Украины). Спектры люминесценции и ее возбуждения регистрировали с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2, с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения (ИФ НАН Беларуси). Спектрально-люминесцентные исследования порошков проводили при возбуждении люминесценции светом ртутной лампы с набором фильтров при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что структура, морфология частиц и интенсивность люминесценции порошков оксида иттрия, активированных ионами европия, синтезированных в двухстадийном процессе, в значительной степени зависят от вида используемого горючего и последующей термической обработки. Данные по удельной поверхности порошкообразных образцов после их размола и прокаливания в интервале 700–1100 °С, а также диаметр частиц, рассчитанный из данных по удельной поверхности, приведены в таблице.

Удельная поверхность порошков оксида иттрия, получаемых в двухстадийном процессе при использовании в качестве горючего фруктозы, демонстрирует высокое значение при температуре прокаливания 700 °С, а затем уменьшается при повышении температуры, что предполагает удаление при нагреве адсорбированных слоев газовых и гидроксильных примесей, формирование отдельных наночастиц (42 нм) уже при температуре около 700 °С, а затем падает более чем

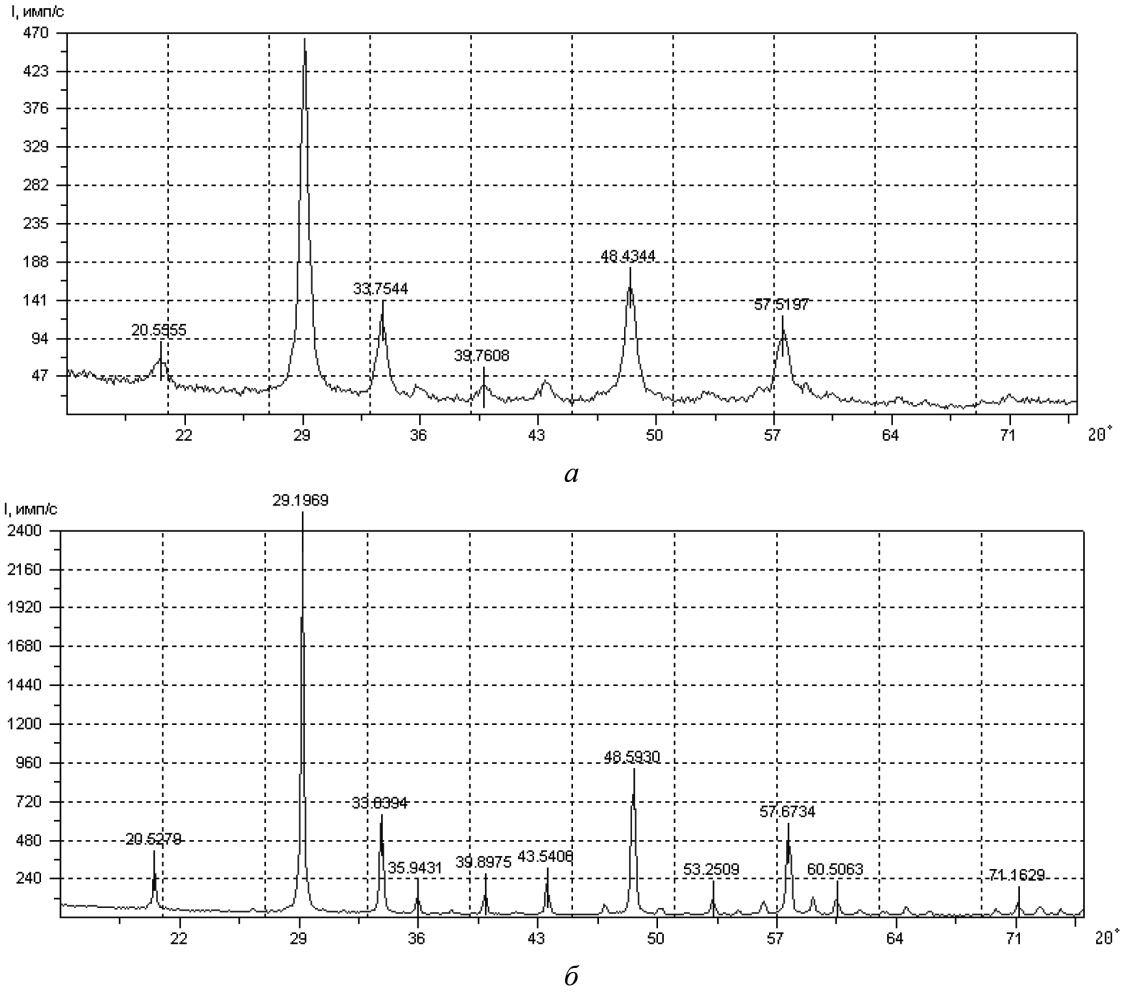


Рис. 1. Дифрактограмма образца Y_2O_3:Eu^{3+} после прокаливания прекурсора, полученного горением во фруктозе при температуре 700 (*а*) и 1100 °С (*б*)

Fig. 1. XRD pattern of the Y_2O_3:Eu^{3+} sample after calcination of precursor obtained by combustion in fructose at 700 (*a*) and 1100 °C (*б*)

в два раза при нагреве порошков до 900 °С. Это объясняется эффектом укрупнения агрегатов при нагреве, уменьшением пористости, повышением их кристалличности и упорядочиванием структуры. При 1100 °С размеры частиц достигают уже 0,35 мкм, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 1).

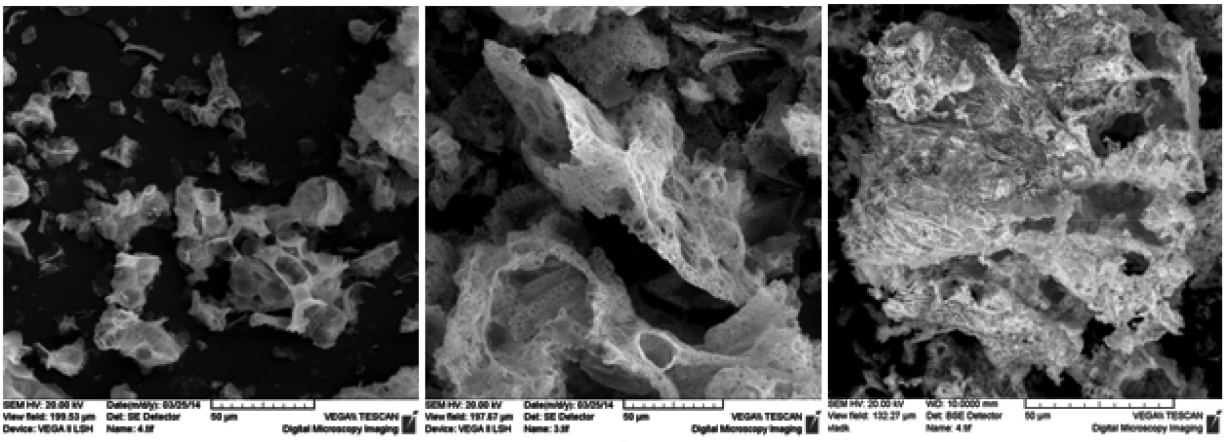
Дифрактограммы, снятые от поверхности порошковых образцов, полученных при горении во фруктозе, демонстрируют эффект уширения основных дифракционных пиков, откуда следует, что при 700 °С еще не формируется кристаллическая фаза кубического оксида иттрия, частицы прекурсора являются аморфно-кристаллическими, а при температуре прокаливания 1100 °С формируются хорошо окристаллизованные порошки оксида иттрия (рис. 1, *б*) с четко выраженными рефлексами, соответствующими рефлексам кубической кристаллической структуры химического состава Y_2O_3, пространственной группы Ia3(206), образование которой подтверждается данными карточки № 41–1105 каталога JCPDS.

Анализ снимков сканирующей электронной микроскопии образцов $Y_2O_3:Eu^{3+}$, синтезированных с использованием в качестве горючего фруктозы, сахарозы и уксусной кислоты (рис. 2), показывает, что порошки состоят из высокопористых агрегатов с размерами в десятки микрометров, имеются также частицы плоской лепестковой формы, а с ростом температуры размеры агрегатов остаются практически неизменными (10–100 мкм).

РФА образцов Y_2O_3, синтезированных в процессе горения в уксусной кислоте, подтверждает, что после прокаливания прекурсора при температуре 700°С уже формируются наноструктурированные порошки с рефлексами, соответствующими рефлексам кубической кристаллической структуры химического состава Y_2O_3 (карточка № 41–1105 каталога JCPDS). Однако на дифрактограмме имеются некоторые дополнительные рефлексы (25,75°, 46,6°, 50,0°), принадлежащие, по-видимому, промежуточным фазам при разложении ацетатно-нитратного комплекса [18]. Параметр решетки, согласно табличным данным, равен 1,641 нм, а область когерентного рассеяния, рассчитанная по уравнению Шеррера [19], составляет около 28–30 нм, что соответствует в пределах погрешности значениям, полученным расчетным путем по данным удельной поверхности (39 нм). Рефлексы, соответствующие формированию кристаллической фазы Eu_2O_3, на дифрактограммах не фиксируются вследствие малой концентрации примесной фазы.

Спектры люминесценции образцов $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$, синтезированных с использованием различных видов топлива – фруктозы, сахарозы и уксусной кислоты, при возбуждении УФ-излучением с длиной волны 250 нм представлены на рис. 3.

Для сравнения интенсивности люминесценции и положения линий в спектрах порошки, синтезированные с различными видами топлива, были прокалены при одинаковой температуре –



а *б* *в*

Рис. 2. СЭМ-изображение прекурсора $Y_2O_3:Eu^{3+}$, полученного горением во фруктозе (*а*), сахарозе (*б*) и уксусной кислоте (*в*)

Fig. 2. SEM image of the $Y_2O_3:Eu^{3+}$ precursor obtained by combustion in fructose (*а*), sucrose (*б*) and acetic acid (*в*)

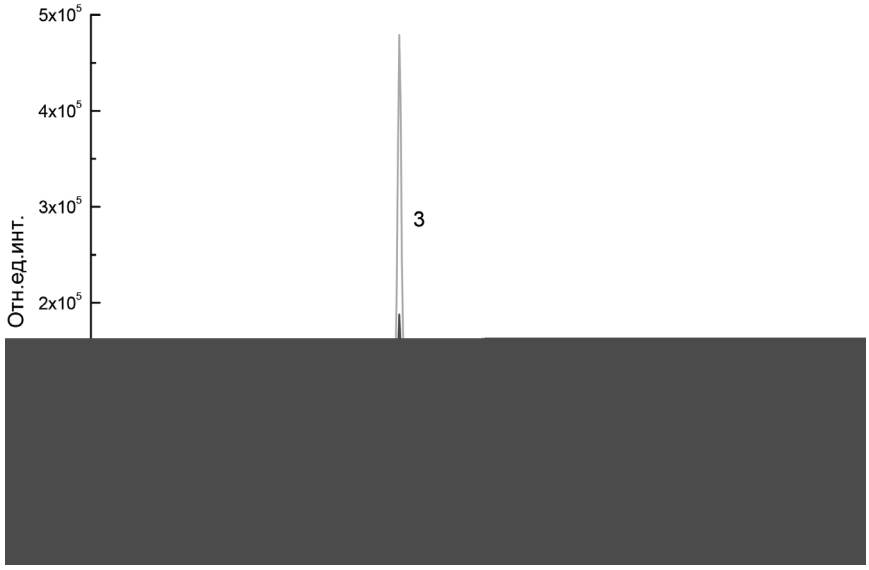


Рис. 3. Спектры люминесценции порошков Y_2O_3:Eu^{3+}, полученных путем горения в различных горючих-восстановителях при температуре прокаливания 1100 °С: *1* – фруктоза, *2* – сахароза, *3* – уксусная кислота, $\lambda_{возб}$ = 250 нм

Fig. 3. Luminescence spectra of the Y_2O_3:Eu^{3+} powders obtained by combustion in various reducing agents at a calcination temperature of 1100 °C: *1* – fructose, *2* – sucrose, *3* – acetic acid, λ_{exc} = 250 nm

1100 °С в течение часа на воздухе. Стоит отметить, что вид горючего (восстановителя) при синтезе не влияет на положение люминесцентных линий. Однако тип восстановителя влияет на интенсивность линий излучения. Наибольшая интенсивность излучения наблюдалась для порошков Y_2O_3:Eu^{3+}, сформированных двухстадийным способом с использованием в качестве горючего уксусной кислоты. Данный факт объясняется сниженным относительно других вариантов горючего количеством гидроксильных групп, повышенной плотностью агрегатов, уменьшенными размерами кристаллитов и морфологией частиц Y_2O_3:Eu^{3+} (средний размер 0,23 мкм при температуре прокаливания 1100 °С, см. табл. 1).

Как видно из рис. 3, отношение интенсивности перехода $^5D_0$–$^7F_2$ к интенсивности перехода $^5D_0$–$^7F_1$ увеличивается с уменьшением размера частиц. Известно, что $^5D_0$–$^7F_2$ – вынужденный электрический дипольный переход, а $^5D_0$–$^7F_1$ – магнитный дипольный переход. Отношение интенсивностей этих переходов зависит от симметрии окружения редкоземельного иона Eu. Чем меньше симметрия окружения ионов европия, тем больше вероятность электрического дипольного перехода по сравнению с магнитным. При уменьшении размеров наночастиц происходит увеличение соотношения поверхность/объем и, как следствие, все больше атомов располагается на поверхности. При таком расположении атомов увеличивается количество поверхностных дефектов, которые ухудшают пространственную симметрию окружения Eu^{3+}. В результате изменяется соотношение интенсивностей переходов $^5D_0$–$^7F_2$ и $^5D_0$–$^7F_1$ в сторону увеличения [14].

Выводы. 1. Разработан синтез наноструктурированных образцов порошкообразного оксида иттрия, легированного ионами европия методом горения с использованием в качестве горючего углеводов (фруктоза, сахароза) и уксусной кислоты, а в виде дополнительного горючего для поджига смеси – гексаметилентетрамина.

2. На основании изучения удельной поверхности, микроструктуры и морфологии порошкообразных образцов, синтезированных горением во фруктозе, сахарозе и уксусной кислоте и последующим прокаливанием прекурсоров при 700, 900 и 1100 °С, установлено, что удельная поверхность порошков падает с повышением температуры прокаливания. Это связано с удалением слабосвязанных примесных групп (OH, NO, CO_2) с поверхности агрегатов, с последовательным уплотнением кристаллической структуры и формированием более крупных частиц. Показано, что при температуре прокаливания 700 °С формируются наноструктурированные частицы размерами от 39 (горение в уксусной кислоте) до 53 нм (горение в сахарозе), а при 1100 °С – более

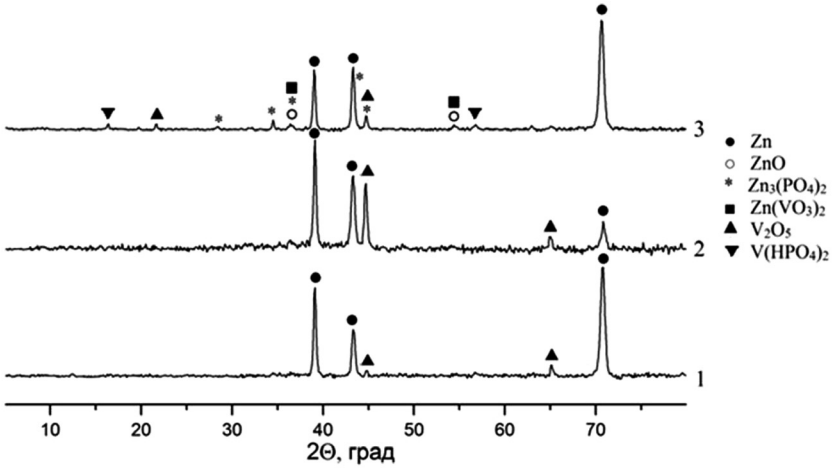


Рис. 2. Дифрактограммы легированных ванадием цинковых покрытий, полученных при плотности тока 1 (*1*) и 2 (*2*) А/дм^2, и пассивированного цинкового покрытия (*3*). Пассивация проведена в растворе 0,045 моль/дм^3 Na_3VO_4, температура раствора 20 °С, время пассивации 120 с

Fig. 2. Diffractograms of vanadium-alloyed zinc coatings obtained under current densities 1 *(1)* and 2 *(2)* A/dm^2, and a passivated zinc coating *(3).* Passivation has been performed in 0.045 mol/dm^3 Na_3VO_4 solution at 20°C, passivation time – 120 s

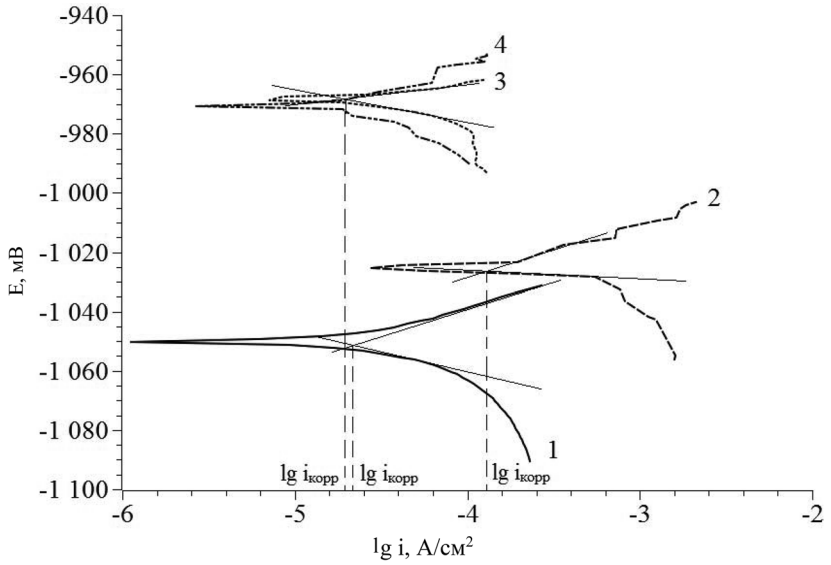


Рис. 3. Поляризационные кривые цинкового (*1*), непассивированного цинк–ванадиевого покрытия (*2*) и пассивированных цинк–ванадиевых покрытий (*3, 4*) в 3 %-ном растворе NaCl. Пассивация в растворе 0,03 моль/дм^3 (*3*) и 0,045 моль/дм^3 Na_3VO_4 (*4*). Время пассивации 120 с, температура раствора пассивации 40 °С

Fig. 3. Polarizational curves of zinc (*1*), non-passivated zinc–vanadium (*2*) and passivated zinc–vanadium (*3, 4*) coatings in 3% NaCl solution. Passivation has been performed in 0.03 mol/dm^3 *(3)* and 0.045 mol/dm^3 (*4*) Na_3VO_4 solution at 40 °C, passivation time – 120 s

На рентгенограмме пассивированного цинкового покрытия (рис. 2, дифрактограмма *3*) присутствуют типичные пики цинка, а также пики следующих соединений: ZnO, V_2O_5, $V(HPO_4)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$ и, возможно, $Zn(VO_3)_2$. Присутствие V_2O_5, $V(HPO_4)_2$ подтверждает существование соединений ванадия (IV) и (V) в конверсионных покрытиях. Наличие $V(HPO_4)_2$ и $Zn_3(PO_4)_2$ объясняется присутствием фосфорной кислоты в растворе пассивации, обеспечивающей pH 3.

Пассивация легированных ванадием цинковых покрытий в растворе с концентрацией 0,03 и 0,045 моль/дм^3 ванадата натрия и температуре раствора 20 °С приводит к получению конверсионных покрытий золотистого цвета. При увеличении температуры раствора пассивации до 40 °С образуются зеленовато-золотистые конверсионные покрытия.

На рис. 3 представлены потенциодинамические поляризационные кривые для цинкового и пассивированных легированных цинковых покрытий, по которым определены токи коррозии в 3 %-ном растворе NaCl.

Минимальный ток коррозии для легированного ванадием цинкового покрытия наблюдается при плотности тока осаждения 2 А/дм^2 и составляет 125,9 мкА/см^2 (рис. 3, кривая *2*). Цинковое покрытие из этого же электролита обладает несколько большей коррозионной стойкостью – ток коррозии составляет 33,1 мкА/см^2 (рис. 3, кривая *1*). Потенциал коррозии составляет –1,050 В для цинкового и –1,035 В для непассивированного легированного цинкового покрытий.

Электрохимические исследования пассивированных гальванических легированных покрытий показали, что анодные и катодные поляризационные кривые сдвигаются в область меньших токов по сравнению с непассивированными покрытиями (рис. 3). Потенциалы коррозии для легированного цинкового покрытия, пассивированного в растворе 0,03 моль/дм^3 Na_3VO_4, составляет –0,971 и –0,974 В для пассивированного в растворе 0,045 моль/дм^3 Na_3VO_4, что на 60–65 мВ положительнее, чем для потенциалов непассивированных покрытий. Это указывает на более высокую коррозионную стойкость пассивированных образцов по сравнению с непассивированными покрытиями.

Плотность тока коррозии пассивированных в растворе 0,03 моль/дм^3 Na_3VO_4 образцов в 6 раз ниже (21,3 мкА/см^2), чем у необработанных легированных цинковых покрытий, и в 5,4 раза ниже (23,5 мкА/см^2) при пассивации в растворе 0,045 моль/дм^3 Na_3VO_4. В таблице приведены токи коррозии в 3%-ном растворе NaCl пассивированных легированных покрытий Zn–V (3%) при различных условиях получения пассивных пленок.

Зависимость токов коррозии пассивированных легированных покрытий Zn–V (3%) от времени пассивации и условий получения пассивных пленок

Dependence of corrosion currents in passivated alloyed Zn–V (3%) coatings on passivation time and conditions of passive film preparation

Условия пассивации	Ток коррозии, мкА/см^2						
	Время пассивации, с						
	60	120	180	240	300	420	600
0,03 моль/дм^3 Na_3VO_4 20 °С	63,1	55,4	26,9	24,1	20,3	19,3	17,3
0,03 моль/дм^3 Na_3VO_4 40 °С	36,1	20,9	21,3	25,4	27,1	27,5	10,1
0,045 моль/дм^3 Na_3VO_4 20 °С	54,3	32,3	20,5	21,3	20,5	23,3	18,2
0,045 моль/дм^3 Na_3VO_4 40 °С	36,4	23,4	23,5	33,9	11,1	15,9	27,6

Коррозионная стойкость легированных ванадием покрытий значительно повышается с увеличением времени пассивации от 60 до 180 с, а также температуры раствора. Увеличение температуры раствора пассивации от 20 до 40 °С вызывает более заметное повышение коррозионной стойкости пассивированных легированных цинковых покрытий (таблица), чем повышение концентрации ванадата натрия.

Последующее увеличение времени пассивации от 180 до 600 с при температуре раствора 20 °С и концентрации Na_3VO_4 от 0,03 и до 0,045 моль/дм^3 приводит к плавному снижению тока коррозии до 17,3–18,2 мкА/см^2 или в 7,3–6,9 раза соответственно по сравнению с непассивированным покрытием (125,9 мкА/см^2). При пассивации в 0,045 моль/дм^3 Na_3VO_4 при 40 °С в течение 300 с минимальный ток коррозии 11,1 мкА/см^2 наблюдается для сплава Zn–V (3,0%), дальнейшее увеличение времени пассивации приводит к повышению тока коррозии до 27,6 мкА/см^2.

Уменьшение токов коррозии пассивированных легированных цинковых покрытий с увеличением времени пассивации, концентрации ванадата натрия и температуры раствора пассивации, возможно, связано с увеличением толщины конверсионных покрытий, что затрудняет диффузию растворенного кислорода к поверхности металла и его восстановление.

Защитные свойства пассивной пленки на цинковых покрытиях считаются удовлетворительными, если при испытаниях методом капли появление сплошного темного пятна восстановленного свинца происходит не ранее чем через 60 с. Зависимости времени выделения темного пятна свинца ($\tau_{выд}$) на пассивированных легированных цинковых покрытиях от длительности пассивации ($\tau_{пасс}$), представленные на рис. 4, свидетельствуют, что конверсионные покрытия с высокими защитными свойствами

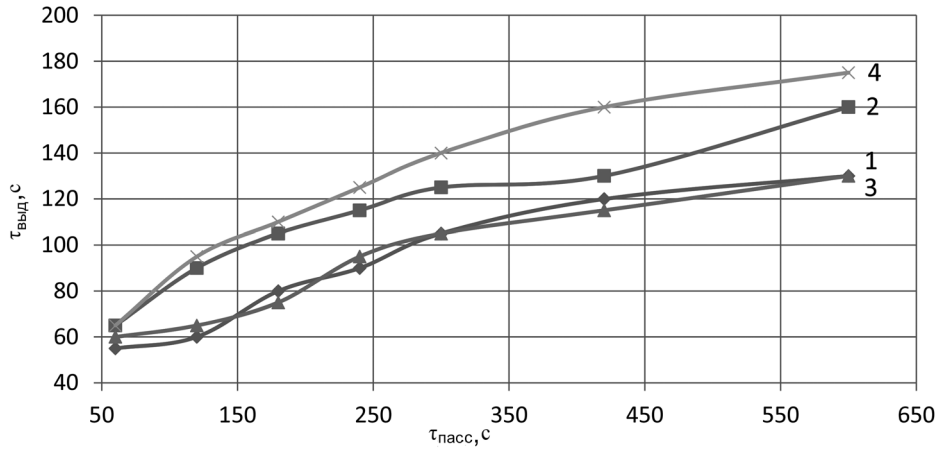


Рис 4. Защитные свойства легированных цинковых покрытий при пассивации в растворе с концентрацией 0,03 (*1*, *2*) и 0,045 моль/дм^3 Na_3VO_4 (*3, 4*). Температура раствора 20 (*1, 3*) и 40 °С (*2, 4*)

Fig. 4. Protective properties of alloyed zinc coatings after passivation in 0.03 mol/dm^3 *(1, 2)* and 0.045 mol/dm^3 (*3, 4)* Na_3VO_4 solution at 20 °C (*1, 3*) and 40 °C (*2, 4*)

получаются при времени пассивации 120 с и температуре раствора 40 °С (рис. 4, кривые *2, 4*). При времени пассивации более 300 с увеличение температуры раствора незначительно повышает защитные свойства покрытий. Увеличение температуры раствора пассивации от 20 до 40 °С вызывает более заметное повышение защитных свойств пассивированных покрытий (рис. 4), чем увеличение концентрации ванадата натрия.

Заключение. В работе экспериментально показано, что из щелочного электролита цинкования с добавкой ванадата натрия можно гальванически осадить легированные ванадием (1,5–4,1%) цинковые покрытия, обладающие хорошими защитно-декоративными свойствами.

Конверсионные покрытия, полученные из раствора пассивации, содержащего ванадат натрия, повышают коррозионную стойкость легированных цинковых покрытий. Ток коррозии в 3 %-ном растворе NaCl уменьшается с 4 (время пассивации 120 с) до 5 раз (время пассивации 180 с) по сравнению с непассивированным покрытием. Защитные свойства конверсионных покрытий составляют более 60 с уже при пассивации легированного цинка в течение 60 с в растворе с 0,03 моль/дм^3 Na_3VO_4 при 40 °С и в растворе 0,045 моль/дм^3 Na_3VO_4 при 20 °С.

Из данных, полученных с помощью рентгенофазового анализа, следует, что конверсионные покрытия на основе ванадия представляют собой сложные системы, состоящие из соединений ванадия (IV) и (V), а также оксида цинка и фосфорсодержащих солей цинка и ванадия, которые имеют меньшую растворимость в 3 %-ном растворе NaCl по сравнению с легированным цинком и обеспечивают экранирующий механизм защиты.

Список использованных источников

1. Microstructure and micromechanical properties of electrodeposited Zn–Mo coatings on steel / H. Kazimierczak [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 636. – P. 156–164.

2. Свойства покрытий сплавом цинк-никель, полученных из хлораммонийных электролитов / Е. В. Наливайко [и др.] // Инженерный вестник Дона. – 2013. № 1. – С. 45–54.

3. Angles, R. M. The electrodeposition of tin-zinc alloys/ R. M. Angles // J. Electrodepositors Tech. Soc. – 2006. – Vol. 21. – P. 45–64.

4. Cuthbertson, J. W. The electrodeposition and properties of tin-zinc alloys / J. W. Cuthbertson, R. M. Angles // J. Electrodepositors Tech. Soc. – 2008. – Vol. 94. – P. 73–98.

5. Corrosion resistance of Zn–Co alloy coatings / R. Fratesi [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 1994. – Vol. 63. – P. 97–103.

6. Ariga, K. A consideration on the corrosion resistance of Zn–Co based Co-electrogalvanized steel sheet /K. Ariga, K. Kanda // Tetsu-to-Hagane. – 1980. – Vol. 7. – P. 797–806.

7. Szczygieł, B. Microstructure and micromechanical properties of electrodeposited Zn–Mo coatings on steel. / B. Szczygieł, A. Laszczyńska, W. Tylus // Surf. Coat. Technol. – 2010. – Vol. 204. – P. 1438–1444.

8. Atrashkova, V. V. Electrodeposition of zinc–molybdenum coatings / V. V. Atrashkova, V. K. Atrashkov, A. A. Gerasimenko // Zashch. Met. –2007. – Vol. 45. – P. 418–426.

9. Influence of molybdenum on propertiesof Zn–Ni and Zn–Co alloy coatings / P. Ozga [et al.] // Instytut Metali Niezelaznych, Gliwice, 2010. (ISBN: 978-83-925546-6-0).

10. Восстановление деталей машин/ В. П. Иванова [и др.]; под ред. В. П. Иванова. – М.: Машиностроение, 2003. – 672 с.

11. Corrosion behaviour of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions / L. Fedrizzi [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 1992. – Vol. 22. – P. 247–254.

12. Liu, D. Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc / D. Liu, Z. Yang, Z. Wang //Surface & Coatings Technology. – 2010. – Vol. 205. – P. 2328–2334.

13. Magalhães, A. A. O. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces / A. A. O. Magalhães, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos //J. Electroanal. Chem. – 2004. – Vol. 572. – P. 433–440.

14. Fachikov, L. MoO_4^{2-} as a soluble inhibitor for Zn in neutral and alkaline solutions / L. Fachikov, D. Ivanova // Appl. Surf. Sci. – 2012. – Vol. 258. – P. 10160–10167.

15. Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc / V. Dikinis [et al.] // Trans. Inst. Met. Finish. – 2007. – Vol. 85. – P. 87–93.

16. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate (IV) containing bath / Y. W. Song [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2010. – Vol. 204. – P. 3182–3187.

17. Guan, H. Corrosion Protection of Aluminum Alloy 2024-T3by Vanadate Conversion Coatings /H. Guan, R. G. Buchheit // Corrosion. – 2004. – Vol. 60, N 3. – P. 285–296.

18. Hamdy, A. S. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates / A. S. Hamdy, A. M. Beccaria // Corros. Prevent. Control. – 2001. – Vol. 48. – P. 143–149.

19. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates / Z. Zou [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 503–507.

20. Wang, P. Structure and water-barrier properties of vanadate-based corrosion inhibitor films / P. Wang, X. Dong, W. Schaefer // Corros. Sci. – 2010. – Vol. 52. – P. 943–949.

21. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, А. В. Хорошилов, Г. М. Флорианович. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – С. 45–56.

References

1. Kazimierczak H., Ozga P., Berent K., Kot M., "Microstructure and micromechanical properties of electrodeposited Zn–Mo coatings on steel", *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 636, pp. 156–164.

2. Nalivaiko E. V., Gorovaia E. Iu., Bobrikova I. G., Selivanov V. N., "Properties of zinc-nickel alloy coatings obtained from ammonium chloride electrolytes", *Inzhenernyi vestnik Dona* [Engineering Bulletin of Don], 2013, no. 1, pp. 45–54.

3. Angles R. M., "The electrodeposition of tin-zinc alloys", *Journal of the Electrodepositors' Technical Society*, 2006, vol. 21, pp. 45–64.

4. Cuthbertson J. W., Angles R. M., "The electrodeposition and properties of tin-zinc alloys", *Journal of the Electrodepositors' Technical Society*, 2008, vol. 94, pp. 73–98.

5. Fratesi R., Roventi G., Branca C., Simoncini S., "Corrosion resistance of Zn–Co alloy coatings", *Surface and Coatings Technology*, 1994, vol. 63, pp. 97–103.

6. Ariga K., Kanda K., "A consideration on the corrosion resistance of Zn–Co based Co-electrogalvanized steel sheet", *Tetsu-to-Hagane*, 1980, vol. 7, pp. 797–806.

7. Szczygieł B., Laszczyn´ska A., Tylus W., "Microstructure and micromechanical properties of electrodeposited Zn–Mo coatings on steel", *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 204, pp. 1438–1444.

8. Atrashkova V. V., Atrashkov V. K., Gerasimenko A. A., "Electrodeposition of zinc–molybdenum coatings", *Zashchita metallov* [Protection of metals], 1995, no. 3, pp. 313–314.

9. Ozga P., Swiatek Z., Debski A., *Influence of molybdenum on properties of Zn–Ni and Zn–Co alloy coatings*, Instytut Metali Niezelaznych, Gliwice, PL, 2010.

10. Ivanova V. P., Panteleenko F. I., *Vosstanovlenie detalei mashin* [Reconstruction of machine parts], in Ivanov V. P. (ed.), Mashinostroenie, Moscow, RU, 2003.

11. Fedrizzi L., Ciaghi L., Bonora P.L., Fratesi R., Roventi G., "Corrosion behaviour of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, 1992, vol. 22, pp. 247–254.

12. Liu D., Yang Z., Wang Z., "Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc", *Surface & Coatings Technology*, 2010, vol. 205, pp. 2328–2334.

13. Magalhães A. A. O., Margarit I. C. P., Mattos O. R., "Molybdate conversion coatings on zinc surfaces", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 572, pp. 433–440.

14. Fachikov L., Ivanova D., "MoO_4^{2-} as a soluble inhibitor for Zn in neutral and alkaline solutions", *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, pp. 10160–10167.

15. Dikinis V., Niaura G., Rėzaitė V., Demčenko I., "Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2007, vol. 85, pp. 87–93.

16. Song Y. W., Shan D. Y., Chen R. S., Han E. H., "Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath", *Surface & Coatings Technology*, 2010, vol. 204, pp. 3182–3187.

17. Guan H., Buchheit R. G., "Corrosion Protection of Aluminum Alloy 2024-T3 by Vanadate Conversion Coatings", *Corrosion*, 2004, vol. 60, no. 3, pp. 285–296.

18. Hamdy A. S., Beccaria A. M., "A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates", *Corrosion Prevention and Control*, 2001, vol. 48, pp. 143–149.

19. Zou Z., Li N., Li D., Liu H., Mu S., "A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates", *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, pp. 503–507.

20. Wang P., Dong X., Schaefer W., "Structure and water-barrier properties of vanadate-based corrosion inhibitor films", *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, pp. 943–949.

21. Semenova I. V., Khoroshilov A. V., Florianovich G. M., *Korroziia i zashchita ot korrozii* [Corrosion and corrosion protection], FIZMATLIT, Moscow, RU, 2002.

Информация об авторах

Акулич Надежда Евгеньевна – аспирант, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: akulitch.nadejda@yandex.ru.

Жарский Иван Михайлович – канд. хим. наук, профессор, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: root@belstu.by.

Иванова Наталья Петровна – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nataliaivanova1@rambler.ru.

Information about the authors

Nadejda E. Akulich – Postgraduate student, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: akulitch.nadejda@yandex.ru.

Ivan M. Zharsky – Ph. D. (Chemistry), Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: root@belstu.by.

Natalia P. Ivanova – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nataliaivanova1@rambler.ru.

ISSN 1561-8331(print.)
УДК 541.1+621.785.36+621.78.011

Поступила в редакцию 07.03.2017
Received 07.03.2017

Е. К. Юхно, Л. А. Башкиров, И. Н. Кандидатова, М. И. Жданеня

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА $LaInO_3$, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+}

Аннотация. Твердофазным методом получены образцы фотолюминофоров $La_{0,95}Ln_{0,05}InO_3$, $La_{0,95}Ln_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (Ln – Dy^{3+}, Ho^{3+}), $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, исследованы их кристаллическая структура, ИК-спектры поглощения, тепловое расширение, проведен комплексный термический анализ. Установлено, что все полученные образцы индатов имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита. В образцах индатов, содержащих ионы Sb^{3+}, присутствовала примесная фаза твердых растворов на основе $LaSbO_3$. Обнаружено, что параметры кристаллической решетки исследованных индатов изменяются незначительно из-за малого содержания легирующих ионов. ИК-спектры поглощения всех полученных образцов индатов отличаются незначительно от ИК-спектров $LaInO_3$. На температурных зависимостях относительного удлинения отсутствуют аномалии, обусловленные фазовыми переходами. Коэффициент среднего линейного теплового расширения составляет $(7{,}26–7{,}89) \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии не обнаружено никаких тепловых эффектов. Общая потеря массы в интервале температур 300–1265 К не превышает 0,276 мас. %. Полученные результаты показывают, что в интервале температур 400–1100 К исследованные индаты являются термостабильными, что свидетельствует о перспективности их практического применения в широком интервале рабочих температур.

Ключевые слова: индат лантана, твердый раствор, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, тепловое расширение, термический анализ

Для цитирования. Физико-химические свойства фотолюминофоров на основе индата лантана $LaInO_3$, легированного ионами Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+} / Е. К. Юхно [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 31–37.

E. K. Yukhno, L. A. Bashkirov, I. N. Kandidatova, M. I. Zhdanenia

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF $LaInO_3$-BASED PHOSPHORS DOPED WITH Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+} IONS

Abstract. $La_{0,95}Ln_{0,05}InO_3$, $La_{0,95}Ln_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (Ln – Dy^{3+}, Ho^{3+}), $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ photoluminescent phosphor samples were obtained by solid-phase synthesis. Their crystal structure, FT-IR spectra and thermal expansion were investigated. Complex thermal analysis was carried out for the named indates. All samples were found to have orthorhombically distorted perovskite structure. $LaSbO_3$-based impurity phase was found in indates containing Sb^{3+} ions. The lattice parameters for all indates vary slightly due to the small content of doping ions. IR-spectra for all samples investigated differ slightly from that for $LaInO_3$. There were no anomalies caused by phase transitions at temperature dependences of elongation. The coefficient of average linear thermal expansion is $(7.26–7.89)\cdot10^{-6}$ K^{-1}. The curves obtained by differential scanning calorimetry demonstrate no thermal effects. Total weight loss in the temperature range of 300–1265 K does not exceed 0.276 wt. %. These results indicate that all the indates investigated are thermally stable and they are promising for practical application in a wide range of operating temperatures.

Keywords: lanthanum indate, solid solution, X-ray diffraction, IR-spectroscopy, thermal expansion, thermal analysis

For citation. Yukhno E. K., Bashkirov L. A., Kandidatova I. N., Zhdanenia M. I. Physical and chemical properties of $LaInO_3$-based phosphors doped with Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+} ions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 31–37 (In Russian).

Введение. В настоящее время люминесцентные материалы имеют широкое применение, например, в светодиодах белого света, дисплеях, рентгеновских усилителях и других оптоэлектронных устройствах. За последние 2–3 десятилетия были получены и исследованы десятки тысяч люминофоров, тем не менее, только несколько десятков из них пригодны для технического применения. Это обусловлено тем, что при выборе люминофоров следует учитывать не только такие факторы, как эффективность и цвет излучения, время затухания, но и химическую и физическую стабильность, воспроизводимость свойств получаемых материалов, наличие сырья, экологичность и низкую себестоимость [1]. В настоящее время значительно повысился интерес к исследованию оптических свойств люминофоров на основе $LaInO_3$ с кристаллической структурой перовскита, легированных

ионами редкоземельных элементов Pr^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Ho^{3+} и ионами Bi^{3+}, излучающих свет в видимой области, и показана их перспективность для изготовления светодиодов белого света и дисплеев с автоэлектронной эмиссией [2–9]. Нами установлено, что при введении в матрицу на основе индата лантана $LaInO_3$ оптически активных ионов редкоземельных элементов Dy^{3+} и Ho^{3+}, излучающих желтый и зеленый свет соответственно, а также ионов-сенсибилизаторов Sb^{3+}, можно получить высокоэффективный фотолюминофор. Для того чтобы не произошло концентрационного тушения люминесценции, такие фотолюминофоры должны содержать небольшое количество легирующих оптически активных ионов [10]. Однако ИК-спектры поглощения, тепловое расширение и термическая стабильность фотолюминофоров на основе индата лантана $LaInO_3$ исследованы недостаточно.

Цель настоящей работы – исследование кристаллической структуры, ИК-спектров поглощения, теплового расширения, термической стабильности фотолюминофоров на основе $LaInO_3$, легированного ионами Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+}.

Методика эксперимента. Индаты $La_{0,95}Ln_{0,05}InO_3$, $La_{0,95}Ln_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*Ln* – Dy^{3+}, Ho^{3+}), $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ получали твердофазным методом из оксидов лантана (La_2O_3), индия (In_2O_3), диспрозия (Dy_2O_3), гольмия (Ho_2O_3) и сурьмы (Sb_2O_3). Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Оксиды лантана, диспрозия и гольмия были предварительно прокалены в течение часа на воздухе при температуре 1273 К. Порошки оксидов, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола (материал тиглей и мелющих шаров – ZrO_2). Полученную шихту прессовали в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем обжигали на воздухе при температуре 1523 К в течение 6 ч на подложках из оксида алюминия. При этом таблетки разного состава между собой не контактировали, а для исключения их взаимодействия с материалом подложки образцы отделяли от подложки тонким буферным слоем шихты того же состава, что и сами таблетки. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5×5 мм^2, которые обжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 6 ч на подложках из оксида алюминия.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED фирмы Bruker с использованием CuK_α-излучения при комнатной температуре в диапазоне углов 2Θ = 20–80° (шаг по углу 2Θ – 0,03 градуса, выдержка в каждой точке 3 с). Для идентификации полученных твердых растворов использовали сведения картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDC). Параметры кристаллической структуры (*a*, *b*, *c* и объем элементарной ячейки *V*) полученных твердых растворов на основе индата лантана $LaInO_3$ были определены при помощи рентгеноструктурного табличного процессора (RTP) с использованием значений межплоскостных расстояний и индексов Миллера для 12–15 рефлексов. Погрешность в определении параметров элементарных ячеек не превышала ±0,001 Å.

Инфракрасные спектры синтезированных индатов в интервале волновых чисел 250–900 см$^{-1}$ записывали в таблетированных с KBr смесях на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET. Масса навески исследуемого твердого раствора на основе индата лантана составляла ≈1 мг – около 0,1% от массы KBr. Погрешность определения частот колебаний не превышала ±2 см$^{-1}$.

Тепловое расширение керамических образцов твердых растворов на основе индата лантана исследовали в интервале температур 400–1100 К при помощи кварцевого дилатометра с вертикальным расположением кварцевого толкателя с индикатором микронным ИГМ (рычажно-зубчатая многооборотная головка с ценой деления 0,001 мм в динамическом режиме со скоростью нагревания–охлаждения 3–5 К·мин$^{-1}$). Нагрев и охлаждение осуществляли на воздухе в печи электросопротивления. Образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды с основанием 5×5 мм^2 и высотой 30 мм. Погрешность определения относительного удлинения образцов не превышала 0,1%. Значения среднего линейного коэффициента теплового расширения (α) образцов рассчитывали при помощи метода наименьших квадратов. Погрешность в определении α составляла 1–5% для различных образцов и температурных интервалов.

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализов (ТГ, ДТГ) снимали на дериватографе TGA/DSC1/1600 фирмы METTLER TOLEDO Instruments (Швейцария) в статической воздушной

атмосфере в интервале температур 300–1265 К с использованием в качестве эталона Al_2O_3 при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 10 град/мин, масса порошкообразной навески составляла 100–150 мг.

Результаты исследований и их обсуждение. Анализ рентгеновских дифрактограмм полученных образцов $La_{0,95}Dy_{0,05}InO_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$ (рис. 1, *а*, кривые *1–3*) показал, что они являются однофазными и имеют кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита. Проведенные в работе [11] исследования двойных систем индатов $PrInO_3$–$LaInO_3$, $NdInO_3$–$LaInO_3$, $SmInO_3$–$LaInO_3$ показали, что в них образуется непрерывный ряд твердых растворов, $Pr_{1-x}La_xInO_3$, $Nd_{1-x}La_xInO_3$, $Sm_{1-x}La_xInO_3$ ($0 \le x \le 1$), рентгеновские дифрактограммы которых идентичны. Это показывает, что орторомбически искаженные структуры перовскита индатов $PrInO_3$, $NdInO_3$, $SmInO_3$ и $LaInO_3$ принадлежат одной пространственной группе симметрии. В связи с этим в настоящей работе определение индексов *hkl* рентгеновских рефлексов исследованных твердых растворов на основе $LaInO_3$ проведено по *hkl* соответствующих рентгеновских рефлексов индата $NdInO_3$ для пространственной группы симметрии *Pbnm* [12]. Рассчитанные параметры *a*, *b*, *c* элементарной ячейки исследованных индатов приведены в табл. 1. Их анализ показывает, что параметры *a*, *b*, *c* различных исследованных индатов отличаются незначительно. Для всех исследованных образцов индатов соотношение величин параметров *a*, *b*, *c* элементарной ячейки определяются неравенством $a < c/\sqrt{2} < b$, которое, согласно литературным данным [13], выполняется и для ортоферрита гадолиния $GdFeO_3$. На рентгеновских дифрактограммах образцов $La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (рис. 1, *а*, кривые *4–6*) кроме рефлексов основной фазы со структурой перовскита присутствовал небольшой интенсивности рефлекс (d = 3,092 Å, $2\Theta = 28{,}85°$ для образца $La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$) примесной фазы. Вероятно, этот рефлекс относится к фазе твердых растворов $La_{1-y}Dy_ySb_{1-z}In_zO_3$, $La_{1-y}Ho_ySb_{1-z}In_zO_3$, $La_{1-2y}Dy_yHo_ySb_{1-z}In_zO_3$ на основе соединения $LaSbO_3$ [14], образовавшимся в ходе синтеза образцов валового состава $La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$.

Анализ особенностей протекания твердофазных реакций при синтезе образцов валового состава $La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ показал, что вероятность образования промежуточных соединений $LaSbO_3$, $DySbO_3$, $HoSbO_3$ и твердых растворов на их основе $La_{1-y}Dy_ySb_{1-z}In_zO_3$, $La_{1-y}Ho_ySb_{1-z}In_zO_3$, $La_{1-2y}Dy_yHo_ySb_{1-z}In_zO_3$ будет значительно меньше, чем соединения $LaInO_3$ и твердых растворов на его основе. Следовательно, так как в образцах валового состава $La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ присутствует лишь небольшое количество примесной фазы твердых растворов на основе $LaSbO_3$, то лишь

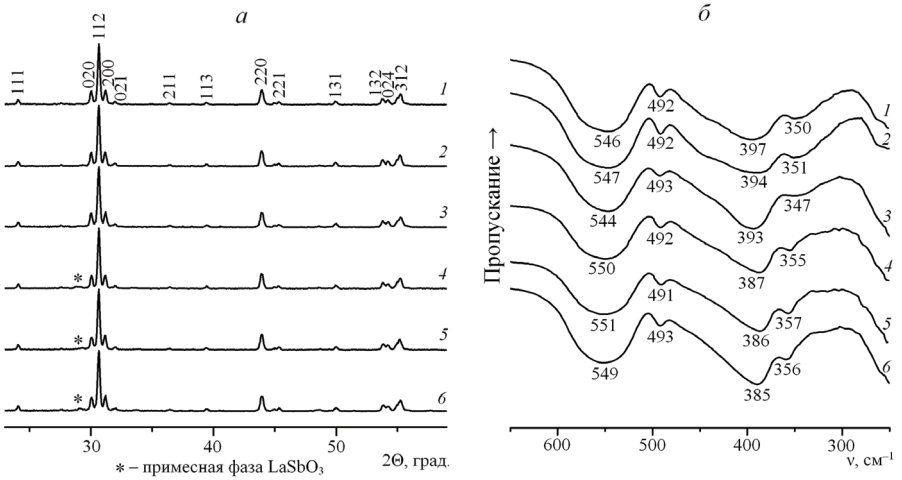


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (*а*), ИК-спектры поглощения (*б*) индатов $La_{0,95}Dy_{0,05}InO_3$ (*1*), $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$ (*2*), $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$ (*3*), $La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*4*), $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*5*), $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*6*)

Fig. 1. XRD diffractograms (*a*) and IR-spectra (*б*) of indates $La_{0,95}Dy_{0,05}InO_3$ (*1*), $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$ (*2*), $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$ (*3*), $La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*4*), $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*5*), $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*6*)

незначительная доля взятого количества ионов Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+} будет находиться в примесной фазе. Таким образом, наличие примесной фазы в образцах, содержащих ионы Sb^{3+}, лишь незначительно уменьшает заданное содержание ионов Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+} в твердых растворах на основе $LaInO_3$. Этот вывод подтверждается данными табл. 1, анализ которых показывает, что параметры *a*, *b* и объем *V* элементарной ячейки кристаллической решетки полученных образцов фотолюминофоров на основе $LaInO_3$, легированного ионами Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+}, незначительно меньше, чем соответствующие параметры кристаллической решетки нелегированного индата лантана $LaInO_3$. Такое незначительное уменьшение значений параметров элементарной ячейки кристаллической решетки твердых растворов на основе $LaInO_3$ обусловлено тем, что ионный радиус Sb^{3+} на 0,02 Å меньше ионного радиуса In^{3+} ($r_{In^{3+}} = 0,92$ Å [15]), а ионные радиусы Dy^{3+} и Ho^{3+} на 0,16 и 0,18 Å соответственно меньше ионного радиуса La^{3+} ($r_{La^{3+}} = 1,04$ Å [15]). Это подтверждает, что в процессе синтеза образцов заданного состава $La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, ионы Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+} вошли в основном в кристаллическую решетку матрицы $LaInO_3$, на основе которой и образованы эти твердые растворы, и лишь незначительная доля от взятого их количества вошла в примесную фазу на основе $LaSbO_3$.

Таблица 1. **Параметры *a*, *b*, *c* и объем *V* элементарной ячейки, степень орторомбического искажения ε для фотолюминофоров на основе $LaInO_3$, легированного ионами Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+}**

Table 1. **Lattice parameters *a*, *b*, *c*, cell volume V and orthorhombic distortion degree ε for $LaInO_3$–based phosphors doped with Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+}ions**

Состав	Параметры кристаллической решетки					$c/\sqrt{2}$, Å
	a, Å	*b*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3	$\varepsilon \cdot 10^2$	
$La_{0,95}Dy_{0,05}InO_3$	5,724	5,942	8,233	280,0	3,81	5,822
$La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$	5,727	5,940	8,239	280,3	3,72	5,826
$La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$	5,727	5,940	8,230	279,9	3,72	5,819
$La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$	5,728	5,940	8,228	280,0	3,70	5,818
$La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$	5,731	5,935	8,237	280,1	3,56	5,824
$La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$	5,726	5,934	8,234	279,8	3,63	5,822
$LaInO_3$	5,738	5,953	8,227	281,0	3,75	5,817

Значения степени орторомбического искажения структуры перовскита ε ($\varepsilon = (b - a) / a$) для полученных образцов на основе индата лантана, легированного ионами Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+}, также изменяются незначительно и их величины равны $(3,56–3,81)\cdot10^{-2}$ (табл. 1). Положительный знак степени орторомбического искажения остается постоянным.

ИК-спектры поглощения исследуемых индатов (рис. 1, *б*) отличаются между собой незначительно. На них присутствуют полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей In(Sb)–O (544–551 см$^{-1}$, 491–493 см$^{-1}$) и La(Dy, Ho)–O (385–397 см$^{-1}$, 347–357 см$^{-1}$). Следует отметить, что на ИК-спектрах поглощения неоднофазных образцов валового состава $La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ присутствуют полосы поглощения только твердых растворов на основе $LaInO_3$, а полосы поглощения примесной фазы отсутствуют. Частоты полос поглощения всех полученных однофазных и неоднофазных образцов фотолюминофоров на основе индата лантана хорошо согласуются с данными, полученными для нелегированного $LaInO_3$ [11]. Введение ионов Sb^{3+} в индаты $La_{0,95}Dy_{0,05}InO_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$ практически не оказывает влияния на значения минимумов полос поглощения валентных колебаний связей In (Sb)–O при 492–493 см$^{-1}$, при этом частоты валентных колебаний связей In (Sb)–O при 544–547 см$^{-1}$ увеличиваются до 549–551 см$^{-1}$, а частоты валентных колебаний связей La (Dy, Ho)–O при 393–397 см$^{-1}$ незначительно уменьшаются до 385–387 см$^{-1}$, а частоты валентных колебаний при 347–351 см$^{-1}$ немного увеличиваются до 355–357 см$^{-1}$.

Полученные дилатометрическим методом температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0$ керамических образцов на основе $LaInO_3$, легированного ионами Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+} (рис. 2), показывают, что в интервале температур 400–1100 К относительное удлинение при по-

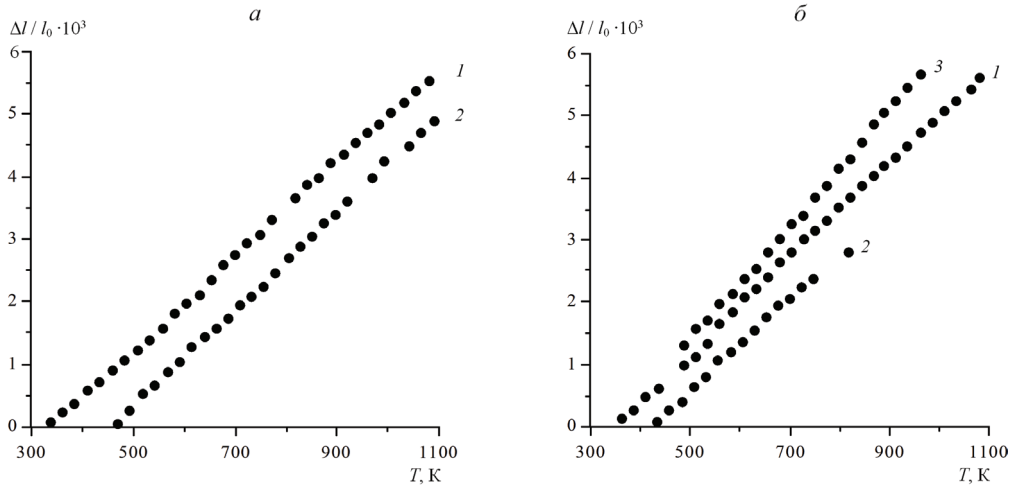


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0$ индатов $La_{0,95}Dy_{0,05}InO_3$ (*1*), $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$ (*2*) (*а*); $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$ (*1*), $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*2*), $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*3*) (*б*)

Fig. 2. Relative elongation $\Delta l/l_0$ vs temperature for indates $La_{0,95}Dy_{0,05}InO_3$ (*1*), $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$ (*2*) (*а*); $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$ (*1*), $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*2*), $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*3*) (*б*)

вышении температуры увеличивается практически линейно. Это указывает на отсутствие в исследованных однофазных и неоднофазных индатах каких-либо фазовых переходов в указанном интервале температур. По полученным температурным зависимостям относительного удлинения керамических образцов с использованием метода наименьших квадратов рассчитаны средние значения коэффициентов линейного теплового расширения этих образцов (табл. 2). Установлено, что из-за незначительного содержания ионов Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+} в исследованных индатах их коэффициенты линейного теплового расширения отличаются между собой незначительно и имеют значения (7,26–7,89) $\cdot$ 10^{-6} K^{-1}.

Таблица 2. **Коэффициент линейного теплового расширения (α), общие потери массы в интервале температур 300–1265 К ($\Delta m_{общ}$) и потери массы (Δm_1, Δm_2, Δm_3) при температурах T_1, T_2, T_3 соответственно для фотолюминофоров на основе индата лантана $LaInO_3$, легированного ионами Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+}**

Table 2. **Linear thermal expansion coefficient (α), total mass loss in the temperature range of 300–1265 K (Δm_{total}) and mass losses (Δm_1, Δm_2, Δm_3) at the temperatures T_1, T_2, T_3, respectively, for $LaInO_3$–based phosphors doped with Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+}ions**

Состав	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	$\Delta m_{общ}$, мас.%	Δm_1, мас.%	T_1, К	Δm_2, мас.%	T_2, К	Δm_3, мас.%	T_3, К
$La_{0,95}Dy_{0,05}InO_3$	7,37	–	–	–	–	–	–	–
$La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$	7,77	0,260	0,105 (300–490 К)	364	0,106 (490–671 К)	601	–	–
$La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$	7,70	0,276	0,043 (368–433 К)	384	0,121 (483–685 К)	602	0,042 (848–935 К)	883
$La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$	7,26	–	–	–	–	–	–	–
$La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$	7,89	0,225	0,055 (370–433 К)	386	0,114 (483–686 К)	598	–	–

На кривых ДСК (рис. 3) для исследованных индатов $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ отсутствуют тепловые эффекты, что подтверждает вывод об отсутствии протекания в указанных образцах в исследованном интервале температур каких-либо фазовых переходов первого рода, сделанный на основании линейного характера температурных зависимостей относительного удлинения $\Delta l/l_0$ образцов (рис. 2). На кривых ТГ, ДТГ в области температур 300–490 К (T_1), 483–686 К (T_2), 848–935 К (T_3) наблюдается незначительная потеря массы с отклонением от линейной зависимости, указывающим на увеличение скорости потери массы, максимум величины которой (минимум на кривой ДТГ) достигается при определенных температурах T_1, T_2, T_3. Общая потеря массы в интервале температур 300–1265 К для всех исследованных образцов составляет не более 0,276 мас.%.

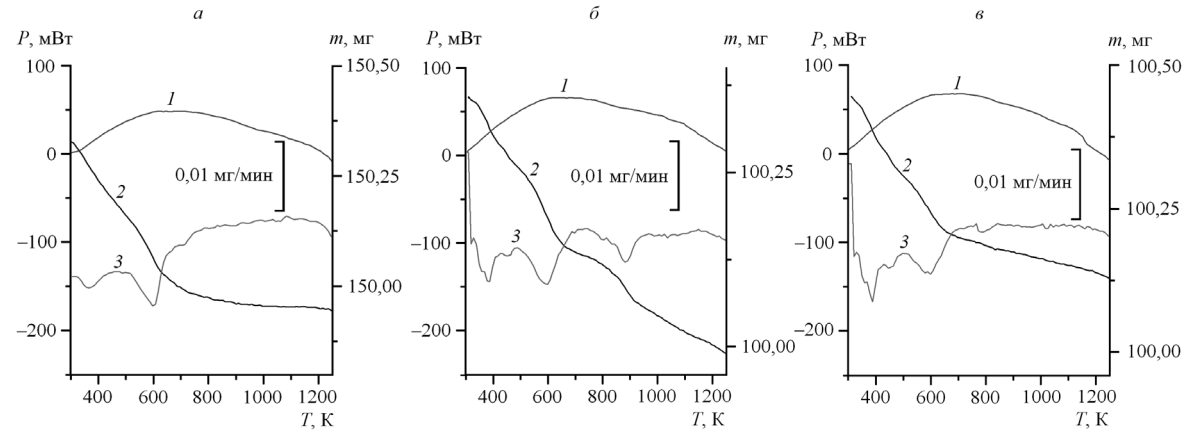


Рис. 3. Кривые ДСК (*1*), ТГ (*2*), ДТГ (*3*) индатов $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$ (*а*); $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$ (*б*); $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*в*)

Fig. 3. DSC (*1*), TGA (*2*) and DTA (*3*) curves of indates $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$ (*а*); $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$ (*б*); $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (*в*)

В табл. 2 приведены температуры T_1, T_2, T_3 и потери массы (Δm_1, Δm_2, Δm_3), определенные по кривым ДТГ и ТГ соответственно для исследованных образцов фотолюминофоров на основе индата лантана, легированного ионами Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+}. Полученные данные хорошо согласуются с данными термогравиметрического анализа нелегированного индата лантана $LaInO_3$, приведенными в работе [11].

Заключение. Твердофазным методом из соответствующих оксидов получены образцы фотолюминофоров на основе индата лантана $LaInO_3$, легированного ионами Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+}. Изучены их кристаллическая структура, ИК-спектры поглощения, тепловое расширение, проведен комплексный термический анализ.

Установлено, что полученные образцы индатов имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита типа $GdFeO_3$. Образцы индатов, легированных одним из ионов Dy^{3+}, Ho^{3+}, парами ионов Dy^{3+}–Ho^{3+}, были однофазными, а образцы индатов, легированных ионами Dy^{3+}–Sb^{3+}, Ho^{3+}–Sb^{3+}, Dy^{3+}–Ho^{3+}–Sb^{3+}, содержали примесную фазу $LaSbO_3$. Показано, что параметры элементарной ячейки кристаллической решетки исследованных образцов индатов отличаются незначительно от соответствующих параметров нелегированного индата лантана $LaInO_3$. Установлено, что на ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей In (Sb)–O и La (Dy, Ho)–O, а минимумы полос поглощения для разных составов отличаются между собой незначительно. Показано, что на ИК-спектрах поглощения неоднофазных образцов валового состава $La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ присутствуют полосы поглощения только твердых растворов на основе $LaInO_3$, а полосы поглощения примесной фазы отсутствуют. Установленная термическая стабильность фотолюминофоров на основе индата лантана, легированного ионами Dy^{3+}, Ho^{3+}, Sb^{3+}, и отсутствие в них в интервале температур 400–1100 К фазовых переходов первого рода свидетельствуют о перспективности их практического применения в широком интервале рабочих температур.

Список использованных источников

1. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application / C. Feldmann [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2003. – Vol. 13, N 7. – P. 511–516. doi: 10.1002/adfm.200301005

2. Liu, X. Synthesis and luminescent properties of $LaInO_3$: RE^{3+} (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays / X. Liu, J. Lin // Solid State Sci. – 2009. – Vol. 11, N 12 – P. 2030–2036. doi**:** 10.1002/chin.201012008

3. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on $LaInO_3$ for LED / A. Tang [et al.] // Optoelec. Adv. Mater. – 2011. – Vol. 5, N 10. – P. 1031–1034.

4. Lakshminarasimhan, N. Luminescent host lattices, $LaInO_3$ and $LaGaO_3$ – A reinvestigation of luminescence of d^{10} metal ions / N. Lakshminarasimhan, U.V. Varadaju // Mat. Res. Bull. – 2006. – Vol. 41. – P. 724–731. doi: dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.10.010

5. The luminescence of Bi^{3+} in $LaInO_3$ and some other perovskites / L.I. van Stensel [et al.] // Mat. Res. Bull. – 1995. – Vol. 30, Iss. 11. – P. 1359–1362. doi: 10.1016/0025–5408(95)00129–8

6. Unravelling the energy transfer mechanism in bismuth co-activation of $LaInO_3$: Sm^{3+}/Ho^{3+} nanophosphor for color-tunable luminescence / C. S. Kamal [et al] // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7, N 16. – P. 9724–9731. doi: 10.1039/C6RA28719K

7. Liu, X. Tunable Photoluminescence and cathodoluminescence properties of Eu^{3+}-doped $LaInO_3$ nanocrystalline phosphors / X. Liu, L. Yan, J. Lin // J. Electrochem. Soc. – 2009. – Vol. 156, Iss. 1. – P. 1–6. doi: 10.1149/1.3002378

8. Crystal structure and morphology evolution in the $LaXO_3$, X = Al, Ga, In Nano-oxide series. Consequences for the synthesis of luminescent phosphors / R. Pazik [et al.] // Inorg. Chem. – 2011. Vol. 50. – P. 2966–2974. doi:10.1021/ic102386e

9. Luminescent properties of novel reddish-orange phosphor $LaInO_3$: Sm^{3+} for white light emitting diodes / A. Tang [et al.] // Optelec. Adv. Mater. Rapid Comm. – 2015. – Vol. 9, Iss. 1–2. – P. 20–23.

10. Ландсберг, Г. С. Оптика / Г. С. Ландсберг. М.: Наука, 1976. – 926 с.

11. Кандидатова, И. Н. Физико-химические свойства твердых растворов на основе галлатов, индатов редкоземельных элементов со структурой перовскита: дис. ... канд. хим. наук / И. Н. Кандидатова. – Минск, 2014. – 137 с.

12. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00–025–1104.

13. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00–047–0067.

14. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00–034–1130.

15. Шаскольская, М. П. Кристаллография: учеб. пособие / М. П. Шаскольская. – М.: Высш. шк., 1976. – 391 с.

References

1. Feldmann C., Jüstel T., Ronda C. R., Schmidt P. J., “Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application”, *Advanced Functional Materials*, 2003, vol. 13, no. 7, pp. 511–516, doi: 10.1002/adfm.200301005.

2. Liu X., Lin J., “Synthesis and luminescent properties of $LaInO_3$: RE^{3+} (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays”, *Solid State Sciences*, 2009, vol. 11, no. 12, pp. 2030–2036, doi: 10.1002/chin.201012008.

3. Tang A., Zhang D., Yang L., Wang X., “Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on $LaInO_3$ for LED”, Optoelec. Adv. Mater., 2011, vol. 5, no. 10, pp. 1031–1034.

4. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U. V., “Luminescent host lattices, $LaInO_3$ and $LaGaO_3$ – A reinvestigation of luminescence of d^{10} metal ions”, Mat. Res. Bull., 2006, vol. 41, pp. 724–731, doi: dx. doi. org/10.1016/j. materresbull.2005.10.010.

5. Van Steensel L. I., Bokhove S. G., Van de Craats A. M., De Blank J., Blasse G., “The luminescence of Bi3+ in LaInO3 and some other perovskites”, Mat. Res. Bull., 1995, vol. 30, no. 11, pp. 1359–1362, doi: 10.1016/0025-5408(95)00129-8.

6. Kamal C. S., Rao T. V., Reddy P. V. S. S. S. N., Sujatha K., Ajayi B. P., Jasinski J. B., Rao K. R., “Unravelling the energy transfer mechanism in bismuth co-activation of $LaInO_3$: Sm^{3+}/Ho^{3+} nanophosphor for color-tunable luminescence”, RSC Advances, 2017, vol. 7, no, 16, pp. 9724–9731, doi: 10.1039/C6RA28719K.

7. Liu X., Yan L., Lin J., “Tunable Photoluminescence and cathodoluminescence properties of $Eu3^{+}$-doped $LaInO_3$ nanocrystalline phosphors”, *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, vol. 156, no. 1, pp. 1–6, doi: 10.1149/1.3002378.

8. Pazik R., Seisenbaeva G. A., Wiglusz R. J., Kepinski L., Kessler V. G., “Crystal structure and morphology evolution in the $LaXO_3$, X = Al, Ga, In Nano-oxide series. Consequences for the synthesis of luminescent phosphors”, *Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 50, pp. 2966–2974, doi:10.1021/ic102386e.

9. Tang A., Zhao Y., Zhang H., Ma T., Shao F., Zhang, H., “Luminescent properties of novel reddish-orange phosphor $LaInO_3$: Sm^{3+} for white light emitting diodes”, *Optelec. Adv. Mater. Rapid Comm*, 2015, vol. 9, no. 1–2, pp. 20–23.

10. Landsberg G. S., *Optika* [Optics], Nauka, Moscow, RU, 1976.

11. Kandidatova I. N., “Physicochemical properties of solid solutions of gallates, indates of rare-earth elements with perovskite structure”, Ph. D. Thesis, Solid State Chemistry, Belarusian State University, Minsk, BY, 2014.

12. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00-025-1104.

13. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00-047-0067.

14. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00-034-1130.

15. Shaskol’skaia M. P., *Kristallografiia: ucheb. posobie dlia VTUZov* [Crystallography. Textbook for technical schools], Vysshaia shkola, Moscow, RU, 1976.

Информация об авторах

Юхно Елена Казимировна – аспирант, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: palma-2010@yandex.by.

Башкиров Леонид Андреевич – д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bashkirov@belstu.by.

Кандидатова Ирина Николаевна – канд. хим. наук, ассистент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kin1988@mail.ru.

Жданеня Мария Игоревна – студентка, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mari.zhdanenya@mail.ru.

Information about the authors

Elena K. Yukhno – Ph. D. Student, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: palma-2010@yandex.by.

Leonid A. Bashkirov – D. Sc. (Chemistry), Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bashkirov@belstu.by.

Irina N. Kandidatova – Ph. D. (Chemistry), Assistant, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kin1988@mail.ru.

Maryia I. Zhdanenia – Student, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mari.zhdanenya@mail.ru.

ISSN 1561-8331(print.)

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 54.052+54.77.023.5+54–31

Поступила в редакцию 10.01.2017
Received 10.01.2017

И. В. Мацукевич, А. Н. Ручец, Н. П. Крутько, Л. В. Кульбицкая, Т. Ф. Кузнецова, В. В. Вашук

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ $Mg(OH)_2$ И MgO

Аннотация. Оксид магния находит широкое применение в качестве адсорбента, катализатора, идентификатора загрязняющих химических и токсических веществ, в процессах водо- и газоочистки. В настоящей работе методом осаждения синтезированы мезопористые порошки гидроксида и оксида магния, изучена их кристаллическая структура, микроструктура, гранулометрический состав и адсорбционные свойства. Полученные порошки $Mg(OH)_2$ и MgO продемонстрировали высокие значения общего объема пор – 0,737 и 1,038 $см^3/г$ соответственно, что открывает широкие возможности их использования в качестве нанореакторов для синтеза наноразмерных изолированных частиц и создания на их основе полимаршрутных катализаторов.

Ключевые слова: оксид магния, гидроксид магния, метод осаждения, размер частиц, адсорбционные свойства, мезопористый порошок

Для цитирования. Синтез и адсорбционные свойства наноструктурированных порошков $Mg(OH)_2$ и MgO / И. В. Мацукевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 38–44.

I. V. Matsukevich, A. N. Ruchets, N. P. Krutko, L. V. Kulbitskaya, T. F. Kuznetsova, V. V. Vashook

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED POWDERS $Mg(OH)_2$ AND MgO

Abstract. Magnesium oxide has found applications as adsorbent, catalyst and ideutifier of the contamination of chemicals and toxic substances in the processes of water and gases purification. In this work, mesoporous magnesium hydroxide and oxide were synthesized from water solutions by easy and cheap wet chemistry method. Crystal structure, particle size distribution and adsorption properties of the synthesized powders were studied. Obtained powders of $Mg(OH)_2$ and MgO showed sufficiently high total pore volume – 0.737 and 1.038 cm^3/g, respectively, which opens an opportunity to use them as nanoreactors for the synthesis of isolated nanosized particles and multidirection catalysts.

Keywords: magnesium oxide, magnesium hydroxide, precipitation method, particle size, adsorption properties, mesoporous powder

For citation. Matsukevich I. V., Ruchets A. N., Krutko N. P., Kulbitskaya L. V., Kuznetsova T. F., Vashook V. V. Synthesis and adsorption properties of nanostructured powders $Mg(OH)_2$ and MgO. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 38–44 (In Russian).

Введение. Высокодисперсный оксид магния является технологически значимым материалом, так как имеет очень широкий круг применения: используется для гетерогенного катализа в органическом синтезе [1–4], в производстве датчиков влажности и кислых газов, в процессах водо- и газоочистки от кислых примесей [5, 6], для дезактивации химического оружия и боевых отравляющих веществ и нейтрализации токсических выбросов [7, 8], в качестве антибактериального агента [9] и др. Свойства оксида магния во многом определяются свойствами прекурсоров, используемых для его получения, в том числе $Mg(OH)_2$. В свою очередь гидроксид магния находит

широкое применение как флокулянт для очистки сточных вод и нейтрализации сбросовых кислот, а также как катализатор в органическом синтезе [10, 11]. Как антипирен $Mg(OH)_2$ выигрывает у активно используемого гидроксида алюминия сразу по нескольким показателям: более высокий диапазон тепловой деструкции (330–370°C) по сравнению с $Al(OH)_3$ (190–230°C), малое дымовыделение (за счет образования хлорида магния, который катализирует процессы сшивки полиеновых цепей, что подавляет образование летучих ароматических углеводородов), возможность снижения дозировки примерно от 70 до 50 мас.%, что обеспечивает стабильность физико-механических свойств полимеров [12]. Степень дисперсности, микроструктура, гранулометрический состав порошков $Mg(OH)_2$ и MgO в большой мере определяют область или пригодность его использования. В то же время проблема эффективного контроля дисперсности и синтеза порошков $Mg(OH)_2$ с узким распределением частиц по размерам остается нерешенной, несмотря на высокую активность исследований в этом направлении.

Цель работы – получение наноструктурированных порошков гидроксида и оксида магния, а также изучение влияния конкретных условий синтеза на дисперсность, микроструктуру и физико-химические свойства полученных материалов. Для синтеза высокодисперсных порошков $Mg(OH)_2$ и MgO выбран метод осаждения из водных и водно-спиртовых растворов, не требующий использования сложного оборудования, данный метод характеризуется доступностью и позволяет получить стабилизированные частицы с высоким выходом продукта [10, 11, 13].

Методика эксперимента. Порошки гидроксида магния получали методом осаждения. В первом случае (образец I) к 0,5 М водному раствору хлорида магния, приготовленному из $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), в эквимолярном соотношении с постоянной скоростью около 1 мл/с и при постоянном перемешивании добавляли 0,5 М водный раствор осадителя NaOH (ч.д.а.). Во втором случае для получения образцов II и III использовали 2 М водные и водно-спиртовые (при массовом отношении C_2H_5OH к H_2O, равном 2 : 3) растворы хлорида магния соответственно. Для этих образцов одномоментно подавали весь заранее рассчитанный объем 2 М водного (для образца II) и водно-спиртового раствора (для образца III) осадителя NaOH, при этом показатель pH среды осаждения составлял 12. После осаждения полученный гелеобразный осадок многократно промывали дистиллированной водой, фильтровали и сушили до постоянной массы при температуре 105 °C. Оксид магния получали отжигом образца I при температуре 550 °C в течение 2 ч. Затем полученные образцы подвергали тщательному перетиранию.

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Дрон-3, Cu-K_α-излучение), микроструктуру порошков исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония). Размеры кристаллитов (t_1, нм), т. е. размеры первичных частиц, оценивали по уширениям рентгеновских дифракционных пиков с помощью формулы Дебая–Шеррера.

Гранулометрический состав (распределение по размерам вторичных частиц) порошков определяли при помощи системы для исследования наночастиц Malvern Zetasizer Nano ZS (Великобритания). Исследования гранулометрического состава порошков $Mg(OH)_2$ проводили, предварительно обработав их спиртовые суспензии в ультразвуковой ванне с рабочей частотой 17 ± 1,7 кГц в течение 30 мин. Микрофотографии гидроксида магния получили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония).

Адсорбционные свойства образцов оценивали объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США) из изотерм низкотемпературной (–196 °C) статической физической адсорбции–десорбции азота. Удельную поверхность определяли одно- и многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (A_{sp} и A_{BET}, м^2/г). Удельный объем пор ($V_{sp\ des}$, см^3/г), средний диаметр пор ($D_{sp\ des}$, нм) и распределение пор по размерам в линейной форме определяли методом Барретта–Джойнер–Халенды, используя десорбционную ветвь изотермы с применением модели цилиндрических пор. Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 100°C и остаточном давлении $133{,}3 \cdot 10^{-3}$ Па.

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам РФА (рис. 1), образцы после сушки при 105 °C представляли собой гидроксид магния с гексагональной кристаллической структурой брусита (пространственная группа P3m1). Параметры элементарной ячейки составили:

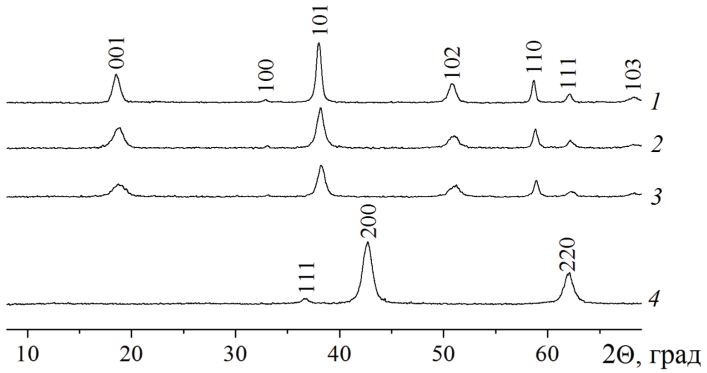


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов гидроксида магния I (*1*), II (*2*), III (*3*) и оксида магния (*4*)
Fig. 1. XRD diffractograms of magnesium hydroxide I *(1)* II (*2*), III (*3*) and magnesium oxide (*4*) samples

a = 0,3143–0,3148 нм и c = 0,4770–0,4784 нм, что хорошо согласуется с литературными данными [18]. Параметры элементарной ячейки синтезированных порошков $Mg(OH)_2$ незначительно изменялись в зависимости от условий их получения (табл. 2). После отжига при температуре 550°C материал идентифицировался как оксид магния со структурой периклаза (рис. 1, табл. 1).

Таблица 1. **Значения параметров кристаллической структуры (*a*, *c*, *V*) и размеры первичных частиц (t_1) гидроксида магния**

Table 1. **Lattice parameters (*a*, *c*, *V*) and particle size (t_1) of magnesium hydroxide primary particles**

Образец		*a*, нм	*c*, нм	*V*, нм^3	t_1, нм
$Mg(OH)_2$	I	0,3143(1)	0,4770(2)	0,4081(2)	27
	II	0,3148(1)	0,4784(2)	0,4106(2)	20
	III	0,3146(2)	0,4786(3)	0,4102(3)	16
MgO		0,4211(1)	–	0,7468(3)	11

Таблица 2. **Размеры преобладающей фракции вторичных частиц (t_2^{pr}), удельная поверхность (A_{BET}), объем ($V_{sp\ des}$) и средний диаметр пор ($D_{sp\ des}$)**

Table 2. **Size of predominant fraction of the secondary particles (t_2^{pr}), specific surface (A_{BET}), volume ($V_{sp\ des}$) and average pore diameter ($D_{sp\ des}$)**

Образец		t_2^{pr}, нм	A_{BET}, м^2/г	$V_{sp\ des}$, см^3/г	$D_{sp\ des}$, нм
$Mg(OH)_2$	I	79	98	0,737	32
	II	220	59	0,415	30
	III	165	106	0,554	22
MgO		255	124	1,038	35

Как видно из табл. 1, размеры кристаллитов гидроксида магния в зависимости от условий осаждения меняются незначительно. Для оксида магния размеры первичных частиц t_1 уменьшились после отжига $Mg(OH)_2$, что может быть связано с выделением газообразных продуктов реакции.

Изотермы адсорбции–десорбции азота для $Mg(OH)_2$ (рис. 2, *а*) и MgO (рис. 2, *б*) относятся к четвертому типу изотерм, присущему мезопористым адсорбентам с размером пор $2 \le D \le 50$ нм. В соответствии с формой петель капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах в области полимолекулярной адсорбции, в образцах присутствуют поры, эквивалентные и цилиндрическим, и щелевидным мезопорам одновременно. Первые образованы, по всей вероятности, консолидированными кристаллитами в агломераты, а вторые – внутриагломератные – пластинчатыми частицами, упакованными в своеобразные «пачки» и «ленты» (рис. 3).

Кривые распределения пор по размерам для $Mg(OH)_2$ на рис. 2, *в* доказывают гомогенность мезопор исследованных образцов, а величины диаметров преобладающих пор составляют 14–26 нм.

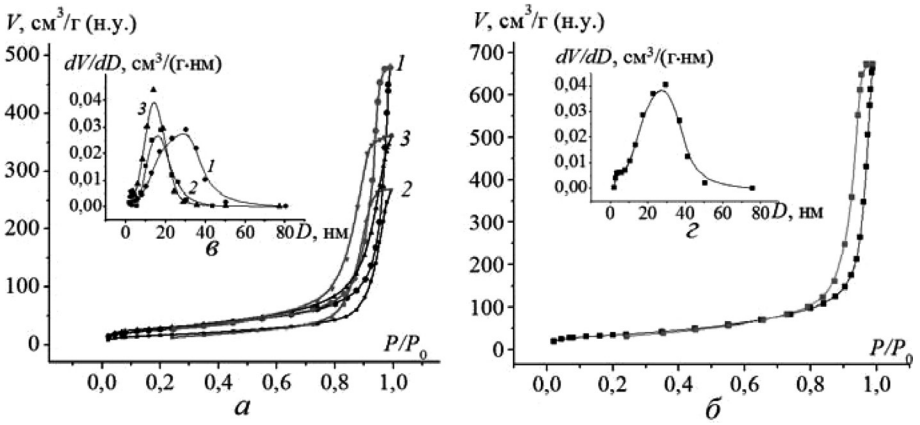


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (*а, б*) и дифференциальные распределения мезопор по размерам в линейной форме (*в, г*) образцов гидроксида магния I (*1*), II (*2*), III (*3*) и оксида магния (*4*)

Fig. 2. Low-temperature nitrogen adsorbtion-desorbtion isotherms (*а, б*) and differential linear-form mesopore size distributions (*в, г*) of magnesium hydroxide I *(1)* II (*2*), III (*3*) and magnesium oxide (*4*) samples

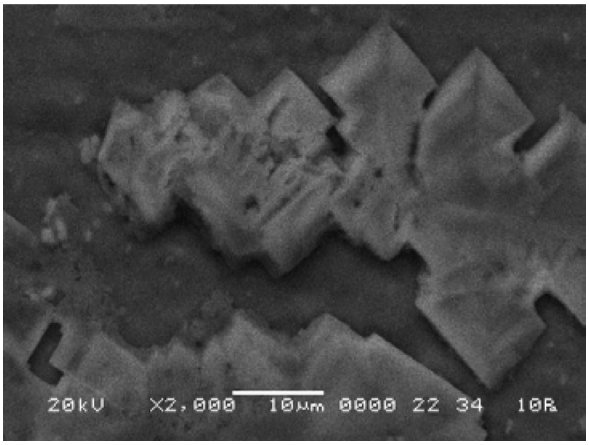


Рис. 3. Электронная микрофотография гидроксида магния

Fig. 3. Electron microscopy image of magnesium hydroxide

Наиболее однородно мезопористым из изученных является образец III, приготовленный из водно-спиртовых растворов. Самый большой удельный объем пор $Mg(OH)_2$ у образца I, полученного из 0,5 М водных растворов. У него же и достаточно широкий разброс размеров мезопор на кривой распределения и самый высокий средний диаметр пор (рис. 2, табл. 2). Значения удельной поверхности исследованных образцов $Mg(OH)_2$ в зависимости от условий осаждения находятся в диапазонах 59–106 м^2/г (табл. 2), при чем использование водно-спиртовых растворов позволило почти в 2 раза увеличить удельную поверхность порошков гидроксида магния. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работ, в которых сообщено о получении нанопластинок $Mg(OH)_2$ с удельной поверхностью 80 м^2/г при осаждении с использованием цетилтриметиламмонийбромида в гидротермальных условиях [11], а также порошков гидроксида магния с объемом пор 0,318–0,439 см^3/г и удельной поверхностью 80–130 м^2/г при осаждении из водно-спиртовых растворов [17].

Удельная поверхность и средний диаметр пор наноструктурированного порошка MgO, полученного после отжига образца I, составили 124 м^2/г и 35 нм соответственно. Данный образец показал очень высокое значение удельного объема пор – 1,038 см^3/г, что в 3,5–5 раз выше чем для порошков, полученных в работах [18, 19].

Распределение частиц порошка гидроксида магния по размерам является достаточно однородным (рис. 4, *а*) с преобладанием фракций частиц, приведенных в табл. 2. Результаты адсорб-

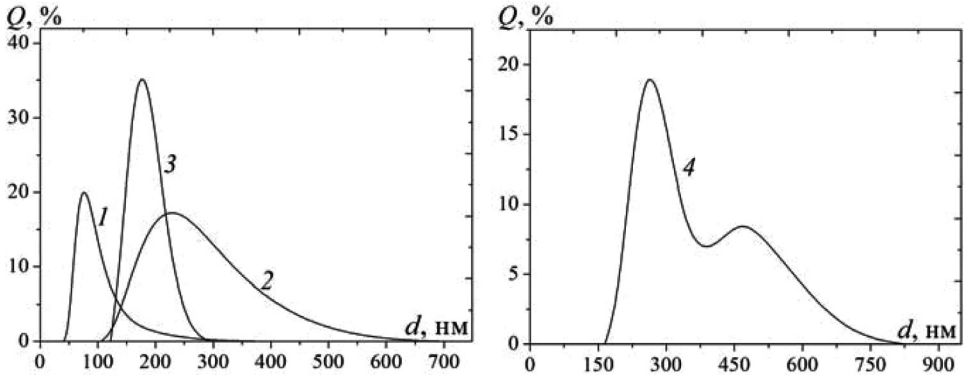


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам порошков $Mg(OH)_2$ образцов I (*1*), II (*2*) и III (*3*) и MgO (*4*)

Fig. 4. Differential size distribution curves of $Mg(OH)_2$ I (*1*), II (*2*), III (*3*) and MgO (*4*) sample powders

ционных исследований и анализа гранулометрического состава хорошо согласуются: образец I, показавший наибольшее значение удельной поверхности, имеет наименьшие размеры вторичных частиц (табл. 2).

Размеры вторичных частиц порошка оксида магния, полученного после отжига при температуре 550 °С и тщательного перетирания, изменяются в более широких пределах (рис. 4, *б*), при этом преобладающими являются фракции с размерами частиц 230–300 и 400–500 нм. Очевидно, значительное увеличение размеров агломератов оксида магния после термообработки связано со спеканием по границам вторичных частиц.

Заключение. Синтезированы мезопористые порошки гидроксида и оксида магния с контролируемой структурой агрегации частиц, изучена их кристаллическая структура, гранулометрический состав и адсорбционные свойства. Средние размеры первичных частиц $Mg(OH)_2$ составили 16–27 нм, а размеры преобладающей фракции вторичных частиц были в пределах 79–220 нм. Показано, что после термообработки MgO сохраняет основные адсорбционно-структурные свойства, сформированные на этапе синтеза гидроксида магния, что может выступать в качестве дополнительного фактора регулирования этими свойствами. Полученные порошки $Mg(OH)_2$ и MgO продемонстрировали высокие значения общего объема пор – 0,737 и 1,038 $см^3/г$ соответственно, что открывает широкие возможности для создания на его основе нанореакторов для синтеза наноразмерных изолированных частиц и полимаршрутных катализаторов.

Благодарности. Авторы благодарят В. Г. Лугина за проведение электронно-микроскопических исследований гидроксида магния. Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Химические технологии и материалы» (подпрограмма «Новые химические технологии и продукты», задание 1.33).

Acknowledgements. Authors are thankful to V. G. Lugin for carrying out electron microscopic studies of magnesium hydroxide. This work was supported by the State Program of Scientific Research «Chemical technologies and materials» (sub-program «New chemical technologies and products», task 1.33).

Список использованных источников

1. Umar, A. Metal Oxide Nanostructures and their Applications / A. Umar, Y.B. Hahn – American Scientific Publishers. – USA, 2010. – 693 p.

2. Jun, Ch. Catalytic performance of MgO with different exposed crystal facets towards the ozonation of 4-chlorophenol / Ch. Jun, T. Shuanghong, L. Jiang, X. Ya // Applied Catalysis A: General. – 2015. – Vol. 506. – P. 118–125.

3. Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures / N. C. S. Selvama [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509 – P. 9809– 9815.

4. Synthesis and comparison of the photocatalytic activities of flame spray pyrolysis and sol–gel derived magnesium oxide nano-scale particles / S. Demirci [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing – 2015. – Vol. 34. – P. 154–161.

5. Synthesis and characterization of porous magnesium and oxide nanoplates / J. C. Yu [et al.] // Journal of Physical Chemistry – 2004. – Vol. 108. – P. 64–70.

6. Synthesis of magnesium oxide nanoparticles by sol-gel process / W. Rizwan [et al.] // Materials Science Forum – 2007. – Vol. 558–559. – P. 983–986.

7. Zeyneb, C. Magnesium Oxide Nanoparticles: Preparation, Characterization, and Uranium Sorption Properties / C. Zeyneb, E. Sema (Akyil), Y. Sabriye (Doyurum) // Environmental Progress and Sustainable Energy – 2012. – Vol. 31, iss. 4. – P. 536–543.

8. Сергеев, Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – М.: МГУ, 2003. – 288 с.

9. Structural, morphological and optical properties of MgO nanoparticles for antibacterial applications / M. R. Bindhu1 [et al.] // Materials Letters/ – 2016. – Vol. 166. – P. 19–22.

10. Kumari L. Synthesis, characterization and optical properties of $Mg(OH)_2$ micro-/nanostructure and its conversion to MgO / L. Kumari [et al.] // Ceramics International – 2009. – Vol. 35 – P. 3355–3364.

11. Saoud Kh. M. Microwave assisted preparation of magnesium hydroxide nano-sheets / Kh. M. Saoud, Sh. Saeed, R. M. Al-Soubaihi, M.F. Bertino // American Journal of Nanomaterials. – 2014. – Vol. 2, № 2. – P. 21–25.

12. Наночастицы антипирена гидроксида магния и способ их производства: пат. RU 2561379 C2 / Е. П. Гордон, А. В. Коротченко, Н. И. Левченко Т. С. Угновенок. – Опубл. 10.05.2015.

13. Microwave assisted rapid growth of $Mg(OH)_2$ nanosheet networks for ethanol chemical sensor application / F. Al-Hazmi [et al.] // Journal of Alloys and Compounds – 2012. – Vol. 519 – P. 4–8.

14. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00–007–0239.

15. Ghanbari, D. Preparation of flower-like magnesium hydroxide nanostructure and its influence on the thermal stability of poly vinyl acetate and poly vinyl alcohol / D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari, M. Sabet // Composites Part B: Engineering. – 2013. – Vol. 45. – P. 550–555.

16. The Effect of Flower-Like Magnesium Hydroxide Nanostructure on the Thermal Stability of Cellulose Acetate and Acrylonitrile–Butadiene–Styrene / F. Gholamian [et al.] // Journal of Cluster Science. – 2013. – Vol 24. – P. 73–84.

17. Комаров, В. С. Научные основы синтеза адсорбентов / В. С. Комаров. – Минск: Беларус. навука, 2013. – С. 93.

18. Synthesizing nanocrystal-assembled mesoporous magnesium oxide using cotton fibres as exotemplate / R.-Q. Sun, L.-B. Sun [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – Vol. 111. – P. 314–322.

References

1. Umar A., Hahn Y. B., *Metal Oxide Nanostructures and their Applications*, American Scientific Publishers, USA, 2010.

2. Jun Ch., Shuanghong T., Jiang L., Ya X., "Catalytic performance of MgO with different exposed crystal facetstowards the ozonation of 4-chlorophenol", *Applied Catalysis A: General*, 2015, vol. 506, pp. 118–125, doi:10.1016/j. apcata.2015.09.001.

3. Selvama N. C. S., Kumara R. T., Kennedyb L. J., Vijaya J. J., "Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures", *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, pp. 9809– 9815, doi:10.1016/j. jallcom.2011.08.032.

4. Demirci S., Öztürk B., Yildirim S., Bakal F., Erol M., Sancakoğlu O., Yigit R., Celik E., Batar T., "Synthesis and comparison of the photocatalytic activities of flame spray pyrolysis and sol–gel derived magnesium oxide nano-scale particles", *Materials Sciencein Semiconductor Processing*, 2015, vol. 34, pp. 154–161, doi:10.1016/j. mssp.2015.02.029.

5. Yu J. C., Xu A., Zhang L., Song R., Wu L., "Synthesis and characterization of porous magnesium and oxide nanoplates", *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, pp. 64–70, doi: 0.1021/jp035340w.

6. Rizwan W., Ansari S. G., Dar M. A., Kim Y. S. and Shin H. S., "Synthesis of magnesium oxide nanoparticles by sol-gel process", *Materials Science Forum*, 2007, vol. 558–559, pp. 983–986, doi: 10.4028/www. scientific. net/MSF.558-559.983.

7. Zeyneb C., Sema (Akyil) E., and Sabriye (Doyurum) Y., "Magnesium Oxide Nanoparticles: Preparation, Characterization, and Uranium Sorption Properties", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2012, vol. 31, no. 4, pp. 536–543, doi: 10.1002/ep.10575.

8. Sergeev G. B., *Nanokhimiia* [Nano-chemistry], MGU, Moscow, RU, 2003.

9. Bindhu1 M. R., Umadevi M., Michea M. Kavin, Arasu M. V., Al-Dhabi N. A., "Structural, morphological and optical properties of MgO nanoparticles for antibacterial applications", *Materials Letters Volume*, 2016, vol. 166, pp. 19–22, doi: 10.1016/j. matlet.2015.12.020.

10. Kumari L., Li W. Z., Vannoy Ch. H., Leblanc R. M., Wang D. Z., "Synthesis, characterization and optical properties of $Mg(OH)_2$ micro-/nanostructure and its conversion to MgO", *Ceramics International*, 2009, vol. 35, pp. 3355–3364, doi: 10.1016/j. ceramint.2009.05.035.

11. Saoud Kh. M., Saeed Sh., Al-Soubaihi R. M., M. F., "Bertino Microwave assisted preparation of magnesium hydroxide nano-sheets", *American Journal of nanomaterials*, 2014, vol. 2, no. 2, pp. 21–25, doi: 10.12691/ajn-2-2-2.

12. Gordon E. P., Levchenko N. I., Korotchenko A. V., Ugnovenok T. S., Otkrytoe Aktsionernoe Obshchestvo "Kaustik", *Nanochastitsy antipirena gidroksida magniia i sposob ikh proizvodstva* [Nanoparticles of flame retardant magnesium hydroxide and a method for their production], Rospatent, Moscow, RU, 2015, Pat. 2561379.

13. Al-Hazmi F., Umar Ah., Dar G. N., Al-Ghamdi A. A., Al-Sayari S. A., Al-Hajry A., Kim S. H., Al-Tuwirqi R., Alnowaiserb F., El-Tantawy F., "Microwave assisted rapid growth of $Mg(OH)_2$ nanosheet networks for ethanol chemical sensor application", *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 519, pp. 4–8, doi: 10.1016/j. jallcom.2011.09.089.

14. Powder Diffraction File, Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-007-0239.

15. Ghanbari D., Salavati-Niasari M., Sabet M., "Preparation of flower-like magnesium hydroxide nanostructure and its influence on the thermal stability of poly vinyl acetate and poly vinyl alcohol", *Composites Part B: Engineering*, 2013, vol. 45, pp. 550–555, doi: 10.1016/j. compositesb.2012.09.007.

16. Gholamian F., Salavati-Niasari M., Ghanbari D., Sabet M., "The Effect of Flower-Like Magnesium Hydroxide Nanostructure on the Thermal Stability of Cellulose Acetate and Acrylonitrile–Butadiene–Styrene", *Journal of Cluster Science*, 2013, vol. 24, pp. 73–84, doi: 10.1007/s10876-012-0518-3.

17. Komarov V. S., *Nauchnye osnovy sinteza adsorbentov* [Scientific bases of the synthesis of adsorbents], Belaruskaia Navuka, Minsk, BY, 2013.

18. Jun Ch., Shuanghong T., Jiang L., Ya. X., "Catalytic performance of MgO with different exposed crystal facet-stowards the ozonation of 4-chlorophenol", *Applied Catalysis A: General*, 2015, vol. 506, pp. 118–125, doi: 10.1016/j. apcata. 2015.09.001.

19. Sun R.-Q., Sun L.-B., Chun Y., Xu Q.-H., Wu H., "Synthesizing nanocrystal-assembled mesoporous magnesium oxide using cotton fibres as exotemplate", *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 111, pp. 314–322, doi: 10.1016/j. micromeso.2007.08.006.

Информация об авторах

Мацукевич Ирина Васильевна – канд. хим. наук, зав. лаб. магниевых соединений, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irinavas. k1975@gmail.com.

Ручец Анастасия Николаевна – лаборант, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ruchets.nastya@gmail.com.

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, 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.

Кульбицкая Людмила Викторовна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anna119@igic.bas-net.by.

Кузнецова Татьяна Федоровна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatyana.fk@gmail.com.

Вашук Владимир Васильевич – д-р хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vladimir_vashoor@ yahoo.com.

Information about the authors

Irina V. Matsukevich – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory of Magnesium Compounds, 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: irinavas.k1975@gmail.com.

Anastasiya N. Ruchets – Assistant, 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: ruchets.nastya@gmail.com.

Nikolay P. Krutko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Composite Materials, 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: krutko@igic.bas-net.by.

Ludmila V. Kulbitskaya – Research, 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: anna119@igic.bas-net.by.

Tatyana F. Kuznetsova – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, 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: tatyana.fk@gmail.com.

Vladimir V. Vashook – D. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher, 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: vladimir_vashoor@yahoo.com.

ISSN 1561-8331(print.)
УДК 541.183

Поступила в редакцию 20.09.2016
Received 20.09.2016

В. С. Комаров, С. В. Бесараб

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОПОРЫ

Аннотация. Разработаны методы определения структурных параметров адсорбентов, содержащих большой объем микропор. Показано, что удельная поверхность таких пористых материалов, определенная по сорбции азота, не соответствует действительности, так как ее определение сопровождается использованием части объема микропор образца, равного объему микропоры. Показано также, что с ростом объема микропор образца увеличивается и его удельная поверхность.

Ключевые слова: удельная поверхность, БЭТ, адсорбция

Для цитирования. Комаров, В. С. Структурные характеристики твердых тел, содержащих микропоры / В. С. Комаров, С. В. Бесараб // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 45–47.

V. S. Komarov, S. V. Besarab

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SOLIDS CONTAINING MICROPORES

Abstract. The method of determining the properties of adsorbents with a large amount of micropores has been developed. It was shown that the specific area values determined with the use of nitrogen adsorption are erroneous, since the micropore volume is only partly factored into the determination. It is shown that specific area values exhibit an increase with the increase of pore volume.

Keywords: specific surface area, BET, adsorption

For citation. Komarov V. S., Besarab S. V. Structural characteristics of solids containing micropores. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 45–45 (In Russian).

Введение. В работе [1] был предложен метод определения поверхности микропор и продемонстрирована неприменимость метода БЭТ для определения поверхности пористых тел, содержащих микропоры. Рассмотрены причины и возможности этого метода, пределы его применимости для определения удельной поверхности пористого материала. В частности, было показано, что при определении удельной поверхности образцов, содержащих микропоры, величина $S_{уд}$, определенная по методу БЭТ, как правило, существенно завышена. При этом остался открытым вопрос, какая доля молекул адсорбата из объема микропор исследуемого образца задействована при определении удельной поверхности. Решение этой задачи, несмотря на ее очевидную трудность, можно найти используя результаты работ [1, 2], позволяющие определить долю объема микропор исследуемого образца, использованного при определении удельной поверхности.

Результаты и их обсуждение. Зная удельную поверхность, определенную по методу БЭТ, исследуемого микромезопористого образца, легко определить число молекул, обеспечивающих ее величину:

$$N = \frac{S_{уд}}{16{,}2\text{Å}^2}, \quad (1)$$

где N – количество молекул адсорбата, которое, с одной стороны, определяется поверхностью его мезопор, а с другой – часть молекул адсорбата принадлежит объему микропор исследуемого образца. Вопрос заключается в определении количества молекул, которые задействованы как при определении удельной поверхности мезопор исследуемого образца, так и числу молекул объема его микропор, использованного для этой цели.

Данный вопрос может быть решен двумя различными путями. Один из них рассмотрен в работе [2] и основан на определении объема адсорбата заключенного между проекцией точки B на ось ординат и точкой начала изотермы сорбции, отвечающей относительному давлению пара,

© Комаров В. С., Бесараб С. В., 2017

равному 0,05. Учитывая, что определение точки *B* на изотерме сорбции всегда связано с некоторыми трудностями и, как правило, сопровождается ошибками, которые сказываются на величине удельной поверхности, нами предложен новый метод, лишенный указанных недостатков при определении удельной поверхности мезопор образцов, содержащих микропоры.

С учетом (1) объем микропоры, соизмеримой с размером молекул адсорбата, равен

$$N \cdot 2\pi r^3 = V, \tag{2}$$

где $2\pi r^3$ равен адсорбционной площади молекул азота (πr^2), умноженной на ее диаметр ($2r$). Разность между объемом микропор (V), определенным по величине удельной поверхности, и объемом микропор исследуемого образца W

$$V - W = v, \tag{3}$$

где v – объем молекул адсорбата, адсорбированных на поверхности мезопор исследуемого микромезопористого образца. Удельная поверхность мезопор в данном случае равна

$$S_M = \frac{v}{49\text{Å}^3} \cdot 16,2\text{Å}^2, \tag{4}$$

где 49 Å^3 – объем молекулы азота, а 16,2 Å^2 – площадь, занимаемая одной молекулой азота, адсорбированной на поверхности.

Данный метод определения мезопор в бипористом адсорбенте является наиболее точным, так как исключены возможные ошибки, допускаемые при определении точки *B* на изотерме сорбции. Удельные поверхности мезопор, определенные указанным методом, практически совпадают. Это говорит о том, что второй метод определения величины удельной поверхности мезопор исследуемого образца позволяет достаточно точно определить объем молекул адсорбата, адсорбированных их поверхностью.

Теперь задача состоит в определении объема микропор, задействованного при нахождении удельной поверхности исследуемого образца. Величина его легко определяется и равна разности объема микропоры, определенной по уравнению (2), и объема адсорбата, определенного по уравнению (3), т.е.

$$V - v = W, \tag{5}$$

где W – объем микропор исследуемого образца, использованный при определении удельной поверхности.

Отсюда следует, что при определении удельной поверхности макромезопористых образцов с большим объемом микропор молекулярных размеров степень использования молекул соответствующего объема при определении удельной поверхности по методу БЭТ будет больше, чем в случае образцов с меньшим объемом микропор. И, наконец, при отсутствии микропор, т. е. в случае мезопористого материала, их поверхности, определенные предлагаемым методом и методом БЭТ, совпадают друг с другом. Возникает вопрос, какая доля объема микропор исследуемого образца участвует в образовании его удельной поверхности и как эта доля изменяется с ростом объема микропор в составе исследуемого образца. Для определения данной закономерности достаточно сопоставить объем микропор, определенный по величине удельной поверхности образца за вычетом объема мезопор, с аналогичным объемом макропор исследуемого образца.

Для этого $\frac{W}{49\text{Å}^3} \cdot 2\pi r^3 = v_0$ – объем микропор исследуемого образца соизмерим с размером молекул адсорбата. Разделив данный объем на объем W (5), можно определить во сколько раз объем микропор исследуемого образца больше объема, задействованного методом БЭТ для определения удельной поверхности. Отсюда очевидно, что с уменьшением объема v_0 исследуемого образца различие между v_0 и W будет уменьшаться, приближаясь к нулю, а объем v, определяющий удельную поверхность мезопор, будет стремиться к максимуму.

С учетом вышесказанного можно заключить, что удельная поверхность микропористых и микромезопористых образцов, определенная по методу БЭТ, не соответствует действительности, а сделанные многими авторами предложения по практическому использованию таких пористых материалов как в качестве адсорбентов, так и в качестве носителей катализаторов ошибочны

и нуждаются в существенных уточнениях. Метод БЭТ, как уже неоднократно отмечали [1, 2], хорошо реализуется в случае адсорбентов лишенных микропор, где точность определения удельной поверхности, как показано в работе [3], зависит от упаковки молекул адсорбата в адсорбционном слое.

Очевидно, что использованная часть объема микропор образца равна объему *W*, который задействован при определении удельной поверхности по методу БЭТ в случае микромезопористых образцов. Наряду с этим следует отметить, что величина *W* с ростом объема микропор исследуемого образца будет увеличиваться и, наоборот, с уменьшением его объема будет уменьшаться, а при полном отсутствии микропор удельные поверхности, определенные по методу БЭТ и предложенному методу, практически равны друг другу.

Итак, результаты проведенного анализа и сопоставления результатов с экспериментальными данными ряда опубликованных работ показывают, что объем адсорбата, используемый при определении удельной поверхности пористых тел, содержащих микропоры, равен объему *W*, определенному по уравнению (5). Иначе говоря, изучение структурных параметров микропористых и микромезопористых образцов, содержащих большой объем микропор, с применением метода БЭТ требует тщательной корректировки полученных результатов, необходимой для получения реальной структурной характеристики пористых материалов и достоверности рекомендаций для их практического использования.

К сожалению, в настоящее время имеется большое количество публикаций, в которых содержатся указанные недостатки, особенно следует упомянуть работы по темплатному синтезу силикагелей, которые по своим структурным параметрам и сделанным рекомендациям по их практическому использованию не укладываются в рамки их действительных структурных характеристик.

Хотелось бы отметить, что разработанный метод открывает большую возможность для определения не только структурных параметров микропористых и микромезопористых образцов, которые преобладают в повседневной практике, но, главное, позволяет дать объективную оценку о целесообразности и результативности их использования в адсорбционных или каталитических процессах.

Список использованных источников

1. Комаров, В. С. Метод определения поверхности микропор/ В. С. Комаров// Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 1. – С. 18–22.

2. Комаров, В. С. Определение удельной поверхности по адсорбции азота и сопоставление ее с геометрической поверхностью твердого тела/В. С. Комаров, С. В. Бесараб // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 1. – С. 23–26.

3. Комаров, В. С. Метод определения удельной поверхности микропористых и микромезопористых адсорбентов/ В. С. Комаров, В. В. Вашук// Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 4. – С. 24–29.

References

1. Komarov V. S., “Method for determining the surface of micropore”, *Vestsi Natsyyanal’nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2016, no. 1, pp. 18–22.

2. Komarov V. S., Besarab S. V., “Determination of the specific surface by adsorption of nitrogen and its comparison with the geometric surface of a solid”, *Vestsi Natsyyanal’nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2016, no. 1, pp. 23–26.

3. Komarov V. S., Vashuk V. V., “The method for calculating the specific surface area of microporous and micromoseporous adsorbents”, *Vestsi Natsyyanal’nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2016, no. 4, pp. 24–29.

Информация об авторах

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

Information about the authors

Vladimir S. Komarov – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher, 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.

Siarhei V. Besarab – M. Sc. (Chemistry), Researcher, 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.

ISSN 1561-8331(print.)

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547-327+547-326+577.115.3+577.115.4

Поступила в редакцию 06.06.2017
Received 06.06.2017

М. А. Фомич, О. Л. Шарко, В. В. Шманай

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 11,11-D_2-ЛИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. Ранее показано, что 11,11-D_2-линолевая кислота эффективно подавляет процессы липидного окисления *in vitro* и в клеточных культурах за счет наличия в ее структуре «усиленных» C-D-связей в бис-аллильных положениях, наиболее чувствительных к действию радикалов. Как следствие, это соединение является перспективным кандидатом в терапии митохондриальных и глазных заболеваний. В данной работе решается задача синтеза гидрофильных производных 11,11-D_2-линолевой кислоты, которые могут служить ее пролекарственными формами с увеличенной растворимостью в воде и биологических средах и улучшенными фармакологическими параметрами. В качестве модифицирующих реагентов мы выбрали биологически совместимые природные соединения, преимущественно аминокислоты, присоединяемые к 11,11-D_2-линолевой кислоте амидной или сложноэфирной связью. Среди полученных соединений присутствуют катионные, анионные и незаряженные производные, которые в дальнейшем планируется испытать на их способность проникать к сетчатке глаза.

Ключевые слова: D_2-линолевая кислота, липидное окисление, аминокислоты, глюкозамин, холин, сетчатка глаза

Для цитирования. Фомич, М. А. Синтез гидрофильных производных 11,11-D_2-линолевой кислоты / М. А. Фомич, О. Л. Шарко, В. В. Шманай // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 48–54.

M. A. Fomich, O. L. Sharko, V. V. Shmanai

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

SYNTHESIS OF HYDROPHILIC DERIVATIVES OF 11,11-D_2-LINOLEIC ACID

Abstract. Previously it was shown that 11,11-D_2-linoleic acid effectively quenches the processes of lipid peroxidation *in vitro* and in cell cultures due to the presence of reinforced C-D bonds in bis-allylic positions, which are most vulnerable to the radicals. Therefore, this compound serves as a promising candidate to treat mitochondrial and eye diseases. The present work deals with the synthesis of the hydrophilic derivatives of 11,11-D_2-linoleic acid as prodrug forms with increased solubility in water and biological media and improved pharmacological properties. As modifying reagents, we chose biologically compatible natural compounds, mainly aminoacids, which were attached to 11,11-D_2-linoleic acid via amide or ester bond. Among the synthesized compounds there are cationic, anionic and neutral derivatives, and their permeability in eyes will be further tested.

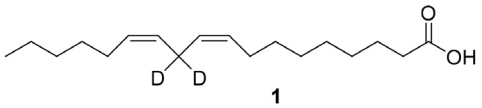
Keywords: D_2-linoleic acid, lipid peroxidation, aminoacids, glucosamine, choline, eye retina

For citation. Fomich M. A., Sharko O. L., Shmanai V. V. Synthesis of hydrophilic derivatives of 11,11-D_2-linoleic acid. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 48–54 (In Russian).

Введение. Создание новых лекарственных препаратов включает в себя не только поиск оптимальной структуры действующего вещества, но и выбор лекарственной формы, обеспечивающей эффективность действия вещества в организме. По некоторым оценкам, около 40 % разрешенных к использованию лекарств и 90 % кандидатов обладают низкой растворимостью в воде [1]. Среди других проблем можно назвать неудовлетворительную фармакокинетику и плохую переносимость. Для решения этих проблем применяют такие подходы, как варьирование pH и создание солевых форм, синтез пролекарственных форм, введение сорастворителей, получение микроэмульсий, аморфных форм, твердых дисперсий или сокристаллов, мицеллярных форм, комплексов с циклодекстринами, переведение в наноразмерное состояние, инкапсулирование в липосомы и др. [2].

© Фомич М. А., Шарко О. Л., Шманай В. В., 2017

11,11-D_2-Линолевая кислота (рис. 1), действие которой основано на замедлении процессов перекисного окисления липидов за счет D/H-изотопного эффекта [3], рассматривается как перспективное соединение для терапии заболеваний, обусловленных окислительным стрессом, в частности митохондриальных и глазных [4, 5].



1

Рис. 1. Структура 11,11-D_2-линолевой кислоты

Fig. 1. Structure of 11,11-D_2-linoleic acid

В данной работе мы сообщаем о синтезе ряда производных 11,11-D_2-линолевой кислоты, которые могут разлагаться в организме под действием ферментов и служить пролекарственной формой изотопно-усиленной жирной кислоты. При выборе способа модификации мы опирались на следующие критерии: обратимость модификации и устойчивость полученного продукта, нетоксичность и биосовместимость присоединяемого фрагмента и его быстрое удаление из организма, повышение растворимости в воде [6]. Учитывая сложное строение глаза, а именно сочетание гидрофильных и липофильных оболочек, которые на пути к сетчатке должен преодолеть нанесенный в виде капель препарат, целесообразно испытать и сравнить соединения, в которых гидрофильность обеспечена различными способами: катионные, анионные, а также незаряженные производные. Подобный подход успешно применен для получения ряда лекарственных препаратов для лечения глазных заболеваний: ганцикловира [7], латанопроста и травопроста [8, 9], валацикловира и валганцикловира [10]. Поставленную задачу мы решали путем синтеза амидов и сложных эфиров 11,11-D_2-линолевой кислоты, выбирая в качестве вводимых фрагментов аминокислоты либо другие молекулы природного происхождения.

Экспериментальная часть

Материалы и оборудование. Коммерчески доступные реактивы использовали без дополнительной очистки. 11,11-D_2-Линолевую кислоту синтезировали по описанной методике [3]. Триэтиламин, хлороформ и хлористый метилен перегоняли над CaH_2, этилацетат (EtOAc) перегоняли над P_2O_5, тетрагидрофуран (ТГФ) и диэтиловый эфир сушили и перегоняли над $LiAlH_4$, петролейный эфир 40/70 (ПЭ) перегоняли без осушки. ^{1}H (500 МГц) и ^{13}C (126 МГц) спектры ЯМР получали на приборе Bruker DRX-500 и относили к остаточным сигналам $CDCl_3$ (7,26 и 77,16 м. д.) и ДМСО-d_6 (2,50 и 39,52 м. д.). Аналитическую тонкослойную хроматографию выполняли на пластинках Kieselgel 60 F_{254} (Merck). Колоночную хроматографию проводили на силикагеле Merck Kieselgel 60 (0,063–0,200 мм).

11,11-D_2-Линолеилхлорид (2). В 50 мл колбу внесли 11,11-D_2-линолевую кислоту (4,00 г, 14,2 ммоль) и оксалилхлорид (3,2 мл, 29,9 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 3 дней, затем нагревали на водяной бане в вакууме водоструйного насоса в течение 30 мин, разбавляли ПЭ (100 мл), трижды промыли холодной водой, отфильтровали через колонку с безводным Na_2SO_4, упарили и высушили в вакууме, получили продукт в виде желтоватой жидкости (4,24 г, 98 %). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 5,42–5,30 (м, 4H), 2,88 (т, J = 7,3 Гц, 2H), 2,05 (м, 4H), 1,71 (м, 2H), 1,38–1,27 (м, 14H), 0,89 (т, J = 6,9 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 173,95, 130,41, 130,07, 128,19, 127,89, 47,23, 31,67, 29,65, 29,49, 29,09, 28,53, 27,35, 27,27, 25,17, 22,72, 14,21.

Общая методика синтеза амидов через хлорангидрид (метод А). Раствор хлорангидрида **2** (301 мг, 1,0 ммоль) в ТГФ (1,5 мл) прикапывали к раствору амина (1,5 ммоль) в 2 М NaOH (3 мл) при охлаждении до 0 °С. Реакционную смесь перемешивали 30 мин при охлаждении и 3 ч при комнатной температуре. Добавляли воду (10 мл), подкисляли 10 % HCl (3 мл), экстрагировали EtOAc (3×10 мл).

Общая методика синтеза амидов через смешанный ангидрид (метод Б). Кислоту **1** (282 мг, 1,0 ммоль) растворяли в смеси ТГФ-CH_3CN (10 мл, 1:2), добавляли Et_3N (0,14 мкл, 1,0 ммоль) и охлаждали смесь до –20 °С. Затем к смеси добавляли этилхлорформиат (95 мкл, 1,0 ммоль) и выдерживали при –20 °С в течение 20 мин. Осадок гидрохлорида триэтиламина отделяли, а раствор смешанного ангидрида добавляли к раствору амина (2,0 ммоль) в 1 М Na_2CO_3 (10 мл). Реакционную смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре в атмосфере аргона, экстрагировали смесью $CHCl_3$-MeOH (2:1), упаривали.

N-(11,11-D_2-Линолеил)глицин (3). Метод А. Сырой продукт кристаллизовали из EtOAc, получая продукт в виде бесцветных кристаллов массой 84 мг (25 %) с т. пл. 64 °С. Маточный раствор упарили, остаток хроматографировали, получили еще 110 мг продукта (32 %). Общий выход 194 мг (57 %). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 9,76 (уш с, 1H), 6,37 (уш т, J = 5,2 Гц, 1H), 5,40–5,30 (м, 4H), 4,05 (д, J = 5,2 Гц, 2H), 2,27 (т, J = 7,7 Гц, 2H), 2,06–2,02 (м, 4H), 1,63 (м, 2H), 1,38–1,24 (м, 14H), 0,88 (т, J = 6,9 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 174,84, 172,90, 130,39, 130,16, 128,08, 127,91, 41,65, 36,38, 31,65, 29,74, 29,48, 29,35, 29,30, 29,26, 27,33, 25,68, 22,70, 14,21. ТСХ: R_f 0,40 (EtOAc/CH_2Cl_2/MeOH 80:15:5 + 1 % AcOH).

N-(11,11-D_2-Линолеил)иминодиуксусная кислота (4). Метод А. Остаток хроматографировали в EtOAc, получили продукт в виде бесцветного масла массой 184 мг (46 %). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 10,39 (уш с, 2H), 5,40–5,29 (м, 4H), 4,21–4,20 (м, 4H), 2,37–2,31 (м, 2H), 2,06–2,02 (м, 4H), 1,61 (м, 2H), 1,38–1,24 (м, 14H), 0,88 (т, J = 6,9 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 175,50, 174,02, 172,73, 130,39, 130,18, 128,08, 127,92, 50,95, 49,35, 34,13, 32,93, 31,65, 29,78, 29,73, 29,49, 29,46, 29,30, 29,21, 29,15, 27,35, 24,93, 24,76, 22,71, 14,22. ТСХ: R_f 0,40 (40 % MeOH/Et_2O + 1 % AcOH).

N-(11,11-D_2-Линолеил)-L-валин (5). Метод А. Сырой продукт хроматографировали в системе Et_2O:MeOH:AcOH 95:4:1, получили продукт в виде белого аморфного вещества массой 282 мг (73 %). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 9,52 (уш с, 1H), 6,14 (д, J = 8,6 Гц, 1H, NH), 5,40–5,29 (м, 4H), 4,58 (дд, J = 8,6, 4,8 Гц, 1H), 2,27–2,19 (м, 3H), 2,04 (м, 4H), 1,63 (м, 2H), 1,38–1,25 (м, 14H), 0,97 (д, J = 6,8 Гц, 3H), 0,94 (д, J = 6,9 Гц, 3H), 0,88 (т, J = 6,9 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 175,76, 174,23, 130,38, 130,17, 128,07, 127,92, 57,20, 36,79, 31,65, 31,12, 29,76, 29,49, 29,37, 29,34, 29,28, 27,34, 25,87, 22,71, 19,13, 17,83, 14,21. ТСХ: R_f 0,55 (5 % MeOH/EtOAc + 1 % AcOH).

N-(11,11-D_2-Линолеил)-D-валин (6). Метод А. Выход 276 мг (71 %). Спектральные характеристики и R_f совпадают с таковыми для соединения **5**.

N-(11,11-D_2-Линолеил)-L-серин (7). Метод А. Сырой продукт хроматографировали в системе EtOAc:MeOH:AcOH 95:4:1, получили продукт в виде белого вещества массой 117 мг (31 %). Метод Б. Очищали аналогичным путем. Выход 264 мг (70 %). ^{1}H ЯМР (ДМСО-d_6, 500 МГц) δ 7,88 (д, J = 7,7 Гц, 1H), 5,37–5,27 (м, 4H), 4,22 (м, 1H), 3,65 (дд, J = 10,8, 5,4 Гц, 1H), 3,65 (дд, J = 10,8, 5,4 Гц, 1H), 2,12 (т, J = 7,4 Гц, 2H), 2,04 (м, 4H), 1,64 (квинт, J = 7,1 Гц, 2H), 1,34–1,25 (м, 14H), 0,85 (т, J = 6,5 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 126 МГц) δ 172,25, 172,23, 129,76 (2C), 127,64 (2C), 61,56, 54,60, 35,08, 30,92, 29,09, 28,76, 28,68, 28,64, 26,68, 26,63, 25,25, 22,00, 13,94. ТСХ: R_f 0,55 (EtOAc/ПЭ 85:15).

N-(11,11-D_2-Линолеил)-D-глюкозамин (8). Метод А. D-Глюкозамин (216 мг, 1,0 ммоль) растворяли в 1 М NaOH (1 мл). Реакцию проводили в течение 3 ч при комнатной температуре, затем отцентрифугировали, осадок промыли этанолом и Et_2O и перекристаллизовали из этанола (5 мл), получили белые кристаллы массой 88 мг (20 %), разлагающиеся при 190 °С. Метод Б. Очищали аналогичным путем. Выход 233 мг (53 %). ^{1}H ЯМР (ДМСО-d_6, 500 МГц) δ 7,66 (д, J = 8,3 Гц, 1H), 7,50 (д, J = 8,0 Гц, 1H), 6,37 (м, 1H), 5,37–5,27 (м, 4H), 4,91 (м, 2H), 4,57–4,41 (м, 2H), 3,48–3,26 (м, 8H), 2,08 (кварт, J = 7,3 Гц, 2H), 2,01 (кварт, 4H), 1,46 (квинт, J = 7,2 Гц, 2H), 1,34–1,25 (м, 14H), 0,85 (т, J = 6,8 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 126 МГц) δ 172,79, 172,30, 129,77 (2C), 127,65 (2C), 95,64, 90,62, 76,77, 74,34, 72,05, 71,17, 70,88, 70,43, 61,15, 57,13, 54,24, 35,74, 35,28, 30,92, 29,12, 28,83, 28,80, 28,76, 28,65, 26,70, 26,63, 25,34, 22,00, 13,95.

N-(11,11-D_2-Линолеил)этаноламин (9). К раствору D_2-линолевой кислоты (1,41 г, 5,0 ммоль) в Ру (20 мл) добавили дисукцинимидилкарбонат (1,41 г, 5,5 ммоль) и ДМАП (0,61 г, 5,0 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч (контроль ТСХ), затем добавили 2-аминоэтанол (0,61 г, 10,0 ммоль) и перемешивали еще час. Растворитель удалили

в вакууме, остаток разбавили CH_2Cl_2 (50 мл), промыли равными объемами воды, 5 % HCl, нас. $NaHCO_3$, нас. NaCl и высушили над сульфатом натрия. Растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на силикагеле в системе EtOAc/ПЭ (4:1), получили бесцветный твердый продукт с т. пл. 38 °С (1,13 г, 69 %). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 6,18 (уш т, *J* = 5,8 Гц, 1H), 5,39–5,29 (м, 4H), 3,69 (т, *J* = 5,0 Гц, 2H), 3,39 (кварт, *J* = 5,3 Гц, 2H), 3,29 (уш с, 1H), 2,19 (т, *J* = 7,6 Гц, 2H), 2,05–2,01 (м, 4H), 1,61 (квинт, *J* = 7,3 Гц, 2H), 1,37–1,25 (м, 14H), 0,87 (т, *J* = 6,9 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 174,67, 130,36, 130,14, 128,05, 127,88, 77,13, 62,44, 42,53, 36,78, 31,63, 29,74, 29,46, 29,38, 29,26, 27,31, 25,84, 22,69, 14,20. ТСХ: R_f 0,25 (EtOAc).

Гидросульфат N-(11,11-D$_2$-линолеил)этаноламина (10). Амид **9** (100 мг, 0,31 ммоль) растворили в сухом пиридине (5 мл) и добавили SO_3·Py (245 мг, 1,54 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение ночи, после чего добавили MeOH (1 мл) и перемешивали еще час. Реакционную смесь упарили в вакууме при 50 °С, остаток растворили в воде (25 мл), добавили 1 М H_2SO_4 (25 мл) и проэкстрагировали EtOAc (25 мл). Органический слой высушили над Na_2SO_4 и упарили, получили продукт в виде желтоватого твердого вещества массой 119 мг (95 %). ^{1}H ЯМР (ДМСО-d_6, 500 МГц) δ 8,25 (уш с, 1H), 5,36–5,27 (м, 4H), 3,69+3,36 (т, *J* = 6,2 Гц, 2H), 3,19+3,08 (кварт, *J* = 5,6 Гц, 2H), 2,05–1,98 (м, 6H), 1,45 (м, 2H), 1,33–1,19 (м, 14H), 0,85 (т, *J* = 6,9 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 126 МГц) δ 172,31, 129,78 (2C), 127,68 (2C), 64,44, 60,01, 41,45, 38,66, 35,37, 30,95, 29,10, 28,78, 28,74, 28,63, 26,70, 26,66, 22,02, 13,96. ТСХ: R_f 0,40 (20 % MeOH/CH_2Cl_2).

Иодид (11,11-D$_2$-линолеил)холина (11). Хлорангидрид **2** (0,90 г, 3,0 ммоль) растворили в CH_2Cl_2 (2 мл) и при перемешивании по каплям добавляли раствор N,N-диметил-2-аминоэтанола (0,53 г, 6,0 ммоль) в CH_2Cl_2 (1 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, упарили, разбавили EtOAc (50 мл), промыли нас. $NaHCO_3$ (3×50 мл), органический слой высушили над безводным $MgSO_4$ и упарили. Полученное масло растворили в ТГФ (20 мл), охладили до 0 °С и прикапали иодметан (0,25 мл, 4,0 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение ночи, затем упарили, твердый остаток переосадили из CH_2Cl_2 (2 мл) и EtOAc (5 мл). Продукт промыли EtOAc (3 мл) и высушили в вакууме. Бесцветное твердое вещество с т. пл. 137–140 °С массой 1,08 г (73 %). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 5,37–5,26 (м, 4H), 4,55 (м, 2H), 4,10 (м, 2H), 3,54 (с, 9H), 2,34 (т, *J* = 7,6 Гц, 2H), 2,01 (кварт, *J* = 7,3 Гц, 4H), 1,57 (квинт, *J* = 7,3 Гц, 2H), 1,33–1,24 (м, 14H), 0,85 (т, *J* = 6,9 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 172,74, 130,29, 130,02, 127,98, 127,77, 65,25, 57,69, 54,82, 34,13, 31,53, 29,64, 29,37, 29,23, 29,15, 29,11, 27,22, 24,68, 22,60, 14,14. ТСХ: R_f 0,15 (5 % MeOH/CH_2Cl_2).

Общая методика хиральной дериватизации амидов 5–6. Амид **5** или **6** (28 мг, 7,4 мкмоль) растворили в пиридине (300 мкл), добавили 4-диметиламинопиридин (11,4 мг, 9,3 мкмоль) и дисукцинимидилкарбонат (23 мг, 9,0 мкмоль). Через 2 ч добавили (*R*)-α-фенилэтиламин (11,7 мг, 9,7 мкмоль) и перемешивали еще час. Реакционную смесь разбавили CH_2Cl_2 (1 мл), трижды промыли 1 М HCl, затем нас. $NaHCO_3$, нас. NaCl. Органический слой высушили над безводным Na_2SO_4, упарили и проанализировали методом ЯМР.

Результаты и их обсуждение

В качестве основного метода синтеза гидрофильных производных 11,11-D_2-линолевой кислоты **1** мы выбрали реакцию ацилирования аминов и спиртов соответствующим хлорангидридом (рис. 2), поскольку данную реакцию удобно проводить на практике, а необходимый спектр соединений можно получить из одного липидного предшественника.

Традиционным методом синтеза хлорангидридов карбоновых кислот является обработка кислот хлористым тионилом. Однако в нашем случае превращение **1** в **2** протекало с изменениями в 1,4-диеновой системе кислоты, что можно было наблюдать по появлению дополнительных сигналов в ^{13}C ЯМР в области 128–130 м. д. Такой результат наблюдался как при кипячении в $SOCl_2$ в течение 1,5 ч, так и при выдерживании при комнатной температуре в течение ночи. Обработка той же кислоты оксалилхлоридом при комнатной температуре приводила к чистому хлорангидриду **2**.

Поскольку хлорангидрид **2** растворим в органических растворителях, а использованные амины растворимы в водной среде, ацилирование проводилось в смеси ТГФ-вода. Несмотря на охлаждение в ходе реакции хлорангидрид частично гидролизовался с образованием кислоты **1**, поэтому для получения продуктов **3–7** в чистом виде дополнительно требовалась колоночная хроматография (соединение **8** выпадало из реакционной смеси в осадок [11]).

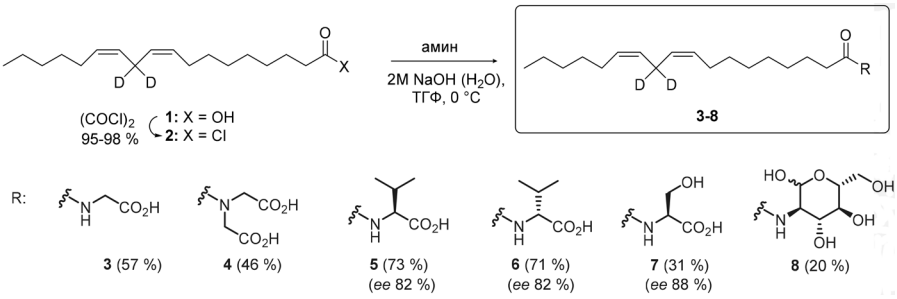


Рис. 2. Схема синтеза амидов **3**–**8** через хлорангидрид

Fig. 2. Synthesis of amides **3**–**8** via acid chloride

Для соединений **7** и **8**, получавшихся с неудовлетворительным выходом, мы применили альтернативный подход, заключающийся в превращении кислоты **1** в смешанный ангидрид с этилугольной кислотой под действием этилхлорформиата в присутствии триэтиламина (рис. 3). При использовании смеси ТГФ–CH_3CN в качестве растворителя образующийся гидрохлорид триэтиламина осаждается практически полностью, а раствор смешанного ангидрида можно ввести в реакцию с амином. Примененный метод позволил существенно повысить выход амидов **7** и **8**.

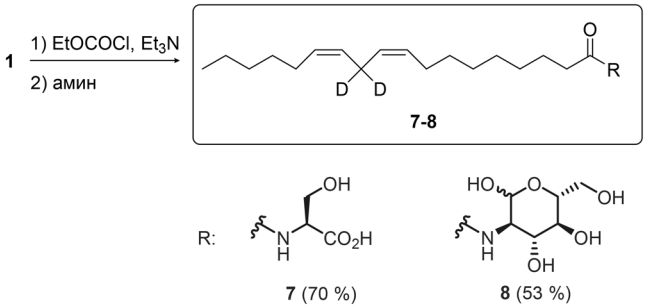


Рис. 3. Схема синтеза амидов **7**–**8** через смешанный ангидрид

Fig. 3. Synthesis of amides **7**–**8** via mixed anhydride

Для получения сульфопроизводного 11,11-D_2-линолевой кислоты (**10**) и ее производного, содержащего четвертичную аммониевую соль (**11**), мы применяли другие способы (рис. 4). Синтез соединения **11** вели через промежуточное получение амида 11,11-D_2-линолевой кислоты с 2-аминоэтанолом, который затем переводили в сульфат под действием SO_3·Py. Производное же холина (**11**) затруднительно получать прямым ацилированием из-за гигроскопичности холина и его неустойчивости к нагреванию. Поэтому оказалось целесообразнее сначала получить амид с N,N-диметил-2-аминоэтанолом, а затем прометилировать полученное соединение иодистым метилом [12].

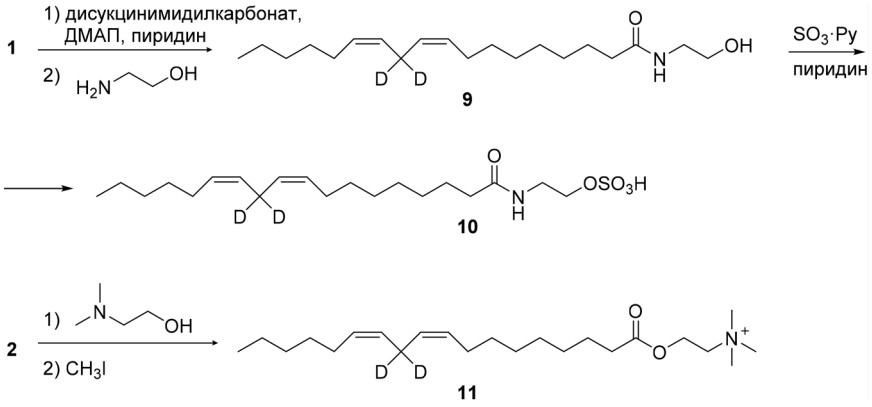


Рис. 4. Схемы синтеза соединений **10** и **11**

Fig. 4. Synthesis of compounds **10** and **11**

В некоторые из полученных соединений (**5**–**8**) вместе с модифицирующим остатком были введены хиральные атомы. Но поскольку модификация в данной работе служит преимущественно как средство изменения растворимости и полярности жирной кислоты, конфигурация входящих в состав модификации стереоцентров не должна быть определяющим фактором биологической активности полученных соединений. Однако в литературе описан пример ацикловира, модификация которого двумя остатками валина дала эффективный пролекарственный препарат. Причем L-валин улучшал проникновение через роговицу, а D-валин медленнее подвергался гидролизу [13]. По этой причине мы синтезировали амиды **5** и **6** с различными стереоизомерами валина, чтобы сравнить их эффективность. Для того чтобы удостовериться, что реакция ацилирования не приводит к рацемизации стереоцентра валина, мы определили энантиомерный избыток (*ee*) амидов **5** и **6** методом ЯМР. Для этого мы сконденсировали эти амиды с (*R*)-α-фенилэтиламином (рис. 5) и сравнили ^{13}C ЯМР-спектры полученных продуктов **12** и **13** со спектром их смеси. В области 49,0 м. д. наблюдаются резонансные сигналы хирального атома углерода остатка (*R*)-α-фенилэтиламина. В случае смеси **12** и **13** в спектре видны два сигнала, а в спектрах индивидуальных соединений присутствует лишь один сигнал и остаточные количества второго. Соотношение их интенсивностей в обоих случаях составило 91:9, что соответствует соотношению энантиомеров **5** и **6** в анализируемых образцах.

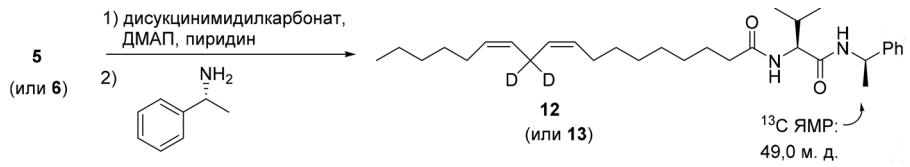


Рис. 5. Хиральная дериватизация амидов **5** и **6**

Fig. 5. Chiral derivatization of amides **5** and **6**

Для определения энантиомерной чистоты амида **7** оказалось достаточным добавить (*R*)-α-фенилэтиламин к раствору **7** в $CDCl_3$. В области 1,48 м. д. ^{1}H ЯМР спектра наблюдается два дублета, соответствующих метильной группе (*R*)-α-фенилэтиламина в составе диастереомерных солей. Соотношение интенсивностей этих дублетов составило 94:6, что для соединения **7** дает *ee*, равное 88 %.

Следовательно, можно считать, что конфигурация стереоцентров в аминокислотных остатках практически сохраняется, а энантиомерная чистота зависит от энантиомерной чистоты исходных аминокислот.

Заключение. Таким образом, осуществлен синтез производных 11,11-D_2-линолевой кислоты через хлорангидрид и методом смешанных ангидридов и проведена оценка энантиомерной чистоты продуктов. Полученные соединения представляют интерес в качестве гидрофильных производных 11,11-D_2-линолевой кислоты и в дальнейшем будут исследованы для сравнения их способности к проникновению через внешние отделы глаза.

Список использованных источников

1. Loftsson, T. Pharmaceutical applications of cyclodextrins: basic science and product development / T. Loftsson, M. E. Brewster // J. Pharm. Pharmacol. – 2010. – Vol. 62, № 11. – P. 1607–1621.

2. Kalepu, S. Insoluble drug delivery strategies: review of recent advances and business prospects / S. Kalepu, V. Nekkanti // Acta Pharm. Sin. B. – 2015. – Vol. 5, № 5. – P. 442–453.

3. Isotope-reinforced polyunsaturated fatty acids protect yeast cells from oxidative stress / S. Hill [et al.] // Free Radic. Biol. Med. – 2011. – Vol. 50, № 1 – P. 130–138.

4. Small amounts of isotope-reinforced polyunsaturated fatty acids suppress lipid autoxidation / S. Hill [et al.] // Free Radic. Biol. Med. – 2012. – Vol. 53, № 4. – P. 893–906.

5. Isotope-reinforced polyunsaturated fatty acids protect mitochondria from oxidative stress / A.Y. Andreyev [et al.] // Free Radic. Biol. Med. – 2015. – Vol. 82. – P. 63–72.

6. Prodrug Strategies in Ocular Drug Delivery / M. Barot [et al.] // Med. Chem. (Los. Angeles). – 2012. – Vol. 8, № 4. – P. 753–768.

7. Tirucherai, G. S. Corneal permeation of ganciclovir: mechanism of ganciclovir permeation enhancement by acyl ester prodrug design / G. S. Tirucherai, C. Dias, A. K. Mitra // J. Ocul. Pharmacol. Ther. – 2002. – Vol. 18, № 6 – P. 535–548.

8. Suzuki, E. R. Efficacy and safety of travoprost alone or in combination with other agents for glaucoma and ocular hypertension: patient considerations. / E. R. Suzuki, C. L. B. Suzuki // Clin. Ophthalmol. – 2010. – Vol. 4 – P. 1165–1171.

9. Camber, O. Factors influencing the corneal permeability of prostaglandin F2α and its isopropyl ester in vitro / O. Camber, P. Edman // Int. J. Pharm. – 1987. – Vol. 37, № 1–2 – P. 27–32.

10. Mannermaa, E. Drug transport in corneal epithelium and blood–retina barrier: Emerging role of transporters in ocular pharmacokinetics / E. Mannermaa, K.-S. Vellonen, A. Urtti // Adv. Drug Deliv. Rev. – 2006. – Vol. 58, № 11 – P. 1136–1163.

11. Design and Synthesis of Glycoside Inhibitors of Glioma and Melanoma Growth / I. García-Álvarez [et al.] // J. Med. Chem. – 2007. – Vol. 50, № 2 – P. 364–373.

12. Banno, T. pH-Sensitive Self-Propelled Motion of Oil Droplets in the Presence of Cationic Surfactants Containing Hydrolyzable Ester Linkages / T. Banno, R. Kuroha, T. Toyota // Langmuir. – 2012. – Vol. 28, № 2 – P. 1190–1195.

13. Drug and Gene Delivery to the Back of the Eye: From Bench to Bedside / C. L. Rowe-Rendleman [et al.] // Investig. Opthalmology Vis. Sci. – 2014. – Vol. 55, № 4 – P. 2714.

References

1. Loftsson T., Brewster M. E., “Pharmaceutical applications of cyclodextrins: basic science and product development”, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2010, vol. 62, no. 11, pp. 1607–1621.

2. Kalepu S., Nekkanti V., “Insoluble drug delivery strategies: review of recent advances and business prospects”, *Acta Pharmaceutica Sinica. B*, 2015, vol. 5, no. 5, pp. 442–453.

3. Hill S., Hirano K., Shmanai V. V., Marbois B. N., Vidovic D., Bekish A. V., Kay B., Tse V., Fine J., Clarke C. F., Shchepinov M. S., “Isotope-reinforced polyunsaturated fatty acids protect yeast cells from oxidative stress”, *Free Radical Biology and Medicine*, 2011, vol. 50, no. 1, pp. 130–138.

4. Hill S., Lamberson C. R., Xiu L., To R., Tsui H. S., Shmanai V. V., Bekish A. V., Awad A. M., Marbois B. N., Cantor C. R., Porter N. A., Clarke C. F., Shchepinov M. S., “Small amounts of isotope-reinforced polyunsaturated fatty acids suppress lipid autoxidation”, *Free Radical Biology and Medicine*, 2012, vol. 53, no. 4, pp. 893–906.

5. Andreyev A. Y., Tsui H. S., Milne G. L., Shmanai V. V., Bekish A. V., Fomich M. A., Pham M. N., Nong Y., Murphy A. N., Clarke C. F., Shchepinov M. S., “Isotope-reinforced polyunsaturated fatty acids protect mitochondria from oxidative stress”, *Free Radical Biology and Medicine*, 2015, vol. 82, pp. 63–72.

6. Barot M., Bagui M., Gokulgandhi M. R., Mitra A. K., “Prodrug Strategies in Ocular Drug Delivery”, *Medicinal chemistry (Los Angeles)*, 2012, vol. 8, no. 4, pp. 753–768.

7. Tirucherai G. S., Dias C., Mitra A. K., “Corneal permeation of ganciclovir: mechanism of ganciclovir permeation enhancement by acyl ester prodrug design”, *Journal of ocular pharmacology and therapeutics*, 2002, vol. 18, no. 6, pp. 535–548.

8. Suzuki E. R., Suzuki C. L. B., “Efficacy and safety of travoprost alone or in combination with other agents for glaucoma and ocular hypertension: patient considerations”, *Clinical Ophthalmology*, 2010, vol. 4, pp. 1165–1171.

9. Camber O., Edman P., “Factors influencing the corneal permeability of prostaglandin F2α and its isopropyl ester in vitro”, *International Journal of Pharmaceutics*, 1987, vol. 37, no. 1-2, pp. 27–32.

10. Mannermaa E., Vellonen K.-S., Urtti A., “Drug transport in corneal epithelium and blood–retina barrier: Emerging role of transporters in ocular pharmacokinetics”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2006, vol. 58, no. 11, pp. 1136–1163.

11. García-Álvarez I., Corrales G., Doncel-Pérez E., Muñoz A., Nieto-Sampedro M., Fernández-Mayoralaz A., “Design and Synthesis of Glycoside Inhibitors of Glioma and Melanoma Growth”, *Journal of Medicinal Chemistry*, 2007, vol. 50, no. 2, pp. 364–373.

12. Banno T., Kuroha R., Toyota T., “pH-Sensitive Self-Propelled Motion of Oil Droplets in the Presence of Cationic Surfactants Containing Hydrolyzable Ester Linkages”, *Langmuir*, 2012, vol. 28, no. 2, pp. 1190–1195.

13. Rowe-Rendleman C. L., Durazo S. A., Kompella U. B., Rittenhouse K. D., Polo A. Di, Weiner A. L., Grossniklaus H. E., Naash M. I., Lewin A. S., Horsager A., Edelhauser H. F., “Drug and Gene Delivery to the Back of the Eye: From Bench to Bedside”, *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, 2014, vol. 55, no. 4, p. 2714.

Информация об авторах

Фомич Максим Александрович – науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mfomich@gmail.com.

Шарко Ольга Леонидовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sharko@ifoch.bas-net.by.

Шманай Вадим Владимирович – канд. хим. наук, зав. лаб. химии биоконъюгатов, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shmanai@ifoch.bas-net.by.

Information about the authors

Maksim A. Fomich – Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mfomich@gmail.com.

Olga L. Sharko – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sharko@ifoch.bas-net.by.

Vadim V. Shmanai – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory of Bioconjugate Chemistry, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shmanai@ifoch.bas-net.by.

ISSN 1561-8331(print.)
УДК 547.466

Поступила в редакцию 21.03.2017
Received 21.03.2017

Л. А. Попова, З. П. Зубрейчук, В. А. Книжников

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

ТРИФТОРАЦЕТИЛЬНАЯ АМИНОЗАЩИТНАЯ ГРУППА В СИНТЕЗЕ L-АЛАНИЛ-L-ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И L-α,γ-ГЛУТАМИЛ-*БИС*(L-АЛАНИНА)

Аннотация. Конденсацией N-трифторацетил-L-аланина с диметиловым эфиром L-глутаминовой кислоты и N-трифторацетил-L-глутаминовой кислоты с метиловым эфиром L-аланина под действием дициклогексилкарбодиимида получены диметиловый эфир N-трифторацетил-L-аланил-L-глутаминовой кислоты и N-трифторацетил-L-α,γ-глутамил-*бис*(метокси-L-аланин) соответственно. Удаление защитных групп в синтезированных соединениях под действием гидроксида натрия и последующее подкисление реакционных смесей привели к образованию L-аланил-L-глутаминовой кислоты и L-α,γ-глутамил-*бис*(L-аланина). N-Трифторацетил-L-аланин и N-трифторацетил-L-глутаминовая кислота получены из натриевых солей L-аланина и L-глутаминовой кислоты с использованием в качестве ацилирующего агента этилтрифторацетата.

Ключевые слова: трифторацетильная аминозащитная группа, L-аланин, L-глутаминовая кислота

Для цитирования. Попова, Л. А. Трифторацетильная аминозащитная группа в синтезе L-аланил-L-глутаминовой кислоты и L-α,γ-глутамил-*бис*(L-аланина) / Л. А. Попова, З. П. Зубрейчук, В. А. Книжников // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 55–61.

L. A. Popova, Z. P. Zubreichuk, V. A. Knizhnikov

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

TRIFLUOROACETYL AMINO-PROTECTIVE GROUP IN SYNTHESIS OF L-ALANYL-L-GLUTAMIC ACID AND L-α,γ-GLUTAMYL-*BIS*(L-ALANINE)

Abstract. N-Trifluoroacetyl-L-alanyl-L-glutamic acid dimethyl ester and N-trifluoroacetyl-L-α,γ-glutamyl-*bis*(methoxy-L-alanine) were obtained by condensation of N-trifluoroacetyl-L-alanine with L-glutamic acid dimethyl ester and N-trifluoroacetyl-L-glutamic acid with L-alanine methyl ester, respectively. Removal of protecting groups by sodium hydroxide in the compounds obtained and subsequent acidification of the reaction mixtures led to the formation of L-alanyl-L-glutamic acid and L-α,γ-glutamyl-*bis*(L-alanine). N-Trifluoroacetyl-L-alanine and N-trifluoroacetyl-L-glutamic acid were obtained from L-alanine and L-glutamic acid sodium salts using ethyl trifluoroacetate as an acetylating agent.

Keywords: trifluoracetyl amino-protective group, L-alanine, L-glutamic acid

For citation. Popova L. A., Zubreichuk Z. P., Knizhnikov V. A. Trifluoroacetyl amino-protective group in synthesis of L-alanyl-L-glutamic acid and L-α,γ-glutamyl-*bis*(L-alanine). *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 55–61 (In Russian).

Введение. Одной из важных задач пептидного синтеза является выбор оптимальной комбинации защитных групп. В настоящее время для защиты аминогрупп аминокислот наиболее широко используются группировки уретанового типа (Boc, Cbz). Использование трифторацетильных группировок в качестве аминозащитных групп затруднено из-за большой вероятности протекания процессов рацемизации при проведении синтезов в обычных условиях. Легкость же введения и удаления трифторацетильных групп делает весьма перспективным их использование в крупномасштабном синтезе пептидов. Цель данной работы – установление возможности использования трифторацетильной аминозащитной группы в синтезе L-α,γ-глутамил-*бис*(L-аланина) и L-аланил-L-глутаминовой кислоты. Следует отметить, что в литературе описаны способы синтеза L-α,γ-глутамил-*бис*(L-аланина) и L-аланил-L-глутаминовой кислоты, основанные на использовании бензилоксикарбонильной аминозащитной группы и метода смешанных ангидридов образования пептидной связи [1, 2].

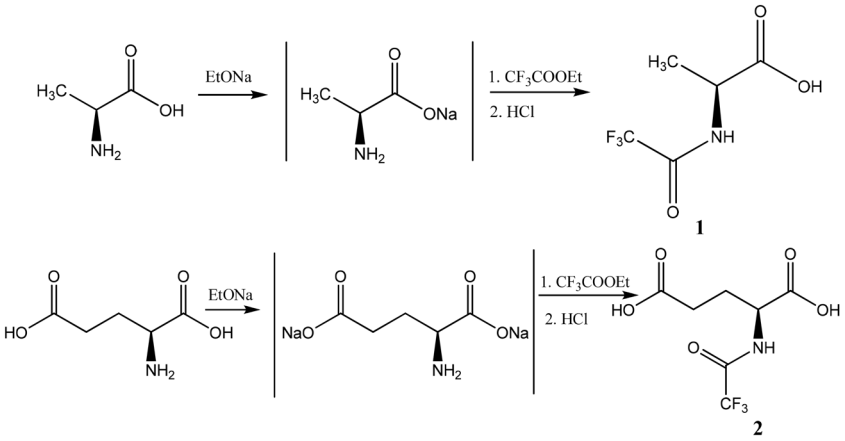
Для получения трифторацетильных производных аминокислот в литературе используются различные ацилирующие агенты, в том числе ангидрид трифторуксусной кислоты [3–9], этилти-

© Попова Л. А., Зубрейчук З. П., Книжников В. А., 2017

олтрифторацетат [10–12], *sym*-трихлортрифторацетон [13], арил- [14–16] или алкилтрифторацетаты [17–24]. Проведенные нами ранее исследования показали, что использование этилового эфира трифторуксусной кислоты позволяет получать трифторацетильные производные ряда аминокислот с высоким выходом. При этом были подобраны условия проведения реакций, обеспечивающие легкость выделения и очистки соединений и сохранение оптической активности продуктов [25–29].

В настоящей работе для получения трифторацетильных производных аминокислот мы использовали взаимодействие этилтрифторацетата (CF_3COOEt) с натриевыми солями L-аланина или L-глутаминовой кислоты с последующим подкислением реакционных смесей этанольным раствором хлористого водорода.

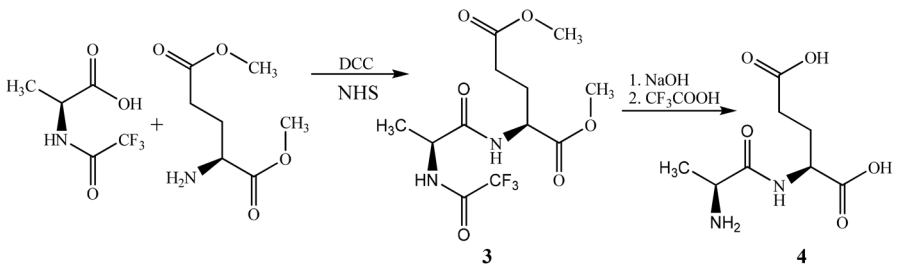
Соответствующие натриевые производные получали обработкой аминокислот раствором этилата натрия (EtONa) и использовали в реакциях с этилтрифторацетатом без выделения в индивидуальном виде.



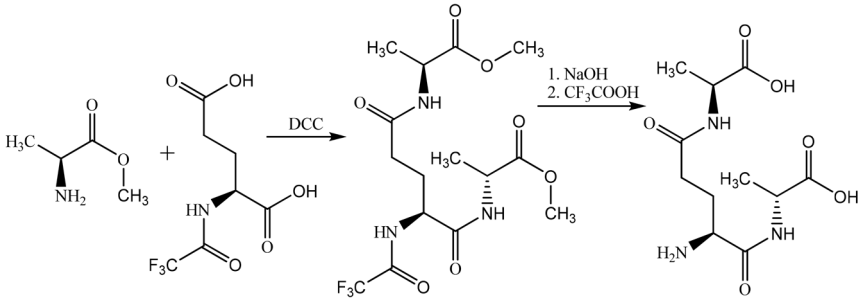
Строение синтезированных трифторацетильных производных **1** и **2** подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектров и элементного анализа.

Методы исследования. В отличие от описанных в литературе способов синтеза L-α,γ-глутамил-*бис*(L-аланина) и L-аланил-L-глутаминовой кислоты в настоящей работе для образования пептидной связи был использован карбодиимидный метод. Так, взаимодействием N-трифторацетил-L-аланина с диметиловым эфиром L-глутаминовой кислоты с использованием в качестве конденсирующего агента дициклогексилкарбодиимида (DCC) получен диметиловый эфир N-трифторацетил-L-аланил-L-глутаминовой кислоты (**3**). Для предотвращения протекания процесса рацемизации реакцию проводили с начальным охлаждением реакционной смеси с постепенным доведением температуры до комнатной. Максимальный выход целевого продукта был достигнут при увеличении продолжительности перемешивания до 48 ч и использовании оксисукцинимида (NHS) в качестве катализатора.

Обработка этанольного раствора соединения **3** водным раствором гидроксида натрия сопровождается удалением защитных групп. Лучшие результаты получены при температуре реакционной смеси ниже 20 °C и использовании 5–10% избытка гидроксида натрия. После подкисления трифторуксусной кислотой из реакционной смеси выделена L-аланил-L-глутаминовая кислота (**4**). Очистку целевого продукта проводили переосаждением из водного раствора ацетоном.



Взаимодействием N-трифторацетил-L-глутаминовой кислоты с метиловым эфиром L-аланина (соотношение реагентов 1:2) в среде тетрагидрофурана в присутствии дициклогексилкарбодиимида получен N-трифторацетил-L-α,γ-глутамил-*бис*(метокси-L-аланин) (**5**). Удаление защитных групп в соединении **5** под действием гидроксида натрия и последующее подкисление реакционной смеси трифторуксусной кислотой приводят к L-α,γ-глутамил-*бис*(L-аланину) (**6**).



5 **6**

Оптическая активность полученных образцов соединений **4** и **6** практически совпадает с оптической активностью образцов L-α,γ-глутамил-*бис*(L-аланина) и L-аланил-L-глутаминовой кислоты, описанных в литературе, что может свидетельствовать об отсутствии процессов рацемизации на всех стадиях синтеза.

Экспериментальная часть. Все операции проведены с использованием безводных органических растворителей. Гидрохлориды метилового эфира L-аланина и диметилового эфира L-глутаминовой кислоты получали по стандартным методикам [30]. ИК-спектры соединений записаны на ИК-Фурье спектрофотометре Protégé-460 с приготовлением образцов в виде таблеток с KBr. Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker «Avance-500», химические сдвиги протонов измерены относительно сигналов остаточных протонов растворителей. Оптическая активность соединений измерена на поляриметре Polamat A.

N-Трифторацетил-L-аланин (1). К раствору этилата натрия, полученному из 100 мл этанола и 2,3 г (100 ммоль) натрия, добавляли 8,91 г (100 ммоль) L-аланина. После растворения аминокислоты к реакционной смеси добавляли 18,46 г (130 ммоль) этилтрифторацетата. Реакционную смесь перемешивали 20 ч при комнатной температуре и обрабатывали добавлением 40 мл 2,5 н. раствора хлористого водорода в этаноле. Полученную смесь фильтровали и фильтрат упаривали досуха при пониженном давлении. Целевой продукт реакции экстрагировали из остатка тетрагидрофураном, раствор фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток сушили в вакууме до постоянного веса. Получали 11,61 г (80%) соединения **1**, т.пл. 65–66 °С, $[\alpha]_D^{20}$ = -58.5° (с=1, вода). Лит. данные: т. пл. 66–68 °С, $[\alpha]_D^{25}$ = –60.6° (с=2, вода) [17]. ИК-спектр, ν см$^{-1}$: 1706 (шир., С=О), 1554 ($NH_{амид}$). ЯМР ^{1}H спектр ($CDCl_3$), δ м.д.: 1.51 д (3Н, $\underline{CH}_3$, *J* 7.2 Гц), 4.40–4.65 м (1Н, $\underline{CH}$). Найдено, %: С 32.68, Н 3.55, N 7.27. $C_5H_6F_3NO_3$. Вычислено,%: С 32.44, Н 3.27, N 7.57.

N-Трифторацетил-L-глутаминовая кислота (2). К раствору этилата натрия, полученному из 100 мл этанола и 4,6 г (200 ммоль) натрия, добавляли 14,71 г (100 ммоль) L-глутаминовой кислоты. Реакционную смесь перемешивали 1 ч, обрабатывали добавлением 19,88 г (140 ммоль) этилтрифторацетата и выдерживали при комнатной температуре в течение 40 ч. Выпавший после добавления к реакционной смеси 80 мл 2,5 н. раствора хлористого водорода в этаноле осадок отфильтровывали, растворитель удаляли из полученного раствора отгонкой при пониженном давлении и целевой продукт реакции экстрагировали из остатка ацетоном. Полученный раствор фильтровали и концентрировали отгонкой растворителя в вакууме до объема 30 мл. Выпавший после добавления 150 мл гексана осадок отделяли от растворителя, промывали гексаном и сушили в вакууме до постоянного веса. Получали 18 г (74%) соединения **2**, т. пл. 188–191 °С, $[\alpha]_D^{20}$ = –22° (с=1, вода). Лит. данные: т. пл. 192 °С, $[\alpha]_D^{25}$ = –23.8° (с = 2.5, вода) [19]. ИК-спектр, ν см$^{-1}$: 1711 (шир., С=О), 1562 ($NH_{амид}$). ЯМР ^{1}H спектр [$(CD_3)_2CO$], δ м.д.: 2.18–2.65 м (4Н, $\underline{CH}_2$), 4.56–4.78 м (1Н, $\underline{CH}$). Найдено, %: С 34,81, Н 3.51, N 5.45. $C_7H_8F_3NO_5$. Вычислено, %: С 34.58, Н 3.32, N 5.76.

Диметиловый эфир N-трифторацетил-L-аланил-L-глутаминовой кислоты (3). К охлажденному до 0 °С раствору 14,81 г (80 ммоль) N-трифторацетил-L-аланина в 100 мл тетрагидрофурана последовательно добавляли 0,23 г (2 ммоль) оксисукцинимида, охлажденные растворы 17,1 г (83 ммоль) дициклогексилкарбодиимида в 100 мл тетрагидрофурана и 14,53 г (83 ммоль) диметилового эфира L-глутаминовой кислоты. Температуру реакционной смеси доводили до комнатной и перемешивание продолжали в течение 48 ч. Выпавший осадок отфильтровывали и из полученного раствора растворитель удаляли при пониженном давлении. Целевой продукт реакции экстрагировали из остатка диэтиловым эфиром, полученный раствор фильтровали и концентрировали до объема 50 мл. Выпавший после добавления 150 мл гексана осадок отделяли от растворителя, промывали гексаном и сушили в вакууме. После переосаждения из эфира гексаном получали 20,54 г (75%) соединения **3**, т. пл. 74–76 °С, $[\alpha]_D^{20} = -50.6^o$ (с=3, метанол). ИК-спектр, ν см$^{-1}$: 1745, 1729 (C=O$_{эфир}$), 1704, 1653 (C=O$_{амид}$), 1557, 1547 (NH$_{амид}$). ЯМР ^{1}H спектр ($CDCl_3$), δ м.д.: 1.41 д (3H, $\underline{CH_3}$CH-, *J* 7.0 Гц), 1.92–2.0 м (1H, CH_2), 2.10–2.21 м (1H, CH_2), 2.33–2.45 м (2H, CH_2), 3.60 с (3H, $\underline{CH_3}$O-), 3.69 с (3H, $\underline{CH_3}$O-), 4.54 к (1H, -$\underline{CH}$$CH_3$, *J* 6.0 Гц), 4.62 т (1H, $\underline{CH}$$CH_2$, *J* 6.8 Гц). ЯМР ^{13}C спектр ($CDCl_3$), δ м.д.: 18.92, 49.71, 52.40, 52.48, 53.11 (CH_3-, -CH-), 27.33, 30.46 (-CH_2), 116.23 к (CF_3-, J_{C-F} 228.5 Гц), 157.35 к ($CF_3\underline{C}$=O, J_{C-F} 30 Гц), 171.77, 172.40, 173.90 (C=O). Найдено, %: C 42,31, H 5.37, N 7.95. $C_{12}H_{17}F_3N_2O_6$. Вычислено,%: C 42.11, H 5.01, N 8.18.

L-аланил-L-глутаминовая кислота (4). К раствору 17,11 г (50 ммоль) диметилового эфира N-трифторацетил-L-аланил-L-глутаминовой кислоты в 100 мл этанола при интенсивном перемешивании добавляли раствор 6,4 г (160 ммоль) гидроксида натрия в 75 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч и фильтровали. К полученному раствору при интенсивном перемешивании по каплям добавляли 12,54 г (110 ммоль) трифторуксусной кислоты, реакционную смесь перемешивали 2 ч, фильтровали и полученный раствор концентрировали отгонкой растворителя в вакууме до объема 70 мл. Выпавший после добавления 300 мл ацетона осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме. После переосаждения из воды ацетоном получали 8,73 г (80 %) соединения **4**, т. пл. 197–199°С, $[\alpha]_D^{20} = -9.6^o$ (с=3, вода). Лит. данные: $[\alpha]_D^{24} = -9.3^o$ (с=2, 0.5 н HCl) [1]. ЯМР ^{1}H спектр (D_2O), δ м.д.: 1.26 д (3H, CH_3-, *J* 6.5 Гц), 1.55–1.67 м (1H, -CH_2-), 1.76–1.85 м (1H, -CH_2-), 2.03 т (2H, -CH_2-, *J* 7.0 Гц), 3.68–3.80 м (1H, -CH-), 3.82–3.93 м (1H, -CH-). ЯМР ^{13}C спектр (D_2O), δ м.д.: 16.35 ($\underline{C}H_3$-), 27.29, 32.27 (-$\underline{C}H_2$-), 48.94, 54.87 (-$\underline{C}$H-), 170.14, 177.83, 179.89 (-$\underline{C}$=O). Найдено, %: C 44,21, H 5.39, N 12.95. $C_8H_{14}N_2O_5$. Вычислено, %: C 44.03, H 6.47, N 12.84.

N-Трифторацетил-L-α,γ-глутамил-*бис*(метокси-L-аланин) (5). К раствору 12,15 г (50 ммоль) N-трифторацетил-L-глутаминовой кислоты в 75 мл тетрагидрофурана последовательно добавляли растворы 20,6 г (100 ммоль) дициклогексилкарбодиимида в 200 мл тетрагидрофурана и 10,31 г (100 ммоль) метилового эфира L-аланина в 50 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивали в течение 48 ч, выпавший осадок отфильтровывали и из полученного раствора растворитель удаляли при пониженном давлении. Целевой продукт реакции экстрагировали из остатка диэтиловым эфиром, полученный раствор фильтровали, концентрировали отгонкой растворителя при пониженном давлении до объема 75 мл. К полученной смеси добавляли 300 мл гексана. Осадок, выпавший после выдерживания смеси при температуре 3 °С в течение 2 сут, отфильтровывали, промывали охлажденным гексаном и сушили в вакууме. Получали 14,47 г (70%) соединения **5,** т. пл.102–104 °С, $[\alpha]_D^{20} = -42.2^o$ (с=4, метанол). ЯМР ^{1}H спектр (CD_3OD) , δ м.д.: 1.37 д (3H, $C\underline{H_3}CH$-, *J* 7.5 Гц), 1.41 д (3H, $C\underline{H_3}CH$-, *J* 7.5 Гц), 2.01–2.08 м (1H, -CH_2-), 2.12–2.18 м (1H, -CH_2-), 2.36–2.42 м (2H, -CH_2-), 3.72 с (6H, $\underline{CH_3}$O-), 4.35–4.48 м (3H, -CH-). ЯМР ^{13}C спектр (CD_3OD) , δ м.д.: 17.52, 17.56, 49.80, 49.84, 53.19, 53.21, 54.56 (-$\underline{C}$H-, $\underline{C}H_3$-), 28.56, 32.51 (-$\underline{C}H_2$), 117.60 к (CF_3, J_{C-F} 228.2 Гц), 159.11 к ($CF_3\underline{C}$=O, J_{C-F} 29.8 Гц), 172.40, 174.87, 175.12, 175.48 (-C=O). Найдено, %: C 43,71, H 5.59, N 10.02. $C_{15}H_{22}F_3N_3O_7$. Вычислено, %: C 43.59, H 5.36, N 10.17.

L-α,γ-глутамил-*бис*(L-аланин) (6). К раствору 12,40 г (30 ммоль) N-трифторацетил-L-α,γ-глутамил-*бис*(метокси-L-аланина) в 100 мл этанола добавляли раствор 3,8 г (95 ммоль) гидроксида натрия в 50 мл воды. Реакционную смесь перемешивали 12 ч, обрабатывали 7,41 г (65 ммоль) трифторуксусной кислоты, фильтровали и полученный раствор концентрировали отгонкой

растворителя при пониженном давлении до объема 50 мл. Выпавший после добавления 200 мл ацетона осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме. После переосаждения из воды ацетоном получали 7,20 г (83%) соединения **6**, т. пл. 162–164 °С, $[\alpha]_D^{20} = -15.7^o$ (с=3, вода). Лит. данные: $[\alpha]_D^{24} = -15.4^o$ (с=2, 0.5 н HCl) [2]. ЯМР ^{1}H спектр (D_2O), δ м.д.: 1.32 д (3H, CH_3-, *J* 7 Гц), 1.35 д (3H, CH_3-, *J* 7.5 Гц), 2.03–2.09 м (1H, -CH_2-), 2.18–2.24 м (1H, -CH_2-), 2.38–2.49 м (2H, -CH_2-), 3.82–3.88 м (1H, -CH-), 4.17 к (1H, -CH-, *J* 7 Гц), 4.28 к (1H, -CH-, *J* 7 Гц). ЯМР ^{13}C спектр (D_2O), δ м.д.: 16.56, 16.78 (CH_3-), 26.95, 30.55 (-CH_2-), 50.48, 50.63, 51.99 (-CH-), 168.36, 173.73, 179.05 и 179.77 (-C=O). Найдено,%: C 45,82, H 6.78, N 14.36. $C_{11}H_{19}N_3O_6$. Вычислено,%: C 45.67, H 6.62, N 14.53.

Список использованных источников

1. Sachs, H. Optical Rotation of Peptides. VII. α- and γ-Dipeptides of Glutamic Acid and Alanine / H. Sachs, E. Brand // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75, № 18.- P. 4608–4610.
2. Sachs, H. Optical Rotation of Peptides. VIII. Glutamic Acid Tripeptides / H. Sachs, E. Brand // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – Vol. 76, № 7. – P. 1811–1814.
3. Weygand, F. N-Trifluoracetyl-aminosäuren / F. Weygand, E. Csendes // Angew. Chem.–1951.–Vol. 64, № 5. – P. 136.
4. Fones, W. S. Some new N-acyl derivatives of alanine and phenylalanine / W. S. Fones // J. Org. Chem. – 1952. – Vol. 17, № 12. – P. 1661–1665.
5. Shine, H. J. The kinetics of the α-chymotrypsin-catalyzed hydrolysis of chloroacetyl- and trifluoroacetyl-L-tyrosinamide in aqueous solutions at 25° / H. J. Shine, C. Niemann // J. Am. Chem. Soc.–1952.–Vol. 74, № 1. – P. 97–101.
6. Weygand, F. N-Trifluoracetyl-aminosauren. IV. Mitteil.: N-Trifluoracetylierung von ami-nosäuren in wasserfreier trifluoressigsäure / F. Weygand, R. Geiger // Chem. Ber. – 1956. – Vol. 89, № 3.–P. 647–652.
7. Weygand, F. N-Trifluoracetylaminosäuren. II. Mitteil. / F. Weygand // Chem. Ber. – 1954. – Vol. 87, № 2. – P. 248–256.
8. Fones, W. S. Hydrolysis of the N-trifluoroacetyl derivatives of several D- and L- amino acids by acylase I / W. S. Fones, M. Lee // J. Biol. Chem. – 1954. – Vol. 210. – P. 227–238.
9. Kricheldorf, H. R. Herstellung von N-Trifluoroacetylaminosäuren und deren trimethylsilylestern / H. R. Kricheldorf, M. Fehrle // Synthesis. – 1974. – № 6. – P. 420–422.
10. Weygand, F. N-Trifluoracetyl-aminosäuren, XIII. Serin- und threonin-verbindungen / F. Weygand, H. Rinno // Chem. Ber. – 1959.–Vol. 92, № 3.–P. 517–527.
11. Schallenberg, E. E. Ethyl thioltrifluoroacetate as an scetylating agent with particular reference to peptide synthesis / E. E. Schallenberg, M. Calvin // J.Am.Chem. Soc.–1955.–Vol. 77, № 10. – P. 2779–2783.
12. Synthesis of trifluoroacetyl derivatives of oligopeptides forming analogs of the phosphorylatable section 33–40 of histone H1 / O. D. Turaev [et al.] // Chem. Nat. Comp. – 1981. – Vol. 16, № 4. – P. 394–397.
13. Panetta, C. A. Trifluoroacetylation of amino acids and peptides under neutral conditions / C. A. Panetta, T. G. Casanova // J. Org. Chem. – 1970. – Vol. 36, № 12. – P. 4275–4277.
14. Weygand, F. N-Trifluoracetyl-aminosäuren, XIV. N-Trifluoracetylierungen von aminosauren und peptiden mit trifluoressigsäure-phenylester / F. Weygand, A. Röpsch // Chem. Ber. – 1959. – Vol. 92, № 9. – P. 2095–2099.
15. Bodanszky, M. Synthesis of biocytin-containing peptides / M. Bodanszky, D. T. Fagan // J. Am. Chem. Soc. – 1977.–Vol. 99, № 1. – P. 235–239.
16. Preston, J. Trifluoroacetyl as a protecting group for amino acid hydrazides / J. Preston, B. Weinstein //Cell. and Mol. Life Sci. – 1967. – Vol. 23, № 4. – P. 265–266.
17. Steglich, W. Eine rationelle synthese von N-trifluoroacetylaminosäuren / W. Steglich, S. Hinze // Synthesis. – 1976. – № 6. – P. 399–401.
18. Curphey, T. J. New synthesis of azaserine / T. J. Curphey, D. S. Daniel // J. Org. Chem. – 1978. – Vol. 43, № 24. – P. 4666–4668.
19. Curphey, T. J. Trifluoroacetylation of amino acids and peptides by ethyl trifluoroacetate / T. J. Curphey // J. Org. Chem. – 1979. – Vol. 44, № 15. – P. 2805–2807.
20. Rosso, V. W. Rapid optimization of the hydrolysis of N'-trifluoroacetyl-S-tert-leucine-N-methylamide using high-throughput chemical development techniques / V. W. Rosso, J. L. Pazdan, J. J. Venit // Org. Process Res. Dev. – 2001. – Vol. 5, № 3. – P. 294–298.
21. Wyeth, P. A proton-magnetic-resonance study of N-trifluoroacetyl-L-alanyl-L-phenyl-alaninal binding to α-chymotrypsin / P. Wyeth, R. P. Sharma, M. Akhtar // Eur. J. of Biochem. – 1980. – Vol. 105, № 3. – P. 581–585.
22. Synthesis of semisynthetic dipeptides using N-carboxyanhydrides and chiral induction on Raney nickel. A method practical for large scale / T. J. Blacklock [et al.] // J. Org. Chem. – 1988. – Vol. 53, № 4. – P. 836–844.
23. Use of N-trifluoroacetyl-protected amino acid chlorides in peptide coupling reactions with virtually complete preservation of stereochemistry / P. A. Jass [et al.] // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59, № 45. – P. 9019–9029.
24. On the production of N^{ε}-trifluoroacetyl-L-lysine / Y. Ueda, H. Manabe, M. Mitsuda, M. Kitamura // Oil and Nat. Gas Prod. – 2000. – Vol. 78, № 5. – P. 756–762.
25. Совместное получение моно- и бис-трифторацетил лизина / М. С. Черевин, Т. Г. Гулевич, З. П. Зубрейчук, В. А. Книжников // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 4. – С. 71–74.
26. N-Трифторацетил-β-аланин в синтезе карнозина / М. С .Черевин [и др.] // ЖОХ. – 2007. – Т. 77, № 9. – С. 1503–1507.

27. Черевин, М. С. Синтез производных γ-глутамилтриптофана / М. С. Черевин [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 1. – С. 57–63.

28. Синтез треонилтреонина / М. С. Черевин [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 2. – С. 52–55.

29. N-Трифторацильные производные лизина в синтезе L-лизил-L-глутаминовой кислоты / М. С. Черевин [и др.] // ЖОрХ. – 2007. – Т.43, № 10. – С. 1437–1441.

30. Brenner, M. Herstellung von α-Aminosäureestern durch Alkoholyse der Methylester / M. Brenner, W. Huber // Helv. chim. acta. – 1953. – Bd. 36, № 5. – S. 1109–1115.

References

1. Sachs H., Brand E., "Optical Rotation of Peptides. VII. α- and γ-Dipeptides of Glutamic Acid and Alanine", *Journal of the American Chemical Society*, 1953, vol. 75, no. 18, pp. 4608–4610.

2. Sachs H., Brand E., "Optical Rotation of Peptides. VIII. Glutamic Acid Tripeptides", *Journal of the American Chemical Society*, 1954, vol. 76, no. 7, pp. 1811–1814.

3. Weygand F., Csendes E., "N-Trifluoracetyl-aminosäuren", *Angewandte Chemie*, 1951, vol. 64, no. 5, p. 136.

4. Fones W. S., "Some new N-acyl derivatives of alanine and phenylalanine", *Journal of Organic Chemistry*, 1952, vol. 17, no. 12, pp. 1661–1665.

5. Shine H. J., Niemann C., "The kinetics of the α-chymotrypsin-catalyzed hydrolysis of chloroacetyl- and trifluoroacetyl-L-tyrosinamide in aqueous solutions at 25o", *Journal of the American Chemical Society*, 1952, vol. 74, no. 1, pp. 97–101.

6. Weygand F., Geiger R., "N-Trifluoracetyl-aminosauren. IV. Mitteil.: N-Trifluoracetylierung von ami-nosäuren in wasserfreier trifluoressigsäure", *Chemische Berichte*, 1956, vol. 89, no. 3, pp. 647–652.

7. Weygand F., "N-Trifluoracetylaminosäuren. II. Mitteil", *Chemische Berichte*, 1954, vol. 87, no. 2, pp. 248–256.

8. Fones W. S., Lee M., "Hydrolysis of the N-trifluoroacetyl derivatives of several D- and L- amino acids by acylase I", *Journal of Biological Chemistry*, 1954, vol. 210, pp. 227–238.

9. Kricheldorf H. R., Fehrle M., "Herstellung von N-Trifluoroacetylaminosäuren und deren trimethylsilylestern", *Synthesis*, 1974, no. 6, pp. 420–422.

10. Weygand F., Rinno H., "N-Trifluoracetyl-aminosäuren, XIII. Serin- und threonin-verbindungen", *Chemische Berichte*, 1959, vol. 92, no. 3, pp. 517–527.

11. Schallenberg E. E., Calvin M., "Ethyl thioltrifluoroacetate as an scetylating agent with particular reference to peptide synthesis", *Journal of the American Chemical Society*, 1955, vol. 77, no. 10, pp. 2779–2783.

12. Turaev O. D., Mar'yash L. I., Burichenko V. K., Shibev V. A., "Synthesis of trifluoroacetyl derivatives of oligopeptides forming analogs of the phosphorylatable section 33–40 of histone H1", *Chemistry of Natural Compounds*, 1981, vol. 16, no. 4, pp. 394–397.

13. Panetta C. A., Casanova T. G., "Trifluoroacetylation of amino acids and peptides under neutral conditions", *Journal of Organic Chemistry*, 1970, vol. 36, no. 12, pp. 4275–4277.

14. Weygand F., Röpsch A., "N-Trifluoracetyl-aminosäuren, XIV. N-Trifluoracetylierungen von aminosauren und peptiden mit trifluoressigsäure-phenylester", *Chemische Berichte*, 1959, vol. 92, no. 9, pp. 2095–2099.

15. Bodanszky M., Fagan D. T., "Synthesis of biocytin-containing peptides", *Journal of the American Chemical Society*, 1977, vol. 99, no. 1, pp. 235–239.

16. Preston J., Weinstein B., "Trifluoroacetyl as a protecting group for amino acid hydrazides", *Cellular and Molecular Life Sciences*, 1967, vol. 23, no. 4, pp. 265–266.

17. Steglich W., Hinze S., "Eine rationelle synthese von N-trifluoroacetylaminosäuren", *Synthesis*, 1976, no. 6, pp. 399–401.

18. Curphey T. J., Daniel D. S., "New synthesis of azaserine", *Journal of Organic Chemistry*, 1978, vol. 43, no. 24, pp. 4666–4668.

19. Curphey T. J., "Trifluoroacetylation of amino acids and peptides by ethyl trifluoroacetate", *Journal of Organic Chemistry*, 1979, vol. 44, no. 15, pp. 2805–2807.

20. Rosso V. W., Pazdan J. L., Venit J. J., "Rapid optimization of the hydrolysis of N'-trifluoroacetyl-S-tert-leucine-N-methylamide using high-throughput chemical development techniques", *Organic Process Research & Development*, 2001, vol. 5, no. 3, pp. 294–298.

21. Wyeth P., Sharma R. P., Akhtar M., "A proton-magnetic-resonance study of N-trifluoroacetyl-L-alanyl-L-phenylalaninal binding to α-chymotrypsin", *European Journal of Biochemistry*, 1980, vol. 105, no. 3, pp. 581–585.

22. Blacklock T. J., Shuman R. F., Butcher J. W., Shearin Jr. W. E., Budavari J., Grenda V. J., "Synthesis of semisynthetic dipeptides using N-carboxyanhydrides and chiral induction on Raney nickel. A method practical for large scale", *Journal of Organic Chemistry*, 1988, vol. 53, no. 4, pp. 836–844.

23. Jass P. A., Rosso V. W., Racha S., Soundararajan N., Venit J. J., Rusowicz A., Swaminathan S., Livshitz J., Delaney E. J., "Use of N-trifluoroacetyl-protected amino acid chlorides in peptide coupling reactions with virtually complete preservation of stereochemistry", *Tetrahedron*, 2003, vol. 59, no. 45, pp. 9019–9029.

24. Ueda Y., Manabe H., Mitsuda M., Kitamura M., "On the production of Nε-trifluoroacetyl-L-lysine", *Oil and Natural Gas Production*, 2000, vol. 78, no. 5, pp. 756–762.

25. Cherevin M. S., Gulevich T. G., Zubreichuk Z. P., Knizhnikov V. A., "Co-production of mono- and bis-trifluoroacetyl lysine", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2006, no. 4, pp. 71–74.

26. Cherevin M. S., Gulevich T. G., Popova L. A., Zubreichuk Z. P., Knizhnikov V. A., "N-Trifluoroacetyl-β-alanine in the synthesis of carnosine", *Zhurnal obshchei khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 2007, vol. 77, no. 9, pp. 1503–1507.

27. Cherevin M. S., Gulevich T. G., Popova L. A., Zubreichuk Z. P., Knizhnikov V. A., "Synthesis of γ-glutamyltryptophan derivatives", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2008, no. 1, pp. 57–63.

28. Cherevin M. S., Gulevich T. G., Iurashevich N. Ia., Zubreichuk Z. P., Knizhnikov V. A., "Synthesis of threonyl threonine", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2008, no. 2, pp. 52–55.

29. Cherevin M. S., Gulevich T. G., Popova L. A., Zubreichuk Z. P., Knizhnikov V. A., "N-trifluoroacyl derivatives of lysine in the synthesis of L-lysyl-L-glutamic acid", *Zhurnal organicheskoi khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 2007, vol. 43, no. 10, pp. 1437–1441.

30. Brenner M., Huber W., "Herstellung von α-Aminosäureestern durch Alkoholyse der Methylester", *Helvetica Chimica Acta*, 1953, Bd. 36, no. 5, pp. 1109–1115.

Информация об авторах

Попова Людмила Александровна – ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Зубрейчук Зинаида Петровна – ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Книжников Валерий Алексеевич – д-р хим. наук, зав. лаб., Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: knizh@ifoch.bas-net.by.

Information about the authors

Ludmila A. Popova – Senior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Zinaida P. Zubreichuk - Senior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Valeriy A. Knizhnikov – D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: knizh@ifoch.bas-net.by.

ISSN 1561-8331(print.)

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 577.322.23

Поступила в редакцию 03.03.2017
Received 03.03.2017

А. В. Свирид, А. Я. Лущик, А. А. Гилеп, С. А. Усанов

институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

САЙТ-СПЕЦИФИЧНОЕ БИОТИНИЛИРОВАНИЕ БЕЛКОВ И ПЕПТИДОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА МИКРОЧАСТИЦАХ, РЕКОМБИНАНТНОЙ БИОТИН ЛИГАЗОЙ

Аннотация. С целью получения каталитически активной рекомбинантной биотин лигазы (rBirA) разработан подход к получению сшитого белка MBP-BirA путем гетерологической экспрессии в клетках *E. coli*, с последующей его очисткой и высвобождением rBirA с помощью высокоспецифичного протеолиза TEV протеазой. Рекомбинантный белок получен в гомогенном состоянии и обладает специфической каталитической активностью. Использование иммобилизации на магнитных микрочастицах позволило разработать подход к эффективному ферментативному биотинилированию, совмещенному с очисткой целевых белковых молекул на аффинной матрице.

Ключевые слова: BirA биотин лигаза, белок MBP, молекулярное клонирование, гетерологическая экспрессия, сайт-специфичное биотинилирование

Для цитирования. Сайт-специфичное биотинилирование белков и пептидов, иммобилизованных на микрочастицах, рекомбинантной биотин лигазой / А. В. Свирид [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 62–73.

A. V. Svirid, A. Ya. Lushchyk, A. A. Gilep, S. A. Usanov

Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

BIOTIN LIGASE FOR SITE SPECIFIC BIOTINYLATION OF PROTEINS AND PEPTIDES IMMOBILIZED ON MICROPARTICLES

Abstract. To obtain catalytically active recombinant biotin ligase (rBirA), we developed an approach for heterologous expression of BirA-MBP-fusion protein in *E. coli* cells, its purification and subsequent rBirA release by highly specific proteolysis using TEV protease. The recombinant protein is obtained in homogeneous state and retains specific catalytic activity. Enzyme immobilization on magnetic microparticles has allowed to develop an approach for effective enzymatic biotinylation combined with purification of target protein molecules on the affinity matrix.

Keywords: BirA biotin ligase, MBP protein, molecular cloning, heterologous expression, site-specific biotinylation

For citation. Svirid A. V., Lushchyk A. Ya., Gilep A. A., Usanov S. A. Biotin ligase for site specific biotinylation of proteins and peptides immobilized on microparticles. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 62–73 (In Russian).

Введение. Для описания и выяснения молекулярных механизмов функционирования биомолекул, обеспечивающих протекание ряда важнейших биологических процессов, очень важным является возможность наблюдения за поведением белковых молекул в тканях и клетках, равно как и их селективное выделение и очистка. Направленное мечение белков низкомолекулярными веществами придает им новые химические и физические свойства, что позволяет исследовать целевой белок или манипулировать им с помощью определенных специфических подходов.

Традиционные методы мечения положительно заряженных аминокислот, свободных остатков цистеина и N′-концевых аминогрупп, имеют ряд недостатков, в том числе слабую специфичность и необходимость проведения реакции в условиях неблагоприятных для ряда белков. В связи с широким распространением технологии рекомбинантных белков разработано множество раз-

личных способов мечения белковых доменов, небольших пептидов или отдельных аминокислот путем изменения первичной последовательности целевых белков введением в их структуру маркерных последовательностей. В таблице представлены наиболее часто используемые на данный момент для этих целей метки («tags») [1].

Наиболее функциональным и стабильным показало себя мечение биотином. Биотин является кофактором карбоксилаз, которые присутствуют во всех живых организмах, кроме того, он способен образовывать комплексы с белками авидином и стрептавидином с $K_d \sim 10^{-15}$ М и $K_d \sim 10^{-14}$ М соответственно [2]. Связывание стрептавидина с биотином происходит с высокой скоростью, специфично и протекает даже в денатурирующих для многих белков условиях, например при высоких температурах (вплоть до 110 °С при полном насыщении лигандом) [3] или в присутствии 6М гуанидина гидрохлорида и 1%-ного додецилсульфата натрия (SDS) [4].

Сравнительная характеристика меток белковой и пептидной природы

Comparison of protein-based and peptide-based tags

Метка	Размер (АК)	Механизм мечения	Стабильность комплекса (K_d)
Дегалогеназа	297	Эфирная связь с алкилгалогенидами	Ковалентная связь
FKBP12(F36V)	108	Взаимодействие с конъюгатами SLF’	0,01 нМ
Одноцепочечные антитела	230–300	Взаимодействие с конъюгатами фосфинооксазолина (флуорофорами)	1–10 нМ
Тетрацистеин	12	Тиол-арсенидная связь с биарсенидными конъюгатами	0,01–1 нМ
Полигистидин	6	Взаимодействие с конъюгатами хелаторов цинка	40–1400 нМ
Лантанид-связывающая метка	14	Взаимодействие с лантанидами	220 нМ
TR514	38	Взаимодействие с производными Texas Red	0,025 нМ
Биотин-акцепторный пептид	15–75	Амидная связь с биотином и аналогами	Ковалентная связь
Акцепторный пептид липоевой кислоты	22	Амидная связь с коньюгатами липоевой кислоты	Ковалентная связь
Фосфопантотеинил	15	Фосфоэфирная связь с конъюгатами КоА	Ковалентная связь
SorTag	5	Амидная связь с пентаглициновыми конъюгатами	Ковалентная связь
Q-tag	4–7	Амидная связь с первичными аминами	Ковалентная связь
Метка для фарнезиллирования	4	Тиоэфирная связь с пренилдифосфатными конъюгатами	Ковалентная связь

Биотинилирование очищенных белков применяется в широком спектре областей биохимии и клеточной биологии.

• Иммунохимические методы и высокоточная детекция – пару биотин-стрептавидин широко используют для многократного усиления сигнала при проведении иммуноферментного анализа. Кроме того, биотинилированный *in vitro* белок можно внести в клетки и затем детектировать конъюгатами со стрептавидином [5]. Использование моновалентного стрептавидина упрощает задачу эффективного измерения абсолютного числа биотин-связывающих сайтов в клетке [6].

• Тетрамеризация – увеличение авидности связывания лиганда. Например, молекула МНС I класса тетрамеризуется с помощью стрептавидина и стабильно связывается с Т-клеточным рецептором, что позволяет наблюдать за иммунным ответом и выделять Т-клетки с антипатогенной и антираковой активностью [7].

• Конъюгация – в наносборках стрептавидин часто используется в качестве «мостика» между биотинилированным белком и другой биотинилированной молекулой (ДНК, углеводы, липиды или низкомолекулярные вещества) [8].

• Иммобилизация – связывание со стрептавидином высокоаффинно и стабильно во времени в широком диапазоне pH среды. Биотинилированные BirA белки часто используются для захвата на хроматографических колонках, чипах (например, для поверхностного плазмонного резонанса или next-gen секвенирования) [9], иглах атомно-силовых микроскопов [10] или наночастиц (квантовых точек или магнитных частиц) [11].

Долгое время было доступно только биотинилирование с помощью химической модификации первичных аминов, карбоксильных и сульфгидрильных групп белков. N′-гидроксисукцинимидные (NHS) эфиры биотина являются наиболее часто используемыми реагентами для биотинилирования. Их мишенями являются первичные амины, обычно это N′-концевые свободные аминогруппы и эпсилон-аминогруппы поверхностных лизинов. Очевидные минусы такого подхода состоят в том, что для оптимального протекания реакции требуются щелочные условия (pH 9,5) и присутствие в реакционной среде органического растворителя, так как NHS-эфир биотина слабо растворим в воде. Кроме того, такой подход не позволяет выбирать какие из поверхностных остатков лизина будут модифицированы, что может повлечь нарушение функции модифицируемой белковой молекулы [12] или гетерогенность белкового состава раствора, из-за различного количества прореагировавших боковых цепей.

Наиболее значимым технологическим усовершенствованием в использовании биотина для модификации белков явилось использование собственных механизмов клетки для конъюгации биотина – ковалентное мечение пептидной последовательности целевого белка с помощью фермента *E. coli* BirA (биотин-протеин лигаза, биотин лигаза, КФ 6.3.4.15).

Связывание биотина происходит при узнавании ферментом специфической пептидной последовательности по боковой цепи остатка лизина. Для протекания реакции требуется энергия в виде АТФ (схема реакции представлена на рис. 1).

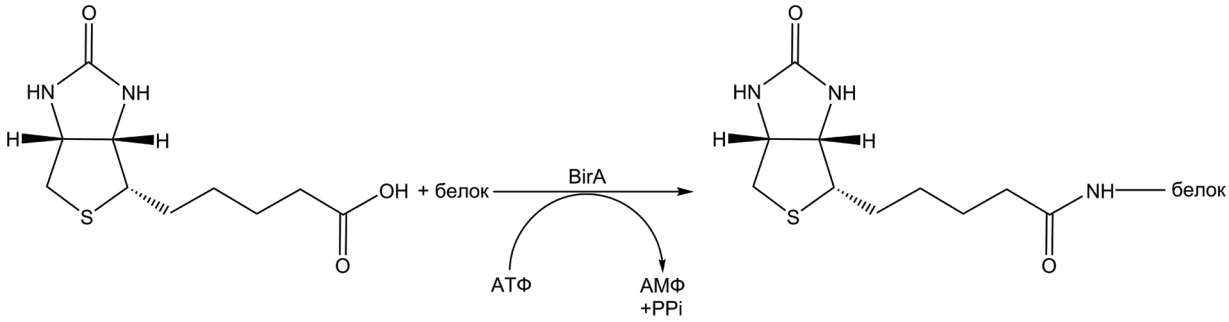


Рис. 1. Схема реакции биотинилирования BirA биотин лигазой

Fig. 1. Biotinylation reaction with BirA biotin ligase

Природным субстратом BirA является карбоксибиотин-переносящий белок (BCCP), поэтому изначально предполагалось слияние 75 аминокислот его последовательности с целевым белком [13]. Однако с помощью технологии фагового дисплея удалось оптимизировать последовательность, уменьшив ее до 15 аминокислот (GLNDIFEAQKIEWHE), которую назвали AviTag (последовательность также известна под названием биотин-акцепторного пептида (BAP)) [14], при этом связывающий центр остался неизменным. Это значительно расширило спектр белков, к которым можно применять сайт-специфичное ферментативное биотинилирование.

В ряде работ показано, что BirA может биотинилировать такие пептиды в составе белков как в цитозоле [15], так и в секреторных метаболических путях, на поверхности клеток млекопитающих и беспозвоночных [16–19].

Модификация стрептавидина играет важную роль в расширении применения BirA для мечения биомолекул; в частности, варианты с контролируемой валентностью (например, одновалентный стрептавидин, MSA) позволяют четко контролировать сборку конъюгатов [10]. Кроме того, был получен стрептавидин со сниженной в 10 раз скоростью диссоциации биотина и повышенной термической стабильностью (траптавидин) [20].

Подход с использованием биотинилирования *in vivo* с помощью коэкспрессии целевого белка, несущего Avi-tag, и BirA с плазмиды с дополнительной копией гена [13] имеет ряд неоспоримых преимуществ, в числе которых простота подхода и малые трудозатраты, но тем не менее у него есть и существенные недостатки. Эффективность биотинилирования варьирует в достаточно широких пределах, а уровень экспрессии дополнительной копии гена BirA находится

в обратной зависимости от уровня экспрессии целевого белка. Более того, ряд субстратов имеет тенденцию к снижению уровня биотинилирования во время хранения [18]. Поэтому целесообразным является разработка методики получения рекомбинантной биотин лигазы для *in vitro* биотинилирования.

Зачастую аффинно связанные с матрицей (частицей) белковые биомолекулы могут подвергаться конформационным изменениям, повышая таким образом стабильность и улучшая кинетические параметры [21]. Прямое ферментативное биотинилирование иммобилизованных на частицах молекул в таком случае должно протекать, как минимум, не менее эффективно, более того, снижать трудозатраты и ускорять процесс выделения целевых молекул с аффинными метками.

В представленной работе нами разработан новый подход к получению растворимой BirA биотин лигазы путем гетерологической экспрессии в клетках *E. coli* BL21(DE3) и ее очистки до гомогенного состояния. Кроме того, нами показана принципиальная возможность проведения сайт-специфичного *in vitro* биотинилирования мишеней пептидной и белковой природы, аффинно иммобилизованным на магнитных частицах ферментом.

Материалы и методы исследования. В работе использовали следующие реактивы: *Tris* основный, этилен-диаминотетраацетат натрия (Na-ЭДТА), кумасси бриллиантовый голубой R-250, АТФ динатриевая соль, додецилсульфат натрия (SDS), имидазол («Sigma», США); агароза, изопропил-β-D-тиогалактопиранозид (ИПТГ) («Gibco BRL», США); смесь dNTP, термостабильная Phusion ДНК-полимераза и буфер для амплификации («Thermo Scientific», Литва), Ni-NTA-Agarose («Qiagen», США); Bacto-Tryptone, Bacto-Peptone и Bacto-Yeast экстракт («Difco Laboratories», США); рестриктазы и ферменты модификации ДНК («New England Biolabs», США), маркер молекулярного веса #26620, Streptavidin-HRP, 3,3',5,5'-тетраметилбензидин (TMB) («Pierce», США); («AppliChem»); Millipore PureProteome Ni-NTA магнитные микрочастицы («Merck Millipore», Германия); Fmoc-аминокислоты для синтеза, смола Rink amide («INTAVIS Bioanalytical Instruments», Германия); HBTU («Iris Biotech», Германия), трифторуксусная кислота, D(+)-биотин («Applichem», Германия); PBS буферные таблетки («Melford», Великобритания) триизопропил силан, метилтретбутиловый эфир, пиперидин, дихлорметан, диметилформамид («Alfa Aesar», США), TEV протеаза (ИБОХ НАН Беларуси).

Для получения достаточных количеств биотин лигазы в растворимом виде нами применен подход экспрессии сшитого белка BirA с мальтоза-связывающим белком (MBP). Высвобождение лигазы из сшитого белкового комплекса осуществляли TEV протеазой. В дальнейшем BirA получали с помощью пропускания полученной смеси через колонку с металл-аффинным сорбентом. BirA, в отличие от сшитого белкового комплекса и MBP, несущих полигистидиновый кластер, не связывается с сорбентом.

Клонирование ДНК BirA. Амплификацию проводили в амплификаторе BioRad T100 при следующих условиях: денатурация 94 °C 4 мин; 30 циклов – денатурация 94 °C 1 мин, отжиг – 60 °C 1 мин, элонгация – 72 °C 1 мин. Заключительный этап элонгации – 72 °C 10 мин. Амплифицированные фрагменты разделяли методом гель-электрофореза в 1%-ном агарозном геле в присутствии бромистого этидия (результаты регистрировали с помощью видеосистемы Gel Imager 2 («Vilber Lourmat», Франция). В каждом случае проводили положительный и отрицательный контроль амплификации.

Ген MBP амплифицировали в составе плазмиды pTEV6His5Arg_MBP [22] с помощью следующих праймеров: ggAATTCCATATgAAAATCgAAgAAggTAAACTggTA (прямой праймер, несущий сайт рестрикции *NdeI*), CgCggATCCTCCCCTTCCCTCgATCCCgAggTTgTTgTT (обратный праймер, несущий сайт рестрикции *BamHI*). ПЦР-продукт был подвергнут рестрикции по сайтам *NdeI и BamHI* и лигирован в вектор pET-28a («Novagen», США), подвергшийся рестрикции по тем же сайтам.

Ген BirA был амплифицирован с помощью следующих праймеров, используя плазмиду pBirAcm («Avidity LLC», США) в качестве матрицы: CCggAATTCgAAAACCTgTATTTCCAgggCAT GAAggATAACACCgTgCCACTg (прямой праймер, несущий сайт рестрикции *EcoRI* и сайт узнавания для TEV протеазы), ATAAgAATgCggCCgCTTATTTTTCTgCACTACgCAgggATAT

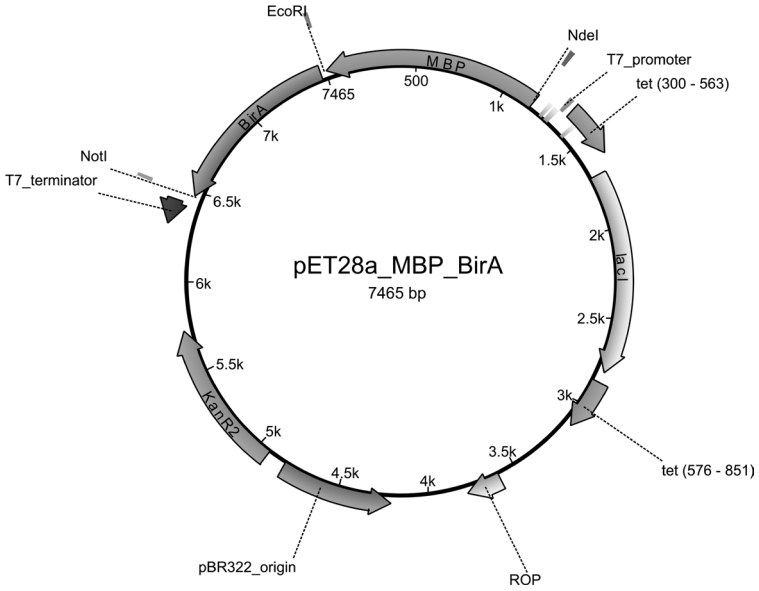


Рис. 2. Карта вектора для экспрессии сшитого белка MBP-BirA

Fig. 2. Expression vector coding MBP-BirA fusion protein

(обратный праймер, несущий сайт рестрикции *NotI*). Вектор, полученный на предыдущем этапе, был подвергнут рестрикции по соответствующим сайтам и в него лигирован ПЦР-продукт.

Правильность последовательности полученной конструкции подтверждена секвенированием. Схематическое представление экспрессионного вектора показано на рис. 2.

Экспрессия, выделение и очистка рекомбинантной (rBirA) биотин лигазы. Ночную культуру клеток (5 мл) *E. coli* (штамм BL21 (DE3)) трансформировали плазмидной ДНК pET28a_MBP-BirA в 0,5 л LB-среды, содержащей канамицин (50 мкг/мл). Культуру клеток инкубировали в орбитальном термостатируемом шейкере при 28 °С и интенсивности перемешивания 250 об/мин до достижения оптического поглощения ~0,6 ОЕ при длине волны 600 нм, после чего добавляли индуктор синтеза белка ИПТГ (1 мМ). Экспрессию проводили при 18 °С в течение 24 ч, затем культуру охлаждали в течение 1 ч при 4 °С. Клетки собирали центрифугированием при 4500 g в течение 20 мин. Клетки, полученные из 1 л инкубационной среды, ресуспендировались (масса/объем = 1/4) в буфере А: 25 мМ Tris-HCl буфер (pH 8,0), содержащем 0,2 М NaCl, 0,5 мМ ФМСФ, 20% глицерин, и хранили при -75°С. Все последующие стадии выделения и очистки осуществлялись при 4 °С.

После разрушения бактериальных клеток супернатант предварительно пропускали через колонку с DEAE-целлюлозой (2,5×5,0 см), а элюат затем наносили на уравновешенную 5 объемами буфера А колонку с Ni-NTA агарозой (1,5×10 см). Колонку затем промывали 10 объемами буфера А, содержащего 50 мМ имидазол. Сшитый белковый комплекс MBP-BirA элюировали с колонки буфером А, содержащим 400 мМ имидазол. Препарат очищали от имидазола диализом против буфера Б (25 mM Tris-HCl буфер (pH 8,0), содержащий 0,2 М NaCl).

BirA высвобождали из комплекса с MBP высокоспецифичным протеолизом с помощью TEV протеазы в массовом соотношении 100:1 (т. е. на 1 мг комплекса использовалось 10 мкг TEV протеазы). Реакцию протеолиза проводили 16 ч при комнатной температуре, после чего реакционную смесь вновь наносили на колонку с Ni-NTA агарозой. Не связавшуюся с сорбентом фракцию собирали и хранили при – 20°С в 50 %-ном глицерине.

Конструирование экспрессионного вектора TXAS_avi. Для получения экспрессионного вектора для *in vivo/in vitro* биотинилирования pCWOri+_TXAS_avi в имеющийся вектор pCWOri+_TXAS в С′-концевую последовательность дополнительно вводили синтетическую генетическую конструкцию («Integrated DNA Technologies», США), кодирующую аминокислотную последовательность, содержащую подвижный линкер, Avi-tag, сайт узнавания для TEV протеазы, декаги-



Рис. 3. Схема синтетической конструкции для *in vivo/in vitro* биотинилирования

Fig. 3. Synthetic construct for *in vivo / in vitro* biotinylation

стидиновый таг и сайты узнавания для рестриктаз *SalI* и *HindIII* на 5' и 3' фланкирующих регионах соответственно (рис. 3).

Конструкция была аденилирована Taq полимеразой и клонирована (ТА-метод) в линеаризованный по сайтам рестрикции *XcmI* высококопийный вектор для клонирования pXcmkn12. Полученную плазмиду использовали для трансформации компетентных клеток *E. coli* DH5a.

После наработки плазмидной ДНК в клетках, выделения промежуточного вектора и его линеаризации по сайтам рестрикции *SalI* и *HindIII* конструкция длиной 127 п.о. была клонирована в линеаризованный по тем же сайтам рестрикции экспрессионный вектор pCWori+, содержащий кДНК тромбоксан синтазы. Наличие модификации С'-концевой последовательности было подтверждено секвенированием.

Последующая экспрессия, выделение и очистка рекомбинантной тромбоксан синтазы (TXAS, CYP5A1) осуществлялась по методике, описанной ранее [23].

Твердофазный синтез пептида synth_avi_pept (ENLYFQSHHHHHHHHHHGLNDIFEAQKIEWH-$CONH_2$). Синтез проводили на автоматическом пептидном синтезаторе ResPepSL («INTAVIS Bioanalytical Instruments», Германия). В качестве твердофазного носителя использовали смолу Rink amide. В качестве активатора карбоксильной группы аминокислот использовали HBTU, а в качестве растворителя – диметилформамид. Для синтеза подобрали оптимизированный набор аминокислот для использования ортогональной схемы защитных групп. При такой схеме защиты используется основнолабильная защитная группа FMOC для защиты α-NH_2 группы растущей цепи и кислотолабильные защитные группы для остальных функциональных групп аминокислот. Сама программа синтеза состояла из 31 цикла, каждый из которых включал:

– снятие Fmoc защитных групп при помощи 20%-ного раствора пиперидина;

– активацию и присоединение аминокислоты к растущей цепи;

– блокировку непрореагировавших пептидых цепей для снижения образования побочных продуктов и промывку растворителем;

– на последнем цикле использовалась тройная промывка дихлорметаном для удаления диметилформамида.

Для снятия пептида с твердофазного носителя и снятие кислотолабильных защитных групп использовали 95%-ный раствор трифторуксусной кислоты с добавлением протекторов свободнорадикальных процессов: 2,5% триизопропилсилана и 2,5% H_2O. Для осаждения пептида использовали охлажденный метилтретбутиловый эфир. Остатки эфира убирали последующей лиофилизацией в течение 24 ч в лиофильной сушке Labconco Freezone 12 («Labconco», США).

Аналитические методы. Концентрацию высокоочищенного препарата BirA определяли из абсолютного спектра поглощения, используя расчетный коэффициент молярной экстинкции ε_{280} = 47,440 $M^{-1}\cdot см^{-1}$. Спектрофотометрические исследования проводились на Cary 5000 UV-Vis-NIR («Agilent Technologies», США) и NanoDrop 2000 («Thermo Scientific», США).

Гомогенность препарата рекомбинантной BirA оценивали с помощью SDS-PAGE электрофореза с использованием прибора Mighty Small 2 SE250 («Hoefer», США), а соответствие молекулярной массы ожидаемой, с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии на Microflex LRF («Bruker Daltonics», Германия).

Для анализа при помощи вестерн-блоттинга препараты белка после электрофореза переносили на PVDF-мембрану с помощью системы для электропереноса TurboBlot («BioRad», США). Мембрану инкубировали со стрептавидином, конъюгированным с пероксидазой хрена. Для окрашивания мембраны использовали хромогенный субстрат TMB – результаты регистрировали с помощью видеосистемы Gel Imager 2 («Vilber Lourmat», Франция).

Для анализа иммобилизованных на Ni-NTA магнитных частицах молекул, подвергшихся биотинилированию, реакционную смесь экстрагировали на SampliQ C18 Endcapped («Agilent», США) картриджах. Экстракты в дальнейшем анализировались на MALDI-TOF масс-спектрометре Microflex LRF с использованием Protein Calibration Standard II №8207234 и Peptide Calibration Standard II №8222570, («Bruker Daltonics», Германия).

Результаты и их обсуждение

Выделение и очистка rBirA. Для получения достаточного количества рекомбинантного белка (не менее 6 мг из 1 л культуральной среды) использовали гетерологическую экспрессию в клетках *E. coli* BL21(DE3) дефицитных по OmpT и Lon протеазам для снижения уровня неспецифического протеолиза. Для повышения выхода растворимого белка мы применяли подход, заключающийся в «сшивании» целевого белка с мальтозу-связывающим белком (MBP) *E. coli*. Сшитый белок за счет наличия на N′-концевой последовательности MBP полигистидиновой метки очищали с помощью металл-аффинной хроматографии на Ni-NTA сорбенте и затем подвергали высокоспецифичному протеолизу по сайту узнавания для TEV протеазы. В результате высвобождался целевой белок, смесь снова наносили на Ni-NTA агарозу и собирали фракции, не связавшиеся с сорбентом и, следовательно, содержащие rBirA. Это стало возможно за счет размещения полигистидинового кластера в N'-концевой последовательности MBP.

Препарат белка массой 35,247 кДа (по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии), что соответствует теоретической расчетной массе (MW = 35,312 кДа) получен в гомогенном состоянии без следов неспецифической протеолитической деградации. Исходя из полученных данных следует, что чистота белкового препарата составила более 95% (рис. 4).

Реконструкция ферментативной активности. Для доказательства наличия специфической ферментативной активности rBirA в качестве субстрата использовали рекомбинантную TXAS_avi, несущую Avi-tag в С-концевой последовательности.

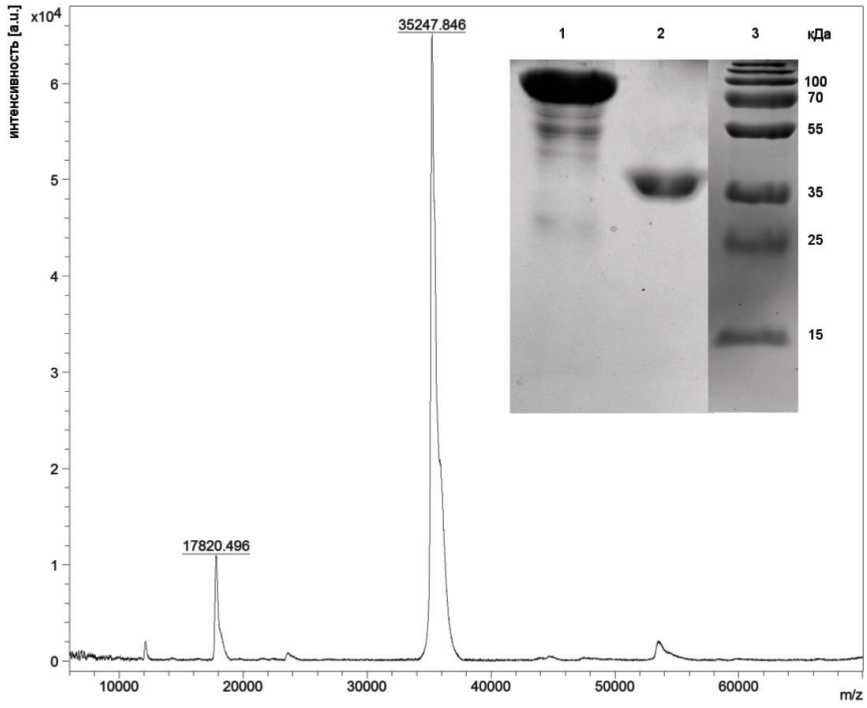


Рис. 4. MALDI-TOF масс-спектр полученного белкового препарата BirA. На врезке – результат SDS-PAGE электрофореза rBirA в 15%-ном геле: *1* – сшитый белковый комплекс MBP-BirA после очистки на NiNTA агарозе; *2* – очищенный белковый препарат rBirA; *3* – стандарт молекулярных масс («Pierce», #26620)

Fig. 4. MALDI-TOF mass spectrum of the recombinant BirA. Inset shows SDS-PAGE electrophoresis in 15% gel: *1* – MBP-BirA fusion protein after NiNTA agarose purification; *2* – purified rBirA enzyme; *3* – molecular weight standard («Pierce», #26620)

Активность биотин лигазы реконструировали в 25 мМ Tris-HCl буфере (pH 8,0), содержащем 50 мкМ D-биотина, 5 мМ АТФ, 40 мкМ субстрата. Количество rBirA составляло 5 мкг на каждые 10 нмоль субстрата. Реакцию осуществляли при 4 °С в течение 16 ч. Эффективность биотинилирования оценивали с помощью вестерн-блоттинга. Результат вестерн-блоттинга свидетельствует, что продукт реакции биотинилирования тромбоксан синтазы способен связывать стрептавидин (рис. 5).

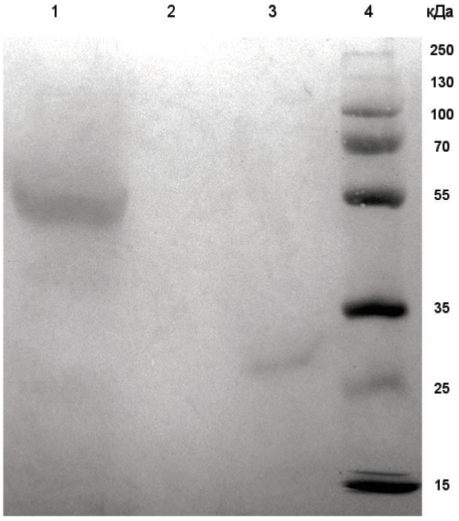


Рис. 5. Результат вестерн-блоттинга продукта реакции биотинилирования. *1* – TXAS_avi, *2* – TXAS, *3* – положительный контроль (~27 кДа), *4* – стандарт молекулярных масс («Pierce», #26620)

Fig. 5. Western blotting of the biotinylation reaction product. *1* – TXAS_avi, *2* – TXAS, *3* – positive control (~27 kDa), *4* – molecular weight standard («Pierce», #26620)

Реконструкция ферментативной активности в условиях иммобилизации субстрата на магнитных частицах. Для оценки влияния иммобилизации пептидов и белков на микрочастицах на эффективность биотинилирования был получен синтетический пептид synth_avi_pept с массой 4081 Да, содержащий Avi-tag, декагистидиновую метку и сайт узнавания для TEV протеазы. Кроме того, биотинилированию также подвергался препарат тромбоксан синтазы (TXAS_avi), содержащий в первичной последовательности аналогичный пептид. Пептид и белок подвергались иммобилизации на Millipore PureProteome Ni-NTA магнитных микрочастицах в PBS буфере за счет наличия полигистидиновых кластеров.

Активность rBirA реконструировали в 25 mM Tris-HCl буфере (pH 8,0), содержащем 50 мкМ D-биотина, 5 мМ АТФ, 40 мкМ субстрата. Количество rBirA составляло 5 мкг на каждые 10 нМ субстрата. Реакцию осуществляли при 4 °С в течение 16 ч. Затем в случае пептидного субстрата производили элюцию с магнитных частиц с помощью PBS буфера, содержащего 500 мМ имидазола. Эффективность биотинилирования оценивали с помощью анализа MALDI-TOF масс-спектров (рис. 6, *а*).

В случае биотинилирования TXAS вводили дополнительную стадию высокоспецифичного протеолиза с помощью TEV протеазы, что позволило в конечном итоге получить иммобилизованные на магнитных микрочастицах С’-концевые пептиды белка, содержащие Avi-tag с биотинилированным остатком лизина (txas_avi_pept). Затем аналогично описанному выше производили элюцию с магнитных частиц с помощью PBS буфера, содержащего 500 мМ имидазола. Эффективность биотинилирования оценивали с помощью анализа MALDI-TOF масс-спектров (рис. 6, *б*).

В результате проведенной реакции *in vitro* биотинилирования был получен гомогенный (чистота составила более 95%) биотинилированный синтетический пептид с массой 4307,065 Да (что соответствует теоретической расчетной массе MW = 4307,620 Да). Стоит отметить, что реакция биотинилирования в идентичных условиях в растворе протекала менее эффективно (данные не представлены). Этот факт указывает на то, что иммобилизация на магнитных частицах не только не мешает ходу реакции биотинилирования, но и к тому же повышает выход биотинилированного продукта. Это может быть объяснено определенной благоприятной ориентацией в пространстве и снижением степени олигомеризации такого пептида по сравнению с пептидом, находящиеся в растворе.

В случае продукта протеолиза TXAS_avi (аминокислотная последовательность – SHHHHHHHHHHGLNDIFEAQKIEWHE) массой 3286,492 Да произошло полное превращение в пептид массой 3512,600 Да, что соответствует теоритеческой расчетной массе 3512,802 Да.

Мы можем предположить, что вышеописанный подход найдет широкое применение в приложениях получения конъюгатов рекомбинантных белков, так как он совмещает в себе этапы очистки и биотинилирования целевой молекулы. Кроме того, возможно введение стадии высокоспецифичного протеолиза для отщепления внедренной последовательности после окончания выделения целевого белка. Принципиальная схема описанного подхода изложена на рис. 7.

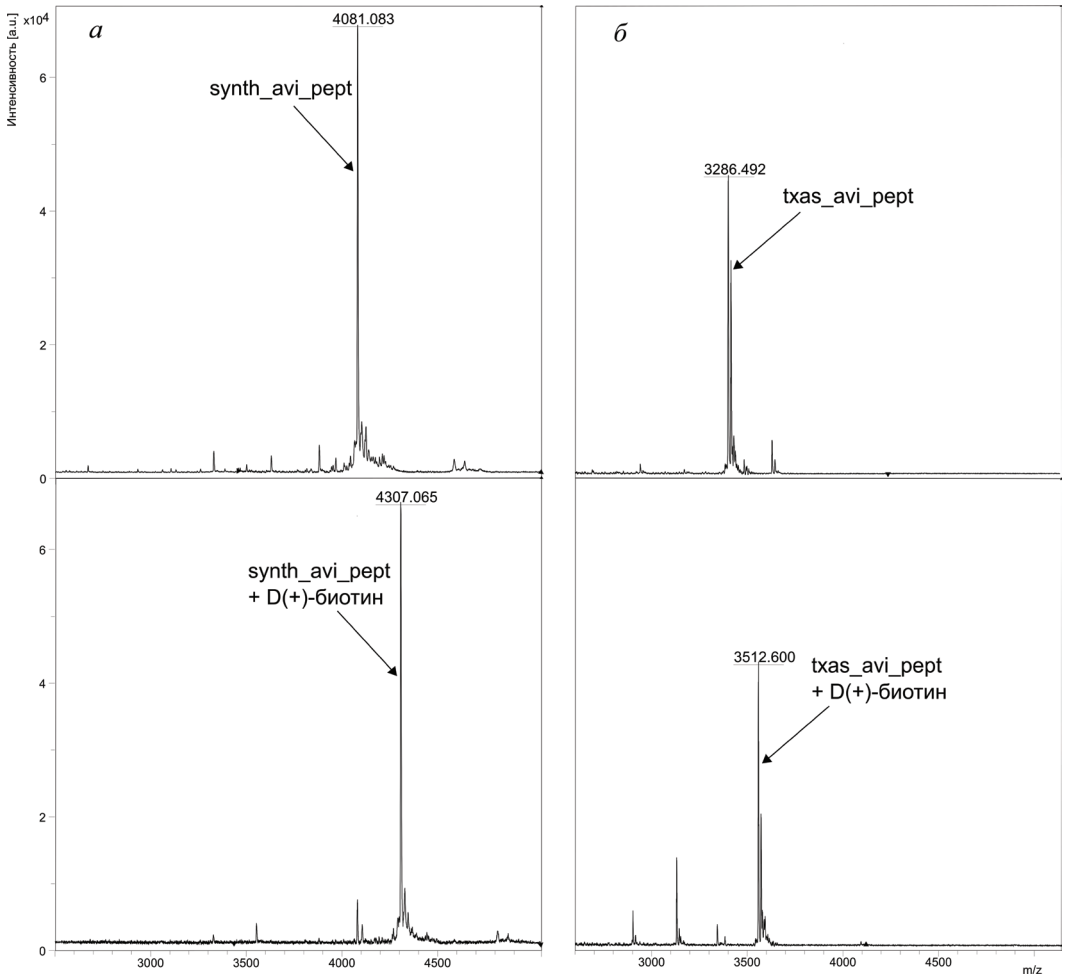


Рис. 6. MALDI-TOF масс-спектры исследуемых пептидов. *а* – синтетический пептид, *б* – (*1*) продукт протеолиза TXAS, содержащий Avi-tag

Fig. 6. MALDI-TOF mass spectra of the investigated peptides. *а* – synthetic peptide, *б* – product of TXAS proteolysis containing Avi-tag

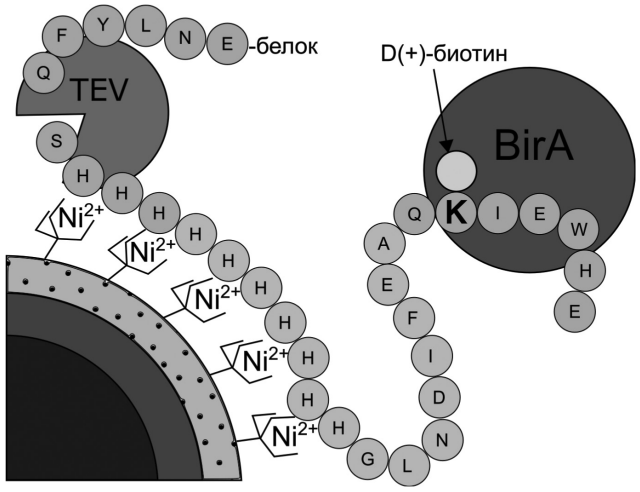


Рис. 7. Схема реакции биотинилирования белковых молекул аффинно иммобилизованных на магнитных микрочастицах

Fig. 7. Biotinylation reaction of the protein molecules immobilized on affine magnetic beads

Таким образом, в результате проведенной работы разработан метод получения в растворимой форме активной rBirA с целью ее последующего применения для специфичного *in vitro* биотинилирования белковых комплексов, имеющих в своем составе Avi-tag, и описан подход к сайт-специфичному *in vitro* биотинилированию мишеней пептидной и белковой природы, аффинно иммобилизованных на магнитных микрочастицах. Биотинилирование белков стало возможным за счет конструирования универсального экспрессионного вектора, несущего полигистидиновый кластер, Avi-tag и сайт узнавания для TEV протеазы.

Выводы. В результате нами проведено молекулярное клонирование, экспрессия, выделение в высокоочищенном состоянии рекомбинантной биотин лигазы *E. coli* (rBirA), а также доказана ее специфическая ферментативная активность по отношению к белкам и пептидам, содержащим биотин-акцепторную последовательность, в том числе иммобилизованным на поверхности микрочастиц. Учитывая перспективность применения данного фермента в биотехнологических задачах, а также возможность получения rBirA в препаративных количествах, можно предположить, что применение ферментативного *in vitro* биотинилирования при получении рекомбинантных белков получит широкое применение.

Использование универсального экспрессионного вектора и иммобилизации на магнитных частицах позволило разработать подход к эффективному ферментативному биотинилированию, совмещенному с очисткой целевых белковых молекул на аффинной матрице.

Благодарности. Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского ремпубликанского фонда фундаментальных исследований (грант Х16Р-062 и Х17М-012).

Acknowlegments. This work was partially supported by the Belarussian Foundation for Fundamental Research (grant X16P-062 and X17M-012).

Список использованных источников

1. Selective labeling of proteins with chemical probes in living cells / M. Z. Lin, L. Wang // Physiology (Bethesda). – 2008. – Vol. 23. – P. 131–141.

2. Avidin and streptavidin / N.M. Green // Methods Enzymol. – 1990. – Vol. 184 – P. 51–67.

3. Interaction of biotin with streptavidin. Thermostability and conformational changes upon binding / M. González [et al.] // J. Biol. Chem. – 1997. – Vol. 272, № 17. – P. 11288–11294.

4. Genetic engineering of streptavidin, a versatile affinity tag / T. Sano, S. Vajda, C. R. Cantor // J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. Appl. – 1998. – Vol. 715, № 1. – P. 85–91.

5. A monovalent streptavidin with a single femtomolar biotin binding site / M. Howarth [et al.] // Nat. Methods. – 2006. – Vol. 3, № 4. – P. 267–273.

6. A streptavidin variant with slower biotin dissociation and increased mechanostability / C.E. Chivers [et al.] // Nat. Methods. – 2010. – Vol. 7, № 5. – P. 391–393.

7. Designed Auto-assembly of Nanostreptabodies for Rapid Tissue-specific Targeting *in vivo* / P. Valadon [et al.] // J. Biol. Chem. – 2010. – Vol. 285, № 1. – P. 713–722.

8. An artificial processivity clamp made with streptavidin facilitates oriented attachment of polymerase-DNA complexes to surfaces / J. G. K. Williams [et al.] // Nucleic Acids Res. – 2008. – Vol. 36, № 18. – P. e121-e121.

9. Ideal, catch, and slip bonds in cadherin adhesion / S. Rakshit [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2012. – Vol. 109, № 46. – P. 18815–18820.

10. Cholesterol Loading and Ultrastable Protein Interactions Determine the Level of Tumor Marker Required for Optimal Isolation of Cancer Cells / J. Jain, G. Veggiani, M. Howarth // Cancer Res. – 2013. – Vol. 73, № 7. – P. 2310–2321.

11. A novel method for producing mono-biotinylated, biologically active neurotrophic factors: An essential reagent for single molecule study of axonal transport / K. Sung [et al.] // J. Neurosci. Methods. – 2011. – Vol. 200, № 2. – P. 121–128.

12. Site-directed immobilisation of antibody fragments for detection of C-reactive protein / I. Vikholm-Lundin, W.M. Albers // Biosens. Bioelectron. – 2006. – Vol. 21, № 7. – P. 1141–1148.

13. Biotination of proteins in vivo. A post-translational modification to label, purify, and study proteins / J. E. Cronan // J. Biol. Chem. – 1990. – Vol. 265, № 18. – P. 10327–33.

14. A minimal peptide substrate in biotin holoenzyme synthetase-catalyzed biotinylation / D. Beckett, E. Kovaleva, P. J. Schatz // Protein Sci. – 1999. – Vol. 8. – P. 921–929.

15. Efficient biotinylation and single-step purification of tagged transcription factors in mammalian cells and transgenic mice / E. de Boer [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2003. – Vol. 100, № 13. – P. 7480–7485.

16. Metabolic Biotinylation of Secreted and Cell Surface Proteins from Mammalian Cells / M.B. Parrott, M. A. Barry // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 2001. – Vol. 281, № 4 – P. 993–1000.

17. Targeting quantum dots to surface proteins in living cells with biotin ligase / M. Howarth [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2005. – Vol. 102, № 21. – P. 7583–7588.

18. In vivo biotinylation of the major histocompatibility complex (MHC) class II/peptide complex by coexpression of BirA enzyme for the generation of MHC class II/tetramers / J. Yang [et al.] // Hum. Immunol. – 2004. – Vol. 65, № 7. – P. 692–699.

19. A native chromatin purification system for epigenomic profiling in Caenorhabditis elegans / S.L. Ooi, J.G. Henikoff, S. Henikoff // Nucleic Acids Res. – 2010. – Vol. 38, № 4. – P. e26.

20. How the biotin–streptavidin interaction was made even stronger: investigation via crystallography and a chimaeric tetramer / C.E. Chivers [et al.] // Biochem. J. – 2011. – Vol. 435, № 1. – P. 55–63.

21. Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques / C. Mateo [et al.] // Enzyme Microb. Technol. – 2007. – Vol. 40, № 6. – P. 1451–1463.

22. Молекулярное клонирование, гетерологическая экспрессия, выделение и очистка стабильной TEV протеазы / А. В. Свирид [и др.] // Прил. к журн. Вес. Нац. акад. навук Беларусі: материалы Междунар. науч. конф. «Молодежь в науке – 2015», Ч. 1. – Минск, 2016. – С. 69–73.

23. Пептидный фаговый дисплей в скрининге пептидомиметиков тромбоксан синтазы / Д. О. Дормешкин [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 2. – С. 53–60.

References

1. Lin M. Z., Wang L., “Selective labeling of proteins with chemical probes in living cells”, *Physiology (Bethesda)*, 2008, vol. 23, pp. 131–141.

2. Green N. M., “Avidin and streptavidin”, *Methods in Enzymology*, 1990, vol. 184, pp. 51–67.

3. González M., Bagatolli L. A., Echabe I., Arrondo J. L., Argaraña C. E., Cantor C. R., Fidelio G. D., “Interaction of biotin with streptavidin. Thermostability and conformational changes upon binding”, *Journal of Biological Chemistry*, 1997, vol. 272, no. 17, pp. 11288–11294.

4. Sano T., Vajda S., Cantor C. R., “Genetic engineering of streptavidin, a versatile affinity tag”, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 1998, vol. 715, no. 1, pp. 85–91.

5. Howarth M., Chinnapen D. J., Gerrow K., Dorrestein P. C., Grandy M. R., Kelleher N. L., El-Husseini A., Ting A. Y., “A monovalent streptavidin with a single femtomolar biotin binding site”, *Nature Methods*, 2006, vol. 3, no. 4, pp. 267–273.

6. Chivers C. E., Crozat E., Chu C., Moy V. T., Sherratt D. J., Howarth M., “A streptavidin variant with slower biotin dissociation and increased mechanostability”, *Nature Methods*, 2010, vol. 7, no. 5, pp. 391–393.

7. Valadon P., Darsow B., Buss T. N., Czarny M., Griffin N. M., Nguyen H. N., Oh P., Borgstrom P., Chrastina A., Schnitzer J. E., “Designed Auto-assembly of Nanostreptabodies for Rapid Tissue-specific Targeting in vivo”, *Journal of Biological Chemistry*, 2010, vol. 285, no. 1, pp. 713–722.

8. Williams J. G., Steffens D. L., Anderson J. P., Urlacher T. M., Lamb D. T., Grone D. L., Egelhoff J. C., “An artificial processivity clamp made with streptavidin facilitates oriented attachment of polymerase-DNA complexes to surfaces”, *Nucleic Acids Research*, 2008, vol. 36, no. 18, pp. e121–e121.

9. Rakshit S., Zhang Y., Manibog K., Shafraz O., Sivasankar S., “Ideal, catch, and slip bonds in cadherin adhesion”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, vol. 109, no. 46, pp. 18815–18820.

10. Jain J., Veggiani G., Howarth M., “Cholesterol Loading and Ultrastable Protein Interactions Determine the Level of Tumor Marker Required for Optimal Isolation of Cancer Cells”, *Cancer Research*, 2013, vol. 73, no. 7, pp. 2310–2321.

11. Sung K., Maloney M. T., Yang J., Wu C., “A novel method for producing mono-biotinylated, biologically active neurotrophic factors: An essential reagent for single molecule study of axonal transport”, *Journal of Neuroscience Methods*, 2011, vol. 200, no. 2, pp. 121–128.

12. Vikholm-Lundin I., Albers W. M., “Site-directed immobilisation of antibody fragments for detection of C-reactive protein”, *Biosensors and Bioelectronics*, 2006, vol. 21, no. 7, pp. 1141–1148.

13. Cronan J. E., “Biotination of proteins in vivo. A post-translational modification to label, purify, and study proteins”, *Journal of Biological Chemistry*, 1990, vol. 265, no. 18, pp. 10327–10333.

14. Beckett D., Kovaleva E., Schatz P. J., “A minimal peptide substrate in biotin holoenzyme synthetase-catalyzed biotinylation”, *Protein Science*, 1999, vol. 8, pp. 921–929.

15. de Boer E., Rodriguez P., Bonte E., Krijgsveld J., Katsantoni E., Heck A., Grosveld F., Strouboulis J., “Efficient biotinylation and single-step purification of tagged transcription factors in mammalian cells and transgenic mice”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, vol. 100, no. 13, pp. 7480–7485.

16. Parrott M. B., Barry M. A., “Metabolic Biotinylation of Secreted and Cell Surface Proteins from Mammalian Cells”, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2001, vol. 281, no. 4, pp. 993–1000.

17. Howarth M., Takao K., Hayashi Y., Ting A. Y., “Targeting quantum dots to surface proteins in living cells with biotin ligase”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, vol. 102, no. 21, pp. 7583–7588.

18. Yang J., Jaramillo A., Shi R., Kwok W. W., Mohanakumar T., “In vivo biotinylation of the major histocompatibility complex (MHC) class II/peptide complex by coexpression of BirA enzyme for the generation of MHC class II/tetramers”, *Human Immunology*, 2004, vol. 65, no. 7, pp. 692–699.

19. Ooi S. L., Henikoff J. G., Henikoff S., “A native chromatin purification system for epigenomic profiling in Caenorhabditis elegans”, *Nucleic Acids Research*, 2010, vol. 38, no. 4, p. e26.

20. Chivers C. E., Koner A. L., Lowe E. D., Howarth M., “How the biotin–streptavidin interaction was made even stronger: investigation via crystallography and a chimaeric tetramer”, *Biochemical Journal*, 2011, vol. 435, no. 1, pp. 55–63.

21. Mateo C., Palomo J. M., Fernandez-Lorente G., Guisan J. M., Fernandez-Lafuente R., "Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques", *Enzyme and Microbial Technology*, 2007, vol. 40, no. 6, pp. 1451–1463.

22. Svirid A. V., Dormeshkin D. O, Gilep A. A., Usanov S. A., "Molecular cloning, heterologous expression, isolation and purification of stable TEV protease", *Prilozhenie k zhurnalu Izvestiia Natsional'noi akademii nauk Belarusi s materialami Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii «Molodezh' v nauke – 2015», 1 chast', 2015* [Supplement to the journal Izvestiya of the National Academy of Sciences of Belarus with the materials of the International Scientific Conference "Youth in Science 2015", part 1, 2015], Minsk, BY, 2016, pp. 69–73.

23. Dormeshkin D. O., Svirid A. V., Gilep A. A., Usanov S. A., "Peptide phage display in the screening of peptidomimetics of thromboxane synthase", *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2015, vol. 59, no. 2, pp. 53–60.

Информация об авторах

Свирид Андрей Васильевич – науч. сотрудник, Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Акад. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svirid.andrei@gmail.com.

Лущик Александр Яковлевич – науч. сотрудник, Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Акад. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sasha_l_88@mail.ru.

Гилеп Андрей Александрович – канд. хим. наук, зав. отделом, Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Акад. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: agilep@iboch.bas-net.by.

Усанов Сергей Александрович – член-корр., д-р хим. наук, Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Акад. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: usanov@iboch.bas-net.by.

Information about the authors

Andrei V. Svirid – Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Acad. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svirid.andrei@gmail.com.

Aliaksandr Ya. Lushchyk – Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Acad. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sasha_l_88@mail.ru.

Andrei A. Gilep – Ph. D. (Chemistry), Head of the Department, Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Acad. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: agilep@iboch.bas-net.by.

Sergei A. Usanov – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Acad. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usanov@iboch.bas-net.by.

ISSN 1561-8331(print.)

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

POLYMER CHEMISTRY

УДК 541.183:546.571

Поступила в редакцию 14.03.2017
Received 14.03.2017

В. И. Грачек, Г. Н. Лысенко, А. А. Шункевич, Р. В. Марцынкевич, О. И. Исакович, А. П. Поликарпов

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВОГО ВОЛОКНИСТОГО ХЕЛАТНОГО ИОНИТА ФИБАН ХС-1

Аннотация. Разработан метод хлорметилирования волокон полипропилена с привитым сополимером стирола и дивинилбензола и получено хлорметилированное привитое волокно (ХМВ) с высоким содержанием хлорметильных групп. ХМВ используется как промежуточный продукт для получения волокнистого хелатного сорбента с иминодиацетатными группами ФИБАН ХС-1, который получается взаимодействием ХМВ с диметиловым эфиром иминодиуксусной кислоты и последующим гидролизом эфирных групп гидроксидом натрия. Методом ИК-Фурье спектроскопии исследована структура волокнистого хелатного ионита.

Ключевые слова: хелатный сорбент, ионит, иминодиацетатные группы, привитое волокно, хлорметилирование, гидролиз, Фурье ИК-спектрометрия

Для цитирования. Получение и свойства нового волокнистого хелатного ионита ФИБАН ХС-1 / В. И. Грачек [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 74–80.

V. I. Grachek, G. N. Lysenko, A. A. Shunkevich, R. V. Martsynkevich, O. I. Isakovich, A. P. Polikarpov

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

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF NEW FIBROUS CHELATE ION EXCHANGERS FIBAN XC-1

Abstract. A method for chloromethylation of polypropylene fibers with a graft copolymer of styrene and divinylbenzene was developed and chloromethylated grafted fiber (CGF) with a high content of chloromethyl groups was obtained. CGF was used as intermediate for the preparation of the FIBAN XC-1 fibrous chelate sorbent with iminodiacetate groups, which is obtained by reaction CGF with dimethyl ester of iminodiacetic acid dimethyl ester and subsequent hydrolysis of the ester groups by sodium hydroxide. The method of FTIR spectroscopy was used to study the structure of the fibrous chelate ion exchanger.

Keywords: chelate sorbent, ion exchanger, iminodiacetate groups, grafted fiber, chloromethylation, hydrolysis, FTIR spectroscopy

For citation. Grachek V. I., Lysenko G. N., Shunkevich A. A., Martsynkevich R. V., Isakovich O. I., Polikarpov A. P. Synthesis and investigation of new fibrous chelate ion exchangers FIBAN XC-1. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 74–80 (In Russian).

Введение. Усиливающееся техногенное воздействие на окружающую среду отрицательно влияет на качество питьевой воды как подземных вод в районах водозаборов, так еще в большей степени открытых водоемов. Отмечено загрязнение питьевой воды катионами тяжелых и переходных металлов. Проблему очистки питьевой воды от ионов двухвалентного железа, марганца и других катионов тяжелых и переходных металлов позволяют решить новые волокнистые хелатные ионообменные материалы ФИБАН Х-1 и Х-2, созданные в Институте физико-органической химии НАН Беларуси на полиакрилонитрильной матрице [1–4]. Преимущества хелатных волокнистых ионитов перед гранульными в процессах очистки воды от ионов комплексообразующих металлов хорошо известны [5, 6]. Однако полиакрилонитрильная матрица не позволяет использовать иониты ФИБАН Х-1 и Х-2 для сорбции, разделения и концентрирования элементов в агрессивных средах при высоких температурах, прежде всего в сильнощелочных средах.

Поэтому представлялось интересным получить волокнистый хелатный аминокарбоксильный ионит на химически более инертной полиолефиновой матрице и оценить его ионообменные и сорбционные свойства по катионам тяжелых и цветных металлов.

В настоящее время производство подобных хелатных волокнистых ионитов организовано только в Японии. Корпорация Toray Inc. рекламирует волокно IONEKC с иминодиацетатными группами TIN 6OO, получаемое в результате проведения пяти основных стадий [7]. Конечное волокно дорого (150–180$ за 1 кг), имеет невысокую статическую обменную емкость (СОЕ ~ 1,5 мг-экв/г), механические характеристики не позволяют перерабатывать его в нетканое полотно, выпускается в небольших количествах (десятки – сотни граммов) для аналитических целей [8, 9].

Цель настоящей работы – получить более дешевый хелатный ионит на химически стойкой матрице с удовлетворительными обменной емкостью и механическими свойствами.

Материалы и методы исследований. Исходной матрицей для получения ионита является полипропиленовое волокно, к которому радиационным методом с помощью изотопа ^{60}Co прививали 100–120% стирола (99%) и дивинилбензола (1%) [10] и получали привитое волокно (ПВ). На второй стадии ПВ хлорметилировали с получением хлорметилированного волокна (ХМВ).

В табл. 1 приведены условия хлорметилирования ПВ хлорсульфоновой кислотой (ХСК). В начале реакции приготовили элформ. Для его приготовления параформ (275 г) нагревали в метаноле (300 мл) в присутствии щелочи (0,5 г) при перемешивании на водяной бане при 60–65 °С в течение 30 мин. Известно, что при использовании растворимого в метаноле параформа, последний реагирует как мономерный формальдегид. В качестве источника хлористого водорода использовали хлорсульфоновую кислоту. Хлорметилирование ПВ проводили следующим образом: в реактор, снабженный обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и мешалкой, заливали элформ, метанол и воду и осторожно по каплям прибавляли ХСК с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 40 °С. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры и загружали в реактор привитое волокно, предварительно набухшее в дихлорэтане. Волокно при перемешивании выдерживали ~ 15 мин в реакторе, а затем осторожно по каплям добавляли катализатор так, чтобы температура в реакционной смеси была не выше 30 °С. В качестве катализатора использовали 45%-ный водный раствор $FeCl_3$. В некоторых опытах катализатором служило безводное $SnCl_4$.

Таблица 1. **Условия и результаты хлорметилирования ПВ**

Table 1. **Results and conditions of GF chloromethylation**

Номер опыта	Условия проведения реакции						Результат	
	количество привитого волокна, г	*V*, мл элформа	*V*, мл метанола	*V*, мл воды	*V*, мл ХСК	*V*, мл $FeCl_3$	привес, г	Cl,%
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	5,0	5,25	3,0	1,8	11,5	0,65	1,1	12,96
2	5,0	5,5	3,0	1,9	11,0	0,7	1,12	14,67
3	5,0	5,6	3,2	1,9	11,5	0,73	1,1	14,87
4	5,0	5,6	3,3	2,0	11,6	0,78	1,3	14,09
5	5,0	5,6	3,2	1,9	11,6	0,75	1.3	15,55
6*	5,0	2,8	1,6	1,0	5,8	0,75	1,0	11,18 10,24 7,16
7	5,0	4,2	2,5	1,5	8,7	0,75	1,0	11,92
8	5,5	4,2	2,5	1,5	8,7	0,75	0,9	11,26
1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	5,0	4,2	2,5	1,5	8,7	3,0 $SnCl_4$	0,7	9,65
10	5,0	4,2	2,5	1,6	9,6	3,0 $SnCl_4$	0,72	9,87
11	5,0	5,6	3,2	1,9	11,6	3,5 $SnCl_4$	0,76	10,01
12**	5,0	4,2	2,5	1,5	9,7	0,78	0,7	8,90
13**	5,0	5,6	3,2	1,9	11,6	0,75	0,72	8,96

Результаты исследований и их обсуждение. Проведенные исследования позволили подобрать оптимальные условия реакции и получить ХМВ с высоким содержанием хлора (до 15 мас.%) и хлорметильных групп. В частности, показано, что снижение количества ХСК (опыт №6), изменение порядка добавления катализатора (№ 12,13), а также замена $FeCl_3$ на $SnCl_4$ (№ 9–11) приводят к снижению содержания хлора и хлорметильных групп в ХМВ.

Для получения иминодиацетатного волокна использовали два способа. По первому способу с целью получения ПВ, содержащего первичные аминогруппы, ХМВ аминировали гексаметилентетрамином [11], затем для того чтобы получить иминодиацетатное волокно, аминированное ПВ алкилировали монохлоруксусной кислотой или натриевой солью монохлоруксусной кислоты в избытке алкилирующего агента [12]. Исследования показали, что этот метод не позволяет получить иминодиацетатные волокна с высокими значениями СОЕ по карбоксильным группам. Их содержание не превышало 1,33 ммоль/г.

По второму методу ХМВ обрабатывали диметиловым эфиром иминодиуксусной кислоты (ДЭИДУК) с последующим омылением эфирных групп раствором едкого натра. Хлорметилированное привитое волокно предварительно набухает в метаноле. Реакцию аминирования проводили в стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником. В реактор помещали метанол, добавляли гидроксид натрия и размешивали до полного растворения щелочи. Затем в него при перемешивании последовательно добавляли диметиловый эфир иминодиуксусной кислоты (ДЭИДУК) и предварительно набухшее в метиловом спирте и отжатое волокно. Реакцию проводили при температуре 65–70 °С в течение 10 ч. По окончании реакции волокно извлекали из реактора, промывали метанолом, затем дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl^- в промывной воде.

Омыление полученного полупродукта проводили в растворе 3М едкого натра при температуре 60–65 °С в течение 5 ч. Конечное волокно кондиционировали в цикле $H^+ – Na^+ – H^+$, отмывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при температуре 60°С. Влажность иминодиацетатного катионита определяли по ГОСТу 10213.3.2002, а статическую обменную емкость – согласно работе [13]. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2. **Условия и результаты получения иминодиацетатного ионита**

Table 2. **Results and conditions of iminodiacetate ion exchanger production**

Номер опыта	Обработка ДЭИДУК				Омыление полупродукта			
	количество волокна, ХМВ, г	количество ДЭИДУК, г	количество метанола, мл	количество NaOH, г	количество 3М NaOH, мл	набухание, гH_2O/г	СОЕ, ммоль/г	
							СООН	аминогруппа
1	2	12,18	20,5	2,6	60,0	0,44	3,22	0,44
2	2	6,0	10,0	1,3	12,0	0,6	3,43	0,35
3	2	12,18	20,5	2,6	60,0	0,48	3,52	0,79
4	2	8,0	20,4	1,7	15,5	0,52	3,75	0,43
5	5	31,0	52	6,5	60,0	0,51	3,29	0,31
6	5	20,0	33,5	4,25	40,0	0,46	3,25	0,52
7	6	24,0	40,0	5,1	15,5	0,56	3,77	0,37
8	10	23,3	79,0	9,0	100,0	0,38	3,67	0,35
9	10	20,0	67,0	8,5	78,0	0,56	3,39	0,45
10	10	40,0	67,0	8,5	78,0	0,46	3,82	0,36
11	2	8,0	13,4	1,7	15,5	0,60	3,72	0,62
12	20	80,0	134,0	17	155,0	0,44	3,58	0,47
13	2	8,0	13,4	1,65	14,5	0,64	4,01	0,38

Исследованы механические характеристики полученных ионитов при разных обменных емкостях. Из табл. 3 видно, что диаметр волокон растет с увеличением обменной емкости ионита, удлинение при разрыве уменьшается. В результате получили волокнистый ионит с высокими значениями СОЕ по карбоксильным группам от 3,2 до 4,0 ммоль/г и механическими характеристиками, позволяющими перерабатывать волокнистый катионит в нетканое полотно. Синтезированный ионит назвали ФИБАН ХС-1. Структура ФИБАН ХС-1 подтверждена данными ИК-спектроскопии.

Таблица 3. **Влияние обменной емкости на механические характеристики ФИБАН ХС-1**

Table 3. **Influence of exchange capacity on the mechanical characteristics of FIBAN XC-1**

Номер опыта	СОЕ, ммоль/г	Влажность, %	$d \pm \Delta d$, мкм	$F_{ср}$, г	$\sigma_{ср}$, кг/мм^2	$\varepsilon_{ср}$, %
1	4,01	6,06	38,79±2,6	6,98	7,99	20,9
2	3,67	4,97	32,96±2,0	7,89	9,75	23,74
3	3,25	4,28	31,95±1,9	8,16	9,29	25,84

Образцы для регистрации ИК-спектров готовили по стандартной методике прессования тонко нарезанных волокон исследуемого образца с тщательно высушенным порошкообразным бромистым калием.

Концентрация образца в смеси составляла 1,5 %. ИК-спектр ФИБАН ХС-1 зарегистрирован в виде спрессованного диска с бромистым калием на Фурье ИК-спектрофотометре “Nicolet iS50” производства фирмы «Thermo Scientific» (США) при спектральном разрешении 4 см$^{-1}$ и накоплении 256 сканов. Запись и обработку спектров осуществляли с помощью программного обеспечения OMNIC 9.0.

Общий вид ИК-спектра ФИБАН ХС-1 (рис. 1) показывает, что на фоне достаточно разрешенных полос поглощения (ПП) в интервале 2000–400 см$^{-1}$ присутствует широкая полоса при 1633 см$^{-1}$, асимметрия которой предполагает существование внутри нее некоторой структуры ПП с меньшими полуширинами. Интерпретация общего ИК-спектра ФИБАН ХС-1 затруднительна без привлечения дополнительных сведений о составе ПП 1633 см$^{-1}$. Поэтому был записан производный ИК-спектр этой полосы в виде спектра деконволюции (рис. 2) [15], позволяющий определить количество полос и точное их местоположение в спектре.

Выявлены четыре индивидуальные ПП при 1745, 1684, 1632 и 1573 см$^{-1}$. В спектре деконволюции ПП при 1745 см$^{-1}$ соответствует характеристическому колебанию ν (C=O) неионизированной

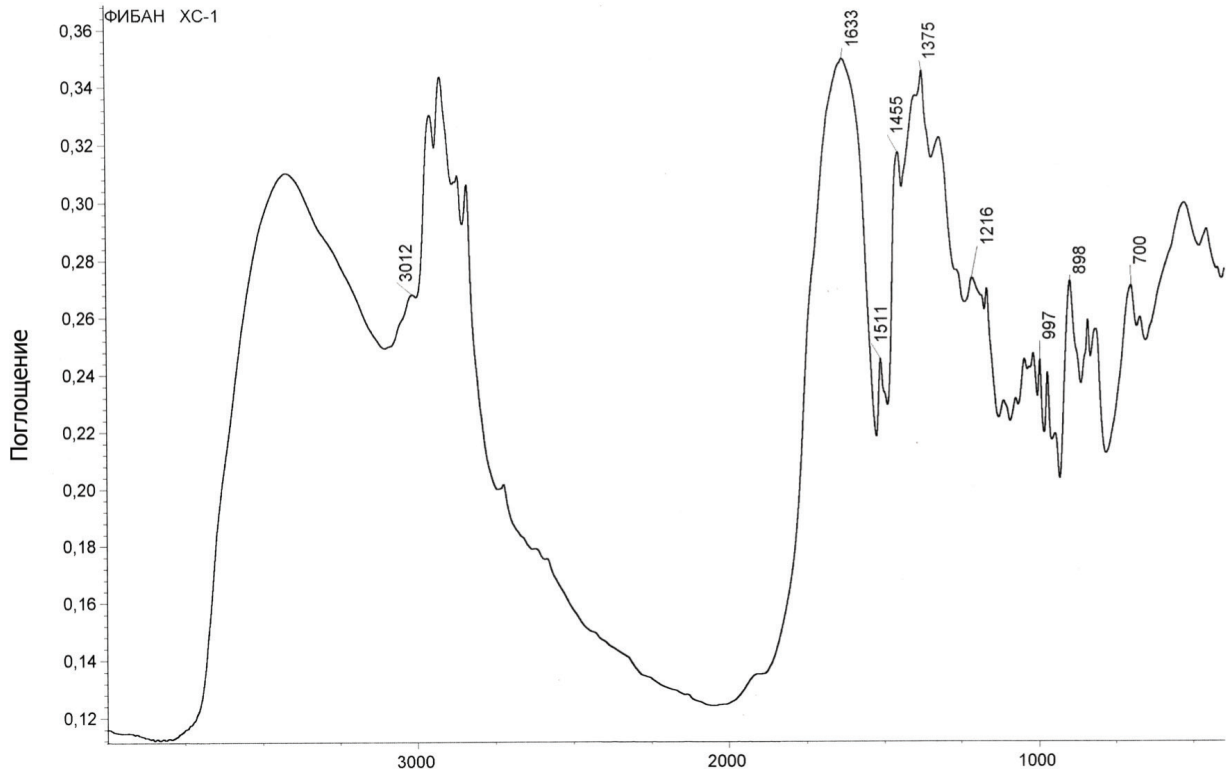


Рис. 1. Общий вид ИК-спектра ФИБАН ХС-1

Fig. 1. IR spectrum of FIBAN XC-1

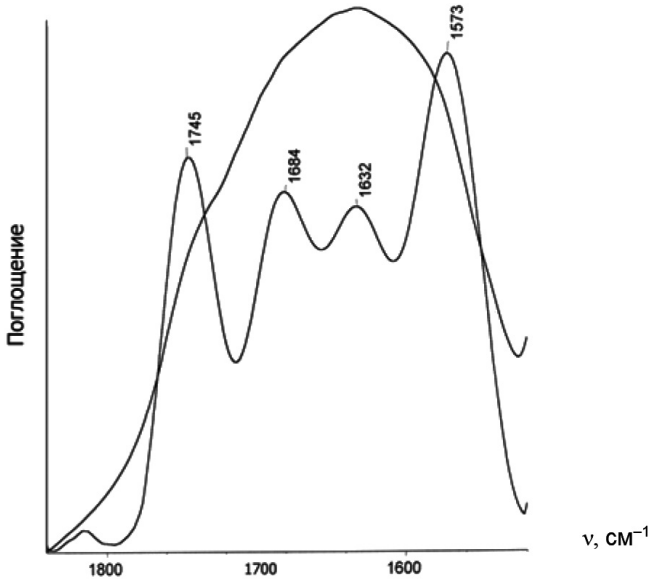


Рис. 2. Производный ИК-спектр ФИБАН ХС-1

Fig. 2. Derived IR spectra of FIBAN XC-1

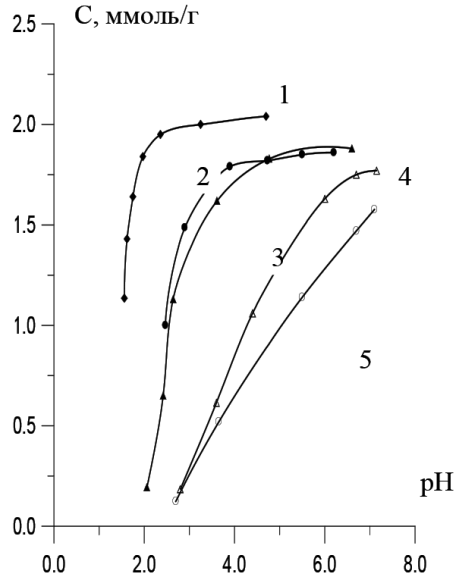


Рис. 3. Зависимость сорбции ионов металлов от pH равновесного раствора на ФИБАН ХС-1: *1* – Cu, *2* – Pb, *3* – Ni, *4* – Cd, *5* – Mn

Fig. 3. Metal ion adsorption on FIBAN XC-1 versus pH of equilibrium solution: *1* – Cu, *2* – Pb, *3* – Ni, *4* – Cd, *5* – Mn

карбоксильной группы COOH. К карбоксильной группе относится ПП при 3012 $см^{-1}$, обусловленная колебанием ν (O–H), ПП при 1216, соответствующая связи C–OH, и ПП при 898 $см^{-1}$, характеризующая внеплоскостное колебание связи C–O–H [16]. ПП при 1573 $см^{-1}$ в спектре деконволюции является одним из колебаний группы COO^{-}.

Сопоставление данных ИК-спектров и СОЕ показывает, что в выбранных условиях получается иминодиацетатный катионит.

Проведены исследования зависимости сорбции катионов металлов от pH раствора в статическом режиме. Сорбцию проводили методом отдельных навесок на фоне 1M NaCl из разбавленного раствора ионов металлов при комнатной температуре. Содержание ионов металлов в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Varian AA-200, а pH растворов – на pH-метре ОР-265-1.

Результаты исследования сорбции на ионите ФИБАН ХС-1, приведенные на рис. 3, показывают, что ионит имеет максимальную сорбционную способность по двухзарядным катионам свинца и никеля в области pH 4,0–6,0. Для катионов меди максимальная сорбция происходит в области pH 2,0–5,0, а кадмия и марганца при pH 6,0–7,0. Верхний предел pH для сорбции каждого из ионов определяется началом выпадения гидроокиси при данной концентрации.

Заключение. Таким образом, на основе химически инертной полипропиленовой матрицы разработаны условия получения нового волокнистого иминодиацетатного ионита с высоким содержанием иминодиацетатных групп. Методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и определения содержания кислотных и основных функциональных групп подтверждена структура ионита. Показана способность ионита к селективной сорбции двухзарядных катионов цветных и тяжелых металлов.

Список использованных источников

1. Хелатные сорбенты для очистки воды / В. И. Грачек [и др.] // Экология и промышленность России. – 2005. – № 1. – С. 25–27.

2. Шункевич, А. А. Применение волокнистых сорбентов ФИБАН для концентрирования стронция-90 из сточных вод / А. А. Шункевич, В. И. Грачек, И. И. Уголев // Радиохимия. – 2007. – Т. 49, № 6. – С. 554–556.

3. Soldatov, V. S. Chemically active textile materials as efficient means for water purification / V. S. Soldatov, A. A. Shunkevich, I. S. Elinson // Desalination. – 1999. – Vol. 124. – P. 181–192.

4. Волокнистые аминокарбоксильные иониты / А. А. Шункевич [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т. 1, № 4. – С. 741–748.

5. Блохин, А. А. Ионообменное извлечение палладия (II) из хлоридных растворов сложного состава / А. А. Блохин, Н. Д. Абовский, Ю. В. Мурашкин // Журн. прикл. химии. – 2007. – № 7. – С. 1089–1093.

6. Мясоедова, Г. В. Хелатообразующие сорбенты/ Г. В. Мясоедова, С. Б. Савин. – М.: Химия. – 1980. – 279 с.

7. Shimamura, M. Polystyrene based functional fibers / M. Shimamura, K. Teramoto, T. Yoshioka // In: Handbook of fiber Science and Technology, Vol. III, High Technology Fiber, part. B, Eds. M. Zerw and J Preston, Marcel Dekker Inc. – New York: Basel, 1989. – P. 209–252.

8. New materials and technologies for environmental engineering. Part.I: Synthesis and structure of ion exchange fibers / V. Soldatov [et al.] // Monographies of Polish Acad. Sci. – Lublin. – 2004. – № 21. – 127 p.

9. Shimizu, H. Development of ion exchange technology in Japan. Part. III /H. Shimizu // J. Ion Exchange. – 1993. – № 4. – P. 2–19.

10. Солдатов, В. С. Волокнистые аниониты на основе полипропилена/В. С. Солдатов, А. И. Покровская, Р. В. Марцинкевич// Журн. прикл. химии. – 1984. – №6. – С. 1410–1413.

11. Процесс получения аминометилфосфониевых ионитов. Пат. США № 5109074. – C08F 8/40; B01J 45/100, C01D 13/14.

12. Херинг, Р. Хелатообразующие ионообменники / Р. Херинг. – М.: Мир, 1971. – 279 с.

13. Полянский, Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. П. Полянская. – М.: Химия, 1976. – 208 с.

14. Никоненко, Н. А. Спектральные характеристики углеводов на основе математической обработки ИК-спектров / Н. А. Никоненко // Автореф. канд. физ.-мат. наук. – Минск, 2000. – 21 с.

15. Купцов, А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – М.: Физматлит, 2001. – 581 с.

References

1. Grachek V. I., Shunkevich A. A., Martsynkevich R. V., Soldatov V. S., “Chelate sorbents for water purification”, *Ekologiia i promyshlennost’ Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2005, no. 1, pp. 25–27.

2. Shunkevich A. A., Grachek V. I., Ugolev I. I., Matveichuk S. V., “Application of FIBAN fibrous sorbents for concentration of 90Sr from wastewater”, *Radiokhimiia* [Radiochemistry], 2007, vol. 49, no. 6, pp. 554–556.

3. Soldatov V. S., Shunkevich A. A., Elinson I. S., “Chemically active textile materials as efficient means for water purification”, *Desalination*, 1999, vol. 124, pp. 181–192.

4. Shunkevich A. A., Mediak G. V., Martsinkevich R. V., Grachek V. I., Soldatov V. S., “Fibrous aminocarboxylic ion exchangers”, *Corbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2001, vol. 1, no. 4, pp. 741–748.

5. Blokhin A. A., Abovskii N. D., Murashkin Iu. V., “Ion exchange extraction of palladium (II) from chloride solutions of complex composition”, *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2007, no. 7, pp. 1089–1093.

6. Miasoedova G. V., Savin S. B., *Khelatoobrazuiushchie sorbenty* [Chelating sorbents], Chemistry, Moscow, RU, 1980.

7. Shimamura M., Teramoto K., Yoshioka T., “Polystyrene based functional fibers”, in: *Handbook of fiber Science and Technology, Vol. III, High Technology Fiber, part. B*, in Zerw M. and Preston J. (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, Basel, US, CH, 1989, pp. 209–252.

8. Soldatov V., Pawlowski L., Shunkevich A., Wasag H., *New materials and technologies for environmental engineering. Part. I: Synthesis and structure of ion exchange fibers*, Monographies of Polish Acad. Sci., Lublin, PL, no. 21, 2004.

9. Shimizu H., “Development of ion exchange technology in Japan. Part. III”, *Journal of Ion Exchange*, 1993, no. 4, pp. 2–19.

10. Soldatov V. S., Pokrovskaia A. I., Martsinkevich R. V., “Fibrous anion exchangers based on polypropylene”, *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1984, no. 6, pp. 1410–1413.

11. Eiffler J., Joeken G., Schneider H.-P., The Dow Chemical Company, *Process for preparing an aminomethylphosphonic chelating resin*, US, Pat. № 5109074 A.

12. Hering R., *Khelatoobrazuiushchie ionoobmenniki* [Chelatbildende lonenaustauscher], Translated by Barabanov V. A., Mir, Moscow, RU, 1971.

13. Polianskii N. G., Gorbunov G. V., Polianskaia N. P., *Metody issledovaniia ionitov* [Research methods of ion exchangers], Chemistry, Moscow, RU, 1976.

14. Nikonenko N. A., “Spectral characteristic of carbohydrates on the basis of mathematical treatment of IR spectra”, Abstract of Ph. D. dissertation, optics, The National Academy of Sciences of Belarus, the B. I. Stepanov Institute of Physics, Minsk, BY, 2000.

15. Kuptsov A. Kh., Zhizhin G. N., *Fur’e-KR i Fur’e-IK spektry polimerov* [Fourier-Raman and Furier – IR spectra of polymers], Fizmatlit, Moscow, RU, 2001.

Информация об авторах

Грачек Валентина Ивановна – кан.хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grachek@ifoch.bas-net.by.

Галина Николаевна Лысенко – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Александр Акимович Шункевич – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shunkevich@ifoch.bas-net.by.

Раиса Владимировна Марцынкевич – кан. хим. наук, науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Ольга Ивановна Исакович – науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Александр Петрович Поликарпов – канд. хим. наук, зав. лаб., Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Valentina I. Grachek – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grachek@ifoch.bas-net.by.

Galina N. Lysenko – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Aliaksandr A. Shunkevich – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shunkevich@ifoch.bas-net.by.

Raisa V. Martsynkevich – Ph. D. (Chemistry), Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Olga I. Isakovich – Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Aliaksandr P. Polikarpov – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

ISSN 1561-8331(print.)

ГЕАХІМІЯ

GEOCHEMISTRY

УДК 577.346:57+504.064

Поступила в редакцию 12.04.2017
Received 12.04.2017

А. К. Карабанов[1], А. В. Матвеев[1], И. В. Жук[2], Л. Л. Василевский[2], Т. Г. Леонтьева[2], Ж. А. Лукашевич[2], Т. В. Лисянович[2]

[1] Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Беларусь
[2] Объединенный институт энергетических и ядерных исследований − Сосны НАН Беларуси, Минск, Беларусь

РАДОН В ВОЗДУХЕ ЗДАНИЙ НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ ВИТЕБСКОЙ ОБЛАСТИ

Аннотация. Проведение систематических радонометрических исследований на территории Беларуси обусловлено значительным вкладом радона в облучение населения от природных и техногенных источников ионизирующего излучения. При этом основным источником поступления радона в воздух зданий является геологическое пространство под зданиями. Представлены данные, полученные при проведении мониторинга на территории 21 административного района Витебской области: объемная активность радона в воздухе жилых и административных зданий ($ОА_{Rn}$), эквивалентная равновесная объемная активность радона ($\overline{ЭРОА_{Rn}}$) и годовая эффективная доза облучения населения (E_{Rn}), обусловленная радоном и дочерними продуктами его распада (ДПР). Общее количество обследованных помещений составило 665. Превышение нормируемого законодательством Республики Беларусь значения $ЭРОА_{Rn}$ (200 Бк/м^3) наблюдалось в 18 помещениях (2,7%), среди которых 16 – жилые дома, 2 – административные здания. Средневзвешенная годовая эффективная доза облучения населения Витебской области, обусловленная радоном и его ДПР, составляет 4,5 мЗв/год, при вариации в отдельных районах от 2 (Полоцкий район) до 7,6 мЗв/год (Глубокский район). Наибольшее значение E_{Rn}, равное 32,4 мЗв/год, наблюдается в административном помещении Городокского района. Показано, что облучение населения Витебской области радоном и его ДПР является основным дозообразующим фактором по сравнению со всеми остальными компонентами природного и техногенного радиоактивных излучений, включая облучение от чернобыльских радионуклидов.

Ключевые слова: радон, радиоактивное излучение, Витебская область, эквивалентная равновесная объемная активность, эффективная доза облучения населения

Для цитирования. Радон в воздухе зданий населенных пунктов Витебской области / А. К. Карабанов [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 81–89.

A. K. Karabanov[1], A. V. Matveyev[1], I. V. Zhuk[2], L. L. Vasilevskij[2], T. G. Leontieva[2], J. A. Lukashevich[2], T. V. Lisyanovich[2]

[1]Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

RADON IN THE AIR OF PREMISES IN THE SETTLEMENTS OF VITEBSK REGION

Abstract. Radon from natural and anthropogenic radiation sources contributes significantly to the public exposure. For that reason, systematic radon monitoring is carried out in Belarus. The main source of radon in the air of premises is its emanation from the geological space under the buildings. The results of radon monitoring in 665 premises in 21 settlements of Vitebsk region are presented. The parameters investigated were: radon volumetric activity in the air of home accommodations and industrial premises ($ОА_{Rn}$), radon equivalent equilibrium volumetric activity ($\overline{EEVA_{Rn}}$) and annual effective dose of public exposure due to radon-222 and its progenies (E_{Rn}). The excess values of radon volumetric activity in relation to the statutory criteria (200 Bq/m^3) have been detected for 18 premises (2.7 %). Among them 16 are living accommodation and 2 are industrial premises. The weighted average annual effective dose of public exposure due to radon and its progenies in Vitebsk region is 4.5 mSv per year. Its value for Polatsk district is 2 mSv per year and 7.6 mSv per year – for Glubokae district. Maximum of the weighted average annual effective dose is reported for Garadok dictrict and it makes 32.4 mSv per year. The population exposure to radon and its progenies is the main dose forming factor in comparison with other natural and anthropogenic radiation sources, including exposure from Chernobyl radionuclides.

Keywords: radon, radioactive radiation, Vitebsk region, equivalent equilibrium volumetric activity, effective dose of public exposure

For citation. Karabanov A. K., Matveyev A. V., Zhuk I. V., Vasilevskij L. L., Leontieva T. G., Lukashevich J. A., Lisyanovich T. V. Radon in the air of premises in the settlements of Vitebsk region. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 81–89 (In Russian).

Введение. Степень отрицательного влияния радиоактивного облучения на здоровье человека определяется величиной дозы от всех природных и техногенных источников ионизирующего излучения (ИИИ). С радиологической точки зрения природный радиоактивный газ радон-222 и дочерние продукты его распада (ДПР) являются доминирующим источником облучения населения. Его вклад в суммарную дозу облучения составляет более 50% [1, 2].

Облучение радоном относится к ситуации существующего облучения, поскольку его источником являются неизмененные концентрации урана-238, радия-226, которые встречаются в природе в почвах и горных породах. В результате распада радия-226 образующийся радон эманирует из земной коры и вследствие этого присутствует в атмосферном воздухе и внутри всех зданий, в том числе на рабочих местах. Наблюдается значительная вариабельность объемной активности радона в воздухе помещений, обусловленная главным образом геологией территории и факторами, влияющими на разницу давлений снаружи и внутри здания (скорость воздухообмена, отопление здания и метеорологические условия) [3]. Тогда как объемная активность радона, поступившего из почвы, быстро разбавляется в наружном воздухе, в закрытых помещениях этого не происходит и в зависимости от скорости вентиляции газообразный радон может накапливаться в здании. Деятельность человека может создавать или изменять пути поступления радона в помещения с помощью профилактических или корректирующих действий, т. е. мер противорадоновой защиты. Поэтому важным является проведение мониторинга радона в помещениях на основании разработанной стратегии и тактики [4].

В настоящее время большое внимание международных и общественных организаций уделяется обсуждению и разработке подходов к обеспечению защиты населения от природного радона. Во многих странах мира (Швеция, Великобритания, Германия, Бельгия, США, Россия и др.) в течение последних 30–40 лет проводятся систематические радонометрические исследования и повторяются ввиду многофакторной зависимости объемной активности радона от климатических, метеорологических и других условий с различной периодичностью [1–4]. Всемирная организация здравоохранения отнесла радон к соединениям, классифицируемым как канцероген для легких человека. Радон является вторым по значимости (после курения) фактором риска возникновения легочной онкопатологии. По разным оценкам авторитетных международных организаций, от 3 до 14% случаев рака легких обусловлено облучением населения ДПР радона в жилищах. Учитывая данные обстоятельства, ограничение облучения населения радоном является важной научно-практической задачей, решение которой выходит за рамки исключительно радиологических аспектов и приобретает большое значение для здравоохранения [1].

В Республике Беларусь систематические исследования по мониторингу радона в воздухе помещений проводятся научным учреждением Объединенный иститут энергетических ядерных исследований – Сосны (ОИЭЯИ – Сосны) совместно с Институтом природопользования НАН Беларуси при участии других организаций с 2004 г. и продолжаются до настоящего времени. В Беларуси не менее 40% территории является потенциально радоноопасной, поскольку радон может поступать в помещения, расположенные в зонах тектонических разломов. Неравномерность поступления радона в помещения зданий обусловлена в основном различием содержания урана и тория в почвах и породах и их проницаемостью для радона [5, 6].

На основании определений объемной активности радона в четвертичных отложениях, породах платформенного чехла и фундамента автором работ [7, 8] построена схема районирования территории Беларуси по степени радоновой опасности покровных отложений (грунтов), содержание газа в которых в значительной степени влияет на его поступление в жилые и производственные помещения. Выделено пять типов территорий: потенциально радоноопасные, потенциально радоноопасные на отдельных площадях, потенциально радоноопасные на локальных

участках, относительно радонобезопасные и радонобезопасные. Потенциально радоноопасные покровные отложения, составляющие около 2%, встречаются в Гродненской, Витебской и Могилевской областях (объемная активность радона составляющих пород чехла и фундамента изменяется от 40 000 до 70 000 Бк/м^3 и более). Другие типы радоноопасных грунтов распространены значительно шире и составляют: потенциально радоноопасные на отдельных площадях – 15% (значительная часть находится на территории Витебской области), потенциально радоноопасные на локальных участках – 40%, относительно радонобезопасные – 35% и радонобезопасные – 8% территории Беларуси [7, 8].

По данным, полученным научным учреждением ОИЭЯИ – Сосны до 2015 г., составлена карта радоновой опасности территории Республики Беларусь [9], согласно которой наблюдается существенная неоднородность в распределении концентрации радона по территории Беларуси. Пятна с потенциальным критическим уровнем радоновой опасности (200–400 Бк/м^3) расположены на территории Витебской, Могилевской и Гродненской областей. Проведенный сравнительный анализ карты загрязнения территории Беларуси радиоцезием и картограммы потенциальной радоноопасности территории показал, что чернобыльское загрязнение и уровень радоноопасности территории являются разнонаправленными. Так, территории Витебской, Могилевской и Гродненской областей являются наименее загрязненными радиоцезием, поэтому зачастую дозы облучения населения от чернобыльских радионуклидов значительно меньше, чем уровень облучения от радона.

В работе [10] представлено сопоставление картографических данных, полученных двумя разными методами: практическим измерением объемной активности радона в помещениях жилых зданий, расположенных на территории Гомельской, Могилевской и Витебской областей [5, 11], и расчетным методом, согласно совокупности факторов, оказывающих влияние на объемную активность радона (комплексный радоновый показатель). По обоим методам получены схожие результаты, показывающие, что наиболее неблагоприятная радоновая обстановка наблюдается в некоторых районах Могилевской и Витебской областей, где зафиксированы значения объемной активности радона от 100 до 400 Бк/м^3.

Таким образом, проведение исследований по мониторингу радона на территории Беларуси является актуальным ввиду значительного вклада радоновой компоненты в облучение населения Беларуси от природных и техногенных ИИИ, а полученные данные должны постоянно актуализироваться и дополняться ввиду многофакторной зависимости объемной активности радона от различных факторов (климатических, метеорологических и др.).

Цель данной работы – проведение комплекса экспериментальных и расчетных исследований в рамках широкомасштабного мониторинга радона и его ДПР в воздухе жилых и производственных помещений Витебской области.

Методика исследований. Измерения объемной активности радона в воздухе помещений проводились интегральным методом с использованием твердотельных трековых ядерных детекторов (ТТЯД) альфа-частиц, согласно методике [12]. При проведении мониторинга радона в воздухе зданий Витебской области использовались интегральные радиометры радона трекового, разработанные в Радиевом институте им. В. Г. Хлопина [13]. В рамках исследований выполнен следующий комплекс работ: изготовлены трековые детекторы для регистрации альфа-частиц радона-222 и его ДПР из нитроцеллюлозной пленки LR-115 тип 2 (DOSIRAD, Франция); организованы и проведены полевые экспедиции в выбранные населенные пункты Витебской области для размещения, длительной экспозиции радонометров (1–3 месяца) и их сбора после завершения экспозиции; выполнены химическая обработка трековых детекторов после их экспозиции в воздухе помещений, подсчет треков альфа-частиц на искровом счетчике и математическая обработка результатов измерений.

Результаты исследований и их обсуждение. Мониторинг радона на территории Витебской области проводился в период 2008–2009 гг. и 2016–2017 гг. На первом этапе выбор населенных пунктов для измерений концентрации радона в воздухе помещений основывался на учете расположения населенных пунктов в зонах с тектоническими разломами (вблизи разломов). На втором этапе выбор населенных пунктов проводился без учета геолого-геофизических особенностей

территорий (как в подавляющем большинстве стран Европы и др.). Учитывались следующие критерии: разнообразие строительных материалов зданий (дерево, кирпич, бетон и др.), их тип (жилые, административные, детские и др.), этажность (преимущественно одноэтажные жилые дома старой постройки, первый этаж многоэтажных зданий), а также выбирались те населенные пункты, в которых мониторинг радона ранее не проводился [4].

Измерения объемной активности радона на территории Витебской области за вышеуказанные периоды проведены в 135 населенных пунктах, расположенных в 21 административном районе. Общее количество обследованных помещений составило 665. Среди них 549 жилых и 116 общественных и производственных помещений. Основную часть (75,5%) составляли одноэтажные сельские здания. Из общего количества обследованных зданий 34,6% изготовлены из дерева, 48,3% – из минерального сырья (кирпич, блоки, панель, бетон и т. п.), 17,1% – из смешанных материалов (дерево, обложенное кирпичем, щиты и т. п.). 23% зданий из обследованных имели центральное отопление, 45,1% – печное и 31,9% – местное (водяное, паровое, газовое).

Измеряемой величиной при мониторинге радона в помещениях является объемная активность радона ($ОА_{Rn}$). Нормируемым в Республике Беларусь параметром является среднегодовая эквивалентная равновесная объемная активность радона $\overline{ЭРОА_{Rn}}$, которая в эксплуатируемых жилых зданиях не должна превышать 200 Бк/м^3 [14]. При превышении указанного значения $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ необходимо проведение противорадоновых мероприятий, направленных на снижение данного показателя. С использованием измеренных значений $ОА_{Rn}$ в соответствии с методикой [15] определены среднегодовые значения $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ для каждого помещения. В табл. 1 приведены данные по уровням $ОА_{Rn}$ и $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ в воздухе помещений различных районов Витебской области.

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

Table 1. **Distribution of $ОА_{Rn}$ and $\overline{EEVA_{Rn}}$ values in the air of premises in the settlements of Vitebsk region**

Административный район	Количество обследованных населенных пунктов, шт.	Объем выборки исследованных помещений, шт.	Значение $ОА_{Rn}$, Бк/м^3		Значение $\overline{ЭРОА_{Rn}}$, Бк/м^3		Доля помещений с $\overline{ЭРОА_{Rn}}$, %	
			среднее	максимальное	среднее	максимальное	> 100 Бк/м^3	>200 Бк/м^3
Витебский	7	31	74	220	76	218	12,9	3,2
Бешенковичский	3	14	44	90	46	91	0	0
Лиозненский	12	57	88	305	84	268	26,3	3,5
Шумилинский	3	15	101	215	101	213	26,7	6,7
Оршанский	4	20	71	200	73	198	20	0
Дубровенский	4	14	54	70	56	71	0	0
Сенненский	20	90	104	440	70	218	24,4	1,1
Толочинский	5	19	119	155	119	154	84,2	0
Городокский	7	34	76	525	77	515	8,8	5,9
Миорский	11	46	97	390	79	310	19,6	4,3
Поставский	7	43	99	345	83	278	23,3	4,7
Шарковщинский	10	51	106	443	84	344	25,5	7,8
Докшицкий	7	46	119	305	80	193	21,7	0
Глубокский	4	17	164	695	121	495	17,6	11,7
Браславский	4	18	109	265	79	187	22,2	0
Верхнедвинский	4	14	65	150	35	76	0	0
Россонский	3	12	98	270	51	135	8,3	0
Полоцкий	4	22	58	190	31	96	0	0
Лепельский	9	56	98	455	64	321	12,5	1,8
Чашникский	4	26	64	210	35	106	7,7	0
Ушачский	3	20	87	170	45	86	0	0
Итого по Витебской области	**135**	**665**	**90**	**695**	**71**	**515**	**19,8**	**2,7**

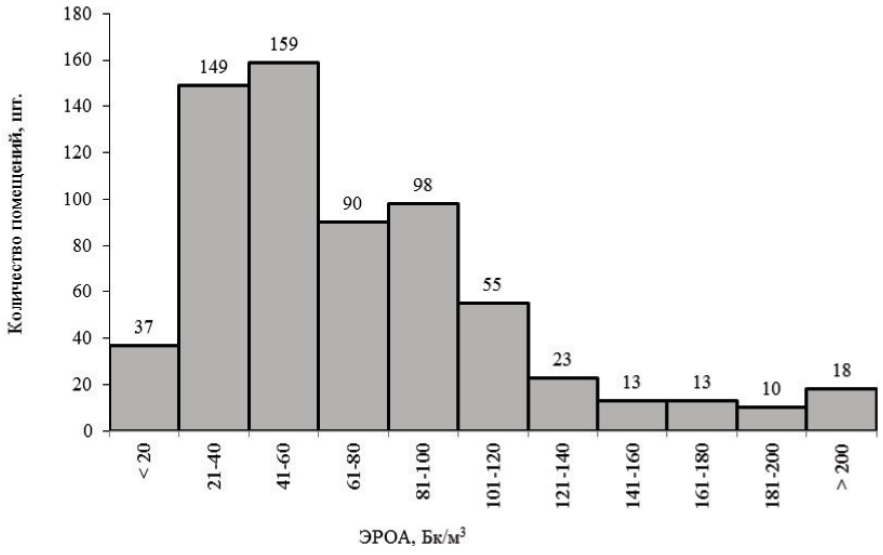


Рис. 1. Гистограмма распределения значений $\overline{\text{ЭРОА}_{\text{Rn}}}$ в воздухе помещений Витебской области

Fig. 1. Histogram of the $\overline{\text{EEVA}_{\text{Rn}}}$ values distribution in the air of the premises of the Vitebsk region

Полученные результаты исследований (табл. 1) показывают, что средние значения $\overline{\text{ЭРОА}_{\text{Rn}}}$ в различных административных районах Витебской области варьируют от 35 до 121 Бк/м^3. Значения $\overline{\text{ЭРОА}_{\text{Rn}}}$ более 100 Бк/м^3 зафиксированы в 132 помещениях, составляющих 19,8% от общего количества обследованных помещений. Превышение нормируемого законодательством Республики Беларусь значения $\overline{\text{ЭРОА}_{\text{Rn}}}$ более 200 Бк/м^3 [14] наблюдается в 18 помещениях или в 2,7% случаев. Такое превышение зафиксировано в жилых домах Витебского (218 Бк/м^3), Лиозненского (229 и 268 Бк/м^3), Шумилинского (213 Бк/м^3), Сенненского (218 Бк/м^3), Миорского (239 и 310 Бк/м^3), Шарковщинского (245, 280, 280 и 344 Бк/м^3), Поставского (222 и 278 Бк/м^3), Глубокского (385 и 495 Бк/м^3) и Лепельского (321 Бк/м^3) районов. В Городокском районе превышение нормируемого значения наблюдается для двух административных зданий (515 и 271 Бк/м^3). В указанных помещениях необходимо проведение противорадоновых мероприятий, направленных на снижение уровня ОА_{Rn}.

Гистограмма распределения значений $\overline{\text{ЭРОА}_{\text{Rn}}}$ для зданий, расположенных в Витебской области, представлена на рис. 1. Согласно данной гистограмме основную долю составляют помещения, для которых $\overline{\text{ЭРОА}_{\text{Rn}}}$ не превышает 100 Бк/м^3.

Согласно инструкции [16], являющейся нормативным документом Республики Беларусь и применяемой при оценке индивидуальных эффективных доз облучения населения за счет природных ИИИ, значение коэффициента дозового перехода принято равным $9 \cdot 10^{-6}$ мЗв·ч$^{-1}$/(Бк·м$^{-3}$) или 0,063 мЗв·год$^{-1}$/(Бк·м$^{-3}$) [17, 18]. Для оценки влияния длительного радиационного воздействия радона и его ДПР на население Витебской области проведен расчет годовых эффективных доз облучения (E_{Rn}) с использованием полученных значений $\overline{\text{ЭРОА}_{\text{Rn}}}$ и коэффициента дозового перехода (0,063 мЗв·год$^{-1}$/(Бк·м$^{-3}$)) при значении коэффициента равновесия F = 0,5 и условии пребывания людей в помещениях в течение 80% времени [16]. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Согласно полученным результатам (табл. 2), средневзвешенная по 21-му району Витебской области годовая эффективная доза облучения населения, обусловленная радоном и его ДПР, составляет 4,5 мЗв/год, при вариации в отдельных районах в диапазоне от 2 до 7,6 мЗв/год. Минимальное среднее значение E_{Rn} наблюдается для Полоцкого района, а максимальное – для Глубокского. Максимальное значение E_{Rn}, составляющее 32,4 мЗв/год, зафиксировано в административном помещении Городокского района.

Таблица 2. **Годовые эффективные дозы облучения населения (E_{Rn}) Витебской области, обусловленные радоном и его ДПР**

Table 2. **Annual effective dose of public exposure (E_{Rn}) caused by radon and its progenies in the Vitebsk region**

Административный район	E_{Rn}, мЗв/год	
	среднее	максимальное
Витебский	4,8	13,7
Бешенковичский	2,9	5,7
Лиозненский	5,3	16,9
Шумилинский	6,4	13,4
Оршанский	4,6	12,5
Дубровенский	3,5	4,5
Сенненский	4,4	13,7
Толочинский	7,5	9,7
Городокский	4,9	32,4
Миорский	5,0	19,5
Поставский	5,2	17,5
Шарковщинский	5,3	21,7
Докшицкий	5,1	12,1
Глубокский	7,6	31,2
Браславский	5,0	11,8
Верхнедвинский	2,2	4,8
Россонский	3,2	8,5
Полоцкий	2,0	6,0
Лепельский	4,0	20,3
Чашникский	2,2	6,7
Ушачский	2,8	5,4
В целом по Витебской области	**4,5**	**32,4**

Согласно каталогу средних годовых эффективных доз облучения жителей населенных пунктов Республики Беларусь чернобыльскими радионуклидами [19], только для одного населенного пункта Витебской области (д. Новая Будовка, Толочинский район) суммарная доза облучения от радиоцезия составляет 0,11 мЗв/год, для остальных районов данный показатель значительно ниже. Полученные значения E_{Rn} показывают, что облучение от радона вносит основной вклад в суммарную дозу облучения населения Витебской области от всех ИИИ.

Сравнительный анализ результатов, полученных в результате мониторинга радона на территории Витебской и Брестской областей [20], представлен в табл. 3.

Таблица 3. **Сравнительный анализ данных мониторинга радона в Витебской и Брестской областях**

Table 3. **Comparative analysis of radon monitoring data in Vitebsk and Brest regions**

Область	Количество обследованных населенных пунктов, шт.	Объем выборки исследованных помещений, шт.	Значение $\overline{ОА_{Rn}}$, Бк/м^3	Значение $\overline{ЭРОА_{Rn}}$, Бк/м^3	Доля помещений с $\overline{ЭРОА_{Rn}}$, %		Значение $\overline{E_{Rn}}$, мЗв/год
					>100 Бк/м^3	>200 Бк/м^3	
Витебская	135	665	90	71	19,8	2,7	4,5
Брестская	87	413	53	34	3,1	0,2	2,2

Из табл. 3 видно, что средние значения $\overline{ОА_{Rn}}$, $\overline{ЭРОА_{Rn}}$ и $\overline{E_{Rn}}$ для Витебской области превышают аналогичные значения для Брестской области. Так, среднее значение годовой эффективной дозы облучения населения Витебской области в 2 раза превышает данное значение для Брестской области. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [8], по расположению населенных пунктов Витебской области на потенциально радоноопасных территориях.

Таким образом, результаты мониторинга радона на территории Витебской области являются основой для оценки вклада дозы облучения от радона и его ДПР в общую дозу радиоактивного облучения населения от всех природных и техногенных ИИИ и соответственно ее влияния на здоровье человека.

Заключение. С использованием пассивного интегрального метода и твердотельных трековых ядерных детекторов проведены экспериментальные исследования по определению объемной активности радона и его ДПР в воздухе жилых, производственных и общественных зданий 135 населенных пунктов 21 административного района Витебской области. Общее количество обследованных помещений составило 665. Результаты исследований показали вариабельность средних значений эквивалентной равновесной объемной активности радона $\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}}$ в воздухе зданий различных административных районов Витебской области от 35 до 121 Бк/м^3. Значения $\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}}$ более 100 Бк/м^3 зафиксированы в 19,8% случаев от общего количества обследованных помещений. Превышение нормируемого законодательством Республики Беларусь значения (200 Бк/м^3) наблюдалось в 18 помещениях Витебской области (2,7%), среди которых 16 – жилые дома (Витебский, Лиозненский, Шумилинский, Сенненский, Миорский, Шарковщинский, Поставский, Глубокский и Лепельский районы), 2 – административные здания (Городокский район). В указанных помещениях необходимо проведение противорадоновых мероприятий для снижения значений объемной активности радона, что позволит обеспечить соблюдение нормативных требований, а также снизить риск воздействия радона на здоровье людей, проживающих или работающих в данных помещениях.

Средневзвешенная годовая эффективная доза облучения населения Витебской области, обусловленная радоном и его ДПР, составляет 4,5 мЗв/год при вариации в отдельных районах от 2 до 7,6 мЗв/год. Среди обследованных районов население Глубокского района подвергается наибольшему облучению от воздействия радона (7,6 мЗв/год). Наибольшее значение E_{Rn}, равное 32,4 мЗв/год, наблюдается в административном помещении Городокского района. Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что облучение населения Витебской области радоном и его ДПР является основным дозообразующим фактором по сравнению со всеми остальными компонентами природного и техногенного радиоактивных излучений, включая облучение от чернобыльских радионуклидов.

Проводимые на территории Беларуси радоновые исследования имеют важное социальное значение поскольку направлены на формирование базы данных по уровням объемной активности радона в воздухе помещений. Полученные результаты позволят актуализировать карту с распределением зон различной радоновой опасности, что будет способствовать разработке мероприятий по уменьшению доз радиоактивного облучения населения от управляемой радоновой компоненты – основного дозообразующего фактора облучения населения Беларуси в настоящее время.

Список использованных источников

1. Радиологическая защита от облучения радоном / Ж.-Ф. Лекомте [и др.]; под ред. М. В. Жуковского, И. В. Ярмошенко, С. М. Киселева // Перевод публикации 126 МКРЗ. – М.: Изд-во «ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А. И. Бурназяна ФМБА России» [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа: http://www.icrp.org/docs/P126_Russian.pdf. – Дата доступа: 25.10.2016.

2. Исследования по проблемам радона в Беларуси и других странах Европы / О. И. Ярошевич [и др.] // Вестник ФФИ. – 2013. – № 4. – С. 101–117.

3. Риск возникновения рака легкого при облучении радоном и продуктами его распада. Заявление по радону / М. Тирмарш [и др.]; под ред. М. В. Жуковского, С. М. Киселева, А. Т. Губина // Перевод публикации 115 МКРЗ. М.: Изд-во «ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А. И. Бурназяна ФМБА России» [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: http://www.icrp.org/docs/P115_russian%20edition.pdf. – Дата доступа: 25.10.2016.

4. Радон: здоровье, опасность, защитные мероприятия / А. К. Карабанов [и др.] // Наука и инновации. – 2013. – № 4 (122). – С. 63–67.

5. Радон и дочерние продукты его распада в воздухе зданий на территории Беларуси / А. К. Карабанов [и др.] // Природопользование: сб. науч. трудов / Ин-т природопользования НАН Беларуси; под ред. А. К. Карабанова. – Минск, 2015. – Вып. 27. – С. 49–53.

6. Чунихин, Л. А. Радон: история, свойства, значение / Л. А. Чунихин // Институт радиобиологии НАН Беларуси [Электронный ресурс]. – 2016. Режим доступа: http://www.irb.basnet.by/ru/radon-istoriya-svojstva-znachenie/. – Дата доступа: 25.01.2017.

7. Матвеев, А. В. Особенности распределения «местного» (грунтового) радона в почвенном воздухе покровных отложений Беларуси / А. В. Матвеев // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 4. – С. 107–112.

8. Матвеев, А. В. Районирование территории Беларуси по степени радоновой опасности грунтов / А. В. Матвеев // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 5. – С. 108–112.

9. Чунихин, Л. А. Карта радоновой опасности территории Республики Беларусь / Л. А. Чунихин, А. Л. Чеховский, Д. Н. Дроздов // Радиационная гигиена. – 2016. – Т. 9, № 4. – С. 43–46.

10. Чеховский, А. Л. Картирование территории Гомельской, Могилевской и Витебской областей по комплексному радоновому показателю и объемной активности радона в жилых зданиях / А. Л. Чеховский, Д. Н. Дроздов // Радиация и риск. – 2016. – Т. 25, № 4. – С. 126–136.

11. Карта радонового риска Беларуси / А. К. Карабанов [и др.] // Природные ресурсы. – 2015. – № 2. – С. 73–78.

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

13. Application of the track method for radon measurements in Ukraine / V. A. Nikolaev [et al.] // Nuclear Tracks and Radiation Measurements. – 1993. – N 21(3). – P. 433–436.

14. Требования к радиационной безопасности: санитарные нормы и правила: утв. М-вом здравоохранения Респ. Беларусь 28.12.2012 № 213. – Минск: М-во здравоохранения Респ. Беларусь, 2012. – 37 с.

15. МУК РБ № 11–8-6–2002. Проведение радиационно-гигиенического обследования жилых и общественных зданий. Метод. указания: утв. Гл. гос. санитар. врачом Респ. Беларусь 10.08.2002. – Минск: РЦГЭ, 2002. – 22 с.

16. Инструкция 2.6.1.10–12–22–2006. Оценка индивидуальных эффективных доз облучения населения за счет природных источников ионизирующего излучения: утв. Гл. гос. санитар. врачом Респ. Беларусь 17.10.2006. – Минск, 2006. – 15 с.

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

18. Vanmarke, H. Radon: A special case in radiation protection / H. Vanmarce // Radiation Protection Dosimetry. – 2008. – № 130. – P. 1–5.

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

20. Радон в воздухе зданий населенных пунктов на территории Брестской области и эффективные дозы облучения населения, обусловленные радоном-222 и дочерними продуктами его распада / А. К. Карабанов [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 2. – С. 91–97.

References

1. Lecomte J. F., Solomon S., Takala J., Jung T., Strand P., Murith C., Kiselev S., Zhuo W., Shannoun F., Janssens A., “Radiological protection against radon exposure. Perevod publikacii 126 MKRZ”, Publishing house “FGBU SSC FMBC im. A. I. Burnazyan FMBA of Russia», Moscow, RU, Available at: http://www. icrp. org/docs/P126_Russian. pdf, (accessed 25 October 2016).

2. Iaroshevich O. I., Karabanov A. K., Konopel’ko M. V., Matveev A. V., Zhuk I. V., Vasilevskii L. L. Lukashevich Zh. A., “Studies on the radon problem in Belarus and other countries of Europe”, *Vestnik Fonda fundamental’nykh issledovanii* [Bulletin of the Foundation for Fundamental Research], 2013, no 4, pp. 101–117.

3. Tirmarche M., Harrison J. D., Laurier D., Paguet F., Blanchardon E., Marsh J. V., “Lung cancer risk from radon and progeny and statement on radon. Perevod publikacii 115 MKRZ”, Publishing house “FGBU SSC FMBC im. A. I. Burnazyan FMBA of Russia», Moscow, RU, Available at: http://www. icrp. org/docs/P115_russian%20edition. pdf, (accessed 25 October 2016).

4. Karabanov A. K., Zhuk I. V., Iaroshevich O. I., Konopel’ko M. V., Lukashevich Zh. A., Vasilevskii L. L., “Radon: health, hazard, protective measures”, Nauka i innovatsii [Science and Innovation], 2013, no. 4(122), pp. 63–67.

5. Karabanov A. K., Matveev A. V., Chunikhin L. A., Drozdov D. N., Chekhovskii A. L., Zhuk I. V., Iaroshevich O. I., Konopel’ko M. V., “Radon and its progeny in the air of living accommodation within the territory of Belarus”, *Sbornik nauchnykh Trudov «Prirodopol’zovanie»* [Nature management: collected articles], Minsk, BY, 2015, no. 27, pp. 49–53.

6. Chunikhin L. A., “Radon: history, characteristics, significance”, Institute of Radiobiology of the NASB, 2016, Available at: http://www. irb. basnet. by/ru/radon-istoriya-svojstva-znachenie/, (accessed 25 January 2017).

7. Matveev A. V., “The features of the «local» (ground) radon distribution in the soil air of the mantle of Belarus”, *Doklady NAN Belarusi* [The reports of the NASB], 2015, vol. 59, no. 4, pp. 107–112.

8. Matveev A. V., “Zoning of the territory of Belarus in order of radon hazard of the soils”, *Doklady NAN Belarusi* [The reports of the NASB], 2016, vol. 60, no. 5, pp. 108–112.

9. Chunikhin L. A., Chekhovskii A. L., Drozdov D. N., “The radon hazard map of the Republic of Belarus”, *Radiatsionnaia gigiena* [Radiation hygiene], 2016, vol. 9, no. 4, pp. 43–46.

10. Chekhovskii A. L., Drozdov D. N., “Mapping territory of Gomel, Mogilev and Vitebsk regions for complex radon index and radon volumetric activity in living accommodation”, *Radiatsiia i risk* [Radiation and Hazard], 2016, vol. 25, no. 4. pp. 126–136.

11. Karabanov A. K., Chunikhin L. A., Drozdov D. N., Chekhovskii A. L., Zhuk I. V., Iaroshevich O. I., Konopel’ko M. V., “The radon hazard map of Belarus”, *Prirodnye resursy* [Natural resources], 2015, no. 2, pp. 73–78.

12. MVI. MN. 1808-2002, *Metodika opredeleniia ob”emnoi aktivnosti radona v vozdukhe zhilykh i proizvodstvennykh pomeshchenii s ispol’zovaniem integral’nykh radonometrov na osnove tverdotel’nykh trekovykh detektorov al’fa-chastic*

[Measurement procedure MN. 1808-2002 The method for the radon volumetric activity determination in the air of living accommodation and industrial premises by use of integral radonmeters based on solid-state track detectors of the alpha particles], Minsk, BY, 2002.

13. Nikolaev V. A., Buzynniy M. G., Vorobiev I. V., Gromov A. V., Krivokhatskiy A. S., Los I. P., Zelenskiy A. V., Tomilin Yu. A., "Application of the track method for radon measurements in Ukraine", *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 1993, no. 21(3), pp. 433–436.

14. *Trebovaniia k radiatsionnoi bezopasnosti: sanitarnye normy i pravila: utv. M-vom zdravookhraneniia Resp. Belarus' 28.12.2012 № 213* [Radiation safety requirements: sanitary codes and regulations: approved by the Ministry of Health of the Republic of Belarus on 28.12.2012 no. 213], Ministry of Health of the Republic of Belarus, Minsk, BY, 2012.

15. MUK BY 11-8-6-2002, *Provedenie radiatsionno-gigienicheskogo obsledovaniia zhilykh i obshchestvennykh zdanii. Metodicheskie ukazaniia: utv. Gl. gos. sanitar. vrachom Resp. Belarus' 10.08.2002.* [Measurement techniques BY 11-8-6-2002 Implementation of the radiative and hygienic survey of living accommodation and industrial premises. Guidelines: approved by the Chief State Sanitarian of the Republic of Belarus 10.08.2002], RCHE, Minsk, BY, 2002.

16. Instruktsiia 2.6.1.10-12-22-2006, *Otsenka individual'nykh effektivnykh doz oblucheniia naseleniia za schet prirodnykh istochnikov ioniziruiushchego izlucheniia: utv. Gl. gos. sanitar. vrachom Resp. Belarus' 17.10.2006* [Guidline 2.6.1.10-12-22-2006 The assessment of the individual effective dose of public exposure from natural radiation sources: approved by the Chief State Sanitarian of the Republic of Belarus 17.10.2006], Minsk, BY, 2006.

17. Il'in A., Iarmonenko S. P. (ed.), *Istochniki i effekty ioniziruiushchego izlucheniia: otchet NKDAR OON 2000 goda General'noi Assamblee s nauchnymi prilozheniiami. Tom 1: istochniki (chast' 1)* [UNSCEAR 2000 report: annex B. Sources and effects of ionizing radiation, Volume 1: Sources], Radekon, Moscow, RU, 2002.

18. Vanmarke H., "Radon: A special case in radiation protection", *Radiation Protection Dosimetry*, 2008, no. 130, pp. 1–5.

19. Vlasova N. G., Visenberg Y. V., Evtushkova G. N., Drozd E. A., Mataras A. N., Eventova L. N., Tolstoi V. V., *Katalog srednikh godovykh effektivnykh doz oblucheniia zhitelei naselennykh punktov Respubliki Belarus'* [Catalogue of the average annual effective doses of public exposure for settlements of the Republic of Belarus], Republic Scientific Center for Radiation Medicine and Human Ecology, Gomel, BY, 2014.

20. Karabanov A. K., Matveev A. V., Gindiuk N. T., Gindiuk V. V., Micura V. I., Zhuk I. V., Vasilevskii L. L., Leont'eva T. G., Lukashevich Zh. A., "Radon in air inside buildings in settlements of Brest region and effective doses of population irradiation caused by radon-222 and products of its decay", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2016, no. 2, pp. 91–97.

Информация об авторах

Карабанов Александр Кириллович – академик, д-р геол.-минерал. наук, профессор, директор, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: karabanov@ecology. basnet.by.

Матвеев Алексей Васильевич – академик, д-р геол.-минерал. наук, профессор, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: matveyev@ecology. basnet.by.

Жук Игорь Владимирович – канд. техн. наук, зав. лаб., Объединенный институт энергетических и ядерных исследований − Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zhuk@sosny.bas-net.by.

Василевский Лев Леонидович – инженер, Объединенный институт энергетических и ядерных исследований − Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lab13sosny@gmail.com.

Леонтьева Татьяна Геннадьевна – ст. науч. сотрудник, Объединенный институт энергетических и ядерных исследований − Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: t.leontieva@tut.by.

Лукашевич Жанна Андреевна – зав. сектором, Объединенный институт энергетических и ядерных исследований − Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lab13sosny@gmail.com.

Лисянович Татьяна Викторовна – мл. науч. сотрудник, Объединенный институт энергетических и ядерных исследований − Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республка Беларусь). E-mail: lisyanovich.tanya@mail.ru.

Information about the authors

Aleksandr K. Karabanov – Academician, D. Sc. (Geology), Professor, Director, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoryna Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: karabanov@ecology.basnet.by.

Alexey V. Matveyev – Academician, D. Sc. (Geology), Professor, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoryna Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: matveyev@ecology. basnet.by.

Igor V. Zhuk – Ph. D. (Engineering), Head of the Laboratory, Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny National Academy of Sciences of Belarus (P.O. box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhuk@sosny.bas-net.by.

Lev L. Vasilevskij – engineer, Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny National Academy of Sciences of Belarus (P.O. box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lab13sosny@gmail.com.

Tatiana G. Leontieva – Senior Researcher, Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny National Academy of Sciences of Belarus (P.O. box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: t.leontieva@tut.by.

Janna A. Lukashevich – Head of Sector, Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny National Academy of Sciences of Belarus (P.O. bo 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lab13sosny@gmail.com.

Tatiana V. Lisyanovich – Junior Researcher, Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny National Academy of Sciences of Belarus (P.O. box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lisyanovich.tanya@mail.ru.

ISSN 1561-8331(print.)

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 666.016.666.714

Поступила в редакцию 28.10.2016
Received 28.10.2016

И. В. Пищ[1], В. А. Бирюк[2], Ю. А. Климош[1], Р. Ю. Попов[1], Т. Н. Микулич[1]

[1]Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
[2]Университет гражданской защиты МЧС Беларуси, Минск, Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Аннотация. Проведены исследования и разработаны составы масс для получения плотноспекшейся керамики, в частности клинкерного кирпича, на основе легкоплавких глин, суглинков, низкожженного шамота и стеклобоя тарного. Установлено положительное влияние тонкомолотого низкожженого шамота, полученного термообработкой легкоплавких глин при 1000 °С, который способствует расширению интервала спекания материалов. Комплексное использование полиминеральных глин, низкожженого шамота, суглинков позволяет получить плотноспекшийся материал с водопоглощением 3–5 %, что обусловлено эффективным воздействием тонкодисперсного аморфного кремнезема, содержащегося в суглинках. Выявлено, что при таком использовании указанных компонентов при температуре обжига 1150±10 °С получен плотноспекшийся материал с водопоглощением менее 5 %, морозостойкостью 120–200 циклов и механической прочностью при сжатии 41–47 МПа.

Ключевые слова: глина, кирпич, низкожженный шамот, механическая прочность, водопоглощение

Для цитирования. Получение клинкерного кирпича на основе минерального сырья Республики Беларусь / И. В. Пищ [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 90–98.

I. V. Pisch[1], V. A. Biryuk[2], Y. A. Klimosh[1], R. Y. Popov[1], T. N. Mikulich[1]

[1]Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus
[2]University of Civil Protection of the MES of Belarus, Minsk, Belarus

PRODUCTION OF CLINKER BRICK ON THE BASIS OF MINERAL RAW MATERIALS OF THE REPUBLIC OF BELARUS

Abstract. Mass compositions for production of dense ceramics, in particular clinker bricks based on low-melting clays, loams, low-calcined chamotte and cullet glass have been developed. A positive effect of finely ground low-ash chamotte obtained by heat treatment of low-melting clays at 1000 °C, which contributes to the expansion of the sintering interval of materials, is established. The complex use of polymineral clays, low-calcined chamotte and loams allows obtaining dense-looking material with a water absorption of 3–5 %, which is due to the effective action of fine-dispersed amorphous silica contained in loam. Dense material with a less than 5 % water absorption, frost resistance of 120–200 thermal cyclings and mechanical compressive strength of 41–47 MPa was produced by calcination of the mentioned materials at 1150 ± 10 °C.

Keywords: clay, brick, low-calcined chamotte, mechanical strength, water absorption

For citation. Pisch I. V., Biryuk V. A., Klimosh Y. A., Popov R. Y., Mikulich T. N. Production of clinker brick on the basis of mineral raw materials of the Republic of Belarus. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 90–98 (In Russian).

Введение. В настоящее время в строительной отрасли большое внимание уделяется решению задач импортозамещения строительных отделочных материалов, повышению долговечности ограждающих конструкций зданий и сооружений, снижению текущих затрат на их эксплуатацию и ремонт. В этой связи все большее внимание на рынке строительных материалов уделяется клинкерному керамическому кирпичу, который наряду с хорошими эстетическими качествами обладает высокими прочностными характеристиками, морозо- и огнестойкостью, экологичностью, долговечностью.

Как известно, клинкерный кирпич – керамический материал, обожженный до полного спекания черепка без признаков пережега и деформаций, отличающийся высокой механической прочно-

стью, плотностью и морозостойкостью [1]. Различают клинкер дорожный (клинкерная брусчатка), строительный и облицовочный, применяемые в гражданском строительстве, клинкер для гидротехнических сооружений и кислотоупорный клинкер. Поверхность облицовочного клинкерного кирпича может быть неглазурованной и глазурованной, блестящей или матовой [1–3].

Клинкерный кирпич благодаря использованию качественных сырьевых материалов, строгому соблюдению технологического процесса обладает водопоглощением менее 6 %, высокими химической и коррозионной стойкостью. Эти особенности позволяют изделиям выдерживать интенсивные статические и динамические нагрузки, что определяет область их использования для мощения территорий с интенсивным транспортным и пешеходным движением. Кроме того, кладка из клинкерного кирпича на протяжении длительного времени не требует ремонта, что значительно сокращает затраты на эксплуатацию. Поэтому все шире клинкерная керамика используется при загородном строительстве и тротуарном мощении пешеходных дорожек, строительстве фундаментов, наружной кладке дымовых труб.

В настоящее время на белорусском рынке строительных материалов доминирует клинкерная керамика (кирпич, облицовочная плитка и фасонные изделия), импортируемая из Польши и Германии. За последние три года объем ввезенного в Беларусь клинкера вырос более чем в 3 раза. Собственного массового производства клинкера в Республике Беларусь до сих пор не налажено. Это обусловлено рядом объективных причин – скудными запасами качественного глинистого сырья (огнеупорных и тугоплавких глин), отсутствием на кирпичных предприятиях до недавнего времени теплотехнических агрегатов (печей обжига), способных обеспечить необходимую для полного спекания кирпича температуру обжига 1100–1200 ^{o}C. Хотя решению указанных проблем в настоящее время уделяется серьезное внимание. А именно, на ОАО «Керамин» смонтирована и запускается туннельная печь, позволяющая проводить обжиг клинкерного кирпича при температурах 1200 ^{o}C.

На кафедре технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета проведены исследования, направленные на получение из белорусских осадочных и магматических горных пород керамического клинкерного кирпича, соответствующего требованиям стандартов (СТБ 1787–2007 и ГОСТ 530–2012).

Цель представленной работы – разработка составов керамических масс для изготовления клинкерного керамического кирпича на основе минерального сырья Республики Беларусь, изучение фазового состава и структуры синтезированных материалов. Задачами исследований являются обеспечение достаточной степени спекания изделий при использовании минерального сырья Республики Беларусь, расширение интервала спекшегося состояния, выявление особенностей формирования структуры синтезируемых керамических материалов.

Результаты исследования и их обсуждение. В качестве глинистых компонентов керамических масс в работе использовали различные сочетания белорусских полиминеральных глин и суглинков. Для отощения керамических масс, интенсификации процесса спекания и повышения прочностных характеристик использовали сырьевые компоненты, приведенные в таблице. Выбор компонентов и пределов их содержания обусловлен следующими обстоятельствами. Составы масс, используемые в производстве керамического кирпича и камней, содержат легкоплавкие глины и различные отощающие добавки. Недостаточная спекаемость и соответственно невысокая прочность кирпича на основе полиминеральных глин Беларуси обусловлена содержанием в них значительных количеств примесных минералов: кварца, карбонатов и т. д.

Минералогический состав глин является одним из факторов, влияющих на природу образующихся при обжиге кристаллических фаз. Изменяя минералогический состав масс путем смешивания нескольких глин, суглинков, можно влиять на фазовые превращения и свойства изделий. Суммарное содержание глинистой составляющей в экспериментальных керамических массах составляло 60–80 %[1].

На основании ранее проведенных нами исследований, а также данных источников литературы установлено, что одним из эффективных путей достижения спекшейся структуры клинкер-

[1] Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, мас.%.

ного кирпича является введение в состав масс кремнеземистого сырья, магматических пород и отходов их переработки [2, 3].

В качестве непластичного сырья в составах масс – использовали сырьевые компоненты (гранитоидные отсевы, базальт, трепел, порошок шамотный низкожженый), которые на стадии приготовления керамических масс выполняют роль отощителя, а при температурах более 1050 °С начинают активно принимать участие в спекании керамического материала, снижают пористость. Количество непластичных сырьевых компонентов варьировали и составляло 10–40 %. Химический состав сырьевых компонентов, используемых в работе, приведен в таблице.

Химический состав исходных сырьевых материалов

Composition of the initial raw materials

Наименование сырья	Оксиды и их содержание, %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	TiO_2	P_2O_5	п.п.п
Глина «Туровское»	63,60	19,92	5,60	0,30	0,60	2,30	0,40	0,90	–	7,38
Глина «Городное»	66,9	16,0	7,2	0,49	0,14	0,4	0,71	0,51	–	7,62
Глина «Городок»	70,47	16,08	3,99	1,0	2,07	0,62	0,76	0,05	–	7,1
Глина «Заполье»	57,60	14,91	5,51	0,76	3,80	1,89	6,61	0,72	–	8,2
Суглинок «Фаниполь»	77,2	8,7	2,8	1,3	2,4	1,3	2,1	0,4	–	3,8
Гранитоидный отсев	65,38	15,08	5,36	3,52	2,77	1,60	4,20	0,45	–	1,32
Базальтовая порода	51,42	15,65	12,59	2,78	1,34	3,76	9,53	2,67	0,25	–
Трепел «Стальное»	54,97	5,9	1,73	0,12	1,36	0,82	14,03	0,16	–	20,91
Порошок шамотный низкожженый	72,31	17,3	7,78	0,53	0,15	0,43	0,77	0,55	–	0,14

При изучении химико-минералогического состава и основных физико-химических и технологических свойств сырья установлено, что глина месторождения «Туровское» (Брестская область) представляет собой темно-серую, плотную, вязкую породу, от жирной до слабозапесоченной. Минералогический состав глины представлен каолинитом, иллитом, кварцем.

Глина «Городное» (Брестская область) – порода от желтовато-серого, серого до черного цвета. Основными минералами, входящими в ее состав, являются каолинит, монтмориллонит, иллит, а также смешанослойные образования.

Глине «Городок» (Гомельская область) характерна высокая дисперсность, отсутствие грубых включений. Месторождение разделено на три слоя: верхний, средний и нижний. Промышленное значение имеют глины среднего слоя, которые использовали в данной работе. Минеральный состав глин представлен каолинитом и монтмориллонитом, в качестве примесных минералов содержится кварц, гетит и полевой шпат.

Глина «Заполье» (Витебская область) имеет светло-коричневый цвет, крупнодисперсную структуру, беспорядочную (комковую) текстуру. Глинистое вещество представлено каолинитом (6–15 %), монтмориллонитом (10–18 %), гидрослюдой (5–12 %), в качестве примеси присутствуют хлориты.

Суглинки «Фаниполь» (Минская область) представляют собой желтовато-серую, местами светло-серую породу, рыхлую, комковатую. Глинистое вещество имеет полиминеральный состав и является неоднородной смесью гидрослюды и каолинита.

Отсевы камнедробления Микашевичского ГОК (Брестская область), используемые в работе, характеризуются присутствием оксидов алюминия, щелочных и щелочноземельных металлов, суммарное содержание которых типа RO и R_2O составляет 5,8 и 6,29 соответственно, а отношение RO/R_2O – 0,92. Главными породообразующими минералами гранитов Микашевичского месторождения РУП «Гранит» являются плагиоклаз (олигоклаз-андезит), щелочной полевой шпат, кварц, небольшие включения биотита и каолинита, единичные зерна эпидота и амфибола.

Базальтовое сырье (Брестская область) представляет собой темно-серые, черные или зеленовато-черные породы, обладающие стекловатой, скрытокристаллической афировой или порфировой структурой. В порфировых разностях на фоне общей скрытокристаллической массы хорошо

заметны мелкие вкрапления зеленовато-желтых изометричных кристаллов оливина, светлого плагиоклаза или черных призм пироксенов. По минералогическому составу базальт представлен в основном плагиоклазом и клинопироксеном, в небольших количествах присутствуют оливин и рудные минералы (магнетит, ильменит), анальцим.

Месторождение трепела «Стальное» находится в Могилевской области. Трепел представляет собой очень легкую землистого вида породу, содержащую аморфный кремнезем в виде мельчайших частиц опала и халцедона размерами от 0,0025 до 0,005 мм. В состав входит также небольшое количество скелетов диатомей, спикулей губок, раковин радиолярий. В виде примесей трепелы содержат глинистые минералы и оксиды железа. Окраска трепела варьирует от светло-серого до бурого в зависимости от присутствия оксидов железа и органического вещества.

Порошок шамотный низкожженый готовили путем обжига глины «Городное» при температуре 1000 °С с последующим дроблением до размера зерен менее 1 мм.

Результатом проведенного выбора основных компонентов, пределов их содержания и применения для планирования и осуществления эксперимента с использованием метода симплексных решеток явилось определение четырех экспериментальных областей составов, в которых осуществлялся синтез клинкерного керамического кирпича.

Все сырьевые материалы предварительно высушивали, измельчали, дозировали. Масса проходила смешивание, помол, вылеживание. Образцы формовали пластическим методом при влажности керамической массы 17–20 %. После подвялки образцы сушили в электрическом шкафу при температуре 110–120 °С до постоянной массы, после чего обжигали в муфельной печи в интервале температур 1050–1175 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. В результате проведенных исследований установлено, что наиболее важными факторами, влияющими на процессы формирования плотноспекшейся структуры изделий, являются условия спекания керамических материалов (температурно-временные условия обжига), химико-минералогический состав опытных масс, а именно наличие оксидов щелочных, щелочноземельных металлов и железа в составах композиций, которые с увеличением температуры обжига выше 1050 °С способствуют образованию легкоплавких эвтектик, уплотняя материал и повышая его прочность.

Проведенные расчеты показали, что опытные керамические массы содержат SiO_2 в количестве 63–72 % и Al_2O_3 в количестве 11–16 %. Наличие в экспериментальных композициях Al_2O_3 при температурах обжига материалов около 1100 °С приводит к формированию муллита, увеличивающего прочностные характеристики синтезируемого керамического материала. В то же время сочетание кремнезема с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов стимулирует образование стекловидной фазы, цементирующей структуру формирующейся керамики. Аналогичное влияние оказывают соединения железа, присутствующие в сырье в значительном количестве.

Можно отметить, что качество и внешний вид обожженых материалов удовлетворительные. Визуальное изучение термообработанных образцов показало, что при изменении содержания компонентов шихты не происходит значительных изменений в окраске образцов. Все образцы характеризуются равномерной окраской от коричневато-оранжевой до шоколадно-коричневой цветовой гаммы, причем с увеличением температуры термообработки интенсивность окрашивания черепка усиливается. Дефекты поверхности (вспучивание, деформация) отсутствуют за исключением образцов ряда составов, обожженных при максимальной температуре 1175 °С.

Значения общей усадки образцов находились в пределах 5,8–9,5 % и зависели как от температуры обжига, так и от количества глинистой составляющей керамических масс. Анализируя полученные данные, можно сделать закономерный вывод, что с увеличением температуры обжига этот показатель повышается вследствие более полного спекания черепка и сближения частиц под действием сил поверхностного натяжения расплава. В процессе обжига по мере повышения температуры происходит постепенное нарастание количества жидкой фазы, образование которой в материале обусловлено присутствием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, оксидов железа, а также кварцевой составляющей. По мере растворения вещества в зонах контакта частиц происходит перенос вещества через расплав, при этом укрупняются кристаллы,

сглаживаются их поверхности, что обеспечивает уплотнение материала и увеличение усадки с ростом температуры обжига.

С увеличением температуры обжига опытных образцов от 1050 до 1150 ºС закономерно происходит повышение физико-механических показателей (рост плотности и механической прочности, снижение водопоглощения и пористости), что объясняется интенсификацией процессов спекания и фазообразования – формирование и увеличение количества новых кристаллических фаз, а именно муллита и анортита. Активное уменьшение объема образцов, а также значительное снижение водопоглощения наблюдалось у образцов, изготовленных из опытных масс, включающих в своем составе трепел, гранитоидные отсевы, базальт, и обожженных при температурах выше 1100 ºС. Это обусловлено тем, что активное флюсующее действие этих компонентов начинает проявляться при достижении указанной температуры. Ниже этой температуры они выполняют роль отощителя, что обусловлено их сложным минеральным составом и относительно высокой температурой плавления входящих в состав минералов.

В результате экспериментальных исследований установлено, что оптимальным является сочетание одной из тугоплавких глин («Городное», «Туровское» или «Городок») с суглинками «Фаниполь» в соотношении 1:1, а также использование в составах масс шамотного порошка в количестве 10–15 %. Использование суглинка в массах позволяет расширить интервал спекания материалов, увеличить количество стекловидной фазы, влияющей на формирование спекшегося черепка, а низкожженый шамот, помимо отощения формовочной массы, позволяет улучшить сушильные характеристики. Сравнительный анализ влияния используемых в исследовании непластичных компонентов на спекание образцов показал, что по эффективности действия их можно расположить в следующий ряд: трепел – гранитоидные отсевы – базальтовая порода.

Изменение минералогического состава масс путем варьирования соотношения глин не оказывало существенного влияния на спекание материалов исследуемых систем. Однако, анализируя полученные зависимости свойств образцов от состава, можно отметить, что максимальное спекание достигалось при использовании в массах суглинка и трепела.

Опытные образцы, полученные с использованием в массах гранитодных отсевов и обожженные при температурах 1100–1150 ºС, характеризовались следующими показателями свойств: водопоглощение 2,1–4,5 %, кажущаяся плотность 1930–2140 кг/м^3, механическая прочность при сжатии 35,2–49,5 МПа, морозостойкость 140–170 циклов. Использование в массах базальтов в количестве 10–20 % позволяет получить при температурах обжига 1100–1150 ºС материалы с водополощением 4,6–9,4 %, кажущейся плотностью 1850–1980 кг/м^3, механической прочностью при сжатии 25,7–31 МПа, морозостойкостью 75–100 циклов.

Увеличение в составах экспериментальных масс белорусского базальта до 25 %, повышение температуры обжига до 1150–1175 ºС незначительно увеличивает прочностные характеристики керамических образцов, однако не позволяет добиться показателей свойств, удовлетворяющих требованиям СТБ 1787–2007. Можно предположить, что в интервале указанных температур этот компонент выполняет не столько роль плавня, сколько отощителя, затрудняющего процесс спекания.

Введение трепела в количестве 10–15 % в сочетании с суглинком, тугоплавкой глиной, низкожженным шамотом позволяет в интервале температур обжига 1100–1150 ºС получать образцы клинкерного кирпича с водопоглощением 0,4–4,2 %, кажущейся плотностью 1970–2280 кг/м^3, механической прочностью при сжатии 38–62 МПа, морозостойкостью более 160 циклов.

Высокая температура обжига, наличие в составах масс достаточного количества оксидов щелочных, щелочноземельных металлов, оксидов железа, аморфного кремнезема обеспечивает активное протекание жидкофазного механизма спекания. Характер влияния жидкой фазы на спекание находится, как известно, в прямой зависимости от ее вязкости, которая изменяется с температурой. В экспериментальных керамических массах расплав в процессе обжига действует двояким образом: физически – энергией своего поверхностного натяжения, способствуя сближению твердых частиц, и химически – растворяя частицы минералов и выделяя из расплава новые, более термодинамически устойчивые кристаллические фазы. Как известно, даже небольшого количества расплава, образующегося при обжиге, достаточно для развития связок между продуктами дегидратации глин и другими составляющими компонентами шихт [4–5].

В процессе обжига установлено значительное влияние аморфного кремнезема, в больших количествах содержащегося в составе трепела и суглинков. В керамической массе стеклофаза играет роль среды, цементирующей продукты разложения глинистых минералов и другие составляющие компоненты и снижающей температуру формирования керамического черепка. Реакционноспособный аморфный кремнезем уже при низких температурах термообработки в связи со значительным содержанием оксидов щелочных металлов в шихтах образует щелочно-силикатный расплав, в который также вовлекается Al_2O_3. Это интенсифицирует образование таких кристаллических фаз, как муллит, анортит, волластонит.

Рентгенофазовый анализ образцов, обожженных в интервале температур 1050–1150 °С, проведенный на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия), свидетельствует о том, что фазовый состав синтезированных материалов представлен α-кварцем, муллитом, гематитом, анортитом (рис. 1). Анализируя дифрактограммы керамических образцов, можно отметить, что с увеличением температуры обжига их качественный фазовый состав меняется незначительно. В то же время наблюдается количественное изменение присутствующих в материале фаз, о чем косвенно свидетельствует уменьшение интенсивности дифракционных максимумов, характерных для α-кварца, а также возрастание интенсивности дифракционных максимумов анортита и муллита.

С целью определения наиболее оптимальных режимов термообработки была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) опытных масс, которая показала, что при нагревании в них протекают процессы разложения и фазообразования, в целом закономерные для составов на основе осадочных и магматических горных пород. Кривая ДСК одной из опытных масс приведена на рис. 2.

Первый эндотермический эффект в интервале температур 50–150 °С обусловлен удалением остаточной физически связанной влаги, сорбированной глинистыми минералами. Значительный экзотермический эффект с максимумом при температуре 355 °С на термограмме связан, очевидно, с выгоранием органических примесей, содержащихся в трепеле и глинах, а также окислением структурного железа и переходом его в трехвалентное состояние. Эндотермические эффекты наблюдаются в интервале температур 440–700 °С с минимумами при 490 и 573 °С и связаны с разрушением кристаллической решетки глинистых минералов, а также с модификационным переходом кварца. Эндотермический эффект с минимумом при 890 °С, вероятно, связан с разложением карбонатов, содержащихся в значительном количестве в трепеле и глинистом сырье.

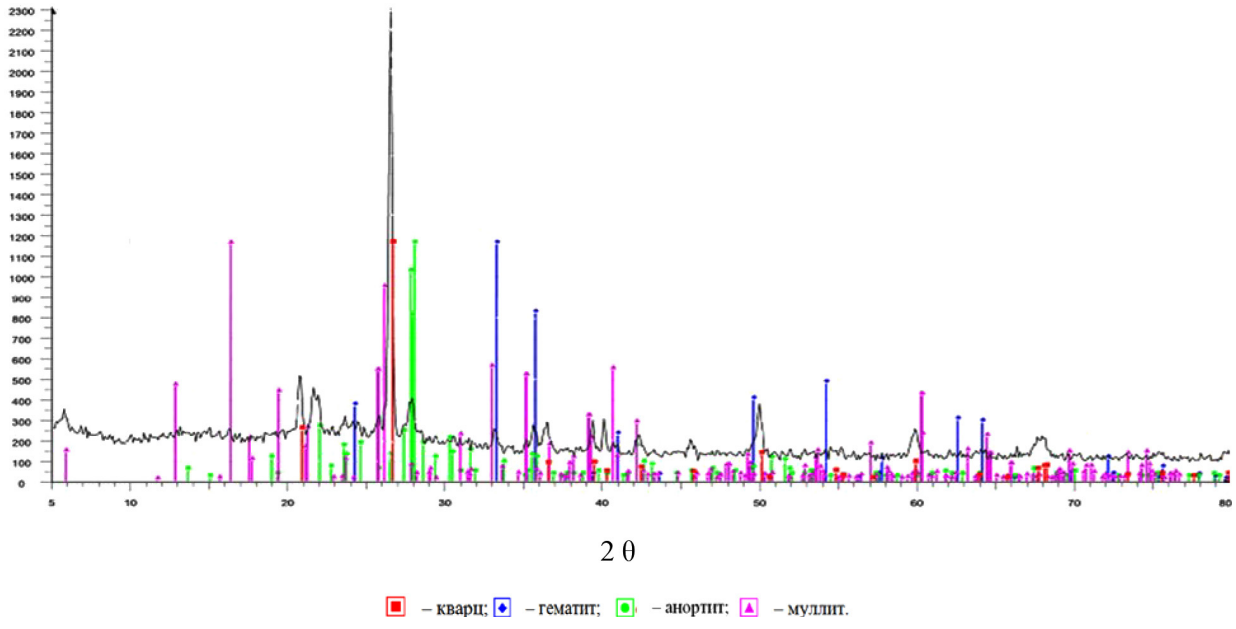


Рис. 1. Дифрактограмма клинкерного кирпича, обожженного при 1150 ºС

Fig. 1. XRD pattern of clinker bricks calcined at 1150 ºC

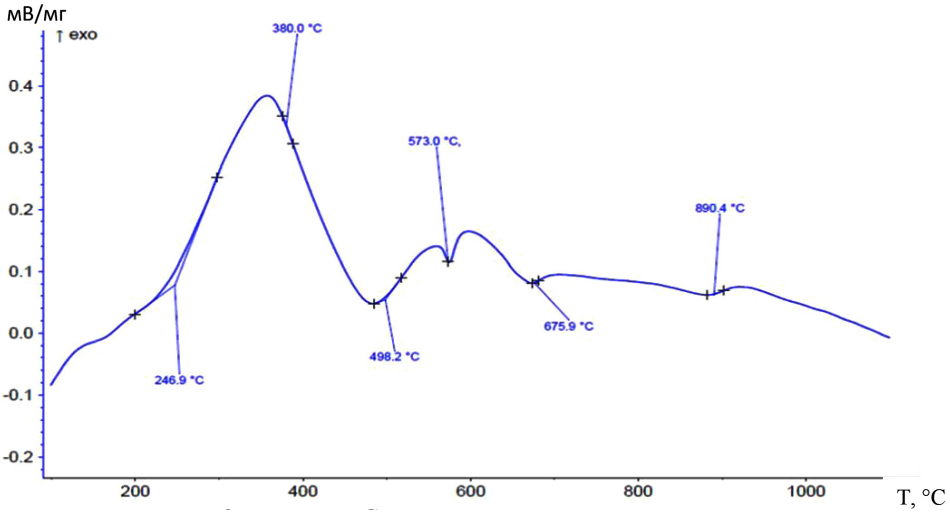
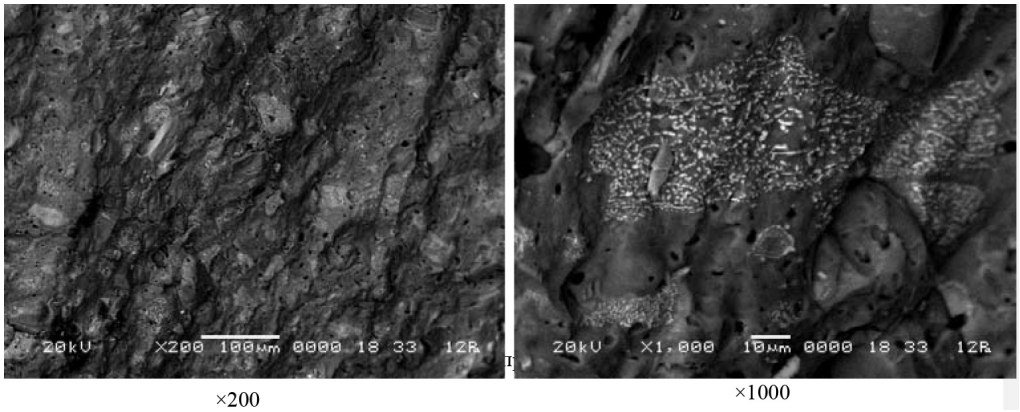


Рис. 2. Кривая ДСК исходной керамической массы

Fig. 2. DSC curve of the original ceramic mass



×200 ×1000

Рис. 3. ЭМ-снимки образцов, обожженных при 1150 °С

Fig. 3. Electron microscopy images of the samples calcined at 1150 °C

Увеличение содержания суглинков, трепела в составах вызывает незначительное изменение интенсивности тепловых эффектов и их смещение в область более высоких температур.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV (Япония). На рис. 3 приведены электронно-микроскопические снимки сколов образцов, обожженных при температуре 1150 °С.

Изучение структуры синтезированных образцов показало, что в материалах морфологически различить кристаллы муллита, анортита, кварца, гематита практически невозможно. На ЭМ-снимках наблюдаются в основном структурные элементы, представленные агрегатами аморфизированных глинистых компонентов сложного состава и значительными количествами стекловидной фазы. В структуре образцов имеются различные по размерам (5–20 мкм) и форме поры, преимущественно закрытые. Поры распределены равномерно, структура материалов однородная. Установлено, что с увеличением температуры обжига материалов 1050–1150 °С меняется характер распределения и снижается размер пор, что обусловливает повышение прочностных характеристик образцов (механическая прочность при сжатии 41–47 МПа) и увеличение морозостойкости керамики (120–200 теплосмен замораживания–оттаивания).

Заключение. В ходе проведенных исследований установлены оптимальные температурно-временные параметры обжига изделий, изготовленных из разработанных керамических масс, при которых достигаются минимальные значения водопоглощения и пористости, максимальная

плотность без признаков пережега или вспучивания. Принцип, который лежит в основе построения режима обжига плотноспекшихся керамических материалов на основе местного глинистого сырья, состоит в том, что реакции разложения глинистых минералов, карбонатных составляющих масс, окисление углерода должны быть закончены до образования значительных количеств жидкой фазы. Если это условие не выполняется, то выгорание органических составляющих масс, восстановление оксида железа, выделение остатков гидратной воды и продуктов разложения карбонатов затруднены вследствие начинающегося заплавления пор.

С точки зрения затрат на топливно-энергетические ресурсы, а также характеристик используемых печных агрегатов оптимальная температура обжига керамических материалов на основе использованного в работе минерального сырья Республики Беларусь является 1150 °С, время изотермической выдержки при максимальной температуре – 90 мин. Процесс обжига следует вести с замедлением или изотермическими выдержками в интервале температур 850–950 °С. Это обеспечивает полное завершение процессов газовыделения до образования необходимого количества расплава и позволит избежать образования черной сердцевины в материале.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что на основе минерального сырья Республики Беларусь возможно получить клинкерный керамический кирпич классов А и Б, удовлетворяющий требованиям СТБ 1787–2007. Использование оптимальных сочетаний сырьевых компонентов (тугоплавких глин и суглинков, низкожженого шамота и трепела), мощных формовочных вакуумных прессов, современных теплотехнических агрегатов позволяет получать высокомарочный клинкерный кирпич пластическим методом.

Список использованных источников

1. СТБ 1787–2007. Кирпич керамический клинкерный. Технические условия.

2. Кройчук, Л. А. Новый европейский стандарт на клинкерный дорожный кирпич / Л. А. Кройчук // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 42–43.

3. Гаврилов, А. В. Краткий обзор истории, состояния и перспектив рынка клинкерного кирпича в России / А. В. Гаврилов, Г. И. Гринфельд // Строительные материалы. – 2013. – № 4.– С. 20–22.

4. Коледа, В. В. Технологические особенности производства клинкерного кирпича / В. В. Коледа, Е. С. Михайлюта, И. А. Алексеев, Э. С. Цыбулько // Стекло и керамика. – 2009. – № 4. – С. 17–20.

5. Мустафин, Н. Р. Клинкерная керамика на основе кремнеземистого сырья и техногенных отходов / Н. Р. Мустафин, Г. Д. Ашмарин // Строительные материалы. – 2006. – № 1. – С. 32–35.

6. Салахов, А. М. Совершенствование технологии производства строительной керамики и расширение номенклатуры изделий / А. М. Салахов, В. П. Морозов, Г. Р. Туктарова // Стекло и керамика. – 2005. – № 3. – С. 18–21.

7. Авалова, Э. В. Пути расширения узкого интервала спекшегося состояния глин / Э. В. Авалова // Стекло и керамика. – 1979. – № 8. – С. 19–21.

8. Гузман, И. Я. Химическая технология керамики / И. Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ Стройматериалы, 2003. – 496 с.

9. Кингери, У. Д. Введение в керамику. – М.: Лит. по строительству, 1967. – 499 с.

References

1. STB 1787-2007. Ceramic bricks klinker. Specifications conditions.

2. Kroichuk L. A., “The new European standard for clinker brick road”, *Stroitel’nye materialy* [Construction materials], 2003, no. 9, pp. 42–43.

3. Gavrilov A. V., Grinfel’d G. I., “A brief overview of the history of the state and prospect of clinker brick market in Russia”, *Stroitel’nye materialy* [Construction materials], 2013, no. 4, pp. 20–22.

4. Koleda V. V., Mikhailiuta E. S., Alekseev I. A., Tsybul’ko E. S., “Technological features of production of clinker”, *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2009, no. 4, pp. 17–20.

5. Mustafin N. R., Ashmarin G. D., “Clay based ceramics siliceous raw materials and industrial waste”, *Stroitel’nye materialy* [Construction materials], 2006, no. 1, pp. 32–35.

6. Salakhov A. M., Morozov V. P., Tuktarova G. R., “Improvement of building ceramics production technology and expansion of the product range”, *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2005, no. 3, pp. 18–21.

7. Avalova E. V., “Ways to expand a narrow range of the state of sintered clay”, *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1979, no. 8, pp. 19–21.

8. Guzman E. Y., *Khimicheskaia tekhnologiia keramiki* [Chemical ceramic technology], OOO RIF Stroimaterialy, Moscow, RU, 2003.

9. Kingery W. D., *Vvedenie v keramiku* [Introduction to ceramics], Izdatel’stvo literatury po stroitel’stvu, Moscow, RU, 1967.

Информация об авторах

Пищ Иван Владимирович – д-р техн. наук, профессор, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: I.Piszcz@yahoo.com.

Бирюк Виктор Алексеевич – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой, Университет гражданской защиты МЧС Беларуси (ул. Машиностроителей, 25, 220118, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vik_biruk@tut.by.

Климош Юрий Александрович – канд. техн. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: klimosh@belstu.by.

Попов Ростислав Юрьевич – канд. техн. наук, ст. преподаватель, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: popov@belstu.by.

Микулич Татьяна Николаевна – Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mikulich_tanya@mail.ru**.**

Information about the authors

Ivan V. Pishch – D. Sc. (Engineering), Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: I.Piszcz@yahoo.com.

Viktor A. Biryuk – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Industrial Safety, University of Civil Protection of the MES of Belarus (25, Mashinostroiteley Str., 220118, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vik_biruk@tut.by.

Yuriy A. Klimosh – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klimosh@belstu.by.

Rostislav Yu. Popov – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: popov@belstu.by.

Tatsiana N. Mikulich – Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikulich_tanya@mail.ru**.**

ISSN 1561-8331(print.)
УДК 544.014:544.016

Поступила в редакцию 27.12.2017
Received 27.12.2017

В. В. Шевчук[1], З. А. Готто[1], А. Д. Смычник[2], Ю. К. Остапенко[1], Д. А. Конек[1]

[1]Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
[2]ООО «К-Поташ Сервис», Калининград, Россия

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ШЕНИТА ИЗ РАСТВОРОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Аннотация. Исследован процесс синтеза шенита из суспензий с низким содержанием хлорида натрия. Использовано два метода синтеза: метод растворения твердой фазы, содержащей большое количество хлоридов, и метод выпаривания воды из суспензии. Выпаривание проводили при температуре 80 °С под вакуумом, а затем охлаждали. Определены химические составы жидких и твердых фаз. Установлено, что увеличение степени выпаривания (или уменьшение количества воды в системе) способствует замедлению роста выхода шенита и увеличению количества примесей в нем. При увеличении содержания хлорида магния в исходной суспензии степень выпаривания при синтезе шенита необходимо снижать. Полученные составы продуктов позволяют рассчитать степень выпарки шенитовой суспензии.

Ключевые слова: шенит, степень выпаривания, щелок, суспензия, хлорид магния

Для цитирования. Закономерности процесса выделения шенита из растворов с низким содержанием хлорида натрия / В. В. Шевчук [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 99–106.

V. V. Shauchuk[1], Z. A. Hotto[1], A. D. Smychnik[2], Y. K. Astapenka, [1] D. A. Kaniok[1]

[1]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]K-potash Service LTD, Kaliningrad, Russia

SYNTHESIS OF SHOENITE FROM THE SUSPENSION WITH A LOW CONTENT OF SODIUM CHLORIDE

Abstract. Shoenite synthesis process from the suspensions with low sodium chloride content was investigated. Two techniques of synthesis were used: dissolution of solid phase which contains huge amount of chlorides and water evaporation from the suspension. The evaporation was carried out under vacuum at the temperature of 80 °C with subsequent cooling. Chemical compositions of solid and liquid phases were estimated. It was established that evaporation degree increase (or decrease of the amount of water in the system) slows down the shoenite output and increases the impurities amount in it. Should the content of magnesium chloride in the initial suspension be increased, the evaporation degree during the shoenite synthesis should be decreased. The compositions of the products obtained allow us to calculate the evaporation degree of the shoenite suspension.

Keywords: shoenite, evaporation degree, lye, suspension, magnesium chloride

For citation. Shauchuk V. V., Hotto Z. A., Smychnik A. D., Astapenka Y. K., Kaniok D. A. Synthesis of shoenite from the suspension with a low content of sodium chloride. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 99–106 (In Russian).

Введение. Основным способом получения сульфата калия является конверсия и обогащение природной руды, содержащей галит, каинит, карналлит, кизерит и другие минералы, по технологии, описанной в разных литературных источниках, через стадии синтеза и разложения шенита. Из руды растворяющим щелоком выщелачиваются полезные компоненты KCl и $MgSO_4$ в раствор при повышенной температуре и в системе идет синтез шенита, который выделяется при охлаждении. Однако суспензия, поступающая на кристаллизацию шенита, содержит достаточно большое количество хлорида натрия и при упаривании шенит загрязняется галитом. В случае если предварительно из руды был выделен галит, то это дает возможность выделить больше чистого шенита за счет увеличения степени упаривания суспензии на стадии синтеза шенита.

Цель данной работы – повышение выхода шенита при упаривании суспензии, содержащей малое количество хлорида натрия, определение составов получаемых щелоков, а также зависимость степени выпаривания от количества хлорида магния в суспензии. Результаты опытов позволят рассчитывать степень выпаривания смеси в технологии на стадии синтеза шенита.

Процесс синтеза шенита рассчитывали по диаграмме солевой системы $KCl–K_2SO_4–MgSO_4–MgCl_2$ [1]. Чтобы получить шенит, соотношение масс $KCl/MgSO_4$ должно составлять (2·74,5483)/

(2·120,361) = 0,61937. На диаграмме точка, отображающая такой состав, лежит на прямой шенит–$MgCl_2$ и в поле кристаллизации шенита. Координаты точки соответствуют эквивалент-индексам, расчет которых представлен в [2]. После конверсии и удаления шенита из системы состав шенитового щелока также находится на линии шенит–хлорид магния и в поле кристаллизации шенита. Исследования основывались на двух методах: первый – на растворении осадка, а второй – на выпаривании шенитовой смеси и щелоков.

Метод растворения осадка. Для построения зависимости выхода шенита от количества воды в системе были проведены следующие опыты. Твердая фаза состояла из шенита и каинита. Раствор хлорида магния добавляли в количестве, необходимом для проведения реакции

$$K_2SO_4 + MgCl_2 = 2KCl + MgSO_4.$$

К этой смеси добавляли определенное количество воды. Вода в системе составила, %: 49,89, 53,59, 57,47, 59,07, 62,95, 67,93. Полученную смесь перемешивали в течение часа при комнатной температуре. Затем суспензию фильтровали и анализировали твердую и жидкую фазы. Результаты опытов отражены в табл. 1 (состав твердой фазы представлен с учетом состава шенитового щелока) и на рис. 1 в эквивалент-индексах.

Таблица 1. **Химические составы исходных смесей, полученных шенитовых щелоков и осадков. Метод растворения осадка**

Table 1. **Compositions of initial mixtures, obtained shoenite lyes and precipitates. Precipitate dissolution method**

Номер опыта	Содержание воды в системе, %	Фаза	Содержание, %						Выход %
			Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	Вода	
1	Исходная смесь	С	6,240	9,145	10,038	0,028	24,660	49,89	
	49,89	Ж	5,629	14,503	2,302	0,08	6,126	71,36	
		Тв	6,072	1,29	18,784	0,011	44,233	29,61	42,18
2	Исходная смесь	С	5,779	8,469	9,296	0,026	22,839	53,590	
	53,59	Ж	5,092	12,159	2,654	0,066	7,260	72,769	
		Тв	6,347	0,791	19,021	0,010	44,862	28,969	35,27
3	Исходная смесь	С	5,297	7,762	8,520	0,024	20,932	57,465	
	57,47	Ж	4,58	10,592	3,01	0,059	7,855	73,904	
		Тв	5,965	0,947	18,441	0,008	44,142	30,497	30,34
4	Исходная смесь	С	5,097	7,469	8,199	0,023	20,142	59,070	
	59,07	Ж	4,488	9,664	3,056	0,050	8,273	74,469	
		Тв	6,031	0,706	18,873	0,010	44,789	29,591	27,37
5	Исходная смесь	С	4,614	6,762	7,422	0,021	18,234	62,948	
	62,95	Ж	3,872	8,266	3,531	0,047	9,163	75,121	
		Тв	5,968	0,775	18,805	0,009	46,284	28,159	20,82
6	Исходная смесь	С	3,993	5,853	6,423	0,018	15,780	67,934	
	67,93	Ж	3,435	6,881	3,75	0,042	9,554	76,338	
		Тв	5,968	0,517	19,217	0,007	45,931	28,360	13,88

Примечание. С – суспензия, Ж – жидкая, Тв – твердая фазы.

Как видно из представленных данных, с уменьшением количества воды в системе, что равнозначно увеличению степени выпаривания смеси, выход твердой фазы увеличивается. На диаграмме состояния при комнатной температуре все точки шенитовых щелоков, за исключением системы с содержанием воды 49,89%, находятся в поле кристаллизации шенита. Поэтому и осадок представляет собой только шенит. Некоторое повышение в составе шенитового осадка содержания солей хлоридов натрия и магния обусловлено их привнесением с остаточной жидкой фазой при фильтрации. На данных рис. 1 видно, что точка шенитового щелока (координаты 0,8872, 0,2443) при содержании воды в системе 49,89% попадает в область леонита. Такое состояние является пограничным, т. е. дальнейшее увеличение степени выпаривания или добавление меньшего количества воды для растворения нежелательно, так как будет увеличиваться содержание каинита в осадке.

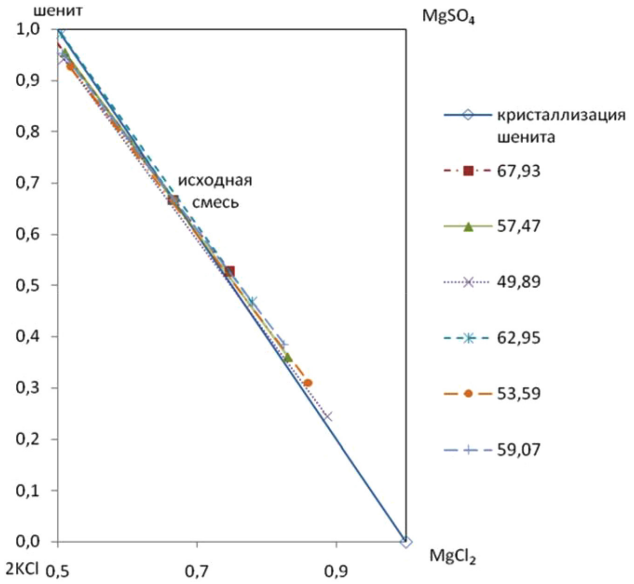


Рис. 1. Зависимость составов шенитовых щелоков и осадков от содержания воды в системе

Fig 1. Dependence of shoenite lye and precipitate compositions on the water amount in the system

Метод выпаривания смеси. Из чистых солей была приготовлена суспензия при скорости перемешивания 300 мин$^{-1}$ и температуре 80 °С. Полученную суспензию разделяли на четыре части и три из них выпаривали отдельно, а четвертую только охлаждали. Степени выпаривания составили: 33,57, 26,61 и 19,86% от массы смеси. Результаты исследований представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2. **Химические составы исходных смесей, полученных шенитовых щелоков и осадков. Метод выпаривания смеси**

Table 2. **Compositions of initial mixtures, obtained shoenite lyes and precipitates. Mixture evaporation method**

Номер опыта	Степень выпаривания, %	Фаза	Содержание, %						Выход, %
			Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	вода	
	Исходная суспензия		4,092	6,637	5,928	0,047	14,562	68,733	
1	Без выпарки	Ж	3,809	7,891	3,654	0,090	9,172	75,384	
		Тв	6,108	1,025	18,468	0,018	44,591	29,790	15,87
2	19,86	Ж	4,737	11,437	2,685	0,133	6,917	74,091	
		Тв	6,056	1,112	18,543	0,016	44,169	30,105	23,44
3	26,61	Ж	5,338	13,702	2,475	0,155	6,214	72,116	
		Тв	6,074	1,024	18,672	0,093	44,790	29,347	25,05
4	33,57	Ж	5,916	15,380	2,378	0,152	6,013	70,161	
		Тв	6,521	5,042	16,014	0,016	38,613	33,794	32,06

П р и м е ч а н и е. Ж – жидкая, Тв – твердая фазы.

Точка этой суспензии на диаграмме находится на линии шенит–$MgCl_2$. Как видно из данных табл. 2, с повышением степени выпаривания увеличивается выход осадка. Составы шенитовых щелоков, полученных после фильтрации суспензий без выпарки и при выпаривании смесей на 19,86 и 26,61%, находятся в области кристаллизации шенита, поэтому и осадки содержат в основном шенит с небольшой примесью солей из шенитовых щелоков.

При выпаривании смеси на 33,57% суспензия становится слишком густой, концентрация хлорида магния в шенитовом щелоке увеличивается, также повышается вязкость раствора, поэтому в осадке возрастает количество примесей. Состав шенитового щелока лежит в области кристаллизации леонита и ничего кроме него в осадке не должно быть. Область леонита отвечает равновесному состоянию системы. Если равновесие не достигнуто, то эта область попадает в область

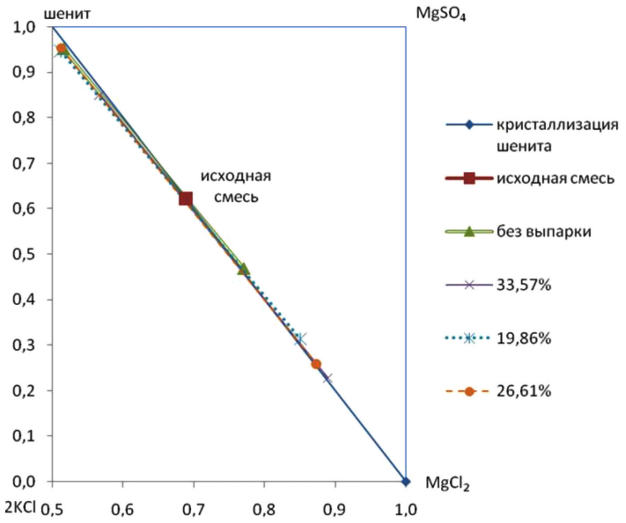


Рис. 2. Зависимость составов шенитовых щелоков и осадков от степени выпаривания

Fig. 2. Dependence of shoenite lye and precipitate compositions on the evaporation degree

кристаллизации шенита. При выпаривании смеси на 26,61% точка состава шенитового щелока близка к границе шенит–леонит на диаграмме. Выпаривание смеси до этой точки будет соответствовать максимальному выходу чистого шенита (рис. 2). При выделении шенита из смеси, точка состава которой находится на линии шенит–$MgCl_2$, составы шенитовых щелоков также находятся на этой линии, что соответствует действительности: точки составов шенитовых щелоков почти лежат на этой линии (небольшие отклонения из-за погрешности в анализах).

Шенитовые щелока подвергли дополнительному выпариванию с целью определения смещения точек составов шенитовых щелоков и составов полученных осадков на диаграмме. Полученный шенитовый щелок в предыдущем опыте является исходным для последующей выпарки. Результаты эксперимента представлены в табл. 3 и на рис. 3.

Таблица 3. **Химические составы новых шенитовых щелоков и осадков, полученных при последующем выпаривании шенитовых щелоков предыдущих опытов**

Table 3. **Compositions of new shoenite lyes and precipitates obtained by subsequent evaporation of shoenite lyes from previous experiments**

Номер опыта	Степень выпаривания, %	Фаза	Содержание, %						Выход, %
			Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	вода	
1	Без выпарки	Ш. щ	3,809	7,891	3,654	0,090	9,172	75,383	
а	11,25	Ж	4,104	9,377	3,148	0,100	7,937	75,333	
		Тв	6,050	0,383	20,738	0,010	45,654	27,166	4,61
б	15,58	Ж	4,807	11,685	2,813	0,130	7,461	73,104	
		Тв	6,141	0,808	19,292	0,014	45,795	27,951	4,51
в	20,16	Ж	6,017	15,731	2,481	0,181	6,241	69,350	
		Тв	6,258	2,297	18,933	0,030	43,387	29,096	6,31
2	19,86	Ш.щ	4,737	11,437	2,685	0,133	6,917	68,733	
а	18,25	Ж	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	
		Тв	6,181	1,789	18,744	0,028	43,047	30,211	3,88
3	26,61	Ш. щ	5,338	13,702	2,475	0,155	6,214	72,116	
а	12,49	Ж	5,992	15,688	2,264	0,181	6,133	69,743	
		Тв	6,171	2,807	16,508	0,039	40,737	33,739	2,47
4	33,57	Ш. щ	5,916	15,380	2,378	0,152	6,013	70,161	
а	12,32	Ж	6,596	17,773	1,837	0,186	4,604	69,004	
		Тв	8,109	12,005	12,872	0,024	30,406	36,583	6,59

Примечание. Ш. щ – шенитовый щелок, Ж – жидкая, Тв – твердая фазы.

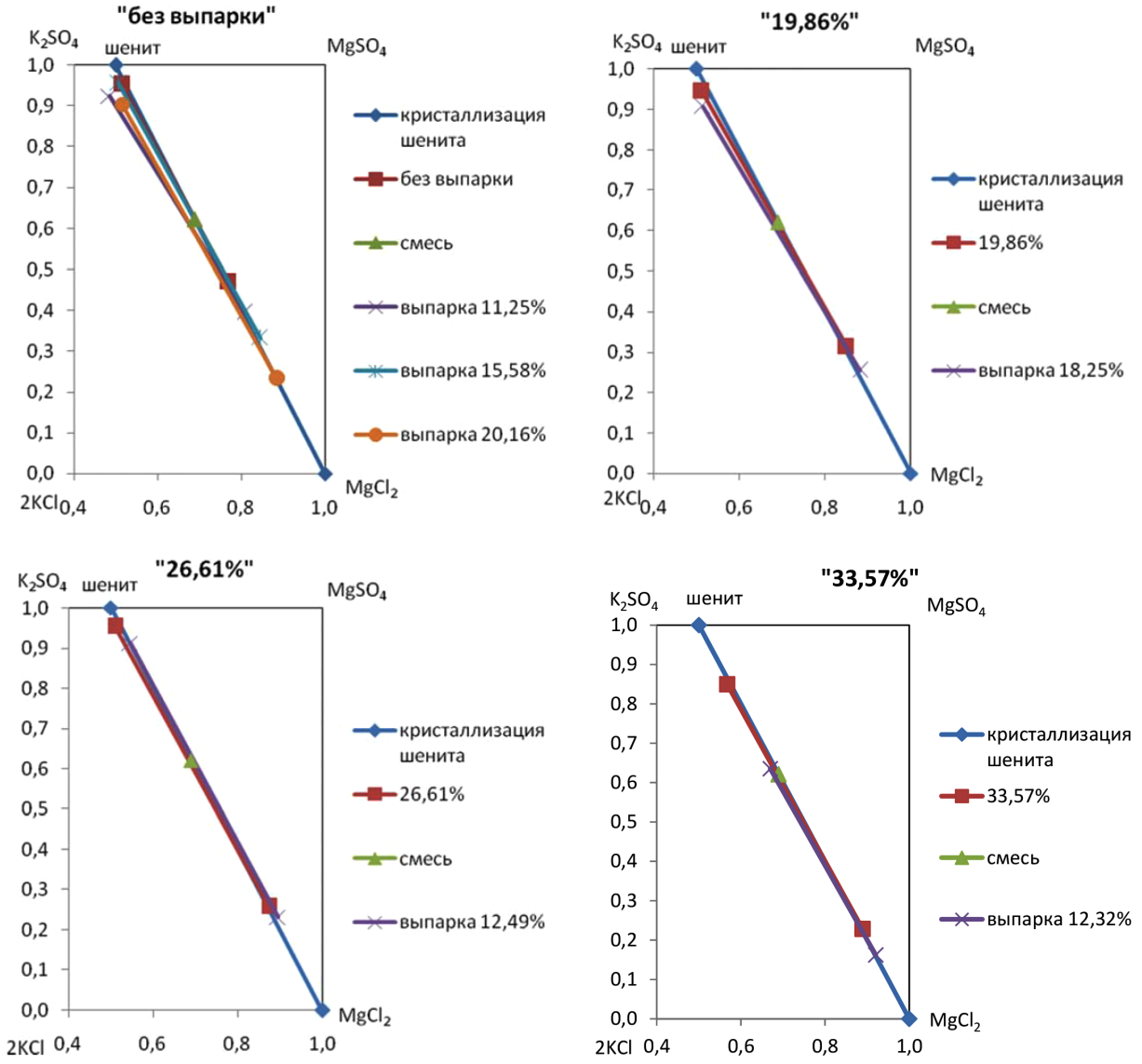


Рис. 3. Зависимость составов шенитовых щелоков и осадков от степени выпаривания

Fig. 3. Dependence of shoenite lye and precipitate compositions on the evaporation degree

При многостадийном выпаривании шенитового щелока, полученного из предыдущего опыта «без выпарки», в осадок выделяется в основном шенит с примесью шенитового щелока (табл. 3). Точка состава шенитового щелока, полученного после третьей стадии выпаривания, находится в области леонита (или шенита, если равновесие не установилось), а предыдущие точки составов щелоков находятся в области кристаллизации шенита (рис. 3).

При выпаривании шенитового щелока опыта № 2 (19,86%) на 18,25% точка состава нового шенитового щелока находится на границе шенит–леонит, а точка состава нового шенитового щелока опыта № 3 (26,61%) попадает в область кристаллизации леонита. При выпаривании же шенитового щелока опыта № 4 (33,57%) точка состава нового шенитового щелока попадает в область кристаллизации каинита при достижении равновесия, либо, если равновесие не достигнуто, то на границе хлорида калия и эпсомита. Осадок содержит значительное количество хлорид-иона в пересчете на минералы и низкое качество шенита.

Важная особенность всех выпарок заключается в нахождении точек составов шенитовых щелоков строго на линии шенит–$MgCl_2$. Поскольку в этой серии опытов производилась дробная

выпарка, то невозможно получить точную зависимость выхода осадка от степени выпаривания. Если в исходной руде содержался карналлит, то перед получением шенита его разлагали. В результате в концентрате остается хлорид калия и остаточное количество хлорида магния в составе карналлита, содержание которого с каждой новой партией сырья будет колебаться. Это влияет на степень выпаривания шенитовой смеси и выход шенитового осадка. Согласно диаграмме солевой системы, если количество в концентрате хлорида магния увеличивается, соответственно точка смеси должна смещаться к точке хлорида магния на линии шенит–$MgCl_2$, а степень выпаривания уменьшаться при условии выпаривания до определенного состава щелока.

Для проверки этого утверждения, а также проверки расчета степени выпаривания были проведены исследования по выпариванию смесей, содержащих различное количество хлорида магния. Соотношение в смесях: $KCl/MgSO_4$=74,5483/120,361. Во второй смеси увеличение содержания хлорида магния составило 50% от содержания в первой смеси, а в третьей – на 100% от содержания в первой смеси. Степень выпаривания рассчитывали до получения шенитовых щелоков определенного состава. Составы щелков принимали из предыдущих опытов. Выход шенита устанавливали графическим способом, а степень выпаривания подбирали до полного соответствия с содержанием сульфат-иона в эталонном щелоке. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. **Влияние содержания хлорида магния в системе на кристаллизацию шенита**

Table 4. **Influence of magnesium chloride content on shoenite crystallization**

Номер опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание, %						
			Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	вода	Выход шенита, %
Базовый состав смеси									
	Исходная смесь	Суспензия	4,092	6,636	5,928	0,047	14,562	68,735	
1	Без выпарки	Ж	3,731	8,059	3,396	0,088	8,836	75,890	16,59
		Тв	6,094	0,713	18,115	0,012	45,410	29,656	
2	Расчет 19,45	Эталонный щелок	4,737	11,437	2,685	0,133	6,917	74,092	22,00
		Расчетный щелок	4,721	11,334	2,828	0,081	6,945	74,090	
	Анализ 19,28	Шенитный щелок	4,712	11,355	2,822	0,127	7,400	73,583	23,26
		Шенит	6,030	1,379	17,956	0,020	44,300	30,316	
3	Расчет 15	Эталонный щелок	4,488	9,664	3,056	0,050	8,273	74,469	19,00
		Расчетный щелок	4,463	10,055	3,392	0,072	8,330	73,690	
	Анализ 15,29	Шенитный щелок	4,447	10,312	3,005	0,115	7,550	74,571	21,88
		Шенит	6,235	1,379	17,985	0,018	43,900	30,483	
Увеличение бишофита на 50%									
	Исходная смесь	Суспензия	4,189	7,050	5,780	0,046	14,199	68,737	
1	Без выпарки	Ж	3,911	8,357	3,464	0,091	8,963	75,214	15,87
		Тв	6,240	1,008	18,433	0,015	43,169	31,135	
2	Расчет 17,04	Эталонный щелок	4,721	11,334	2,828	0,081	6,945	74,090	20,70
		Расчетный щелок	4,721	11,323	2,827	0,074	6,945	74,110	
	Анализ 17,41	Шенитный щелок	4,908	11,210	2,937	0,124	7,422	73,398	23,36
		Шенит	6,051	1,948	17,276	0,026	43,074	31,624	
3	Расчет 12,22	Эталонный щелок	4,463	10,055	3,392	0,072	8,330	73,690	17,49
		Расчетный щелок	4,457	10,030	3,391	0,065	8,330	73,726	
	Анализ 12,09	Шенитный щелок	4,461	10,339	2,933	0,112	7,928	74,227	21,94
		Шенит	6,432	1,551	17,495	0,021	42,141	32,360	
Увеличение бишофита на 100%									
	Исходная смесь	Суспензия	4,274	7,432	5,631	0,045	13,833	68,786	
1	Без выпарки	Ж	3,966	8,667	3,192	0,093	7,936	76,146	15,26
		Тв	6,268	0,588	18,902	0,010	46,222	28,011	

Окончание табл. 4

Номер опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание, %						
			Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	вода	Выход шенита, %
2	Расчет 14,53	Эталонный щелок	4,721	11,334	2,828	0,081	6,945	74,090	19,37
		Расчетный щелок	4,697	11,244	2,828	0,068	6,947	74,216	
	Анализ 14,34	Шенитный щелок	4,656	11,053	2,928	0,119	7,419	73,825	21,04
		Шенит	6,238	1,574	17,496	0,022	43,269	31,401	
3	Расчет 9,65	Эталонный щелок	4,463	10,055	3,392	0,072	8,330	73,690	16,02
		Расчетный щелок	4,449	9,999	3,391	0,060	8,330	73,771	
	Анализ 9,57	Шенитный щелок	4,424	10,100	3,027	0,110	8,166	74,173	18,63
		Шенит	6,233	0,881	18,245	0,013	44,413	30,215	

Как видно, при выпаривании смесей аналитические составы шенитовых щелоков почти совпадают с расчетными составами щелоков, что отражается и в данных табл. 4. Химические составы полученных шенитовых щелоков в опытах, в которых составы эталонных щелоков совпадают, в разных сериях (базовый состав, увеличение количества бишофита на 50 и 100%) совпадают между собой. Во всех сериях опытов с повышением степени выпаривания увеличивается и выход шенита как расчетный, так и фактический.

Как было отмечено ранее, содержание остаточного хлорида магния влияет на степень выпаривания смеси, а также и на выход шенита. Расчетным способом установлено, что с увеличением содержания хлорида магния в смеси степень выпаривания и выход шенита снижаются. Фактический выход осадка из-за содержания в нем остаточного шенитового щелока может отличаться от расчетного выхода и, как правило, он выше, поэтому такой закономерности может и не наблюдаться. На графике точка состава осадка будет находиться тем дальше от состава шенита, чем больше в осадке остаточного шенитового щелока после фильтрации.

Заключение. Таким образом, для определения степени выпаривания шенитовых смесей с целью выделения шенита определенного количества вполне можно использовать расчетно-графический способ, задаваясь только составом получаемого шенитового щелока, лежащего в области кристаллизации шенита.

В результате сделаем следующие выводы: 1) установлена зависимость выхода шенита от степени выпаривания суспензии или от количества воды в системе при растворении осадка. С повышением степени выпаривания (или с уменьшением количества воды в системе) рост выхода шенита замедляется и увеличивается количество примесей в нем; 2) определены составы щелоков, координаты которых лежат на линии шенит–$MgCl_2$ и в поле кристаллизации шенита. Полученные данные позволяют рассчитывать степени выпарок шенитовой суспензии; 3) расчетным способом и экспериментально доказано, что с увеличением содержания хлорида магния в шенитовой суспензии степень выпаривания необходимо снижать, а соответственно снижается и выход шенита; 4) для повышения выхода чистого шенита (с содержанием хлорид-иона 1% и меньше) степень выпаривания суспензии можно увеличить до 26–27%.

Список использованных источников

1. Печковский, В. В. Технология калийных удобрений / В. В. Печковский, Х. М. Александрович, Г. Ф. Пинаев. – Минск: Вышэйш. шк., 1968. – 264 с.

2. Грабовенко, В. А. Производство бесхлорных калийных удобрений / В. А. Грабовенко. – Ленинград: Химия, 1980. – 256 с.

References

1. Pechkovskii V. V., Aleksandrovich Kh. M., Pinaev G. F., *Tekhnologiia kaliinykh udobrenii* [Technology of the potassic fertilizers], Vysheishaia shkola, Minsk, BY, 1968.

2. Grabovenko V. A., *Proizvodstvo beskhlornykh kaliinykh udobrenii* [Production of chlorine-free potassic fertilizers], Khimiia, Leningrad, RU, 1980.

Информация об авторах

Шевчук Вячеслав Владимирович – д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@ rambler.ru.

Готто Земфира Акифовна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zima.gotto@bk.ru.

Смычник Анатолий Данилович – д-р техн. наук, член-корр. НАН Беларуси, техн. директор, ООО «К-Поташ Сервис» (просп. Кутузова, 26, 238434, Калининград, Российская Федерация). E-mail: an.smy@k-potash.ru.

Остапенко Юлия Константиновна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yu1iya77@mail.ru.

Конек Денис Александрович – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: 37kon@mail.ru

Information about the authors

Viacheslav V. Shauchuk – D. Sc. (Chemistry), Head of the Department, 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: shevchukslava@rambler.ru.

Zemfira A. Hotto – Researcher, 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: zima.gotto@bk.ru.

Anatoli D. Smychnik – D. Sc. (Engineering), Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, technical director, K-Potash service LTD (38, Kutuzova Ave., Kaliningrad, Russian Federartion). E-mail: an.smy@k-potash.ru.

Yuliya K. Astapenka – Researcher, 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: yu1iya77@mail.ru.

Denis A. Kaniok – Researcher, 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: 37kon@mail.ru.

ISSN 1561-8331(print.)

АГЛЯДЫ
REVIEWS

УДК 541.135+544.17+547.1

Поступила в редакцию 14.06.2016
Received 14.06.2016

И. А. Колесник, Е. А. Дикусар

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВ

Аннотация. Обзор посвящен методологии получения производных металлоценов, содержащих гетероциклические фрагменты, что позволяет не только усилить специфическое действие и свойства последних, но и получать соединения с принципиально новыми свойствами. Изоксазол входит в состав множества природных биологически активных соединений, его производные используются для лечения заболеваний центральной нервной системы, как противоопухолевые агенты, анальгетики, анестетики, миорелаксанты, антибиотики. Целенаправленно синтезированные производные изотиазола проявляют противовирусную, противораковую, антибиотическую активность, являются эффективными иммунодепрессантами, противовоспалительными и противотромбозными средствами. Производные указанных азолов занимают особое место в агрохимии в качестве гербицидов, пестицидов, инсектицидов или фунгицидов. В свою очередь соединения ферроцена представляют интерес ввиду широкого спектра их химических превращений и разнообразных путей практического использования в технике, электрохимии, катализе, а также в биологии и медицине. Более того, отмечено, что включение ферроценового фрагмента в органическую молекулу зачастую приводит к возникновению совершенно новых свойств и в том числе – биологической активности. Это обусловлено увеличением скорости проникновения вещества через клеточные мембраны из-за высокой липофильности ферроценового фрагмента, а следовательно, протеканием аномального метаболизма ферроценсодержащего соединения. Не менее разнообразны и направления применения цимантреновых производных; однако использование биологически активных соединений на его основе ограничено по причине достаточно высокой токсичности цимантренового фрагмента. Большой интерес представляет способность цимантреновой структуры к переметаллированию с образованием производных других металлоценов.

Ключевые слова: ферроцен, цимантрен, халкон, дихалкон, изотиазол, изоксазол, циклизация, гетероциклические соединения

Для цитирования. Колесник, И. А. Гетероциклические производные металлоценов / И. А. Колесник, Е. А. Дикусар // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 107–125.

I. A. Kolesnik, E. A. Dikusar

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

HETEROCYCLES DERIVATIVES OF METALLOCENES

Abstract. The review article is devoted to the methodology of getting derivatives containing metallocene and heterocyclic fragments united in one molecule, which allows not only strengthening the specific action and the properties of the latter, but also obtaining compounds with radically new properties. Isoxazole is a part of many biologically active compounds, and its derivatives are used to treat diseases of the central nervous system, such as anti-tumor agents, analgesics, anesthetics, muscle relaxants, antibiotics. Purposefully synthesized isothiazole derivatives exhibit antiviral, anticancer, antibiotic activity, are effective immunosuppressive drugs, anti-inflammatory and antithrombotic agents. Derivatives of these azoles have a special place in agrochemicals as herbicides, pesticides, insecticides or fungicides. In turn, ferrocene compounds are of interest due to their wide range of chemical transformations and various ways of practical use in the art of electrochemistry, catalysis, and also in medicine and biology. Moreover, it is noted that the inclusion of the ferrocene moiety in an organic molecule often leads to completely new properties, including biological activity. This is due to the increase of penetration

© Колесник И. А., Дикусар Е. А., 2017

rate of material through the cell membranes due to the high lipophilicity of the ferrocene moiety, and therefore, the occurrence of abnormal metabolism ferrocene compound. Cymantrene derivatives applications are no less diverse; however, the use of biologically active compounds based on it is limited because of quite high toxicity of cymantrene fragment. Of great interest is the ability of the cymantrene structure to transmetallation with the formation of derivatives of other metallocenes.

Keywords: ferrocene, cymantrene, chalcone, dichalcone, isothiazole, isoxazole, cyclization, heterocyclic compounds

For citation. Kolesnik I. A., Dikusar E. A. Heterocycles derivatives of metallocenes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 107–125 (In Russian).

Введение. Важнейшей задачей органической химии в XXI веке является направленный поиск и получение новых полезных химических соединений для медицины и сельского хозяйства − как основных отраслей, обеспечивающих благосостояние человечества. Большой интерес в этом отношении представляют соединения изоксазола и изотиазола, а также таких металлоценов, как ферроцен и цимантрен.

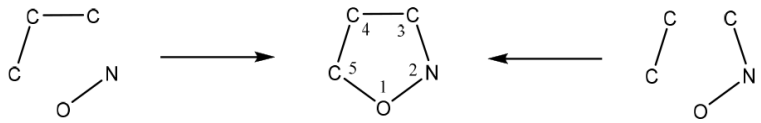
Изоксазол входит в состав множества природных биологически активных соединений, его производные используются для лечения заболеваний центральной нервной системы, как противоопухолевые агенты, анальгетики, анестетики, миорелаксанты, антибиотики [1]. Искусственно синтезированные производные изотиазола проявляют противовирусную, противораковую, антибиотическую активность, являются эффективными иммунодепрессантами, противовоспалительными и противотромбозными средствами [1]. Производные указанных азолов занимают особое место в агрохимии в качестве гербицидов, пестицидов, инсектицидов или фунгицидов [1].

В свою очередь соединения ферроцена представляют интерес благодаря широкому спектру их химических превращений и разнообразным направлениям практического использования в технике, электрохимии, катализе, а также в биологии и медицине. Более того, отмечено, что включение ферроценового фрагмента в органическую молекулу зачастую приводит к возникновению совершенно новых свойств и в том числе биологической активности. Это обусловлено увеличением скорости проникновения вещества через клеточные мембраны из-за высокой липофильности ферроценового фрагмента, а следовательно, протеканием аномального метаболизма ферроценсодержащего соединения [2]. Не менее разнообразны и направления применения цимантреновых производных; однако использование биологически активных соединений на его основе ограничено по причине достаточно высокой токсичности цимантренового фрагмента. Большой интерес представляет способность цимантреновой структуры к переметаллированию с образованием производных других металлоценов [3].

Многочисленными литературными источниками подтверждается тот факт, что объединение в одной молекуле металлоценового и гетероциклического фрагментов позволяет не только усилить специфическое действие и свойства последних, но и получить соединения с принципиально новыми свойствами [4–8]. Анализ именно этих факторов и лег в основу написания данного литературного обзора, охватывающего период с 1950 по 2016 г.

1. Общая характеристика производных изоксазола

Синтез, свойства и устойчивость изоксазольного цикла. Принципиально подходы к формированию изоксазольной системы делятся на две группы (схема 1): циклизация с формированием связей 1–5 и 2–3 либо 1–5 и 3–4 [9]. Типичной реакцией первого типа является взаимодействие гидроксиламина с 1,3-диэлектрофилами. Ко второму же относится взаимодействие с алкенами и алкинами нитрилоксида [10].



(1)

С точки зрения химического поведения изоксазол близок по свойствам к ароматической системе, однако отличается высокой лабильностью связей цикла в определенных условиях и в особенности связи N–O. По химическим свойствам он наиболее близок к пиридину, но вступает в реакции электрофильного замещения легче. Изоксазольный цикл несимметричен, вследствие чего заместители в разных положениях неодинаково влияют на его реакционную способность: особенно сильно сказывается воздействие таковых в 5-м положении кольца.

Наиболее характерной для данного гетероцикла реакцией является электрофильное замещение по 4-му положению. Взаимодействие с нуклеофилами чаще всего приводит к образованию продуктов с раскрытием цикла. Радикальные процессы для изоксазола нехарактерны, однако имеется ярко выраженная тенденция к образованию его координационных соединений.

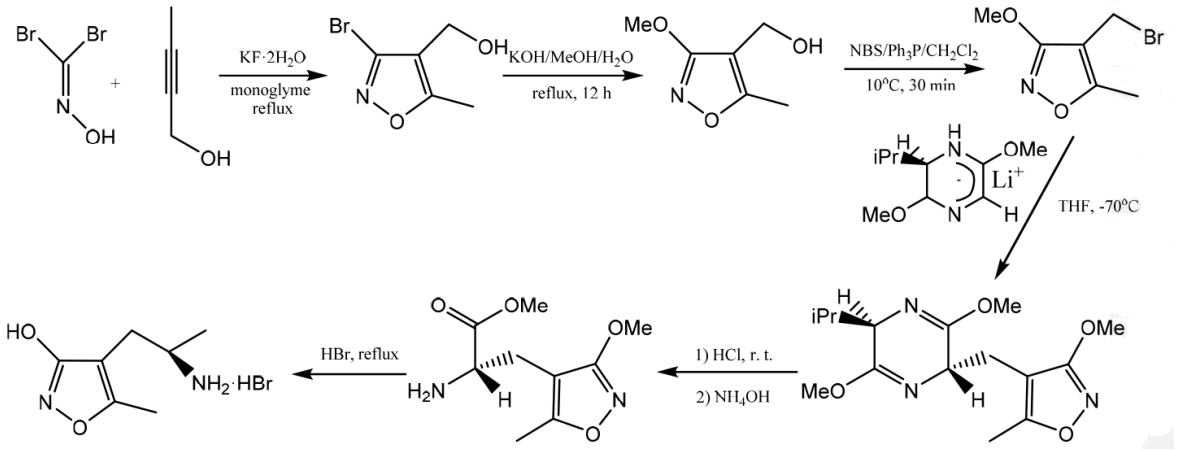
Известно значительное количество подходов по модификации экзоциклических заместителей. Так, успешно реализуется радикальное галогенирование, замещение галогенов в алкильных боковых цепях, реакции конденсации с участием метильных заместителей и многие другие процессы [9, 10]. Изоксазольный цикл демонстрирует высокую стойкость даже к сильным окислителям при условии отсутствия основной среды, а также пероксидам.

Раскрытие цикла происходит под действием нуклеофильных реагентов, в присутствии сильных восстановителей, действии водорода на платиновом катализаторе, озонолизе [9].

Биологическая активность изоксазольных соединений и направления их практического использования. Соединения, содержащие изоксазольный фрагмент, демонстрируют широкий спектр биологической активности, а также обладают уникальными физико-химическими свойствами, вследствие чего находят применение в медицине, технике и сельском хозяйстве. Не менее важное значение имеют указанные вещества в качестве исходных или промежуточных соединений в органическом синтезе [10].

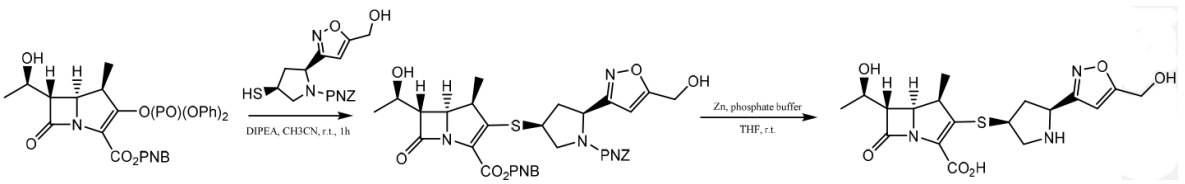
Активные прикладные исследования в области химии изоксазола и использование его в качестве строительного блока для получения новых соединений в значительной степени были вызваны обнаружением этого гетероцикла в составе многих природных биологически активных веществ: иботеновой кислоты, мусцимола [11], изоксазолсодержащих спироизоксазолинов вроде калафианина, аэротионина [12–14], *цис*-циклопент[*c*]оксазолидиновых алкалоидов (-)-пиринодемина А, циклосерина [15] и т. д.

Важным свойством производных изоксазола является их способность воздействовать на центральную нервную систему живых организмов [16]. Использование этой особенности позволило получить ряд изоксазолсодержащих соединений, являющихся терапевтическими агентами в отношении таких болезней, как ишемия мозга (препарат (S)-AMPA, схема 2), эпилепсия и нейродегенеративное расстройство [17–19]. Конденсацией циклических 1,3-дикетоэфиров с 3- и 5-аминоизоксазолами также получены противоконвульсивные агенты [20].



(2)

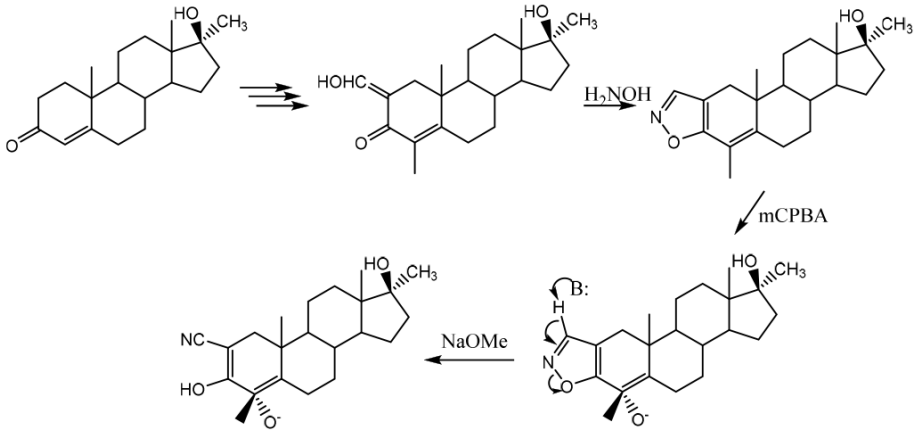
Были синтезированы соединения, проявившие также противоопухолевые [16], анестетические, анальгетические свойства, миорелаксанты, препараты для лечения гиперхолестеринемии, атеросклероза и гиперлипемии [9], вещества с противогрибковой [19] и противомикробной [21] активностью (препарат карбапенемового ряда, схема 3).



(3)

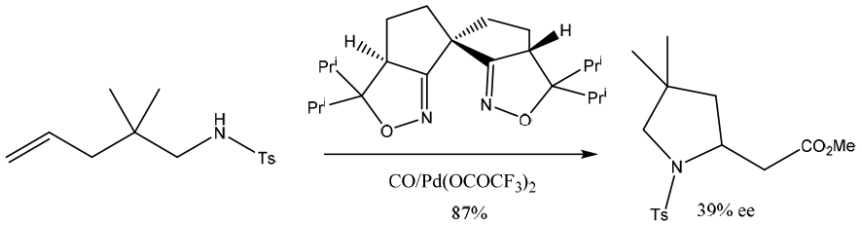
В агрохимии изоксазолы нашли применение в качестве гербицидов, эффективных в отношении сорняков многих видов, например *Echinochloa crus-galli*, *Setaria viridis* и *Avena fatua* [16].

Среди вариантов использования изоксазольных производных, не связанных с биологической активностью последних, можно отметить применение их в органическом синтезе для получения некоторых стероидов (трилостан и эпостан, схема 4) [16].



(4)

В синтетических целях также оказалась полезна склонность изоксазольных производных к образованию координационных соединений. К примеру, медные комплексы с хиральными бис-изоксазолиновыми спиросоединениями продемонстрировали высокую эффективность в реакции стереоселективного присоединения по Михаэлю (схема 5) [22, 23].

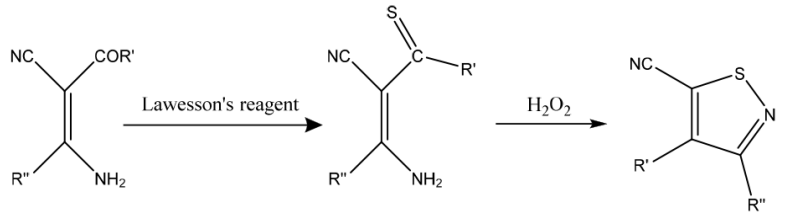


(5)

На основе бициклических оксетанов, содержащих 3-гидрокси-4-изоксазолилфенильный фрагмент [24], и рацемических бициклических изоксазолидинов созданы электрохимические сенсоры, селективные в отношении ионов тяжелых металлов [25, 26], а 3,5-дизамещенные изоксазолы с ароматическими фрагментами в боковых цепях образуют целый класс жидкокристаллических соединений нематического и смектрического типов [27].

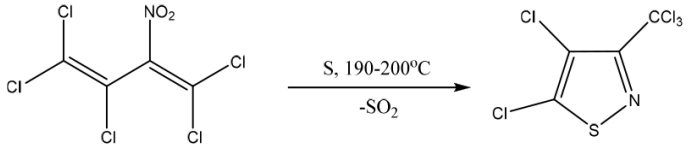
2. Общая характеристика производных изотиазола

Получение, устойчивость и реакционная способность. Впервые изотиазол был получен в 1956 г. по реакции окисления 5-аминобензо-1,2-изотиазола щелочным раствором перманганата калия с последующим декарбоксилированием образовавшейся кислоты [28]. В дальнейшем был разработан целый ряд методов получения указанного гетероцикла: окислительная циклизация N-C-C-C-S-фрагмента (схема 6) [29], реакции гетероциклизации и циклоприсоединения N-, C- и S-содержащих веществ [28], модификация других гетероциклов.



(6)

Стоит отметить, что в лаборатории элементоорганических соединений Института физико-органической химии НАН Беларуси был разработан новый метод синтеза изотиазольной системы по реакции гетероциклизации 2-нитропентахлорбута-1,3-диена (схема 7) [29].

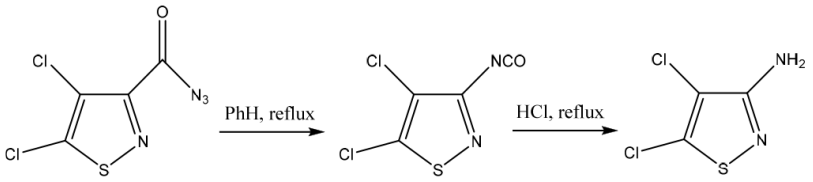


(7)

Изотиазол ведет себя как стабильное, типично ароматическое соединение, что обусловлено наличием π-системы делокализованных электронов. Тем не менее, прочность связи в изотиазольном цикле относительно невелика по сравнению с другими пятичленными циклами, содержащими два гетероатома. Так, ароматичность возрастает в ряду изотиазол > пиразол > изоксазол [30].

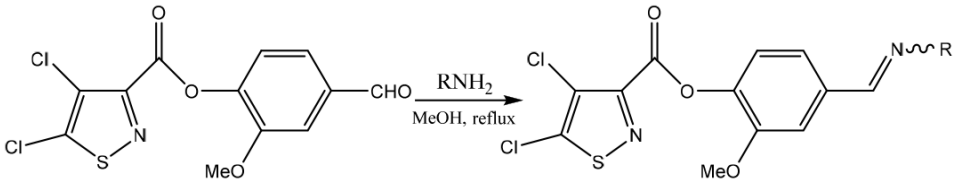
Существует множество вариантов функционализации изотиазольного фрагмента путем замены заместителей в кольце или модификации боковых цепей. При этом гетероциклическая система в большинстве случаев сохраняет свою целостность в самых разнообразных реакционных средах. Однако изотиазольный фрагмент далеко не инертен: как уже упоминалось, он проявляет ароматические свойства, вследствие чего вступает во все реакции, характерные для ароматических гетероциклов. В определенных условиях возможны также трансформация и раскрытие гетероцикла.

Применение и биологическая активность изотиазолов. Главный стимул проведения масштабных исследований в области химии изотиазола – широкий спектр полезных свойств и высокая биологическая активность его производных. Их исследование началось еще в 1967 г. с получения чрезвычайно эффективных изотиазольных аналогов пенициллина и цефалоспорина [31]. В настоящее же время около половины имеющихся литературных источников содержат информацию о направленном синтезе и использовании изотиазольных производных в агрохимических и медицинских целях [32]. В сельском хозяйстве и агротехнике изотиазолы в основном находят применение в качестве биоцидов (фунгицидов и инсектицидов) и гербицидов. Для подавления роста сорняков используются производные 4-бензоил- и 4-(гетароил)изотиазолов, 3,5-дизамещенных 4-изотиазолкарбонитрилов [33], изотиазолиламинов (схема 8) [34] и т. д., причем как самостоятельно, так и в составе различных композиций [35] ввиду наличия значительного синергетического эффекта.



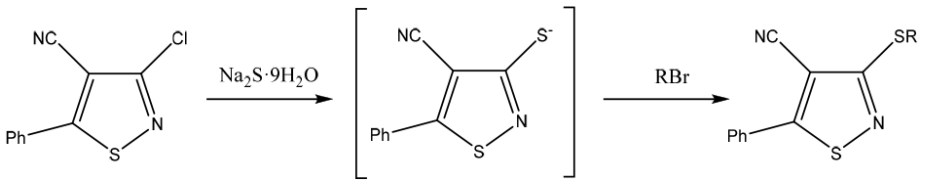
(8)

В случае некоторых изотиазольных производных 4,5-дигидро-1*H*-пиразола и 1,2,3-триазолов с изотиазольными заместителями отмечается выраженная инсектицидная активность [28, 33]. Эти соединения демонстрируют эффект синергизма по отношению к промышленным инсектицидам. Аналогичные свойства проявляют вещества, полученные объединением ванилинового и изотиазольного фрагментов в одной молекуле. В частности, сложный эфир ванилина и дихлоризотиазолкарбоновой кислоты и его азометин способны усиливать действие известных инсектицидов «Витан» и «Кербер» (схема 9) [36].



(9)

Многие изотиазольные производные проявляют противогрибковые, фунгицидные [28, 37], антибактериальные свойства [35], способны выступать в качестве регуляторов роста растений [31, 38]. Характерно, что во многих случаях какое-либо биологически активное изотиазольное производное обладает целым спектром полезных свойств [33, 34]. К примеру, 3,5-дизамещенные 4-изотиазолкарбонитрилы – эффективные гербициды, инсектициды и фунгициды (схема 10) [33].

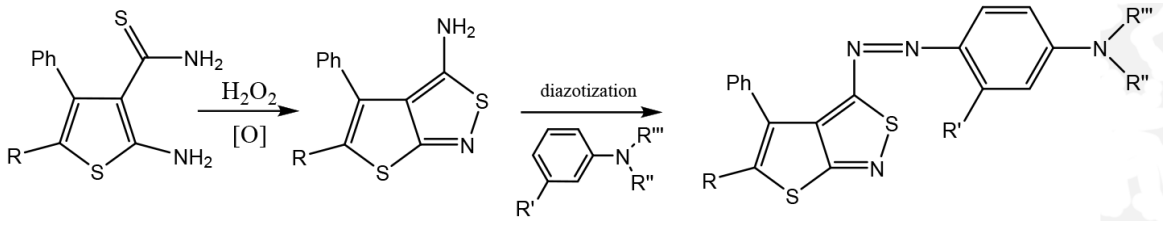


(10)

Высокая биологическая активность изотиазольных производных привела к интенсивному поиску среди них эффективных лекарственных средств. Выявлено, что многие из этих соединений проявляют противовирусную [33, 39], антибиотическую [40–42] и противораковую активность [36]. Среди них имеются вещества, перспективные для лечения болезни Альцгеймера; противовоспалительные, противотромбозные и противоконвульсивные средства; физиологически активные соединения, взаимодействующие с различными рецепторами, и иммунодепрессанты [35–47].

Не менее разнообразно и небиологическое использование изотиазолов. Их применяют в фотографии, в качестве красителей, в хемилюминесцентном анализе и для радиографической визуализации [28]. К примеру, показано, что модификация некоторых красителей изотиазольными фрагментами придает им

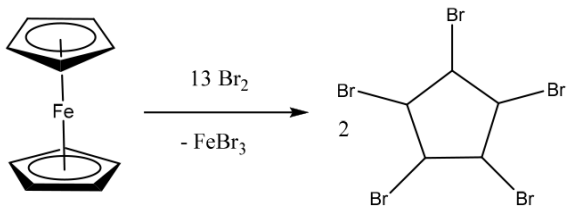
более высокую красильную стойкость и более яркое окрашивание. Синтезированные на основе изотиазола азокрасители (схема 11) интересны не только благодаря уникальным свойствам как дисперсных красителей для полиэфирных тканей, они также используются и в других областях: в лазерах, репрографической технике, препаратах для фотодинамической терапии и нелинейных оптических системах [48].



(11)

3. Общая характеристика производных ферроцена

Стабильность ферроцена и его производных. Возможность введения различных заместителей в циклопентадиенильные кольца ферроцена свидетельствует о высокой устойчивости ферроценовой системы в самых разнообразных условиях. В отсутствие химических реагентов она малочувствительна к высоким температурам. Однако воздействие определенного круга веществ – свободных галогенов, солей арилдиазония, различных кислот – уже при обычных условиях вызывает разрушение ферроценового фрагмента (схема 12).

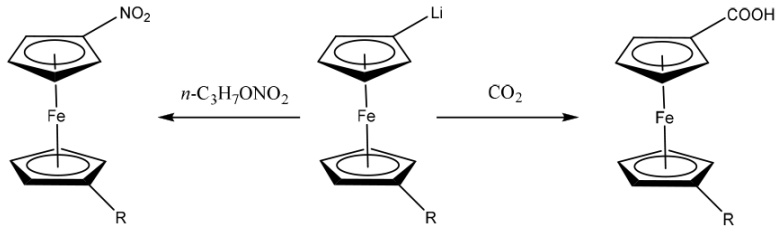


(12)

Соединения на основе ферроцена, содержащие в α-положении к ядру атом, несущий частичный положительный заряд, подвержены фотоокислению. Наиболее активно этот процесс протекает в кислых растворах, однако известны и случаи щелочного фотолиза [49].

Реакционная способность производных ферроцена. Ферроцен, в том числе замещенный, ведет себя как ароматическое соединение. Он вступает в реакции электрофильного замещения (сульфируется, алкилируется, ацилируется и фосфорилируется по Фриделю–Крафтсу, меркурируется и металлируется литий- и магнийорганическими соединениями) легче, чем бензол. Электрофильное замещение протекает преимущественно в кислой среде, причем электронодонорные заместители ускоряют этот процесс, напротив, соединения с одним акцепторным заместителем в кольце реагируют с трудом, а с двумя заместителями инертны в реакциях указанного типа.

Особый интерес представляют литиевые и ртутные производные ферроцена. Атомы углерода, непосредственно связанные с литием или ртутью в таких соединениях, обладают повышенной нуклеофильностью, так что обмен металла на другие группы в них протекает очень легко. Вследствие чего указанные производные играют важнейшую роль в синтезе ферроценовых производных (схема 13) [50].

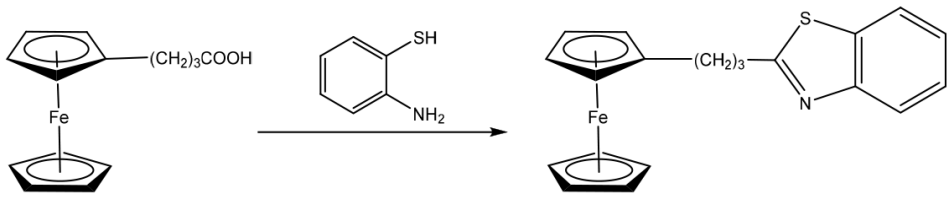


(13)

К другим типам реакций, характерных для ферроцена, относятся окисление по атому железа и разрыв связи Fe–C. Последний реализуется при действии очень сильных восстановителей (водород в присутствии никеля Ренея при высокой температуре или щелочные металлы в жидком аммиаке). Благодаря высокой химической активности ферроцена удалось синтезировать огромное количество его производных, относящихся почти ко всем классам органических соединений [51].

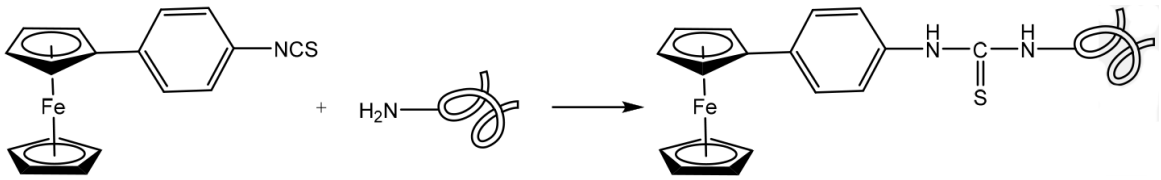
Практическая значимость производных ферроцена. Уникальные свойства самого ферроцена и соединений, полученных на его основе, обусловливают широкий спектр направлений их использования. В целях систематизации можно выделить четыре основных типа приложений: поглотители излучений

различных видов, регуляторы процессов горения, компоненты редокс-систем и биологически активные соединения [49]. Группу поглотителей излучений составляют арильные производные ферроцена (например, *о*-оксибензоилферроцен) как эффективные ингибиторы светового старения полимеров, соединения с бензоксазольными и бензотиазольными заместителями как осветляющие агенты в текстильной промышленности (схема 14), кремнийорганические ферроценовые производные – термостабилизаторы полимеров.



(14)

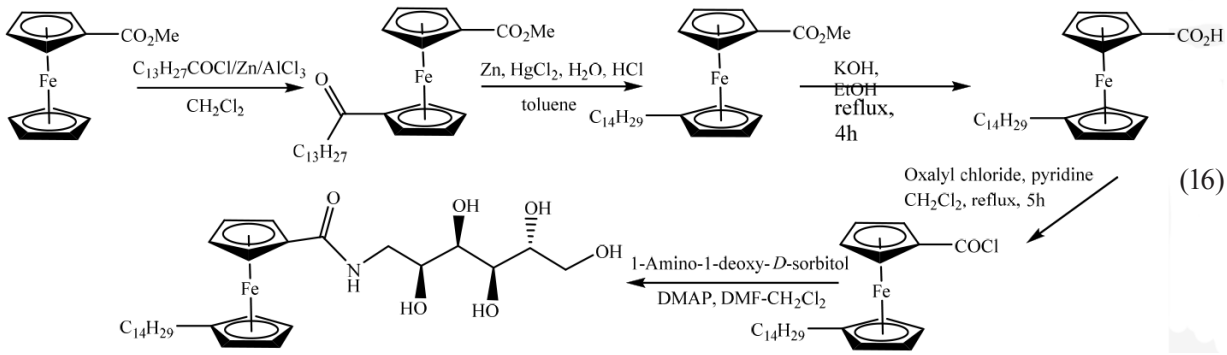
Практический интерес представляют цианиновые и индолениновые соединения, модифицированные ферроценом, а также ферроксоантрахиноны как эффективные красители. Способность к образованию прочных связей с биосубстратами клеток и тканей делает ферроценовые производные перспективными гистохимическими красителями и агентами для маркировки пептидов [52, 53]. Для этих целей наиболее часто используются соединения ферроцена с изоцианатными группами, образующие с аминогруппами белков производные тиомочевины (схема 15). Стоит также упомянуть, что ферроценовые метки представляют интерес для иммуноанализа, а также электронно-микроскопических, электрофоретических и радиографических исследований [54].



(15)

Наиболее часто встречающимися соединениями со свойствами регуляторов горения являются ферроцен и его гомологи, винил-, алкен-, формил- и циклопентенилферроцены, ферроценкарбоновая кислота, спирты на основе ферроцена. Зачастую одним и тем же соединениям присущи антидымные, антинагарные, антидетонационные, каталитические свойства. Помимо индивидуальных соединений, возможно использование двух- и многокомпонентных смесей. Стоит отметить, что до настоящего времени ферроцен и его производные не стали общепризнанными антидетонаторами вследствие осаждения продукта сгорания (оксида железа) на деталях двигателей, что ухудшает их рабочие характеристики и ускоряет износ. С добавлением, а иногда и на основе производных ферроцена изготавливают специфические топливные композиции, получают при использовании неорганических нитратов ртути, церия и меди взрывчатые смеси с улучшенными свойствами [55]. Ферроцен и его производные находят применение в качестве катализаторов горения твердых ракетных топлив, противодымных добавок к топливам и полимерам [56].

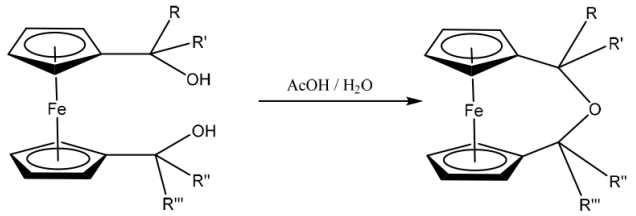
Способность ферроцена к обратимой реакции окисления–восстановления в мягких условиях позволяет использовать эту систему для создания железоорганических ионобменных смол, полимеров-редокситов, ферроценовых электродов, антистатических средств, редокс-активных жидкокристаллических материалов (схема 16) [57].



(16)

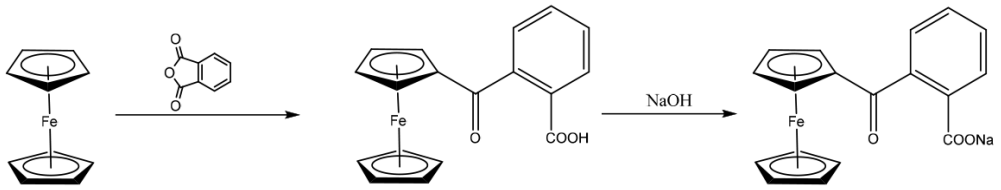
Сильные электронодонорные свойства и способность к комплексообразованию ферроценового фрагмента обусловливают его использование при создании хромофоров для нелинейной оптики [58], электродных покрытий [59], электрохимических сенсоров для распознавания анионов [60] и катионов [61].

Множество сведений успешного применения ферроценовых производных в медицине свидетельствует о их значительной биологической активности. Последней способствует высокая стабильность, безопасность [62] и выраженная липофильность ферроценового фрагмента, а также способность переходить в водорастворимую высокоактивную солевую форму [63]. Одним из первых направлений использования производных ферроцена в медицине стал синтез препаратов для лечения железодефицитной анемии (схема 17) [64].



(17)

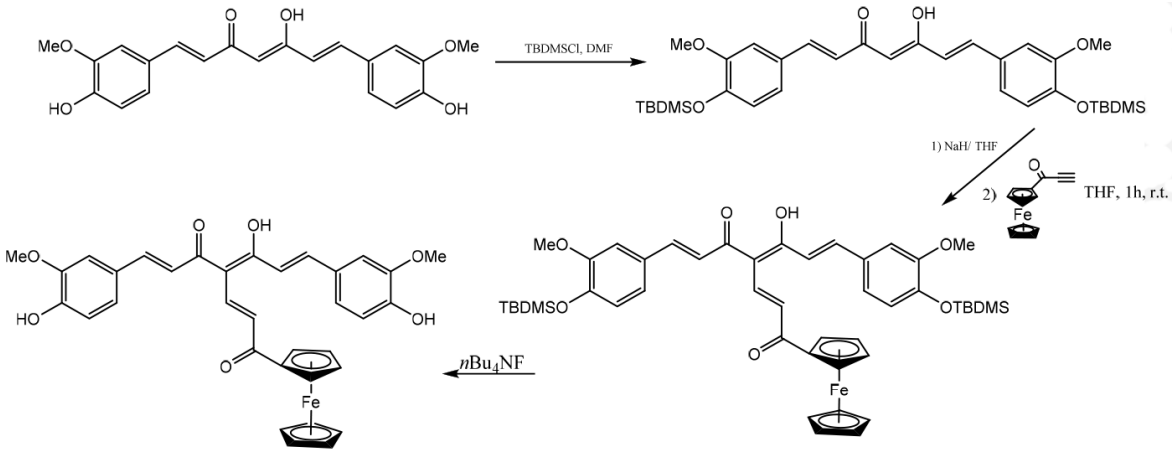
Первый лекарственный препарат на основе ферроцена разработан в СССР (схема 18) – Ферроцерон – натриевая соль *о*-карбоксибензоилферроцена [64], эффективно излечивающий различные формы железодефицитной анемии, пародонтоз, тяжелое заболевание носоглотки – озену [49].



(18)

С использованием ферроценовых фрагментов получены также противоязвенные, противомалярийные [65–67] препараты, антибиотки цефалоспоринового и пенициллинового ряда [55], иммуностимулирующие агенты [68], антиоксиданты [66, 69], противораковые агенты [70].

Интересно, что введение ферроценового фрагмента способно повышать, а иногда и кардинально изменять [71] уже присущую соединениям биологическую активность. Например, модификация природных биологически активных соединений – куркуминоидов – ферроценом в значительной степени усиливает их противораковые свойства при отсутствии негативного воздействия на здоровые клетки (схема 19) [72].



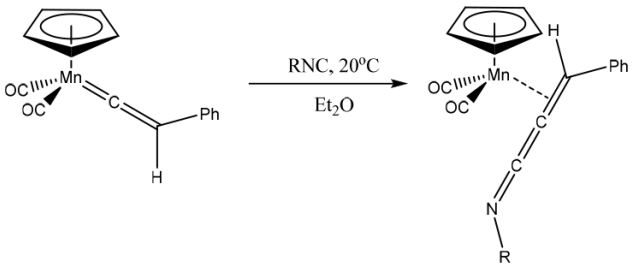
(19)

Стоит также отметить, что ввиду многообразия реакционной способности ферроцена и отсутствия ограничений для введения ферроценильного остатка в структуру известных лигандных систем существуют фактически безграничные возможности для синтеза лигандов, что привело к бурному развитию координационной химии соединений ферроцена [51, 73]. Интерес к металлокомплексам с ферроценильными лигандами обусловлен сильным донорным влиянием ферроценового фрагмента, что серьезно сказывается на свойствах комплексных соединений [58]. Лиганды на основе ферроцена нашли широкое применение в стереоселективном синтезе [58, 70, 74–76], а ферроценсодержащие макрокомплексы – в гомогенном катализе [77, 78]. Асимметрический синтез – далеко не единственная область применения комплексов с ферроценовыми лигандными системами: указанные соединения перспективны как редокс-переключаемые сенсоры [58, 79], противомикробные [80], противораковые [51] агенты. Некоторые производные ферроцена нашли применение в сельском хозяйстве в качестве компонентов фунгицидов, акарицидов, пестицидов, причем зачастую в качестве синергистов [81].

4. Общая характеристика производных цимантрена

Разнообразие производных цимантрена и его реакционная способность. Цимантрен благодаря высокой устойчивости к окислению, термической стабильности и разнообразной реакционной способности является уникальным представителем металлорганических соединений.

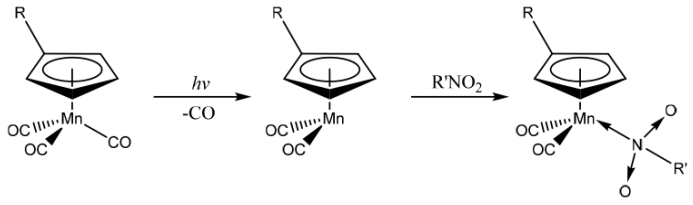
Использование основного типа реакций цимантрена – замещения атома водорода циклопентадиенильного лиганда, а также других общеизвестных синтетических методов позволяет получать широкий спектр соединений на основе этого металлоцена с самыми разнообразными заместителями в кольце. По числу доступных производных он уступает только ферроцену. Большая их часть была синтезирована и изучена на предмет реакционной способности, стереохимических особенностей и хироптических свойств уже к середине 80-х годов XX века. В настоящее же время основные усилия ученых направлены на изучение химии карбеновых (реакция карбенового комплекса цимантрена с изонитрилом, схема 20), карбиновых, винилиденовых, кумуленилиденовых комплексов, а также комплексов с бориленами и другими более сложными лигандами [82, 83].



(20)

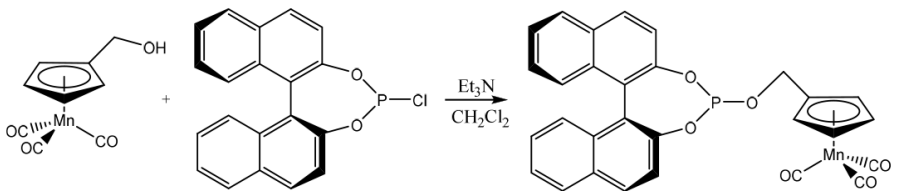
Производные цимантрена склонны к изменению лигандного окружения центрального атома путем замещения координированных молекул CO на другие двухэлектронные лиганды, содержащие донорные атомы; реакциям оксилительного присоединения замещенных силанов, взаимодействию с протонными и апротонными кислотами, а также галогенами. Последние превращения протекают с образованием малоизученных нейтральных или катионных комплексов 7-координационного марганца, тогда как устойчивым является 6-координационное состояние [3].

Применение производных цимантрена. Особенности строения и свойств цимантрена, а также обилие производных приводят к тому, что пути использования соединений на его основе многочисленны и разнообразны. Вещества, содержащие цимантреновый фрагмент, служат основой для создания отдельного класса фотохромных материалов, которые могут быть использованы при создании оптических приборов, так как способны играть роль молекулярных переключателей, элементов памяти и химических сенсоров [84]. Взаимодействие с цимантреном является качественной реакцией для определения следовых количеств нитросоединений (схема 21), что может использоваться в криминалистике для идентификации остаточных количеств взрывчатых веществ [85].



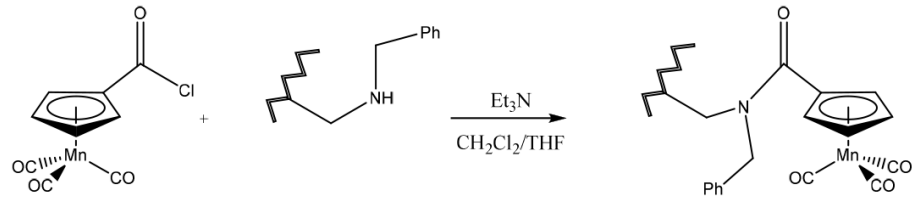
(21)

Внедрением цимантренового фрагмента можно формировать планарную хиральность в молекулах, изначально не обладающих плоскостью симметрии. Примером может служить возникновение хиральности указанного типа в молекулах стероидов [86]. Производные цимантрена в качестве лигандов (синтез цимантренсодержащего фосфинового лиганда, схема 22) привлекают особое внимание благодаря широкому диапазону проявляемой ими каталитической активности [87, 88].



(22)

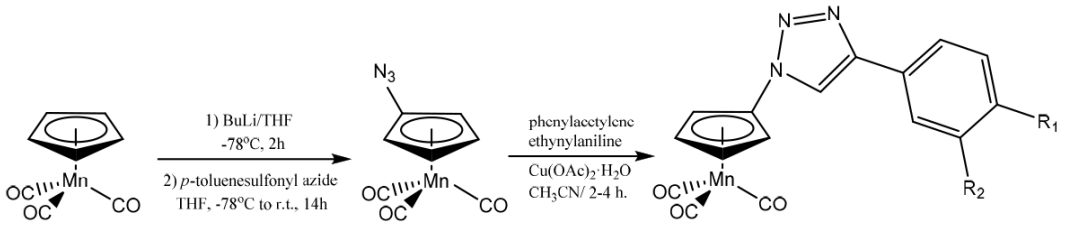
Интересны также варианты использования цимантрена для получения материалов с новыми свойствами. Модификация высокомолекулярных соединений цимантреном (схема 23) увеличивает прочность полимеров [89, 90], влияет на электрические и магнитные характеристики материалов. Полимеры на основе цимантреновых фрагментов, связанных алкиновыми мостиками, обладают электропроводящими свойствами и являются перспективными электродными материалами [91].



(23)

Цимантрен нашел применение и в неорганической химии. Так, полимерные и олигомерные фосфазеновые комплексы цимантрена являются прекурсорами для получения наноструктурированного пирофосфата марганца [92].

Таким образом, область практического использования цимантрена в основном связана с техникой и производством материалов. Однако к настоящему времени получено немало сведений о биологической активности соединений цимантрена и их применении в биохимии. Так, цимантрен является надежным металлорганическим биомаркером, конъюгаты которого с пептидами могут быть использованы как ИК-спектроскопические зонды в исследовании биораспределения пептидов [93, 94] и универсальные реагенты для иммунного анализа [95]. В медицине цимантреновые конъюгаты нашли применение в качестве эффективных препаратов для лечения рака, малярии и бактериальных инвазий [96–99], а также заболеваний, вызываемых трипаносомами (синтез противотрипаносомного препарата, схема 24) [100].



(24)

Отдельный интерес представляют производные цимантрена как вещества, способные в процессе метаболизма в человеческом организме к выделению дозированных количеств угарного газа, что находит применение в терапевтических целях [101].

Заключение. В лаборатории элементоорганических соединений Института физико-органической химии НАН Беларуси проводятся работы по синтезу и изучению свойств металлоорганических соединений и металлоценов начиная с 1959 г. Вначале под руководством доктора химических наук, профессора, члена-корреспондента Ю. А. Ольдекопа (1918–1992), затем доктора химических наук, члена-корреспондента Н. А. Майера (1932–2012) [102–104], а в настоящее время продолжаются работы под руководством доктора химических наук, профессора, члена-корреспондента В. И. Поткина [105]. Было установлено, что химическая модификация производных металлоценов позволяет целенаправленно придавать этим соединениям широкий спектр полезных свойств, существенно расширяющий диапазон их возможного практического применения [106–131].

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты Х 15СО-006, Х 15 М-029) и Сибирского Отделения Российской академии наук (грант СО РАН № 4).

Acknowledgements. This work has been performed with a financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grants № Х 15СО-006 and Х 15 М-029) and Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (grant СО РАН № 4).

Список использованных источников

1. Машковский, М. Д. Лекарственные средства / М. Д. Машковский. – М.: Новая Волна, 2014.

2. King, L. C. The reaction of ketones with iodine and thiourea / L. C. King, R. J. Hlavacek // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – Vol. 72, N 8. – P. 3722–3725.

3. Гинсбург, А. Г. Химия цимантрена / А. Г. Гинсбург // Усп. химии. – 2009. – Т. 78. – № 3. – С. 211–226.

4. Synthesis of ferrocenyl-oxazolines by ring expansion of N-ferrocenoyl-aziridine-2-carboxylic esters / B. F. Bonini [et al.] // Tetrahedron: Asymmetry. – 2003. – Vol. 14, N 21. – P. 3321–3327.

5. Synthesis of redox-active ferrocene pyrazole conjugates and their cytotoxicity in human mammary adenocarcinoma MCF-7 cells / W. C. M. Duivenvoorden [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 358; 11. – P. 3183–3189.

6. Design, synthesis and biological investigation of certain pyrazole-3-carboxylic acid derivatives as novel carriers for nitric oxide / E.-S. M. N. Abdel-Hafez [et al.] // Bioorg. Med. Chem. – 2009. – Vol. 11, N 17. – P. 3829–3837.

7. Synthesis and selective antitubercular and antimicrobial inhibitory activity of of novel N-substituted α-amino acids containing ferrocenyl pyrazole-moiety / M. D. Joksovic [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2009. – Vol. 694, N 24. – P. 3935–3942.

8. Synthesis and biological activity research of novel ferrocenyl-containing thiazole imine derivatives / Y. Haibo [et al.] // J. of Organometallic Chemistry. – 2007. – Vol. 692, N 24. – P. 991–996.

9. Kochetkov, N. K. Recent developments in isoxazole chemistry / N. K. Kochetkov, S. D. Sokolov // Adv. Heterocycl. Chem. – 1963. – Vol. 2, N 18. – P. 365–422.

10. Recent advances in isoxazole chemistry / A. V. Galenko [et al.] // Russ. Chem. Rev. – 2015. – Vol. 84, N 4. – P. 335–377.

11. Liu, J. K. N-containing compounds of macromycetes / J. K. Liu // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105, N 7. – P. 2723–2744.

12. Isoxazoles / D. Giomi [et al.] // Compr. Heterocycl. Chem. III. – 2008. – Vol. 4. – P. 365–485.

13. Novel Bromotyrosine Alkaloids: Inhibitors of Mycothiol S-Conjugate Amidase / G. M. Nicholas [et al.] // Org. Lett. – 2001. – Vol. 3, N 10. – P. 1543–1545.

14. Phase II study of acivicin in patients with recurrent high grade astrocytoma / I. N. Olver [et al.] // J. Clin. Neurosci. – 1998. – Vol. 5, N 1. – P. 46–48.

15. Effect of a Y265F mutant on the transamination-based cycloserine inactivation of alanine racemase / T. D. Fenn [et al.] // Biochemistry. – 2005. – Vol. 44, N 14. – P. 5317–5327.

16. Sutharchanadevi, M. Isoxazoles / M. Sutharchanadevi, R. Murugan // Comprehensive Heterocyclic Chemistry II – 1996. – Vol. 3. – P. 221–260.

17. Enantioselective synthesis of (S)-2-amino-3-(3-hydroxy-5-methylisoxazole-4-yl)propanoic acid / R. Amici [et al.] // J. Chem. Inf. Model. – 2013. – Vol. 53, N 9. – P. 1689–1699.

18. Structural determinants of AMPA agonist activity in analogues of 2-amino-3-(3-carboxy-5-methyl-4-isoxazolyl)propionic acid: synthesis and pharmacology / B. Bang-Andersen [et al.] // J. Med. Chem. – 2000. – Vol. 43, N 25. – P. 4910–4918.

19. Convergent synthesis and pharmacology of substituted tetrazolyl-2-amino-3-(3-hydroxy-5-methyl-4-isoxazolyl)propionic acid analogues / S. B. Vogensen [et al.] // J. Med. Chem. – 2005. – Vol. 48, N 9. – P. 3438–3442.

20. Synthesis and anticonvulsant activity of enaminones. 4. Investigations on isoxazole derivatives / N. D. Eddington [et al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2002. – Vol. 37, N 8. – P. 635–648.

21. Synthesis and antibacterial activity of new carbapenems containing isoxazole moiety / Y. K. Kang [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2000. – Vol. 10, N 2. – P. 95–99.

22. Design and synthesis of the first Spiro Bis(isoxazoline) Derivatives as asymmetric ligands / M. A. Arai [et al.] // Org. Lett. – 1999. – Vol. 1, N 11. – P. 1795–1797.

23. A new asymmetric wacker-type cyclization and tandem cyclization promoted by Pd(II)-spiro bis(isoxazoline) catalyst / M. A. Arai [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123, N 12. – P. 2907–2908.

24. Synthesis of bicyclic dioxetanes bearing a 3-hydroxy-4-isoxazolylphenyl moiety: new CIEEL-active dioxetanes emitting light with remarkable high-efficiency in aqueous medium / M. Matsumoto [et al.] // Tetrahedron Lett. – 2002. – Vol. 43, N 49. – P. 8955–8958.

25. Ratiometric Fluorescent Sensor for Ag(I) with High Selectivity and Sensitivity / R.Yang [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125, N 10. – P. 2884–2885.

26. Selective complexation of metals with isoxazolidine-containing fluorophores / L. Fang [et al.] // Tetrahedron Lett. – 2005. – Vol. 46, N 1. – P. 173–176.

27. Solid-phase synthesis of liquid crystalline isoxazole library / T. Haino [et al.] // Tetrahedron Lett. – 2004. – Vol. 45, N 11. – P. 2277–2279.

28. Кабердин, Р. В. Изотиазолы (1,2-тиазолы): синтез, свойства и применение / Р. В. Кабердин, В. И. Поткин // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, вып. 8. – С. 764–784.

29. Clerici, F. Isothiazole / F. Clerici [et al.] // Comprehensive Heterocycl. Chem. – 2008. – Vol. 4. – P. 543–633.

30. Elgazwy, A. S. H. The chemistry of isothiazoles / A. S. H. Elgazwy // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59, N 650. – P. 7445–7463.

31. Синтез некоторых функциональных производных изотиазола / В. И. Поткин [и др.] // Вес. Акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – N 4. – P. 85–88.

32. Pat. USA 9067898. Preparation of GPR120 agonists for the treatment of type II diabetes [text]; assignor: Janssen Pharmaceutica NV. – N 20140275179A1; filed 07.03.2014; patented 30.06.2015.

33. Synthesis of New 3,4,5-Trisubstituted Isothiazoles as Effective Inhibitory Agents of Enteroviruses / C. C. C. Cutri [et al.] // Bioorg. Med. Chem. – 1999. – Vol. 7. – P. 225–230.

34. Поткин, В. И. Синтез 3-амино-4,5-дихлоризотиазола / В. И. Поткин, Ю. С. Зубенко // Журн. орг. химии. – 2009. – Т. 45, вып. 4. – С. 568–572.

35. Синтез амидов и эфиров 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты / Н. И. Нечай [и др.] // Журн. орг. химии. – 2004. – Т. 40, вып. 7. – С. 1050–1055.

36. Synthesis of Novel Vanillin Derivatives Containing Isothiazole Moieties and its Synergistic Effect in Mixtures with Insecticides / V. Potkin [et al.] // NPC. – 2009. – Vol. 4, N 9. – P. 1205–1208.

37. Preparation of benzoyl compounds and herbicides containing them for rice paddy / K. Mineyuko [et al.] // Current Bioactive Compounds. – 2005. – Vol. 1, N. 1. – P. 102–105.

38. Синтез 3-трихлорметил-4,5-дихлоризотиазола из 2-нитропентахлор-1,3-бутадиена и элементарной серы: новая реакция нитросоединений / Р. В. Кабердин [и др.] // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 300, N 5. – P. 1133–1135.

39. In vitro antiviral activity of four isothiazole derivatives against poliovirus type 1 / M. R. Pinizzotto [et al.] // Antiviral Research. – 1992. – Vol. 19, N 1. – P. 29–41.

40. Bürli, R. W. DNA Binding Ligands with Excellent Antibiotic Potency Against Drug-Resistant Gram-Positive Bacteria / R. W. Bürli [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2002. – Vol. 12, N 18. – P. 2591–2594.

41. Barchiesi, F. In vitro and in vivo anticryptococcal activities of a new pyrazolo-isothiazole derivative / F. Barchiesi [et al.] // J. Antimicrob. Chemother. – 2003. – Vol. 51, N 1. – P. 167–170.

42. DNA Binding Ligands Targeting Drug-Resistant Bacteria: Structure, Activity and Pharmacology / J. A. Kaizerman [et al.] // J. Med. Chem. – 2003. – Vol. 46, N 18. – P. 3914–3929.

43. Синтез 5-алкил(арил)сульфанилпроизводных 3-трихлорметил-4-хлоризотиазола и 4-хлоризотиазол-3- карбоновой кислоты / В. И. Поткин [и др.] // Журн. орг. химии. – 2007. – Т. 43, вып. 4. – С. 590–593.

44. Discovery of novel isothiazole inhibitors of the TrkA kinase: structure – activity relationship, computer modeling, optimization and identification of highly potent antagonists / B. Lippa [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2006. – Vol. 16, N 13. – P. 3444–3448.

45. Isothiazoles as active-site inhibitors of HCV NS5B polymerase / S. Yan [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2007. – Vol. 17, N 1. – P. 28–30.

46. 2-(Diethylamino)thieno[1,3]oxazin-4-ones as Stable Inhibitors of Human Leukocyte Elastase / M. Gutschow [et al.] // J. Med Chem. – 1999. – Vol. 42, N 9. – P. 5437–5447.

47. Синтез и некоторые реакции арил-4,5-дихлоризотиазол-3-илкетонов / В. И. Поткин [и др.] // Журн. орг. химии. – 2007. – Т. 43, N 10. – С. 1536–1540.

48. Pawar, G. G. The synthesis and application of 3-arylazo-4-phenylthieno[2,3-*c*]isothiazole and ethyl 3-arylazo-4-phenylthieno[2,3-*c*]isothiazole-5-carboxylate / G. G. Pawar [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 70, N 6. – P. 799–805.

49. Несмеянов, А. Н. Ферроцен и родственные соединения. Избр. тр. 1969–1979 / А. Н. Несмеянов. – М.: Наука, 1982.

50. Несмеянов, А. Н. Химия ферроцена. Избранные труды / А. Н. Несмянов. – М.: Наука, 1969.

51. Распопова, Е. А. Строение, свойства и комплексообразующая способность полидентантных хелатирующих систем на основе ферроценоилгидразонов карбонильных соединений: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Е. А. Распопова. – Ростов-на-Дону, 2014.

52. Mann, L. T. Jr. A semimicro synthesis of Ferrocene (^{59}Fe) and some derivatives useful as «tags» for proteins / L. T. Jr. Mann // J. Labelled. Compounds. – 1967. – Vol. 3, N 2. – P. 87–97.

53. Allen, D. E. Robust metal complexes, ferrocenylmethyl carboxyhydrazide and 1-chloromercuriferrocene as electron-opaque stains for aldehydes and thiol groups / D. E. Allen, D. D. Perrin // J. Hystochem. And Cytochem. – 1974. – Vol. 22, N 10. – P. 919–928.

54. Hartmut, F. Ferrocen-markierte Proteine / F. Hartmut // Naturwissenschaften. – 1967. – Vol. 54, N 13. – P. 339.

55. Методы элементо-органической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен / Э. Г. Перевалова [и др.]. – М.: Наука, 1983.

56. Противодымные присадки к дизельному топливу / А. Н. Несмеянов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1975. – N 3. – С. 40–42.

57. Ferrocene-containing carbohydrate surfactant: thermotropic and lyotropic phase behavior / B. Donnio [et al.] // Organometallics. – 2000. – Vol. 19, N 16. – P. 3077–3081.

58. Ekka, B. Synthesis and characterization of organometallic Schiff base compounds: dis. … m. s. chem. / B. Ekka. – Rourkela, 2011.

59. Ferrocenyl-functionalized poly(propylenimine)dendrimers / I. Cuadrado [et al.] // Organometallics. – 1996. – Vol. 15, N 25. – P. 5278–5280.

60. Aza-crown ethers attached to dendrimers through amidoferrocenyl units / B. González [et al.] // Organometallics. – 2006. – Vol. 25, N 15. – P. 3558–3561.

61. Fallis, A. The synthesis and characterization of 1,1'-disubstituted ferrocene imine Schiff base ligand systems for use as potential environmental heavy metal cationic sensors: dis. … m. s. chem. / A. Fallis. – Columbia, 2008.

62. Шугаев, Б. Б. Токсикология и гигиена продуктов нефтехимических производств / Б. Б. Шугаев, А. В. Биткина. – Ярославль: Ярославский мед. ин-т, 1972.

63. Pat. USA 3408376. Novel process for preparing ferrocene-cyclic ethers; assignor: Colgate-Palmolive Company. – N 2000131736/09; filed 07.10.1965; patented 24.05.1966.

64. A new preparation (ferrotseron) for the treatment of iron-deficiency anemia / A. N. Nesmeyanov [et al.] // Pharm. Chem. J. – 1972. – Vol. 6, N 4. – P. 269–271.

65. De, I. Synthesis and characterisation of ferrocenyl chalcone: dis. … m. s. chem. / I. De. – Rourkela, 2008.

66. Antiplasmodial activity of ferrocenyl chalcones: investigations into the role of ferrocene / X. Wu [et al.] // Eur. J. Pharm. Sci. – 2006. – Vol. 27, N 2–3. – P. 175–187.

67. Bioorganometallic compounds with antimalarial targets: inhibiting hemozoin formation / M. Navarro [et al.] // Organometallics. – 2012. – Vol. 31, N 16. – P. 5715−5727.

68. Ferricenium complexes: a new type of water-soluble antitumor agent / P. Köpf-Maier [et al.] // J. Cancer Res. Clin. Oncol. – 1984. – Vol. 108, N 3. – P. 336–340.

69. Zhang, J. Synthesis, characterization and antioxidant activity of ferrocenylhydrazones / J. Zhang, R. Liu // J. Chem. Soc. Pakistan. – 2011. – Vol. 33, N 3. – P. 356–359.

70. Braga, S. S. A new age for iron: antitumoral ferrocenes / S. S. Braga, A. M. S. Silva // Organometallics. – 2013. – Vol. 32, N 20. – P. 5626–5639.

71. Synthesis and structural characterization of ferrocenyl-substituted aurones, flavones, and flavonols / K. N. Tiwari [et al.] // Organometallics. – 2011. – Vol. 30, N 20. – P. 5424–5432.

72. Synthesis of the first ferrocenyl derivatives of curcuminoids / A. Arezki [et al.] // Organometallics. – 2009. – Vol. 28, N 6. – P. 1606–1609.

73. Synthesis, structural characterization, and properties of a new range of strained 2-aza[3]ferrocenophane ligands: dual behavior as electrochemical sensors of metal ions or anions / A. Tarraga [et al.] // Organometallics. – 2002. – Vol. 21, N 10. – P. 2055–2065.

74. Šebesta, R. Novel chiral ferrocene imines / R. Šebesta, M. Sališová // Chem. Pap. – 2001. – Vol. 55, N 5. – P. 297–301.

75. Ferrocene-substituted bis(imino)pyridine iron and cobalt complexes: toward redox-active catalysts for the polymerization of Ethylene / V. C. Gibson [et al.] // Organometallics. – 2006. – Vol. 25, N 8. – P. 1932–1939.

76. New Reagent for Chiral Recognition Containing a five-membered palladacycle with a σ(Pd-$C_{sp^2,\ ferrocene}$) Bond / C. López [et al.] // Organometallics. – 1997. – Vol. 7333, N 8. – P. 3261–3266.

77. Novel palladacycles containing [C(sp^2, ferrocene), N, O]$^-$ or [C(sp^2, ferrocene), N, O]$^{2-}$ terdentate ligands / S. Pérez [et al.] // Organometallics. – 2006. – Vol. 25, N3. – P. 596–601.

78. Synthesis and characterization of Cu(I) and Zn(II) complexes with new sulfur-bearing isoxazole- or pyrazole-based ligands / N. Urdaneta [et al.] // Inorg. Chem. Commun. – 2015. – Vol. 55. – P. 43–47.

79. Homotrimetallic oxazolo-ferrocene complexes displaying tunable cooperative interactions between metal centers and redox-switchable character / A. Tárraga [et al.] // Organometallics. – 2001. – Vol. 20, N 11. – P. 2145–2152.

80. Abd-Elzaher, M. M. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with ferrocenyl Schiff bases containing a phenol moiety / M. M. Abd-Elzaher // Appl. Organomet. Chem. – 2004. – Vol. 18, N 4. – P. 149–155.

81. Inclusion complexes of ferrocenes and *β*-cyclodextrins. Critical appraisal of the electrochemical evaluation of formation constants / D. Osella [et al.] // Organometallics. – 2000. – Vol. 19, N 14. – P. 2791–2797.

82. Kalinin, V. N. Reactions of vinylidene and allenylidene cymantrene derivatives with isonitriles / V. N. Kalinin [et al.] // J. Organomet. Chem. – 1989. – Vol. 379, N 3. – P. 303–309.

83. Herndon, J. W. The chemistry of the carbon–transition metal double and triple bond: annual survey covering the year 2009 / J. W. Herndon // Coord. Chem. Rev. – 2011. – Vol. 255, N 1–2. – P. 3–100.

84. Synthesis and photochemical properties of 1,2,3-triazoles containing (cyclopentadienyl)(tricarbonyl)manganese / L. N. Telegina [et al.] // Russ. J. Inorg. Chem. – 2015. – Vol. 60, N 11. – P. 1422–1426.

85. Selective photodetection of nitro compounds via cophotolysis with cymantrene / V. A. Nefedov [et al.] // Mendeleev Commun. – 2007. – Vol. 17, N 3. – P. 167–169.

86. Introduction of a planar chirality onto steroid substrates: Synthesis of (S) and (R)-2′-formylcymantrenyl-17α-ethynylestradiols using (S) and (R)-1-formyl-2-iodo-cymantrenes / B. Ferber [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2004. – Vol. 689, N 25. – P. 4872–4876.

87. Heterocyclic cymantrene derivatives in the radical polymerization of methyl methacrylate / R. M. Islamova [et al.] // Dokl. Chem. – 2012. – Vol. 446, N 2. – P. 215–219.

88. Cymantrene-derived monodentate phosphites: new ligands for Rh-catalyzed enantioselective hydrogenation / S. E. Lyubimov [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2006. – Vol. 691, N 26. – P. 5992–5995.

89. Cymantrene-based iminodiamidophosphites: the first phosphite-type ligands with planar chirality / K. N. Gavrilov [et al.] // Tetrahedron: Asymmetry. – 2005. – Vol. 16, N 19. – P. 3224–3231.

90. Setayesh, S. Synthesis of Cymantrene-Containing Organometallic Polymers Using the Suzuki Coupling / S. Setayesh, U. Bunz // Organometallics. – 1996. – Vol. 7333, N 6. – P. 5470–5472.

91. Vorotyntsev, M. A. Metallocene-containing conjugated polymers / M. A. Vorotyntsev, S. V. Vasilyeva // Advanc. Colloid Interface Sci. – 2008. – Vol. 139, N 1–2. – P. 97–149.

92. Polymer and oligomer phosphazene cymantrene derivatives as solid state precursors of nanostructured manganese pyrophosphate / D. Diaz [et al.] // Polym. Bull. – 2009. – Vol. 63, N 6. – P. 829–835.

93. Microwave-assisted solid-phase synthesis, cellular uptake, and cytotoxicity studies of cymantrene-peptide bioconjugates / H. W. P. N'Dongo [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2009. – Vol. 649, N 6. – P. 823–827.

94. Synthesis, characterization, X-ray crystallography, and cytotoxicity of a cymantrene keto carboxylic acid for IR labelling of bioactive peptides on a solid support / H. W. P. N'Dongo [et al.] // J. Inorg. Biochem. – 2008. – Vol. 102, N 12. – P. 2114–2119.

95. Remy, I. Atomic Absorption Spectrometric Detection of Biotin-cymantrene as a Metallo-tracer for the Avidin-Biotin System / I. Remy, P. Brossier // Analyst. – 1993. – Vol. 118, N8. – P. 1021–1025.

96. Protease-activatable organometal-peptide bioconjugates with enhanced cytotoxicity on cancer cells / K. Splint [et al.] // Bioconjug. Chem. – 2010. – Vol. 21, N 7. – P. 1288–1296.

97. The therapeutic potential of metal-based antimalarial agents: implications for the mechanism of action / C. Biot [et al.] // Dalton Trans. – 2012. – Vol. 41, N 21. – P. 6335–6349.

98. Analysis of the mechanism of action of potent antibacterial hetero-tri-organometallic compounds: A structurally new class of antibiotics / M. Wenzel [et al.] // ACS Chem Biol. – 2013. – Vol. 8, N 7. – P. 1442–1450.

99. Synthesis and antiproliferative evaluation of ferrocenyl and cymantrenyl triaryl butene on breast cancer cells. Biodistribution study of the corresponding technetium-99 tamoxifen conjugate / T. Dallagia [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2013. – Vol. 734, N 18. – P. 69–77.

100. Cymantrene−Triazole "Click" Products: Structural Characterization and Electrochemical Properties / D. P. Day [et al.] // Organometallics, – 2014. – Vol. 33, N 18. – P. 4687–4696.

101. Recent developments in selective C–H functionalisation / C. G. Frost [et al.] // Organometallic Chemistry. – 2015. – Vol. 40. – P. 54–87.

102. Ольдекоп, Ю. А. Элементоорганическая химия / Ю. А. Ольдекоп. – М.: Знание, 1971.

103. Ольдекоп, Ю. А. Введение в элеметоорганическую химию / Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер. – Минск: Наука и техника, 1973.

104. Ольдекоп, Ю. А. Синтез металлоорганических соединений декарбоксилированием ацилатов металлов / Ю. А. Ольдекоп. – Минск: Наука и техника, 1976.

105. Национальная академия наук Беларуси: персональный состав, 1928–2015 гг. / Сост. Т. С. Буденкова [и др.]; ред. В. Г. Гусаков (пред.) [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2016.

106. Ферроценсодержащие ацетиленовые пероксиспирты / Е. А. Дикусар [и др.] // Журн. общей химии. – 1999. – Т. 69, вып. 8. – С. 1315–1321.

107. Полимеризация стирола, инициированная ферроценсодержащими ацетиленовыми пероксидами / С. Г. Степин [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2000. – Т. 73, вып. 9. – С. 1519–1522.

108. Синтез солей 1,1^1-ферроцендикарбоновой кислоты и гетероциклических аминов / Е. А. Дикусар [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – N 2. – С. 56–58.

109. Синтез моно- и 1,1'-*бис*(3,4,4-трихлор-3-бутеноил)ферроценов и 3,4,4-трихлор-3-бутеноилцимантрена / В. И. Поткин [и др.] // Журн. орг. химии. – 2008. – Т. 78, вып. 8. – С. 1338–1341.

110. Синтез сложных эфиров диоксима 1,1[1]-диацетилферроцена / Н. А. Жуковская [и др.] // Журн. общей химии. – 2009. – Т. 79, вып. 8. – С. 1301–1303.

111. Сложные эфиры изоксазол- и изотиазолкарбоновых кислот и оксимов β-изатина, изоксазол- и ферроценсодержащих кетонов и карборановых спиртов / Н. А. Жуковская [и др.] // Журн. общей химии. – 2013. – Т. 83, вып. 3. – С. 489–491.

112. Дикусар, Е. А. Синтез ферроценсодержащих замещенных дихалконов / Е. А. Дикусар, Ю. О. Суша, С. К. Петкевич // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, вып. 8. – С. 1313–1318.

113. Синтез сложных эфиров металлоценовых спиртов и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой и 5-арилизоксазол-3-карбоновых кислот / В. И. Поткин [и др.] // Журн. общей химии. – 2016. – Т. 86, вып. 2. – С. 310–316.

114. Синтез и изучение окислительно-восстановительных свойств некоторых производных ферроцена циклической вольтамперометрией и методом PM7 / А. В. Клецков [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – N 4. – С. 42–50.

115. Ферроценсодержащие ацетиленовые пероксиды / Е. А. Дикусар [и др.] // Тез. X Междунар. конф. по химии орган. и элементоорган. пероксидов. 16–18 июня 1998 г. – М., 1998. – D13.

116. Широкий, В. Л. Синтез пероксидов на основе ферроцена / В. Л. Широкий [и др.] // Тез. стендовых докл. «Горизонты органической и элементоорганической химии». VII Всерос. конф. по металлоорганической химии. 6–11 сентября, 1999 г. – М., 1999. – Т. 2. – С. 172.

117. Polymerization of styrene initiated by acetylene peroxides containing ferrocene / S. G. Stepin [at al.] // Book of abstracts of World polymer congress IUPAC MACRO 2000 38th macromolecular IUPAC symposium. 9–14 July 2000. – Warsaw, Poland, 2000. – Vol. 1. – P. 259.

118. Ferrocene-containing acetylenic alcohols and peroxy-alcohols / V. L. Shirokii [at al.] // Book of abstracts XIVth FECHEM conference on organometallic chemistry. September 2–7, 2001. – Gdansk, Poland, 2001. – P. 71.

119. Аминовые соли 1,1[1]-ферроцендикарбоновой кислоты и ряда гетероциклических азотсодержащих соединений / Е. А. Дикусар [и др.] // Программа II Междунар. науч. конф. «Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений». 10–13 октября 2007. – Алматы, 2007. Казахстан. – С. 198.

120. Дикусар, Е. А. Синтез и фунгицидная активность сложных эфиров диоксима 1,1[1]-диацетилферроцена / Е. А. Дикусар [и др.] // Тезисы докладов Научно-практической конференции «Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения», 25–30 мая 2009 г. (Новый Свет, Украина). – Киев: Издатель В. С. Мартынюк, 2009. – С. 33–34.

121. Сложные эфиры изоксазол- и изотиазолкарбоновых кислот и оксимов изатина, изоксазол- и ферроценсодержащих кетонов и карборановых спиртов / Е. А. Дикусар [и др.] // Материали за 8-а Междунар. науч.-практ. конф. «Настоящи изследования и развитие». 17–25-ти януари 2012. – София, България. – Т. 18. – Екология. Химия и химически технологии. Селско стопанство. Ветеринарна наука. – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2012. – С. 33–35.

122. Суша, Ю. О. Синтез некоторых производных растительных альдегидофенолов и ферроцена – перспективных лекарственных средств / Ю. О. Суша, Е. А. Дикусар // Материалы 67-й итоговой науч.-практ. конф. Студентов и молодых ученых «Актуальные вопросы современной медицины и фармации». 23–24 апреля 2015 г. – Витебск: ВГМУ, 2015. – С. 773–775.

123. Синтез и изучение окислительно-восстановительных свойств некоторых производных растительных альдегидофенолов и ферроцена циклической вольтамперометрией и методом PM7 / Ю. О. Суша [и др.] // Химия и технология новых веществ и материалов: Тез. докл. V Всерос. молодеж. науч. конф. Сыктывкар, 25–28 мая 2015 г. – Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2015. – С. 139–142.

124. Синтез сложных эфиров 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой и *о*(*м*)-карборан-*С*-карбоновых кислот и некоторых производных моно- и 1,1[1]-диацетилферроцена / А. В. Клецков [и др.] // XXIX науч.-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии»: тез. докл. Новосибирск, Академгородок, 28 сентября – 1 октября 2015 г. – Новосибирск: Изд-во НИОХ СО РАН, 2015. – С. 103.

125. Колесник, И. А. 1,2-Азольные производные ферроцена и цимантрена / И. А. Колесник, А. В. Клецков, Е. А. Дикусар // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых им. Проф. Л. П. Кулева, посвящ. 120-летию Томского политех. ун-та. Томск, 17–20 мая 2016 г. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2016. – С. 171–172.

126. Ferrocene containing derivatives of benzaldehyde vanillic natural series / E. A. Dikusar [at al.] // Proceeding of the International Research and Practice Conference «Achievements and Prospects for the Development of Phytochemistry», Karaganda, April 10–11th, 2015 / «International research and production holding «Phytochemistry» JSC, Karaganda Pharmaceutical Plant. – Karaganda: Glasir, 2015. – P. 84.

127. Колесник, И. А. Сложные эфиры 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты и металлоценовых спиртов / И. А. Колесник, А. В. Клецков, Е. А. Дикусар // Молодежь в науке – 2015: Материалы X Международ. науч. конф. 1–4 декабря 2015 г. – Минск, 2015. – С. 318.

128. Колесник, И. А. Сложные эфиры металлоценовых спиртов и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой и 5-арилизоксазол-3-карбоновой кислот – новые перспективные лекарственные средства / И. А. Колесник, Е. А. Дикусар // Студенческая медицинская наука XXI века: материалы XV Междунар. науч.-практ. конф. 4–5 ноября 2015 г. – Витебск: ВГМУ, 2015. – С. 311–313.

129. Дикусар, Е. А. Функционально замещенные производные ацетилена. Синтез, структура, свойства и применение / Е. А. Дикусар, А. П. Ювченко, В. И. Поткин − Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, 2013.

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

131. Дикусар, Е. А. Соли органических кислот и аминов. Синтез, структура, биологическая активность / Е. А. Дикусар, Н. Г. Козлов, В. И. Поткин – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, 2013.

References

1. Mashkovskii M. D., *Lekarstvennye sredstva* [Medicinal products], Novaia Volna, Moscow, RU, 2014.

2. King L. C., Hlavacek R. J., "The reaction of ketones with iodine and thiourea", *Journal of the American Chemical Society*, 1950, vol. 72, no. 8, pp. 3722–3725.

3. Ginsburg A. G., "Chemistry of cymantrene", *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2009, vol. 78, no. 3, pp. 211–226.

4. Bonini B. F., Fochi M., Comes-Franchini M., Ricci A., Thijs L., Zwanenburg B., "Synthesis of ferrocenyl-oxazolines by ring expansion of N-ferrocenoyl-aziridine-2-carboxylic esters", *Tetrahedron: Asymmetry*, 2003, vol. 14, no. 21, pp. 3321–3327.

5. Duivenvoorden W. C. M., Liu Y., Schatte G., Kraatz H.-B., "Synthesis of redox-active ferrocene pyrazole conjugates and their cytotoxicity in human mammary adenocarcinoma MCF-7 cells", *Inorganica Chimica Acta*, 2005, vol. 358, no. 11, pp. 3183–3189.

6. Abdel-Hafez S. M., Abuo-Rahma G. D., Abdel-Aziz M., Radwan M. F., Farag H. H., "Design, synthesis and biological investigation of certain pyrazole-3-carboxylic acid derivatives as novel carriers for nitric oxide", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2009, vol. 11, no. 17, pp. 3829–3837.

7. Joksovic M. D., Markovic V., Juranic Z. D., Stanojkovic T., Jovanovic L. S., Damljanovic I. S., Szecsenyi K. M., Todorovic N., Trifunovic S., Vukicevic R. D., "Synthesis and selective antitubercular and antimicrobial inhibitory activity of novel N-substituted α-amino acids containing ferrocenyl pyrazole-moiety", *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, vol. 694, no. 24, pp. 3935–3942.

8. Haibo Y., Shao L., Fang J., "Synthesis and biological activity research of novel ferrocenyl-containing thiazole imine derivatives", *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, vol. 692, no. 24, pp. 991–996.

9. Kochetkov N. K., Sokolov S. D., "Recent developments in isoxazole chemistry", *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 1963, vol. 2, no. 18, pp. 365–422.

10. Galenko A. V., Khlebnikov A. F., Novikov M. S., Pakalnis V. V., Rostovskii N. V., "Recent advances in isoxazole chemistry", *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, no. 4, pp. 335–377.

11. Liu J. K., "N-containing compounds of macromycetes", *Chemical Reviews*, 2005, vol. 105, no. 7, pp. 2723–2744.

12. Giomi D., Cordero F. M., Machetti F., "Isoxazoles", *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, 2008, vol. 4, pp. 365–485.

13. Nicholas G. M., Newton G. L., Fahey R. C., Bewley C. A., "Novel Bromotyrosine Alkaloids: Inhibitors of Mycothiol S-Conjugate Amidase", *Organic Letters*, 2001, vol. 3, no. 10, pp. 1543–1545.

14. Olver I. N., Green M., Millward M. J., Bishop J. F., "Phase II study of acivicin in patients with recurrent high grade astrocytoma", *Journal of Clinical Neuroscience*, 1998, vol. 5, no. 1, pp. 46–48.

15. Fenn T. D., Holyoak T., Stamper G. F., Ringe D., "Effect of a Y265F mutant on the transamination-based cycloserine inactivation of alanine racemase", *Biochemistry*, 2005, vol. 44, no. 14, pp. 5317–5327.

16. Sutharchanadevi M., Murugan R., "Isoxazoles", *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, 1996, vol. 3, pp. 221–260.

17. Amici R., Pevarello P., Colombo M., Varasi M., "Enantioselective synthesis of (S)-2-amino-3-(3-hydroxy-5-methylisoxazole-4-yl)propanoic acid", *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2013, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699.

18. Bang-Andersen B., Ahmadian H., Lenz S. M., Stensbøl T. B., Madsen U., Bøgesø K. P., Krogsgaard-Larsen P., "Structural determinants of AMPA agonist activity in analogues of 2-amino-3-(3-carboxy-5-methyl-4-isoxazolyl)propionic acid: synthesis and pharmacology", *Journal of Medicinal Chemistry*, 2000, vol. 43, no. 25, pp. 4910–4918.

19. Vogensen S. B., Clausen R. P., Greenwood J. R., Johansen T. N., Pickering D. S., Nielsen B., Ebert B., Krogsgaard-Larsen P., "Convergent synthesis and pharmacology of substituted tetrazolyl-2-amino-3-(3-hydroxy-5-methyl-4-isoxazolyl)propionic acid analogues", *Journal of Medicinal Chemistry*, 2005, vol. 48, no. 9, pp. 3438–3442.

20. Eddington N. D., Cox D. S., Roberts R. R., Butcher R. J., Edafiogho I. O., Stables J. P., Cooke N., Goodwin A. M., Smith C. A., Scott K. R., "Synthesis and anticonvulsant activity of enaminones. 4. Investigations on isoxazole derivatives", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2002, vol. 37, no. 8, pp. 635–648.

21. Kang Y. K., Shin K. J., Yoo K. H., Seo K. J., Hong C. Y., Lee C. S., Park S. Y., Kim D. J., Park S. W., "Synthesis and antibacterial activity of new carbapenems containing isoxazole moiety", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2000, vol. 10, no. 2, pp. 95–99.

22. Arai M. A., Arai T., Sasai H., "Design and synthesis of the first Spiro Bis(isoxazoline) Derivatives as asymmetric ligands", *Organic Letters*, 1999, vol. 1, no. 11, pp. 1795–1797.

23. Arai M. A., Kuraishi M., Arai T., Sasai H., "A new asymmetric wacker-type cyclization and tandem cyclization promoted by Pd(II)-spiro bis(isoxazoline) catalyst", *Journal of the American Chemical Society*, 2001, vol. 123, no. 12, pp. 2907–2908.

24. Matsumoto M., Sakuma T., Watanabe N., "Synthesis of bicyclic dioxetanes bearing a 3-hydroxy-4-isoxazolylphenyl moiety: new CIEEL-active dioxetanes emitting light with remarkable high-efficiency in aqueous medium", *Tetrahedron Letters*, 2002, vol. 43, no. 49, pp. 8955–8958.

25. Yang R., Chan W. H., Lee A. W., Xia P. F., Zhang H. K., Li K., "Ratiometric Fluorescent Sensor for Ag(I) with High Selectivity and Sensitivity", *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol. 125, no. 10, pp. 2884–2885.

26. Fang L., Chan W.-H., He Y.-B., "Selective complexation of metals with isoxazolidine-containing fluorophores", *Tetrahedron Letters*, 2005, vol. 46, no. 1, pp. 173–176.

27. Haino T., Tanaka M., Ideta K., Kubo K., Mori A., Fukazawa Y., "Solid-phase synthesis of liquid crystalline isoxazole library", *Tetrahedron Letters*, 2004, vol. 45, no. 11, pp. 2277–2279.

28. Kaberdin R. V., Potkin V. I., "Isothiazoles (1,2-thiazoles): synthesis, properties and applications", *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2002, vol. 71, no. 8, pp. 764–784.

29. Clerici F., Gelmi M. L., Pellegrino S., "Isothiazole", *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, 2008, vol. 4, pp. 543–633.

30. Elgazwy A. S. H., "The chemistry of isothiazoles", *Tetrahedron*, 2003, vol. 59, no. 650, pp. 7445–7463.

31. Potkin V. I., Nechai N. I., Kaberdin R. V., "Synthesis of some functional isothiazole derivatives", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 1994, no. 4, pp. 85–88.

32. Illig C. R., Player M. R., Zhang X., Janssen Pharmaceutica NV Beerse N/A, *Isothiazole derivatives as GPR120 agonists for the treatment of type II diabetes*, BE, Pat. № 9067898, 2015.

33. Cutri C. C. C., Garozzo A., Siracusa M. A., Sarvà M. C., Castro A., Geremia E., Pinizzotto M. R., Guerrera F., "Synthesis of New 3,4,5-Trisubstituted Isothiazoles as Effective Inhibitory Agents of Enteroviruses", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 1999, vol. 7, pp. 225–230.

34. Potkin V. I., Zubenko Iu. S., "Synthesis of 3-amino-4,5-dichloroisothiazole", *Zhurnal organicheskoi khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 2009, vol. 45, no. 4, pp. 568–572.

35. Nechai N. I., Dikusar E. A., Potkin V. I., Kaberdin R. V., "Synthesis of amides and esters of 4,5-dichloroisothiazole-3-carboxylic acid", *Zhurnal organicheskoi khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 2004, vol. 40, no. 7, pp. 1050–1055.

36. Potkin V., Zubenko Yu., Bykhovetz A., Zolotar R., Goncharuk V., "Synthesis of Novel Vanillin Derivatives Containing Isothiazole Moieties and its Synergistic Effect in Mixtures with Insecticides", *NPC*, 2009, vol. 4, no. 9, pp. 1205–1208.

37. Mineyuko K., Yoriyoshi T., Kazuyoshi K., "Preparation of benzoyl compounds and herbicides containing them for rice paddy", *Current Bioactive Compounds*, 2005, vol. 1, no. 1, pp. 102–105.

38. Kaberdin R. V., Potkin V. I., Ol'dekop Iu. A., "Synthesis of 3-trichloromethyl-4,5-dichloroisothiazole from 2-nitro-pentachloro-1,3-butadiene and elemental sulfur: a new reaction of nitro compounds", *Doklady AN SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1988, vol. 300, no. 5, pp. 1133–1135.

39. Pinizzotto M. R., Garozzo A., Guerrera F., Castro A., La Rosa M. G., Furneri P. M., Geremia E., "In vitro antiviral activity of four isothiazole derivatives against poliovirus type 1", *Antiviral Research*, 1992, vol. 19, no. 1, pp. 29–41.

40. Bürli R. W., Ge Y., White S., Baird E. E., Touami S. M., Taylor M., Kaizerman J. A., Moser H. E., "DNA Binding Ligands with Excellent Antibiotic Potency Against Drug-Resistant Gram-Positive Bacteria", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2002, vol. 12, no. 18, pp. 2591–2594.

41. Barchiesi F., Milici M. E., Arzeni D., Schimizzi A. M., Pizzo G., Giammanco G. M., Giannini D., Manfrini M., Scalise G., Vicentini C. B., "In vitro and in vivo anticryptococcal activities of a new pyrazolo-isothiazole derivative", *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2003, vol. 51, no. 1, pp. 167–170.

42. Kaizerman J. A., Gross M. I., Ge Y., White S., Hu W., Duan J.-X., Baird E. E., Johnson K. W., Tanaka R. D., Moser H. E., Bürli R. W., "DNA Binding Ligands Targeting Drug-Resistant Bacteria: Structure, Activity and Pharmacology", *Journal of Medicinal Chemistry*, 2003, vol. 46, no. 18, pp. 3914–3929.

43. Potkin V. I., Nechai N. I., Kaberdin R. V., "Synthesis of 5-alkyl (aryl) sulfanyl derivatives of 3-trichloromethyl-4-chloroisothiazole and 4-chloroisothiazole-3-carboxylic acid", *Zhurnal organicheskoi khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 2007, vol. 43, no. 4, pp. 590–593.

44. Lippa B., Morris J., Corbett M., Kwan T. A., Noe M. C., Snow S. L., Gant T. G., Mangiaracina M., Coffey H. A., Foster B., Knauth E. A., Wessel M. D., "Discovery of novel isothiazole inhibitors of the TrkA kinase: structure – activity relationship, computer modeling, optimization and identification of highly potent antagonists", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2006, vol. 16, no. 13, pp. 3444–3448.

45. Yan S., Appleby T., Gunic E., Shim J. H., Tasu T., Kim H., Rong F., Chen H., Hamatake R., Wu J. Z., Hong Z., Yao N., "Isothiazoles as active-site inhibitors of HCV NS5B polymerase", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2007, vol. 17, no. 1, pp. 28–30.

46. Gutschow M., Kuerschner L., Neumann U., Pietsch M., Loser R., Koglin N., Eger K., "2-(Diethylamino)thieno[1,3]oxazin-4-ones as Stable Inhibitors of Human Leukocyte Elastase", *Journal of Medicinal Chemistry*, 1999, vol. 42, pp. 5437–5447.

47. Potkin V. I., Petkevich S. K., Zubenko Iu. S., Bykhovets A. I., "Synthesis and some reactions of aryl-4,5-dichloroisothiazol-3-yl ketones", *Zhurnal organicheskoi khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 2007, vol. 43, no. 10, pp. 1536–1540.

48. Pawar G. G., Bineesh P., Kumar P. S. R., Rangnekar D. W., Kanetkar V. R., "The synthesis and application of 3-arylazo-4-phenylthieno[2,3-c]isothiazole and ethyl 3-arylazo-4-phenylthieno[2,3-c]isothiazole-5-carboxylate", *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2005, vol. 70, no. 6, pp. 799–805.

49. Nesmeianov A. N., *Ferrotsen i rodstvennye soedineniia. Izbrannye trudy. 1969–1979* [Ferrocene and related compounds. Selected works. 1969-1979], Nauka, Moscow, RU, 1982.

50. Nesmeianov A. N., *Khimiia ferrotsena. Izbrannye trudy* [Chemistry of ferrocene. Selected Works], Nauka, Moscow, RU, 1969.

51. Raspopova E. A., "The structure, properties and complexing ability of polydentate chelating systems based on ferrocenoylhydrazones of carbonyl compounds", Abstract of Ph. D. dissertation, physical chemistry, South Federal University, Rostov-na-Donu, RU, 2014.

52. Mann L. T. Jr., "A semimicro synthesis of Ferrocene (59Fe) and some derivatives useful as «tags» for proteins", *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, 1967, vol. 3, no. 2, pp. 87–97.

53. Allen D. E., Perrin D. D., "Robust metal complexes, ferrocenylmethyl carboxyhydrazide and 1-chloromercuriferrocene as electron-opaque stains for aldehydes and thiol groups", *Journal of Histochemistry and Cytochemistry*, 1974, vol. 22, no. 10, pp. 919–928.

54. Hartmut F., "Ferrocen-markierte Proteine", *Naturwissenschaften*, 1967, vol. 54, no. 13, p. 339.

55. Perevalova E. G., Reshetova M. D., Grandberg K. I., *Metody elemento-organicheskoi khimii. Zhelezoorganicheskie soedineniia. Ferrotsen* [Methods of elemental organic chemistry. Ironorganic compounds. Ferrocene], Nauka, Moscow, RU, 1983.

56. Nesmeianov A. N., Mardanov M. A., Veliev K. G., Kochetkova N. S., Mirgashimova L. M., Palitsyn N. P., Khanlarov G., "Antifreeze additives to diesel fuel", *Khimiia i tekhnologiia topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 1975, no. 3, pp. 40–42.

57. Donnio B., Seddon J. M., Deschenaux R., "Ferrocene-containing carbohydrate surfactant: thermotropic and lyotropic phase behavior", *Organometallics*, 2000, vol. 19, no. 16, pp. 3077–3081.

58. Ekka B., "Synthesis and characterization of organometallic Schiff base compounds", MSc thesis, Inorganic Chemistry, National Institute of Technology, Rourkela, IN, 2011.

59. Cuadrado I., Morán M., Casado C. M., Alonso B., Lobete F., García B., Ibisate M., Losada J., "Ferrocenyl-functionalized poly(propylenimine)dendrimers", *Organometallics*, 1996, vol. 15, no. 25, pp. 5278–5280.

60. González B., Alonso B., Losada J., García-Armada M. P., Casado C. M., "Aza-crown ethers attached to dendrimers through amidoferrocenyl units", *Organometallics*, 2006, vol. 25, no. 15, pp. 3558–3561.

61. Fallis A., "The synthesis and characterization of 1,1'-disubstituted ferrocene imine Schiff base ligand systems for use as potential environmental heavy metal cationic sensors", MSc thesis, Chemistry, Columbia, US, 2008.

62. Shugaev B. B., Bitkina B. B., *Toksikologiia i gigiena produktov neftekhimicheskikh proizvodstv* [Toxicology and hygiene of petrochemical products], Yaroslavskii meditsinskii institute, Yaroslavl, RU, 1972.

63. Suh John T., Colgate Palmolive Co, *Novel processes for preparing ferrocene-cyclic ethers*, US, Pat. № 3408376 A, 1968.

64. Nesmeyanov A. N., Bogomolova L. G., Andrianova I. G., Vil'chevskaya V. D., Kochetkova N. S., "A new preparation (ferrotseron) for the treatment of iron-deficiency anemia", *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 1972, vol. 6, no. 4, pp. 269–271.

65. De I., "Synthesis and characterisation of ferrocenyl chalcone", MSc thesis, Inorganic Chemistry, National Institute of Technology, Rourkela, IN, 2008.

66. Wu X., Tiekink E. R., Kostetski I., Kocherginsky N., Tan A. L., Khoo S. B., Wilairat P., Go M. L., "Antiplasmodial activity of ferrocenyl chalcones: investigations into the role of ferrocene", *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2006, vol. 27, no. 2-3, pp. 175–187.

67. Navarro M., Castro W., Biot C., "Bioorganometallic compounds with antimalarial targets: inhibiting hemozoin formation", *Organometallics*, 2012, vol. 31, no. 16, pp. 5715–5727.

68. Köpf-Maier P., Köpf H., Neuse E. W., "Ferricenium complexes: a new type of water-soluble antitumor agent", *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, 1984, vol. 108, no. 3, pp. 336–340.

69. Zhang J., Liu R., "Synthesis, characterization and antioxidant activity of ferrocenylhydrazones", *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 2011, vol. 33, no. 3, pp. 356–359.

70. Braga S. S., Silva A. M. S., "A new age for iron: antitumoral ferrocenes", *Organometallics*, 2013, vol. 32, no. 20, pp. 5626–5639.

71. Tiwari K. N., Monserrat J.-P., de Montigny F., Jaouen G., Rager M.-N., Hillard E., "Synthesis and structural characterization of ferrocenyl-substituted aurones, flavones, and flavonols", *Organometallics*, 2011, vol. 30, no. 20, pp. 5424–5432.

72. Arezki A., Brulé E., Jaouen G., "Synthesis of the first ferrocenyl derivatives of curcuminoids", *Organometallics*, 2009, vol. 28, no. 6, pp. 1606–1609.

73. Tarraga A., Molina P., López J. L., Velasco M. D., Bautista D., "Synthesis, structural characterization, and properties of a new range of strained 2-aza[3]ferrocenophane ligands: dual behavior as electrochemical sensors of metal ions or anions", *Organometallics*, 2002, vol. 21, no. 10, pp. 2055–2065.

74. Šebesta R., Sališová M., "Novel chiral ferrocene imines", *Chemical Papers*, 2001, vol. 55, no. 5, pp. 297–301.

75. Gibson V. C., Long N. J., Oxford P. J., White A. J. P., Williams D. J., "Ferrocene-substituted bis(imino)pyridine iron and cobalt complexes: toward redox-active catalysts for the polymerization of Ethylene", *Organometallics*, 2006, vol. 25, no. 8, pp. 1932–1939.

76. López C., Bosque R., Sainz S., Solana X., Font-Bardía M., "New Reagent for Chiral Recognition Containing a five-membered palladacycle with a σ(Pd-$C_{sp^2,ferrocene}$) Bond", *Organometallics*, 1997, vol. 7333, no. 8, pp. 3261–3266.

77. Pérez S., López C., Caubet A., Solans X., Font-Bardía M., Roig A., Molins E., "Novel palladacycles containing [C(sp2, ferrocene), N, O]- or [C(sp^2, ferrocene), N, O]^2- terdentate ligands", *Organometallics*, 2006, vol. 25, no.3, pp. 596–601.

78. Urdaneta N., Landaeta V. R., Rodríguez-Lugo R. E., Díaz C., Santiso-Quinones G., Quiroga J., Insuasty B., "Synthesis and characterization of Cu(I) and Zn(II) complexes with new sulfur-bearing isoxazole- or pyrazole-based ligands", *Inorganic Chemistry Communications*, 2015, vol. 55, pp. 43–47.

79. Tárraga A., Molina P., Curiel D., Velasco M. D., "Homotrimetallic oxazolo-ferrocene complexes displaying tunable cooperative interactions between metal centers and redox-switchable character", *Organometallics*, 2001, vol. 20, no. 11, pp. 2145–2152.

80. Abd-Elzaher M. M., "Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with ferrocenyl Schiff bases containing a phenol moiety", *Applied Organometallic Chemistry*, 2004, vol. 18, no. 4, pp. 149–155.

81. Osella D., Carretta A., Nervi C., Ravera M., Gobetto R., "Inclusion complexes of ferrocenes and β-cyclodextrins. Critical appraisal of the electrochemical evaluation of formation constants", *Organometallics*, 2000, vol. 19, no. 14, pp. 2791–2797.

82. Kalinin V. N., Derunov V. V., Lusenkova M. A., Petrovsky P. V., Kolobova N. E., "Reactions of vinylidene and allenylidene cymantrene derivatives with isonitriles", *Journal of Organometallic Chemistry*, 1989, vol. 379, no. 3, pp. 303–309.

83. Herndon J. W., "The chemistry of the carbon–transition metal double and triple bond: annual survey covering the year 2009", *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, vol. 255, no. 1–2, pp. 3–100.

84. Telegina L. N., Volova Yu. V., Kelbysheva E. S., Seregina I. S., Ezernitskaya M. G., Strelkova T. V., Loim N. M., "Synthesis and photochemical properties of 1,2,3-triazoles containing (cyclopentadienyl)(tricarbonyl)manganese", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 60, no. 11, pp. 1422–1426.

85. Nefedov V. A., Polyakova M. V., Rorer J., Sabelnikov A. G., Kochetkov K. A., "Selective photodetection of nitro compounds via cophotolysis with cymantrene", *Mendeleev Communications*, 2007, vol. 17, no. 3, pp. 167–169.

86. Ferber B., Top S., Jaouen G., "Introduction of a planar chirality onto steroid substrates: Synthesis of (S) and (R)-2′-formylcymantrenyl-17α-ethynylestradiols using (S) and (R)-1-formyl-2-iodo-cymantrenes", *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004, vol. 689, no. 25, pp. 4872–4876.

87. Islamova R. M., Nazarova S. V., Utepova I. A., Musikhina A. A., Chupakhin O. N., "Heterocyclic cymantrene derivatives in the radical polymerization of methyl methacrylate", *Doklady Chemistry*, 2012, vol. 446, no. 2, pp. 215–219.

88. Lyubimov S. E., Davankov V. A., Loim N. M., Popova L. N., Petrovskii P. V., Valetskii P. M., Gavrilov K. N., "Cymantrene-derived monodentate phosphites: new ligands for Rh-catalyzed enantioselective hydrogenation", *Journal of Organometallic Chemistry*, 2006, vol. 691, no. 26, pp. 5992–5995.

89. Gavrilov K. N., Tsarev V. N., Konkin S. I., Loim N. M., Petrovskii P. V., Kelbyscheva E. S., Korlyukov A. A., Antipin M. Yu., Davankov V. A., "Cymantrene-based iminodiamidophosphites: the first phosphite-type ligands with planar chirality", *Tetrahedron: Asymmetry*, 2005, vol. 16, no. 19, pp. 3224–3231.

90. Setayesh S., Bunz U., "Synthesis of Cymantrene-Containing Organometallic Polymers Using the Suzuki Coupling", *Organometallics*, 1996, vol. 7333, no. 6, pp. 5470–5472.

91. Vorotyntsev M. A., Vasilyeva S. V., "Metallocene-containing conjugated polymers", *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 139, no. 1-2, pp. 97–149.

92. Diaz D., Carriedo G. A., Valenzuela M. L., "Polymer and oligomer phosphazene cymantrene derivatives as solid state precursors of nanostructured manganese pyrophosphate", *Polymer Bulletin*, 2009, vol. 63, no. 6, pp. 829–835.

93. N'Dongo H. W. P., Gust R., Schatzschneider U., "Microwave-assisted solid-phase synthesis, cellular uptake, and cytotoxicity studies of cymantrene-peptide bioconjugates", *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, vol. 649, no. 6, pp. 823–827.

94. N'Dongo H. W. P., Neundorf I., Merz K., Schatzschneider U., "Synthesis, characterization, X-ray crystallography, and cytotoxicity of a cymantrene keto carboxylic acid for IR labelling of bioactive peptides on a solid support", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2008, vol. 102, no. 12, pp. 2114–2119.

95. Remy I., Brossier P., "Atomic Absorption Spectrometric Detection of Biotin-cymantrene as a Metallo-tracer for the Avidin-Biotin System", *Analyst*, 1993, vol. 118, no. 8, pp. 1021–1025.

96. Splint K., Hu W., Schatzschneider U., Gust R., Ott I., Onambele L. A., Prokop A., Neundorf I., "Protease-activatable organometal-peptide bioconjugates with enhanced cytotoxicity on cancer cells", *Bioconjugate Chemistry*, 2010, vol. 21, no. 7, pp. 1288–1296.

97. Biot C., Castro W., Botté C. Y., Navarro M., "The therapeutic potential of metal-based antimalarial agents: implications for the mechanism of action", *Dalton Transactions*, 2012, vol. 41, no. 21, pp. 6335–6349.

98. Wenzel M., Patra M., Senges C. H., Ott I., Stepanek J. J., Pinto A., Prochnow P., Vuong C., Langklotz S., Metzler-Nolte N., Bandow J. E., "Analysis of the mechanism of action of potent antibacterial hetero-tri-organometallic compounds: A structurally new class of antibiotics", *ACS Chemical Biology*, 2013, vol. 8, no. 7, pp. 1442–1450.

99. Dallagia T., Saidi M., Vessières A., Huché M., Jaouen G., Top S., "Synthesis and antiproliferative evaluation of ferrocenyl and cymantrenyl triaryl butene on breast cancer cells. Biodistribution study of the corresponding technetium-99 tamoxifen conjugate", *Journal of Organometallic Chemistry*, 2013, vol. 734, no. 18, pp. 69–77.

100. Day D. P., Dann T., Hughes D. L., Oganesyan V. S., Steverding D., Wildgoose G. G., "Cymantrene−Triazole "Click" Products: Structural Characterization and Electrochemical Properties", Organometallics, 2014, vol. 33, no. 18, pp. 4687–4696.

101. Frost C. G., Marce P., Liu P. M., "Recent developments in selective C–H functionalization", *Organometallic Chemistry*, 2015, vol. 40, pp. 54–87.

102. Ol'dekop Iu. A., *Elementoorganicheskaia khimiia* [Organoelemental Chemistry], Znanie, Moscow, RU, 1971.

103. Ol'dekop Iu. A., Maier N. A., *Vvedenie v elemetoorganicheskuiu khimiiu* [Introduction to organoelemental chemistry], Nauka i tekhnika, Minsk, BY, 1973.

104. Ol'dekop Iu. A., *Sintez metalloorganicheskikh soedinenii dekarboksilirovaniem atsilatov metallov* [Synthesis of organometallic compounds by decarboxylation of metal acrylates], Nauka i tekhnika, Minsk, BY, 1976.

105. Gusakov V. G. (ed.), *Natsional'naia akademiia nauk Belarusi: personal'nyi sostav, 1928–2015 gg.* [National Academy of Sciences of Belarus: personal composition, 1928–2015], Belaruskaia navuka, Minsk, BY, 2016.

106. Dikusar E. A., Shirokii V. L., Iuvchenko A. P., Bazhanov A. V., Moiseichuk K. L., Khrustalev V. N., Antipin M. Iu., "Ferrocene-containing acetylenic peroxyalcohols", *Zhurnal obshchei khimii* [Journal of General Chemistry], 1999, vol. 69, no. 8, pp. 1315–1321.

107. Stepin S. G., Stepina O. S., Dikusar E. A., Shirokii V. L., "Polymerization of styrene initiated by ferrocene-containing acetylene peroxides", *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2000, vol. 73, no. 9, pp. 1519–1522.

108. Dikusar E. A., Kozlov N. G., Potkin V. I., Kovganko N. V., Tlegenov R. T., "Synthesis of salts of 1,1[1]-ferrocene dicarboxylic acid and heterocyclic amines", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2008, no. 2, pp. 56–58.

109. Potkin V. I., Shirokii V. L., Petkevich S. K., Kurman P. V., "Synthesis of mono- and 1,1'-bis (3,4,4-trichloro-3-butenoyl) ferrocenes and 3,4,4-trichloro-3-butenoylcymantrene", *Zhurnal organicheskoi khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 2008, vol. 78, no. 8, pp. 1338–1341.

110. Zhukovskaia N. A., Dikusar E. A., Potkin V. I., Shirokii V. L., Petkevich S. K., "Synthesis of esters of 1,1[1]-diacetylferrocene", *Zhurnal obshchei khimii* [Journal of General Chemistry], 2009, vol. 79, no. 8, pp. 1301–1303.

111. Zhukovskaia N. A., Dikusar E. A., Potkin V. I., Petkevich S. K., Zvereva T. D., Zubenko Iu. S., Rudakov D. A., Shirokii V. L., "Esters of isoxazole- and isothiazolecarboxylic acids and oximes of β-isatin, isoxazole- and ferrocene-containing ketones and carborane alcohols", *Zhurnal obshchei khimii* [Journal of General Chemistry], 2013, vol. 83, no. 3, pp. 489–491.

112. Dikusar E. A., Susha Iu. O., Petkevich S. K., "Synthesis of ferrocene-containing substituted dihalcones", *Zhurnal obshchei khimii* [Journal of General Chemistry], 2015, vol. 85, no. 8, pp. 1313–1318.

113. Potkin V. I., Dikusar E. A., Kletskov A. V., Petkevich S. K., Semenova E. A., Kolesnik I. A., Zvereva T. D., Zhukovskaia N. A., Rozentsveig I. B., Levkovskaia G. G., Zolotar' R. M., "Synthesis of esters of metallocene alcohols and 4,5-dichloroisothiazole-3-carboxylic and 5-arylisoxazole-3-carboxylic acids", *Zhurnal obshchei khimii* [Journal of General Chemistry], 2016, vol. 86, no. 2, pp. 310–316.

114. Kletskov A. V., Petkevich S. K., Rudakov D. A., Pushkarchuk A. L., Zelenkovskii V. M., Semenova E. A., Susha Iu. O., Dikusar E. A., "Synthesis and study of the oxidation-reduction properties of some ferrocene derivatives by cyclic voltammetry and the PM7 method", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2015, no. 4, pp. 42–50.

115. Dikusar E. A., Shirokii V. L., Iuvchenko A. P., Bazhanov A. V., Moiseichuk K. L., Khrustalev V. N., Antipin M. Iu., "Ferrocene-containing acetylenic peroxyalcohols", *Zhurnal obshchei khimii* [Journal of General Chemistry], 1999, vol. 69, no. 8, pp. 1315–1321.

116. Shirokii V. L., Dikusar E. A., Iuvchenko A. P., Bazhanov A. V., Moiseichuk K. L., Khrustalev V. N., Antipin M. Iu., "Synthesis of ferrocene-based peroxides", *Iubileinaia sessiia «Gorizonty opganicheskoi i elementoorganicheskoi khimii», posviashchennaia 100-letiiu co dnia rozhdeniia akademika A. H. Nesmeianova (1899–1980gg.), VII Otkrytaia Vserossiiskaia konferentsiia po metalloorganicheskoi khimii, 6–11 sentiabria 1999 g., Moskva: tezisy stendovykh dokladov* [Jubilee session "Horizons of Organic and Organoelemental Chemistry" dedicated to the 100th anniversary of the birth of academician A. N. Nesmeyanov (1899–1980gg), VII Open All-Russian Conference on Organometallic Chemistry, September 6–11, 1999, Moscow: abstracts of poster presentations], Moscow, RU, 1999, vol. 2, p. 172.

117. Stepin S. G., Stepina O. S., Dikusar E. A., Shiroky V. L., "Polymerization of styrene initiated by acetylene peroxides containing ferrocene", *Book of abstracts of World polymer congress IUPAC MACRO 2000 38th macromolecular IUPAC symposium, 9-14 July 2000*, Warsaw, Poland, 2000, vol. 1, p. 259.

118. Shirokii V. L., Dikusar E. A., Bazhanov A. V., Ryabtsev A. N., Valendo A. Y., "Ferrocene-containing acetylenic alcohols and peroxy-alcohols", *Book of abstracts XIVth FECHEM conference on organometallic chemistry, September 2–7, 2001*, Gdansk, Poland, 2001, p. 71.

119. Dikusar E. A., Kozlov N. G., Potkin V. I., Kovganko N. V., Tlegenov R. T., "Amine salts of 1,1[1]-ferrocendicarboxylic acid and a number of heterocyclic nitrogen-containing compounds", *Programma II Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii «Khimiia, tekhnologiia i meditsinskie aspekty prirodnykh soedinenii», 10–13 oktiabria 2007, Almaty* [Program of the II International Scientific

Conference “Chemistry, Technology and Medical Aspects of Natural Compounds”, October 10–13, 2007, Almaty], Almaty, Kazakhstan, 2007, p. 198.

120. Dikusar E. A., Zhukovskaia N. A., Potkin V. I., Shirokii V. L., Petkevich V. L., Iuvchenko A. P., Zheldakova R. A., “Synthesis and fungicidal activity of esters of 1,11-diacetylferrocene dioxime”, *Tezisy dokladov Nauchno-prakticheskoi konferentsii «Biologicheski aktivnye veshchestva: fundamental’nye i prikladnye voprosy polucheniia i primeneniia», 25–30 maia 2009, Novyi Svet, Ukraina* [Abstracts of the Scientific and Practical Conference “Biologically Active Substances: Fundamental and Applied Issues of Reception and Applications”, May 25–30, 2009, Novy Svet, Ukraine], Izdatel’ V. S. Martyniuk, Kiev, UA, 2009, pp. 33–34.

121. Dikusar E. A., Potkin V. I., Zhukovskaia N. A., Petkevich S. K., Zvereva T. D., Rudakov D. A., “Esters of isoxazole- and isothiazolecarboxylic acids and oximes of isatin, isoxazole- and ferrocene-containing ketones and carborane alcohols”, *Materiali za 8-a mezhdunarodna nauchna praktichna konf. «Nastoiashchi izsledovaniia i razvitie», 17–25-ti ianuari 2012, Sofiia, B’’lgariia, T. 18: Ekologiia. Khimiia i khimicheski tekhnologii. Selsko stopanstvo. Veterinarna nauka* [Materials of the 8th International Scientific Practical Conf. “Current Research and Development”, January 17–25, 2012, Sofia, Bulgaria, T. 18: Ecology. Chemistry and Chemical Technology. Agriculture. Veterinary science], «Bial GRAD-BG» OOD, Sofia, BG, 2012, pp. 33–35.

122. Susha Iu. O., Dikusar E. A., “Synthesis of some derivatives of plant aldehyde-phenols and ferrocene-promising drugs”, *Materialy 67 itogovoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov i molodykh uchenykh “Aktual’nye voprosy sovremennoi meditsiny i farmatsii”, 23–24 aprelia 2015 g., Vitebsk* [Materials of the 67th final scientific-practical conference of students and young scientists “Actual issues of modern medicine and pharmacy”, April 23–24, 2015, Vitebsk], UO “Vitebskii gosudarstvennyi meditsinskii universitet”, Vitebsk, BY, 2015, pp. 773–775.

123. Susha Iu. O., Kletskov A. V., Semenova E. A., Rudakov D. A., Dikusar E. A., “Synthesis and study of oxidation-reduction properties of some derivatives of plant aldehydophenols and ferrocene by cyclic voltammetry and the PM7 method”, *Khimiia i tekhnologiia novykh veshchestv i materialov: tezisy dokladov V Vserossiiskoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii, Syktyvkar, 25–28 maia 2015 g.* [Chemistry and technology of new substances and materials: abstracts of the V All-Russian Youth Scientific Conference, Syktyvkar, May 25–28, 2015], Komi nauchnyi tsentr UrO RAN, Syktyvkar, RU, 2015, pp. 139–142.

124. Kletskov A. V., Rudakov D. A., Semenova E. A., Susha Iu. O., Kolesnik I. A., Dikusar E. A., “Synthesis of esters of 4,5-dichloroisothiazole-3-carboxylic and *o* (*m*) -carboxan-*C*-carboxylic acids and some derivatives of mono- and 1,1[1]-diacetylferrocene”, *XXIX Nauchno-tekhnicheskaia konferentsiia «Khimicheskie reaktivy, reagenty i protsessy malotonnazhnoi khimii»: tezisy dokladov, Novosibirsk, Akademgorodok, 28 sentiabria – 1 oktiabria 2015 g.* [XXIX Scientific and technical conference “Chemical reagents, reagents and processes of low-tonnage chemistry”: abstracts, Novosibirsk, Akademgorodok, September 28 - October 1, 2015], Izdatel’stvo NIOKh SO RAN, Novosibirsk, RU, 2015, p. 103.

125. Kolesnik I. A., Kletskov A. V., Dikusar E. A., “1,2-Azole derivatives of ferrocene and zymantrene”, *Khimiia i khimicheskaia tekhnologiia v XXI veke: materialy XVII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov i molodykh uchenykh im. prof. L. P. Kuleva, posviashchennoi 120-letiiu Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, Tomsk, 17-20 maia 2016 g.* [Chemistry and chemical technology in the XXI century: materials of the XVII International Scientific and Practical Conference of students and young scientists. prof. L. P. Kulyov, dedicated to the 120th anniversary of Tomsk Polytechnic University, Tomsk, May 17–20, 2016], Izdatel’stvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, Tomsk, RU, 2016, pp. 171–172.

126. Dikusar E. A., Kletskov A. V., Rudakov D. A., Pusharchuk A. L., Zelenkovskii V. M., Semenova E. A., Susha Yu. O., Potkin V. I., “Ferrocene containing derivatives of benzaldehyde vanillic natural series”, *Proceeding of the International Research and Practice Conference “Achievements and Prospects for the Development of Phytochemistry”, Karaganda, April 10–11th, 2015*, *“International research and production holding “Phytochemistry” JSC, Karaganda Pharmaceutical Plant*, “Glasir”, Karaganda, RU, 2015, p. 84.

127. Kolesnik I. A., Kletskov A. V., Dikusar E. A., “Esters of 4,5-dichloroisothiazole-3-carboxylic acid and metallocene alcohols”, *Molodezh’ v nauke – 2015: Materialy Kh Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii, 1–4 Dekabria 2015 g., Minsk* [Youth in Science – 2015: Materials of the X International Scientific Conference, 1–4 December 2015, Minsk], Minsk, BY, 2015, p. 318.

128. Kolesnik I. A., Dikusar E. A., “Esters of metallocene alcohols and 4,5-dichloroisothiazole-3-carboxylic and 5-arylisoxazole-3-carboxylic acids - new promising medicines”, *Studencheskaia meditsinskaia nauka XXI veka: materialy XV mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, 4–5 Noiabria 2015 g., Vitebsk* [Student medical science of the XXI century: materials of the XV International Scientific and Practical Conference, 4–5 November 2015, Vitebsk], VGMU, Vitebsk, BY, 2015, pp. 311–313.

129. Dikusar E. A., Iuvchenko A. P., Potkin V. I., *Funktsional’no zameshchennye proizvodnye atsetilena. Sintez, struktura, svoistva i primenenie* [Functionally substituted acetylene derivatives. Synthesis, structure, properties and application], LAP LAMBERT Academic Publishing, AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, Saarbrücken, Deutschland, 2013.

130. Dikusar E. A., *Prostye i slozhnye efiry v linkernykh tekhnologiiakh. Sovremennye aspekty molekuliarnogo dizaina – ot dushistykh veshchestv do biologicheski aktivnykh soedinenii* [Simple and complex esters in linker technologies. Modern aspects of molecular design – from fragrant substances to biologically active compounds], LAP LAMBERT Academic Publishing, AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, Saarbrücken, Deutschland, 2014.

131. Dikusar E. A., Kozlov N. G., Potkin V. I., *Soli organicheskikh kislot i aminov. Sintez, struktura, biologicheskaia aktivnost’* [Salts of organic acids and amines. Synthesis, structure, biological activity], LAP LAMBERT Academic Publishing, AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, Saarbrücken, Deutschland, 2013.

Информация об авторах

Колесник Ирина Андреевна – мл. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zvetok_kaktusa@mail.ru.

Дикусар Евгений Анатольевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by.

Information about the authors

Irina A. Kolesnik – Junior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zvetok_kaktusa@mail.ru.

Evgenij A. Dikusar – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by.

ISSN 1561-8331(print.)

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

SCIENTISTS OF BELARUS

ИВАН ИВАНОВИЧ ЛИШТВАН

(К 85-летию со дня рождения)



3 ноября 2017 г. исполнилось 85 лет главному научному сотруднику лаборатории физико-химической механики природных дисперсных систем Института природопользования Национальной академии наук Беларуси, доктору технических наук, профессору, академику НАН Беларуси, заслуженному деятелю науки и техники Республики Беларусь Ивану Ивановичу Лиштвану.

И. И. Лиштван родился 3 ноября 1932 г. в д. Большая Дайнова Воложинского района Минской области в большой и дружной крестьянской семье. В 1956 г. окончил с отличием торфяной факультет Белорусского политехнического института, после чего работал на торфопредприятии «Березинское» Молодечненского района Минской области. В 1958 г. по направлению Академии наук БССР поступил в целевую аспирантуру при кафедре физики Московского торфяного института, где его научным руководителем был известный физик-реолог, профессор М. П. Воларович. Параллельно с обучением в аспирантуре осваивал химические дисциплины на химическом факультете МГУ им. Ломоносова. Под руководством академика П. А. Ребиндера принимал участие в постановке лабораторных работ по коллоидной химии. Окончил курсы по радиохимии при химическом факультете МГУ, получив право на выполнение работ с радиоактивными веществами. В 1961 г. И. И. Лиштван защитил кандидатскую диссертацию на тему «Физико-химические основы управления структурно-реологическими свойствами торфа и гуминовых веществ». После перевода торфяного института из г. Москвы в г. Калинин работал в Калининском торфяном институте (ныне Тверской государственный технический университет), где под руководством профессоров М. П. Воларовича и Н. В. Чураева вместе с известным ученым-теплофизиком Н. И. Гамаюновым создал лабораторию по изучению физико-химических свойств торфа, руководил лабораторией радиоактивных методов исследования дисперсных систем, а затем – проблемной лабораторией по комплексному использованию торфа в народном хозяйстве. В 1969 г. И. И. Лиштван защитил докторскую диссертацию на тему «Исследование физико-химической природы торфа и процессов структурообразования в природных системах с целью регулирования их свойств» и, создав кафедру физики и химии торфа, возглавил ее. В 1971 г. ему было присвоено звание профессора.

В 1973 г. И. И. Лиштван приглашен в Академию наук БССР на должность директора Института торфа, что позволило в полной мере раскрыться его разносторонним талантам и дарованиям как выдающегося ученого, неутомимого организатора и заботливого воспитателя научных кадров. Здесь он создал лабораторию физико-химической механики природных дисперсных систем, Экологическую комиссию при Президиуме Академии наук БССР, общество «Европейское Полесье», выступил инициатором, идейным вдохновителем и бессменным научным руководителем государственной программы «Торф» и цикла государственных научно-технических программ экологического и природоохранного профиля («Охрана природы», «Экологическая безопасность», «Природные ресурсы и окружающая среда», «Природопользование

и экологические риски»), являлся научным координатором работ по технико-экономическому обоснованию и формированию заданий государственной программы «Энергетическая безопасность», активным участником разработки общей стратегии устойчивого развития Республики Беларусь.

В 1974 г. И. И. Лиштван избран членом-корреспондентом, а в 1980 г. – академиком АН БССР. С 1987 по 1992 г. являлся вице-президентом АН БССР, а с 1992 по 2002 г. – академиком-секретарем Отделения химии и наук о Земле НАН Беларуси.

В течение многих лет он входил в состав экспертного совета ВАК СССР по специальности «Разработка месторождений твердых полезных ископаемых», принимал участие в разработке нормативных документов при создании ВАК Беларуси. Является председателем и членом ряда советов по защите докторских и кандидатских диссертаций.

Академик И. И. Лиштван являлся сопредседателем комиссии Парламентского собрания Союза Беларуси и России по вопросам экологии, природопользования и ликвидации последствий аварий, был избран иностранным членом Польской академии наук, Горной академии наук России, почетным членом Международного торфяного общества, имеет звание почетного выпускника Белорусского политехнического института и является почетным профессором ряда университетов.

Академик И. И. Лиштван широко известен в стране и за рубежом как крупный ученый в области коллоидной химии и физико-химической механики природных дисперсных систем, природопользования, охраны окружающей среды и экологии. Под его руководством и при непосредственном участии выполнены важнейшие работы по физикохимии торфа, гуминовых веществ, битумов и биологически активных соединений. Большое научное и практическое значение имеют работы в области ионного обмена, гидрофильности, тепломассопереноса и реологии органогенных природных дисперсных материалов при положительных и отрицательных температурах. Он впервые предложил и обосновал факторы, определяющие структуру торфа как сложной многокомпонентной полуколлоидно-высокомолекулярной системы с признаками полиэлектролитов и микромозаичной гетерогенности, а также возможность применения сапропелей в технологии геологоразведочного и промыслового бурения скважин и в других областях экономики.

После катастрофы на Чернобыльской АЭС под руководством И. И. Лиштвана в институте начаты работы по исследованию миграции и трансформации радионуклидов в торфяных залежах, на осушенных торфяных почвах, в донных отложениях озер и рек, на поименных территориях. Их результаты послужили основой для прогнозирования миграции радионуклидов и разработки методов реабилитации почв и очистки промышленного оборудования от радиоактивного загрязнения.

По инициативе И. И. Лиштвана и при его непосредственном участии построен завод горного воска и начато производство новых материалов на основе торфа, введены в эксплуатацию промышленные объекты по добыче сапропелей, производству комплексных гранулированных удобрений, красителей, биостимуляторов, консервационных материалов и др.

В последние годы по заданию Министерства энергетики Республики Беларусь под руководством И. И. Лиштвана выполнены работы по обоснованию создания в Республике Беларусь на базе торфяного месторождения «Туршовка-Чертово» горно-химического комбината по глубокой комплексной переработке торфа для получения продукции с высокой добавленной стоимостью (активированных углей, гуматных препаратов, гранулированных удобрений, сорбентов загрязняющих веществ) с использованием технологий, разработанных в результате многолетних научных исследований в Институте природопользования НАН Беларуси. Под его руководством проделаны работы по теоретическому и экспериментальному обоснованию безотходных технологий комплексной переработки твердых горючих ископаемых (бурых углей, горючих сланцев) и биомассы, по развитию научно-технических основ физико-химической механики природных дисперсных сред для повышения эффективности и экологической безопасности геотехнологий.

Результаты научных исследований И. И. Лиштвана отражены более чем в 1200 публикациях (включая публикации в соавторстве), в их числе 46 монографий, учебные пособия, брошюры, научные статьи; получено 98 авторских свидетельств на изобретения и патентов. Иван Иванович подготовил 7 докторов и 45 кандидатов наук.

В 1978 г. ученому было присвоено почетное звание заслуженный деятель науки и техники Белорусской ССР. В 1997 г. за выдающиеся результаты, полученные при выполнении совместного научного исследования «Новые углеродные адсорбенты из местного сырья для решения проблем экологии медицины», была присуждена премия президентов академий наук Украины, Беларуси, Молдовы. В 1998 г. Иван Иванович был награжден орденом Франциска Скорины, в 1982 г. – орденом Дружбы народов. В 2002 г. за цикл работ по диагностике состояния природной среды на основе аэрокосмических, лидарных, наземных и химико-аналитических методов и средств И. И. Лиштван удостоен Государственной премии Республики Беларусь; в 2009 г. был награжден медалью «За трудовые заслуги». Является почетным экологом Республики Беларусь; награжден межотраслевым знаком «Горняцкая слава» первой, второй и третьей степеней, золотой медалью научно-промышленной палаты Евросоюза, почетными грамотами правительства Республики Беларусь, ряда министерств и органов государственного управления.

Отличительные черты И. И. Лиштвана – безграничный научный кругозор, беспредельная работоспособность, строжайшая самодисциплина, высочайшая требовательность к себе и к своим подчиненным, самая активная жизненная позиция, готовность пойти на преодоление любых препятствий ради достижения поставленной высокой цели, и в особенности, если это затрагивает государственные интересы. Уникальное сочетание таких качеств снискали И. И. Лиштвану глубокое уважение в научных кругах Республики Беларусь и за ее пределами.

Иван Иванович полон научных идей, замыслов, творческих планов, сил и готовности далее служить науке во благо Родины.

От всей души желаем ему долгих лет активной и плодотворной деятельности, доброго здоровья и благополучия.

А. В. Сукало, В. А. Витязь, С. А. Усанов, А. К. Карабанов,
В. Е. Агабеков, А. В. Бильдюкевич, И. В. Войтов, Ф. Н. Капуцкий,
В. С. Комаров, Н. П. Крутько, Ф. А. Лахвич, В. И. Парфенов,
Б. М. Хрусталев, А. Э. Томсон, В. С. Хомич, В. В. Мулярчик,
Г. А. Камышенко, Г. П. Бровка, А. В. Высоченко