ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ВЕСЦІ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2018. Том 54, № 1

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2018. Том 54, № 1

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

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

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. 2018. Том 54, № 1.
Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Я. В. Рощина*
Компьютерная вёрстка *Л. И. Кудерко*

Подписано в печать 23.02.2018. Выход в свет 27.02.2018. Формат 60×84 $^1/_8$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 68 экз. Заказ 33.
Цена: индивидуальная подписка – 10,47 руб., ведомственная подписка – 25,45 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, 2018

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

PROCEEDINGS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2018, vol. 54, no. 1

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

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

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 University, 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
vestichem.belnauka.by

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.
Chemical series, 2018, vol. 54, no. 1.
Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *Ya. V. Roshchina*
Computer imposition *L. I. Kudzerko*

It is sent of the press 23.02.2018. Appearance 27.02.2018. Format $60\times84^{1}/_{8}$. Offset paper.
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher`s signatures 16,4. Circulation 68 copies. Order 33.
Price: individual subscription – 10,47 byn., departmental subscription – 25,45 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, 2018

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ЗМЕСТ

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

Еремин А. Н., Игнатович Ж. В., Новик Х. А., Логвинович Е. В., Абакшонок А. В., Королева Е. В., Агабеков В. Е. Ассоциаты наночастиц магнетита, оксида церия и композита Fe_3O_4/CeO_2 с химерными амидами, содержащими фрагменты иматиниба и пеметрекседа 7

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Кузнецова Т. Ф., Савка Ю. Д., Иванец А. И. Синтез титаносиликатных адсорбентов типа *MCM*-41 с использованием супрамолекулярного темплата 16

Яскельчик В. В., Жарский И. М., Михедова Е. В., Черник А. А. Особенности структуры поверхности медных покрытий при введении в электролит меднения ультрадисперных алмазов и алмазной шихты 24

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

Шкадрецова В. Г., Кошевар В. Д., Кажуро И. П., Шикунова Ю. В. Влияние химической природы коалесцента на пленкообразующие свойства водной эпоксидной дисперсии 32

Можейко Ф. Ф., Дихтиевская Л. В., Гончарик И. И., Шевчук В. В. Регулирование пенообразования поверхностно-активных веществ в растворах неорганических электролитов 37

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Фомич М. А., Бекиш А. В., Шарко О. Л., Прохоревич К. Н., Шманай В. В. Синтез конъюгатов олигонуклеотидов с производными 11,11-D_2-линолевой кислоты по реакции азид-алкинового циклоприсоединения 46

Дикусар Е. А., Филиппович Л. Н., Шахаб С. Н., Петкевич С. К., Степин С. Г. Синтез (*E*, *E*)-азоазометинов на основе 4-аминоазобензола 58

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Круглик А. С., Акалович С. Т., Шарко О. Л., Шманай В. В. Получение белковых конъюгатов и моноклональных антител для иммуноферментного анализа тетрациклина 72

Ковганко Н. В., Долгопалец В. И., Чернов Ю. Г. Синтез 2-хлорникотинатов, никотината и пиразиноата 7-замещенных 19-нортестостеронов 80

ГЕАХІМІЯ

Соколик Г. А., Овсянникова С. В., Войникова Е. В., Попеня М. В., Иванова Т. Г. Влияние температуры на содержание в почве кадмия, свинца и урана в подвижных формах 87

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Дятлова Е. М., Сергиевич О. А., Бобкова Н. М. Структурные особенности природных и обогащенных каолинов месторождений Республики Беларусь 96

Болтовский В. С., Остроух О. В., Кардаш Ю. Н. Термохимическое модифицирование древесины диановой смолой 103

Шевчук В. В., Готто З. А., Смычник А. Д., Остапенко Ю. К., Конек Д. А. Получение шенита при синтезе сульфата калия 109

Белоус Н. Х., Родцевич С. П., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П., Смычник А. Д. Влияние структурообразующих добавок на водо- и солестойкость магнезиальных вяжущих 118

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

Владимир Семенович Комаров (К 95-летию со дня рождения) 126

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

Eryomin A. N., Ihnatovich Zh. V., Novik Ch. A., Logvinovich E. V., Abakshonok A. V., Koroleva E. V., Agabekov V. E. Associates of magnetite, ceria and Fe_3O_4/CeO_2 nanoparticle composite with the chimeric amides containing fragments of imatinib and pemetrexed 7

INORGANIC CHEMISTRY

Kouznetsova T. F., Sauka J. D., Ivanet A. I. Synthesis of titanosilicate adsorbents of *MCM*-41 type using supramolecular template 16

Yaskelchyk V. V., Zharski I. M., Mikhedova E. V., Chernik A. A. Structural surface transformations of copper coating with inclusions of UDD and DS additives in citrate copper coating electrolyte 24

COLLOIDAL CHEMISTRY

Shkadretsova V. G., Koshevar V. D., Kazhuro I. P., Shikunova J. V. Effect of the chemical nature of coalescent on film-forming properties of the water epoxy dispersion 32

Mozheyko F. F., Dikhtievskay L. V., Gancharik I. I., Shevchuk V. V. Regulation of surfactant foaming in solutions of inorganic electrolytes 37

ORGANIC CHEMISTRY

Fomich M. A., Bekish A. V., Sharko O. L., Prokhorevich K. N., Shmanai V. V. Synthesis of conjugates of oligonucleotides and 11,11-D_2-linoleic acid derivatives via azide-alkyne cycloaddition 46

Dikusar E. A., Filippovich L. N., Shahab S. N., Petkevich C. K., Stepin S. G. Synthesis of (*E,E)*-azoazomethines based on 4-aminoazobenzene 58

BIOORGANIC CHEMISTRY

Kruhlic A. S., Akalovich S. T., Sharko O. L., Shmanai V. V. Preparation of protein conjugates and monoclonal antibodies for immunoassay of tetracycline 72

Kauhanka M. U., Dolgopalets V. I., Charnou Yu. G. Synthesis of 2-chloronicotinates, nicotinate and pirazinoate of 7-substituted 19-nortestosterones 80

GEOCHEMISTRY

Sokolik G. A., Ovsiannikova S. V., Voinikava K. V., Papenia M. V., Ivanova T. G. Influence of temerature on cadmium, lead and uranium mobile species content in the soil medium 87

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Dyatlova E. M., Sergievich O. A., Bobkova N. M. Investigation of structural features of natural and enriched kaolins of the Republic of Belarus 96

Boltovsky V. S., Ostroukh O. V., Kardash Y. N. Thermochemical wood modification of polymer based on bisphenol pitches 103

Shauchuk V. V., Hotto Z. A., Smychnik A. D., Astapenka Y. K., Kaniok D. A. Shoenite obtaining during the potassium sulfate synthesis 109

Belous N. Ch., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Smychnik A. D. The influence of the structural characteristics of magnesia binders on their water and salt resistance 118

SCIENTISTS OF BELARUS

Vladimir Semenovich Komarov (To the 95th anniversary of his birth) 126

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 544.774.4+546.655+546.72+547.853.7

Поступила в редакцию 28.04.2017
Received 28.04.2017

А. Н. Еремин, Ж. В. Игнатович, Х. А. Новик, Е. В. Логвинович, А. В. Абакшонок, Е. В. Королева, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

АССОЦИАТЫ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, ОКСИДА ЦЕРИЯ И КОМПОЗИТА Fe_3O_4/CeO_2 С ХИМЕРНЫМИ АМИДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТЫ ИМАТИНИБА И ПЕМЕТРЕКСЕДА

Аннотация. Получены ассоциаты наночастиц (НЧ) магнетита, церия и их композита – Fe_3O_4/CeO_2 с новыми амидами, содержащими фрагменты ингибиторов протеинкиназ и гистондеацетилаз. Неорганические частицы формировали в присутствии амидов, объединяя в одном процессе получение наноносителя и его функционализацию. Гидродинамический диаметр ассоциатов в 40-кратно разведенном золе увеличивается в ряду $(CeO_2)C2 < (Fe_3O_4)C2 < (Fe_3O_4/CeO_2)C2$. В водном растворе 0,05 н HCl, 155 мМ NaCl, имитирующем желудочный сок, время полупревращения агломератов магнетита и ассоциата $(Fe_3O_4)C2$ составляет 415 и 140 мин соответственно.

Ключевые слова: наночастицы, диоксид церия, магнетит, композит Fe_3O_4/CeO_2, синтез, производные 2-ариламинопиримидина

Для цитирования. Ассоциаты наночастиц магнетита, оксида церия и композита Fe_3O_4/CeO_2 с химерными амидами, содержащими фрагменты иматиниба и пеметрекседа / А. Н. Еремин [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 7–15.

A. N. Eryomin, Zh. V. Ihnatovich, Ch. A. Novik, E. V. Logvinovich, A. V. Abakshonok, E. V. Koroleva, V. E. Agabekov

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

ASSOCIATES OF MAGNETITE, CERIA AND Fe_3O_4/CeO_2 NANOPARTICLE COMPOSITE WITH THE CHIMERIC AMIDES CONTAINING FRAGMENTS OF IMATINIB AND PEMETREXED

Abstract. Associates of nanoparticles (NP) of magnetite, ceria and their composite – Fe_3O_4 / CeO_2 – with new amides containing fragments of inhibitors of protein kinase and histone deacetylases have been obtained. Inorganic particles were formed in the presence of amides, with the one-step preparation of nanocarrier and its functionalization. In the 40-fold dilute sol, the hydrodynamic diameter of the associates increases in the series $(CeO_2)C2 < (Fe_3O_4)C2 < (Fe_3O_4/CeO_2)C2$. In an aqueous solution of 0.05 N HCl, 155 mM NaCl, simulating gastric juice, the half-time of the agglomeration of magnetite and associate of $(Fe_3O_4)C2$ is 415 and 140 minutes, respectively.

Keywords: nanoparticles, cerium dioxide, magnetite, synthesis, composite Fe_3O_4/CeO_2, derivatives of 2-arylaminopyrimidines

For citation. Eryomin A. N., Ihnatovich Zh. V., Novik Ch. A., Logvinovich E. V., Abakshonok A. V., Koroleva E. V., Agabekov V. E. Associates of magnetite, ceria and Fe_3O_4/CeO_2 nanoparticle composite with the chimeric amides containing fragments of imatinib and pemetrexed. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk= Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 7–15 (In Russian).

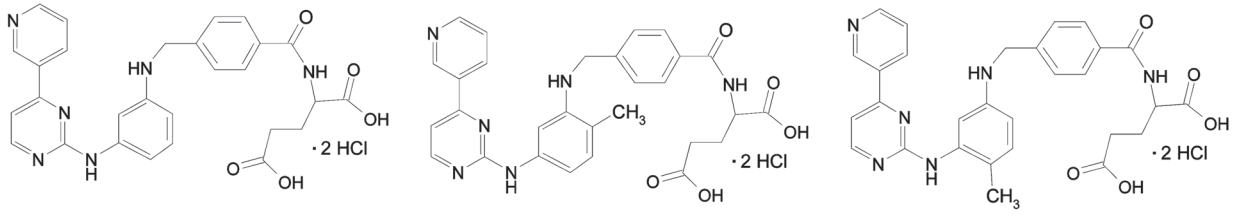
Введение. Успехи химиотерапии онкологических заболеваний последних десятилетий связаны с использованием низкомолекулярных органических соединений в качестве ингибиторов ферментов неконтролируемого опухолевого роста [1]. Современная концепция разработки соединений, воздействующих на участвующие в канцерогенезе ферменты, заключается в синтезе химерных молекул, включающих фрагменты с разной фармакологической активностью.

Однако серьезным препятствием для эффективной химиотерапии остается высокая токсичность противоопухолевых веществ, поэтому разработка новых методов их доставки в клетки-мишени является актуальной задачей. Один из интенсивно развивающихся методов доставки лекарств в клетки-мишени – это использование малотоксичных наночастич (НЧ), способных связывать биоактивные вещества, защитить их от энзиматической и иммунной деградации на пути к мишени, тем самым повышая их терапевтическую эффективность. Кроме того, наноноситель обеспечивает постепенное высвобождение и более продолжительное действие лекарственного вещества, увеличение его биодоступности и стабильности в водной среде, уменьшение токсичности, что позволяет снизить дозу препарата и неспецифическое негативное воздействие на организм [2–4].

Цель исследования – получение ассоциатов частиц церия магнетита и их композита Fe_3O_4/CeO_2 с химерными амидами и характеристика их гидродинамических свойств.

Наночастицы оксидов железа и церия являются перспективными наноносителями биоактивных соединений. НЧ железа подавляют рост опухолей, активируя макрофаги, которые атакуют и уничтожают опухолевые клетки; применение цериевых частиц определяется их участием в инактивации активных форм кислорода [5, 6]. Оксидные НЧ имеют гидроксил-насыщенную поверхность, обеспечивающую эффективную хемосорбцию органических соединений [7]. Преимуществом магнитных НЧ и их композитов является способность при магнитном воздействии перемещать и накапливать в целевом органе лекарственные препараты, иммобилизированные на их поверхности [2].

Нами синтезированы новые амиды 2-ариламинопиримидина, содержащие фармакофорные фрагменты ингибитора BCR-ABL тирозинкиназы (иматиниба) и фолатзависимых ферментов биосинтеза нуклеотидов (пеметрекседа): дигидрохлориды 2-{4-[(3-(4-(пиридин-3-ил)пиримидин-2-иламино)фениламино)-метил]бензамидо}пентандиовой кислоты (**C1**), 2-{4-[(2-метил-5-(4-(пиридин-3-ил)пиримидин-2-иламино)фениламино)метил]бензамидо}пентандиовой кислоты (**C2**), 2-{4-[(4-метил-3-(4-(пиридин-3-ил)-пиримидин-2-иламино)фениламино)метил]бензамидо}пентандиовой кислоты (**C3**) [8]:



Материалы и методы исследования. Синтез производных 2-ариламинопиримидина описан нами ранее [8]. Спектры поглощения регистрировали на спектрофлуориметре СМ 2203 («SOLAR», Беларусь). Z-потенциал и гидродинамический диаметр частиц определяли с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS («Malvern Instruments», Великобритания). Размер и форму частиц оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) («JIM/100SX», Япония).

Ассоциаты цериевых частиц с соединениями C1–C3. При перемешивании на магнитной мешалке и охлаждении в ледяной бане смешивали 199,3 мкл диметилсульфоксида (ДМСО; «Реахим», Россия), 30,7 мкл 30 мМ производного 2-ариламинопиримидина **C1–C3**, 1,49 мл дистиллированной воды, 230 мкл 150 мМ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ («Fluka», Франция). В полученный раствор вносили 344 мкл 25 %-ного аммиака, золь выдерживали 5 мин и обрабатывали ультразвуком (УЗ) (Elmasonic S 30 H, Германия) в течение 3 ч в условиях увеличения температуры среды от 25 до 65 °С. Затем золь центрифугировали 10 мин при 10000 об/мин (Allegra 64R, США), супернатант удаляли, а осадок промывали этанолом, дистиллированной водой и диспергировали в последней. Полученные золи хранили при ~ 6 °С.

Ассоциат НЧ магнетита с соединением C2. Готовили два охлажденных раствора: первый содержал 0,04 Н HCl, 150 мМ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ («Реахим», Россия) и 300 мМ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ («Alfa Aesar», Германия), а второй – 11,1 об. % ДМСО, 0,44 мМ **C2** в ДМСО и 2,22 М NH_4OH. К 2,25 мл рас-

твора 2 добавляли 0,25 мл раствора 1 и полученный золь обрабатывали УЗ в течение 3 ч при повышении температуры среды от 10 до 61 °С. Золь центрифугировали 10 мин при 5000 об/мин, осадок промывали 2 раза этанолом и диспергировали в дистиллированной воде. Золь хранили при ~ 6 °С.

Ассоциат соединения С2 с композитом Fe_3O_4/CeO_2. Готовили три охлажденных раствора. Первый содержал 1,20 мл 0,1 н HCl, 0,90 мл 0,5 М $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0,90 мл 1,0 М $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, второй – 66,6 мкл дистиллированной воды и 58,4 мкл 150 мМ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, третий – 0,26 мл ДМСО, 40 мкл 30 мМ соединения **С2** в ДМСО, 449 мкл 25 %-ного аммиака и 1,50 мл дистиллированной воды. К 125 мкл раствора 2 добавляли 250 мкл раствора 1 и 1,87 мл раствора 3 и интенсивно перемешали. Полученный золь обрабатывали УЗ 3 ч при постепенном росте температуры от 5 до 63 °С. Концентрации компонентов составили 0,004 н HCl, 15,0 мМ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 30,0 мМ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 3,5 мМ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 10 об. % ДМСО, 0,4 мМ С2, 2,0 М NH_4OH.

«Каталазную» активность частиц определяли в водном растворе 1,0 мМ H_2O_2. За расходованием H_2O_2 следили по изменению интенсивности полосы поглощения при длине волны 240 нм.

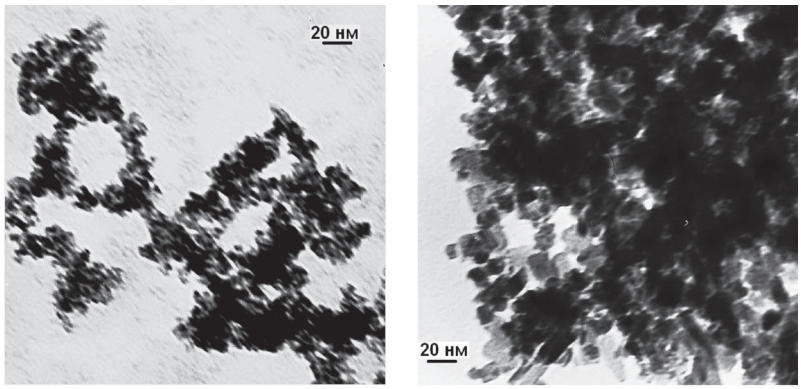
Результаты и их обсуждение. Ассоциаты цериевых частиц с соединениями **С1, С2** и **С3** получены по схеме:

[ДМСО + **С1** (или **С2, С3**) + H_2O + $Ce(NO_3)_3 \times 6H_2O$]
↓ + NH_4OH
↓ Ледяная баня, 5 мин
↓ УЗ, 3 ч, 25–65 °С
↓
(CeO_2)**С1** или (CeO_2)**С2**, (CeO_2)**С3**

Известно, что при осаждении аммиаком получаются сферические нанокристаллы размером 4–5 нм преимущественно четырехвалентного оксида церия, содержащего также Ce_2O_3 и кислородные вакансии [9]. В случае синтеза по схеме, приведенной выше, в отсутствие производных 2-ариламинопиримидина образуются вытянутые цериевые частицы размером 5–6 нм (рис. 1, *а*), которые на подложке склонны к латеральному взаимодействию, а в водном растворе формируют агломераты. Образование цериевых частиц в присутствии производного 2-ариламинопиримидина позволяет одновременно получать наноноситель и функционализировать его низкомолекулярным органическим соединением. По-видимому, молекулы соединений **С1**, **С2** и **С3** связываются с зародышевыми частицами уже на стадии нуклеации и в последующем эффективно влияют как на рост зародышей новой фазы, так и их агломерацию в водном микроокружении. Метод динамического рассеяния света является наиболее подходящим для характеристики образующихся частиц, так как при использовании анализатора Zetasizer Nano ZS можно определять эффективный гидродинамический радиус частиц в жидких средах в диапазоне от 0,3 нм до 10 мкм не только в разбавленных, но и в концентрированных (до 40 об./мас.%) золях.

В водной среде все образцы золей полидисперсны и содержат от одной до трех фракций частиц, отличающихся максимумом динамического светорассеяния. В 40-кратно разведенном золе максимально рассеивают свет цериевые частицы диаметром 760 нм, а в случае ассоциатов: (CeO_2)С1 – 670 нм, (CeO_2)С2 – 900 нм и (CeO_2)С3 – 720 нм. При 100-кратном разведении агломераты цериевых частиц и ассоциата (CeO_2)С1 практически не разрушаются (630 и 650 нм соответственно). В этих условиях только у (CeO_2)С2 диаметр агломератов уменьшается в 1,9 раза и максимальное рассеяние света характерно для частиц размером 480 нм (табл. 1). Следует отметить, что ζ-потенциал цериевых частиц больше, чем их ассоциатов в 3,6–5,0 раза. Кроме того, при разведении золя цериевые частицы теряют потенциалопределяющие ионы, в то время как для ассоциатов это не характерно, так как их ζ-потенциал увеличивается (табл. 1).

Исходный цериевый золь содержит максимальное количество частиц с наименьшим гидродинамическим диаметром (рис. 2) – 90 нм (17,2 %), но имеется некоторое количество частиц большего размера – 220 нм (5,3 %). В золях ассоциатов в наибольшем количестве представлены частицы с диаметром 120 нм (17,2–19,1 %). Разведение всех золей сопровождается ростом степени



а *б*

Рис. 1. ПЭМ изображения частиц диоксида церия (*а*) и НЧ магнетита (*б*); ×100000 раз; окно сканирования 264×264 нм
Fig. 1. TEM images of ceria particles (*a*) and magnetite NPs (*б*). The magnification: 100,000 times. Scan window: 264×264 nm

агломерации частиц. При 40-кратном разведении в максимальном количестве содержатся ассоциаты (CeO_2)C3 и (CeO_2)C1 с диаметром 615 нм (27,5 и 27,1 % соответственно), в случае немодифицированных цериевых частиц – частицы с диаметром 710 нм (26,2 %) и в случае (CeO_2)C2 – частицы с диаметром 825 нм (29,2 %) (рис. 2). Однако при большем разведении золей (в 100 раз) наблюдается разрушение агломератов цериевых частиц (рис. 2, *а*, кривая *3*), (CeO_2)C2 (рис. 2, *в*, кривая *3*) и (CeO_2)C3 (рис. 2, *г*, кривая *3*). Практически не разрушаются ассоциаты (CeO_2)C1 (рис. 2, *б*, кривая *3*).

Таблица 1. **Гидродинамические характеристики образцов в золе, разведенном дистиллированной водой**
Table 1. **Hydrodynamic characteristics of the samples in the sol, diluted in distilled water**

Образец	Разведение	Диаметр частиц, нм	Индекс PdI	ζ-потенциал, мВ
CeO_2	40	750	0,23	27,6
	100	630	0,28	14,4
(CeO_2)C1	40	660	0,24	5,5
	100	650	0,22	8,3
(CeO_2)C2	40	900	0,23	7,7
	100	480	0,33	9,1
(CeO_2)C3	40	720	0,27	5,8
	100	550	0,30	11,6
Fe_3O_4	40	1420	0,06	4,9
	100	620		–7,7
(Fe_3O_4)C2	40	1580	0,24	–0,1
	100	1220	0,28	–4,1
*Fe_3O_4/CeO_2	40	1820	0,19	–9,8
	100	1340	0,07	–9,1
*(Fe_3O_4/CeO_2)C2	40	2110	0,30	–15,8
	100	1320	0,20	–17,1

* Золь частиц в среде их формирования.

Таким образом, в ходе синтеза цериевые частицы связывают соединения **C1, C2** и **C3**, что сопровождается увеличением в 1,3 раза гидродинамического диаметра их агломератов. Иммобилизация соединений **C1–C3** на цериевых частицах приводит к существенному уменьшению ζ-потенциала. При разведении золя в 40 раз увеличивается степень агломерации как нефункционализированных цериевых частиц, так и их ассоциатов, среди которых наибольший гидродинамический диаметр имеет (CeO_2)C2. В дальнейших экспериментах для получения ассоциатов с НЧ магнетита и композита, включающего цериевую и магнетитовую компоненты, использовали соединение **C2**.

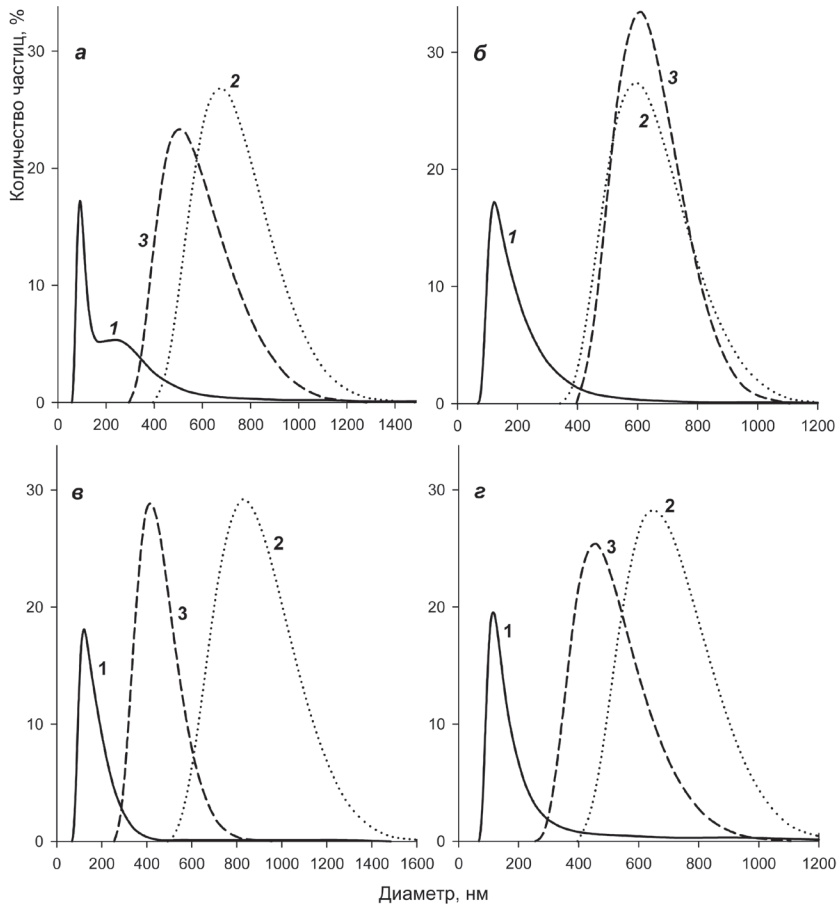


Рис. 2. Зависимость количества частиц CeO_2 (*а*), (CeO_2)C1 (*б*), (CeO_2)C2 (*в*) и (CeO_2)C3 (*г*) от их гидродинамического диаметра в концентрированном золе (*1*) и разведенном дистиллированной водой в 40 (*2*) и 100 (*3*) раз

Fig. 2. Size distribution of CeO_2 (*а*), (CeO_2)Cl (*б*), (CeO_2)C2 (*в)* and (CeO_2)C3 (*г*) particles by their hydrodynamic diameter in the initial sol (*1*) and in a sol, diluted with distilled water in 40 (*2*) and 100 (*3*) times

Ассоциат НЧ магнетита с соединением **С2** получали по схеме:

$$[\text{ДМСО} + \mathbf{C2} + H_2O + NH_4OH]$$
$$\downarrow + [HCl + FeSO_4 \cdot 7H_2O + FeCl_3 \cdot 6H_2O]$$
$$\downarrow \text{УЗ, 3 ч}$$
$$\downarrow$$
$$(Fe_3O_4)C2$$

Золь магнетита, полученный в отсутствие соединения **С2**, содержит частицы размером 7–8 нм (рис. 1, *б*). Ассоциат (Fe_3O_4)C2 осаждается в поле постоянного магнита (~85 мТл) в 1,3 раза быстрее, чем частицы магнетита, что указывает на их большую агломерацию. После очистки как магнетит, так и ассоциат (Fe_3O_4)C2 осаждаются быстрее, чем в среде их получения. Следовательно, в ходе очистки увеличивается степень агломерации частиц.

Золи как магнетита, так и (Fe_3O_4)C2 являются полидисперсными (рис. 3, *а*, *б*, кривая *1*). Степень полидисперсности существенно уменьшается при разведении золя. В 40-кратно разведенном золе магнетита частицы с гидродинамическим диаметром 1420 нм отличаются максимальным динамическим рассеянием света, а в случае ассоциата – 1580 нм (рис. 3, *а*, *б*, кривая *2*). При 100-кратном разведении агломераты магнетита разрушаются и образуется практически монодисперсный золь, в котором максимальное рассеяние характерно для частиц с диаметром 620 нм (рис. 3, *а*, кривая *3*). В то же время для агломератов ассоциата (Fe_3O_4)C2 не наблюдается выраженной зависимости динамического светорассеяния от степени разведения золя, и их максимальное рассеяние остается таким же, как и при 40-кратном разведении (рис. 3, *б*, кривая *3*).

В исходном золе магнетита преобладает фракция, содержащая частицы диаметром 290 нм (23,0 %) (рис. 3 *в*, кривая *1*), а в золе ассоциата (Fe_3O_4)С2 – диаметром 190 нм (12,8 %) (рис. 3, *г*, кривая *1*). При 40-кратном разведении золь магнетита содержит наибольшее количество частиц с диаметром 1280 нм (29,6 %) (рис. 3, *в*, кривая *2*), а (Fe_3O_4)С2 – 1100 нм (13,1 %) (рис. 3, *г*, кривая *2*). При еще большем разведении агломераты магнетита разрушаются, и его золь становится практически монодисперсным с максимальным количеством частиц диаметром 615 нм (31,9 %) (рис. 3, *в*, кривая *3*). Степень полидисперсности (Fe_3O_4)С2 также уменьшается, однако частицы, составляющие максимальную долю (25,4 %), имеют такой же размер (1100 нм), что и при 40-кратном разведении (рис. 3, *г*, кривая *3*). Следовательно, агломераты магнетита более чувствительны к изменению концентрации золя, чем ассоциат (Fe_3O_4)С2.

Согласно биполярной хелатирующей модели, предложенной для связывания замещенной бензиламинофенилсульфоновой кислоты с магнетитом, ассоциация осуществляется путем образования водородных связей за счет SO_3H группы и атомов водорода гетероциклического заместителя, при этом связанные с магнетитом молекулы теряют свободу вращения и связаны с поверхностью частиц [10]. По-видимому, соединение **С2** связывается с НЧ магнетита также путем образования водородных связей с карбокси- и аминогруппами.

Установлено, что водный раствор 0,05 н HCl, 155 мМ NaCl, имитирующий желудочный сок, разрушает агломераты как магнетита, так и ассоциата (Fe_3O_4)С2 (табл. 2). Вначале скорость процесса на порядок выше, чем в последующее время. Однако продолжительность начального периода не превышает 5 мин. Далее ассоциат разрушается в ~3 раза быстрее, чем агломераты НЧ магнетита. Время полупревращения агломератов магнетита составляет 415 мин, а ассоциата – 140 мин.

Таблица 2. **Кинетические характеристики действия кислого солевого раствора на магнетит и ассоциат Fe_3O_4/C_2 и разложение H_2O_2 в их присутствии**

Table 2. **Kinetic characteristics of the acidic saline solution effect on magnetite and Fe_3O_4/C_2 associate, as well as on the decomposition of H_2O_2 in their presence**

Образец	0,05 н HCl + 155 мМ NaCl		1,0 мМ H_2O_2	
	$k_{эф}^1 \times 10^2$, мин$^{-1}$	$k_{эф}^2 \times 10^3$, мин$^{-1}$	$v^1 \times 10^4$, моль/л мин	$v^2 \times 10^5$, моль/л мин
Fe_3O_4	1,06	1,67	2,76	4,36
(Fe_3O_4)С2	4,80	4,96	1,74	2,47

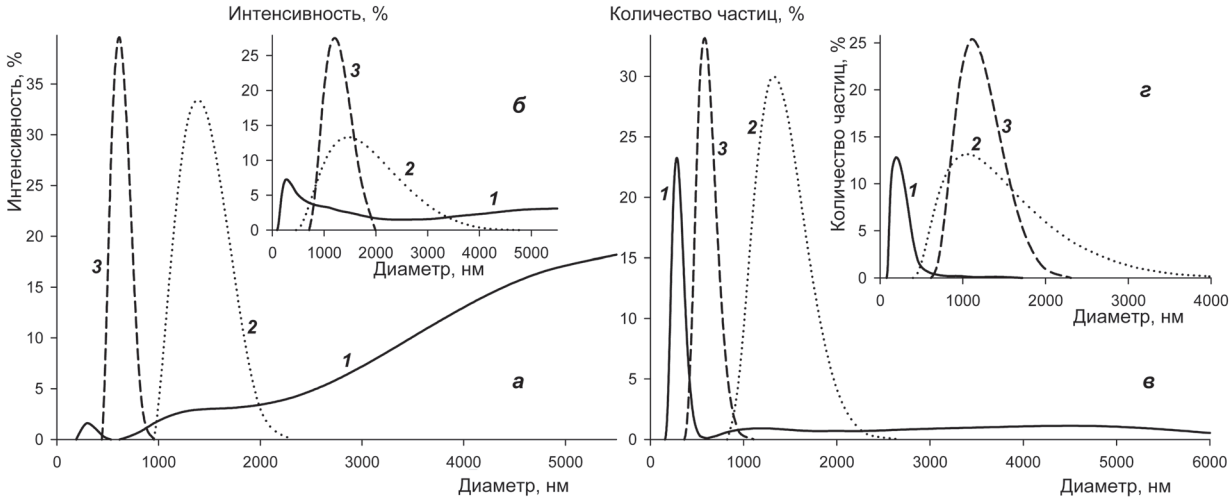


Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеяния (*а*, *б*) и количества частиц (*в*, *г*) Fe_3O_4 (*а*, *в*) и Fe_3O_4/С2 (*б*, *г*) от их гидродинамического диаметра в концентрированном золе (*1*) и разведенном дистиллированной водой в 40 (*2*) и 100 (*3*) раз

Fig. 3. Dependence of the dynamic scattering intensity (*а*, *б*) and the distribution of particles (*в*, *г*) of Fe_3O_4 (*а*, *в*) and Fe_3O_4/С2 (*б*, *г*) on their hydrodynamic diameter in the initial sol (*1*) and in a sol, diluted with distilled water in 40 (*2*) and 100 (*3*) times

Известно, что в среде, содержащей H_2O_2 и НЧ магнетита, образуются сильные окислители ($^{\bullet}OH$, $HO_2^{\bullet}$, Fe(IV)) как при щелочном, так и нейтральном pH [11–13]. После внесения (Fe_3O_4) С2 в водный раствор 1,0 мМ H_2O_2 сначала наблюдается увеличение интенсивности поглощения при 240 нм, отражающее солюбилизационную активность H_2O_2, затем преобладает разложение H_2O_2, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности поглощения при 240 нм. Агломераты НЧ магнетита разлагают H_2O_2 в 1,6–1,8 раз быстрее, чем ассоциат (Fe_3O_4)С2 (табл. 2).

Сравнение скоростей разложения 1,0 мМ H_2O_2 в присутствии магнетита и композита Fe_3O_4/CeO_2, полученного при разных концентрациях $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, показало, что процесс разложения практически полностью ингибируется, если композит формировать в среде, содержащей 3,5 мМ $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$. Поэтому для образования композита и последующего одновременного получения из него ассоциата с соединением **С2** использовался $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ в этой концентрации:

$$[H_2O + Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O]$$
$$\downarrow + [HCl + FeSO_4{\cdot}7H_2O + FeCl_3{\cdot}6H_2O]$$
$$\downarrow + [\text{ДМСО} + \text{С2} + \text{аммиак} + H_2O]$$
$$\downarrow \text{УЗ 3 ч, 5 – 63 °С}$$
$$\downarrow$$
$$(Fe_3O_4/CeO_2)C2$$

Полидисперсность ассоциата (Fe_3O_4/CeO_2)С2 выше, чем композита (рис. 4, *а*, зависимости *3*, *4* и *1*, *2*). В золе Fe_3O_4/CeO_2 при 40-кратном разведении максимумом рассеяния света обладают частицы с гидродинамическим диаметром 1820 нм, а в случае ассоциата (Fe_3O_4/CeO_2)С2 – частицы с гидродинамическим диаметром 2110 и >5560 нм. При 100-кратном разведении двух образцов максимально рассеивают свет частицы близкого диаметра – 1340 и 1320 нм соответственно, но индекс их полидисперсности существенно различается: Fe_3O_4/CeO_2 – 0,07, а (Fe_3O_4/CeO_2)С2 – 0,20.

В золях композита и ассоциата, разведенных в 40 раз, в наибольшем количестве представлены агломераты с диаметром соответственно 1720 (27,8 %) и 1990 (23,8 %) нм. При большем разведении этих золей диаметр агломератов уменьшается (рис. 4, *б*, кривая *2* и *4*).

Можно предположить, что производные 2-ариламинопиримидина, находясь в среде соосаждения солей церия и железа, участвуют в процессе образования цериевых частиц, магнетита и их композита Fe_3O_4/CeO_2. Согласно модели Ла Мера, процесс формирования нанокристаллов включает две основные стадии: образование зародышей и их диффузионный рост [14]. В водной среде, содержащей соли церия и железа, производные 2-ариламинопиримидина плохо растворимы и, скорее

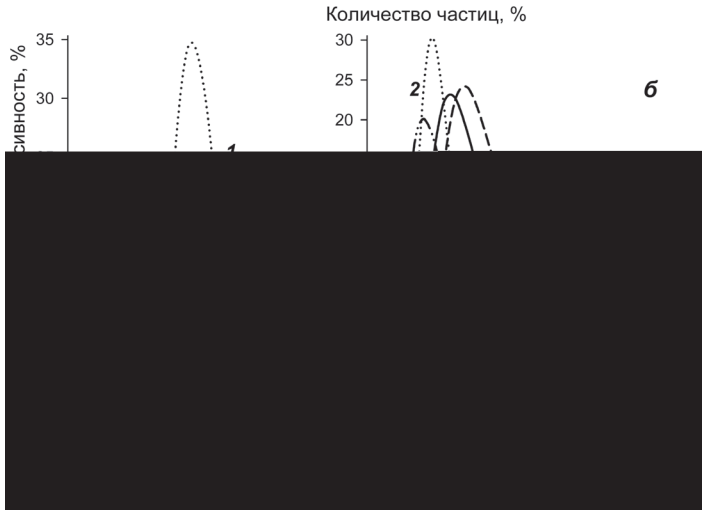


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния света (*а*) и количества частиц (*б*) Fe_3O_4/CeO_2 (*1*, *2*) и (Fe_3O_4/CeO_2)С2 (*3*, *4*) от их гидродинамического диаметра в золе, разведенном дистиллированной водой в 40 (*а*) и 100 (*б*) раз

Fig. 4. Dependence of the dynamic light scattering intensity (*а*) and the distribution of particles (*б*) of Fe_3O_4/CeO_2 (*1*, *2*) and (Fe_3O_4/CeO_2)С2 (*3*, *4*) on their hydrodynamic diameter in the sol diluted in distilled water to 40 (*а*) and 100 (*б*) times

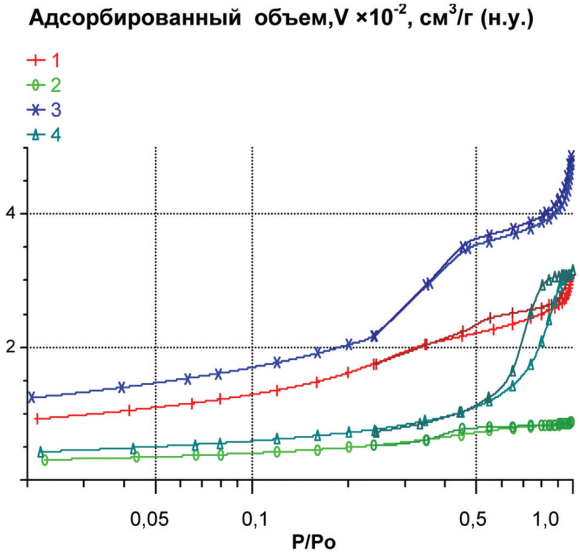


Рис. 3. Логарифмические изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота титаносиликатами, полученными темплатным (*1* и *3*) и бестемплатным (*2* и *4*) методами с использованием метасиликата натрия (*3* и *4*) или жидкого стекла (*1* и *2*)

Fig. 3. Nitrogen low-temperature adsorption–desorption logarithmic isotherms for titanosilicates obtained by template (*1* and *3*) and non template methods (*2* and *4*) using sodium metasilicate (*3* and *4*) or water glass (*1* and *2*)

Измеренные изотермы относятся к типу IV изотерм адсорбции–десорбции, присущему мезопористым адорбентам, согласно классификации *IUPAC* (рис. 3).

Капиллярно-конденсационной особенностью образцов 1 и 3 является наличие на изотермах гистерезиса гибридной формы *H*5. В области средних значений относительных давлений (0,42 < p/p_0 < 0,8–0,9) на петле присутствует гистерезисная компонента типа *H*4, а при очень высоких значениях $p/p_0 \approx$ 0,8–0,9 – компонента типа *H*3. Оба типа петель связаны с упаковкой образованных силикатными слоями пластинчатых частиц, дающих щелевидные мезопоры [2]. Распределения пор «бестемплатных» образцов 2 и 4 широки и «размыты» в отличие от узких мономодальных кривых образцов 1 и 3, полученных с супрамолекулярным темплатом (рис. 2).

Гистерезис на изотерме сорбции азота образцом 4 имеет треугольную форму *H*2 с чертами гистерезиса *H*1, присущими пористым телам с расширениями и сужениями цилиндрических мезопор по всей длине и с соответствующим распределением мезопор (рис. 2, 3).

В целом анализ изотерм доказывает, что текстура образцов 1 и 3 описывается хорошо определяемой необратимой изотермой IV(*a*)-типа [3]. Однако в безгистерезисной области относительных давлений, предшествующей началу петли (т. е. при значениях p/p_0 < 0,42), изотерма отклоняется вверх, что свидетельствует о наличии обратимой капиллярной конденсации и отвечает диаметрам пор < 4 нм, рассчитываемым по уравнению *BJH* [11]. Изотермы 1 и 3 подобны изотермам IV(*b*)-типа, присущим клиновидным или цилиндрическим мезопорам, закрытым с одного конца. Эффект более заметен у образца 3, полученного из метасиликата натрия, т. е. при низком силикатном модуле источника кремния.

Обратимая конденсация азота в образцах 1 и 3, пористая структура которых описывается гексагональной упаковкой однородных цилиндрических капилляров, связана с заполнением закрытых трубчатых мезопор [7]. Дополнительный гистерезис типа *H*4 при значениях p/p_0 > 0,42, обычных для адсорбции–десорбции азота, относится к открытым вторичным мезопорам размером > 4 нм в щелевидной форме.

Причиной их появления могут быть либо внутричастичные дефекты, либо межчастичные контакты [10]. Третичные поры с гистерезисом *H*3, возможно, обусловлены разупорядочением вследствие блокировки мезопор, окружающих крупные полости, внедренные в каркас дополнительно к щелевидным и трубчатым порам. Черты гибридного гистерезиса *H*5 на изотермах по классификации *IUPAC* доказывают наличие у образцов 1 и 3 как открытых, так и частично блокированных мезопор.

Поскольку значения площади внешней поверхности A_{ext} превышают значения величины A_{BET} (табл. 1), можно утверждать, что микропоры и соответственно площадь поверхности и объем микропор в образцах фактически отсутствуют. Это связано с тем, что обычно удельную поверхность микропор (A_{micro}) рассчитывают как разность величин A_{BET} (или альтернативно A_L) и внешней площади поверхности A_{ext}, вычисленной *t*-методом, когда $A_{BET} > A_{ext}$ (или $A_L > A_{ext}$) [6, 9]:

$$A_{micro} = A_{BET} - A_{ext}. \quad (6)$$

Если изотерма не тождественна стандартной изотерме, то объем микропор (V_{micro}) равен, согласно [6]:

$$V_{micro} = b\,V_L. \quad (7)$$

Обнаружено, что измеренные изотермы по форме идентичны стандартной изотерме, и *t*-графики имеют вид прямых, проходящих через начало координат с тангенсом угла наклона b_t, пропорциональным площади поверхности.

Приведенные в табл. 1 значения энергетической константы *C* уравнения БЭТ (1), экспоненциально связанной с энергией мономолекулярной адсорбции, равны ≈ 50–70, что также подтверждает отсутствие микропор в образцах 1–4. Согласно [2–6], микропоры отсутствуют при значениях константы $80 > C > 50$, т. е. в случаях хорошо идентифицируемой на линейных изотермах точки *B*, отвечающей завершению стадии формирования монослоя и началу полимолекулярной адсорбции. Лишь при очень высоких значениях константы $C > 150$ можно было бы говорить об объемном заполнении микропор или возможности расчета A_{micro} по уравнению (6).

Несомненно, что обнаруживаемый рост поверхности по БЭТ и Ленгмюру, а также рост доступной внешней поверхности образцов 1 и 3 связан с высокой однородностью мезопор, увеличивающей доступ молекул азота во внешние поры (рис. 2, 3). Рис. 2 наглядно демонстрирует однородность распределения пор образцов с преобладающим диаметром мезопор ≈ 3,3–4,3 нм. Близость этого значения к значениям средних диаметров пор в табл. 3 косвенно подтверждает высокую гомогенность текстуры.

Из полученных данных следует, что для формирования однородно мезопористого титаносиликата с заданным типом упорядочения структурных элементов предпочтительно использовать силикат натрия с более низким модулем по сравнению с материалами, имеющими более высокие силикатные отношения. Эти данные согласуются с известным утверждением Айлера [13], что коллоидные разновидности SiO_2 присутствуют в силикатных растворах только в том случае, если отношение SiO_2:$Na_2O > 2$:1. При еще более высоких значениях модуля, в частности SiO_2:$Na_2O = 3$, основная доля кремнезема находится в виде полисиликатных ионов или частиц с диаметром менее 30 нм, которые в свою очередь находятся в состоянии равновесной растворимости с мономером $Si(OH)_4$, существующим в равновесии с ионами $HSiO_3^-$.

Что касается механизма формирования текстуры с заданным типом упорядочения структурных элементов, то супрамолекулярная матрица действует как часть системы, вокруг которой полимеризуются оксидные структурные единицы. Из-за тесного взаимодействия анионной решетки и катионного темплата последний оказывается «запертым» в формирующемся силикатном каркасе, который в результате отражает геометрию органических молекул. Присутствие соли металла, влияя на взаимодействие полярных групп темплата и силиката, может вызывать переориентацию структуры формирующейся трубчатой мезофазы *MCM*-41, что сопровождается изменением ее морфологии и кристалличности, приводя к некоторому разупорядочению.

Заключение. Методом статической низкотемпературной адсорбции–десорбции азота показано, что титаносиликаты, осажденные в периодическом режиме на цетилпиридиниевом темплате при молярном соотношении Ti/Si = 25/75, относятся к мезопористым системам с преобладающим мотивом *MCM-41* упорядочения составляющих элементов, что свойственно адсорбентам с гексагональной упаковкой однородных цилиндрических мезопор. Измеренные изотермы относятся к типу IV(*a*) и IV(*b*) изотерм сорбции с гибридным гистерезисом *H*5 по классификации *IUPAC*. Черты гистерезиса *H*5 доказывают наличие в полученных образцах и открытых, и частично блокированных мезопор. Появление гистерезисной петли формы *H*5 и отсутствие микропор могут быть объяснены особыми условиями синтеза титаносиликатного сорбента на супрамолекулярном темплате, в результате чего вклад микропористых областей вблизи контактов частиц, а также влияние «выравнивания» мест контактов при старении и сушке гидрогеля следует признать чрезвычайно малым. Дополнительный анализ капиллярно–конденсационных свойств образцов позволяет идентифицировать в них, помимо обратимой капиллярной конденсации, гистерезис типа *H*4 и *H*3 при значениях $p/p_0 > 0{,}42$, обычных для адсорбции–десорбции азота и относящихся к вторичным и соответственно третичным мезопорам в щелевидной форме.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Х16РА-017).

Acknowlegements. This work has been performed with a financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X16PA-017).

Список использованных источников

1. Corma, A. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM–41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons / A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez Pariente // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1994. – Iss. 2. – P. 147–148.

2. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity / K. S. W. Sing [et al.] // Pure Appl. Chem. – 1985. – Vol. 57, N 4, – P. 603–619.

3. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // Pure Appl. Chem. – 2015. – Vol. 87, N 9–10. – P. 1051–1069.

4. Brunauer, S. The Use of van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts / S. Brunauer, P. H. Emmett // J. Amer. Chem. Soc. – 1935. – Vol. 57, N. 9. – P. 1754–1755.

5. Emmett, P. H. The Use of Below Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysis / P. H. Emmett, S. Brunauer // J. Amer. Chem. Soc. – 1937. – Vol. 59, N 5. – P. 1553–1590.

6. Gregg, S. J. Adsorption, Surface Area and Porosity / S. J. Gregg, K. S. W. Sing. – London: Academic Press, 1982. – 304 p.

7. Adsorption of Carbon Dioxide, Sulphurdioxide and Water Vapour by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent / P. J. Branton [et al.] // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1995. – Vol. 91, N 13. – P. 2041–2043.

8. Kuznetsova, T. F. Formation of Titanosilicate Precursors of an Active Adsorption Phase / T. F. Kuznetsova, A. I. Ivanets, L. L. Katsoshvili // J. Phys. Chem. A. – 2017. – Vol. 91, N 4. – P. 744–748.

9. Roque-Malherbe, R. M. A. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials / R. M. A. Roque-Malherbe. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 269 p.

10. Olivier, J. P. Modeling Physical Adsorption on Porous and Nonporous Solids Using Density Functional Theory / J. P. Olivier // J. Porous Mater. – 1995. – Vol. 3, N 1. – P. 9–17.

11. Barrett, E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73, N 1. – P. 373–380.

12. Lin, H. P. Structural and Morphological Control of Cationic Surfactant-Templated Mesoporous Silica / H. P. Lin // Acc. Chem. Res. – 2002. – Vol. 35, N 11. – P. 927–935.

13. Iler, R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica / R. K. Iler. – New-York: Wiley, 1978. – 896 p.

References

1. Corma A., Navarro M. T., Perez Pariente J. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM–41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1994, no. 2, pp. 147–148. Doi: 10.1039/C39940000147

2. Sing K. S. W., Everett D. H., Hall R. A. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). Pure and Applied Chemistry, 1985, vol. 57, no. 4, pp. 603–619. Doi: 10.1351/pac198254112201

3. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 2015, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069. Doi: 10.1515/pac–2014–1117

4. Brunauer S., Emmett P. H. The Use of van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts. Journal of the American Chemical Society, 1935, vol. 57, no. 9, pp. 1754–1755. Doi: 10.1021/ja01312a503

5. Emmett P. H., Brunauer S. The Use of Below Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysis Journal of the American Chemical Society, 1937, vol. 59, no. 8, pp. 1553–1590. Doi: 10.1021/ja01287a041

6. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press, 1982. 304 p.

7. Branton P. J., Hall P. G., Treguer M., Sing K. S. W. Adsorption of Carbon Dioxide, Sulphurdioxide and Water Vapour by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1995, vol. 91, no. 13, pp. 2041–2043. Doi: 10.1039/FT9959102041

8. Kuznetsova T. F., Ivanets A. I., Katsoshvili L. L. Formation of Titanosilicate Precursors of an Active Adsorption Phase. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2017, Vol. 91, no. 4, pp. 744–748. Doi: 10.1134/s0036024417040136

9. Roque-Malherbe R. M. A. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials. Boca Raton: CRC Press, 2007. 269 p. Doi: 10.1201/9781420046762

10. Olivier J. P. Modeling Physical Adsorption on Porous and Nonporous Solids Using Density Functional Theory. Journal of Porous Materials, 1995, vol. 3, no. 1, pp. 9–17. Doi: 10.1007/BF00486565.

11. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. Journal of the American Chemical Society, 1951, vol. 73, no. 1, pp. 373–380. Doi: 10.1021/ja01145a126

12. Lin H. P., Mou C.-Y. Structural and Morphological Control of Cationic Surfactant-Templated Mesoporous Silica. Accounts of Chemical Research, 2002, vol. 35, no. 11, pp. 927–935. Doi: 10.1021/ar000074f

13. Iler R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. New-York, Wiley, 1978. 896 p.

Информация об авторах

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

Савка Юстына Дмитриевна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: justyna.sauka@gmail.com

Иванец Андрей Иванович – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб. адсорбентов и адсорбционных процессов, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreiivanets@ya.ru

Information about the authors

Tatsiana F. Kuznetsova – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kouzn@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com

Yustyna D. Savka – Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: justyna.sauka@gmail.com

Andrey I. Ivanets – D. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiivanets@ya.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 544.654.2:546:56

Поступила в редакцию 16.02.2017
Received 16.02.2017

В. В. Яскельчик, И. М. Жарский, Е. В. Михедова, А. А. Черник

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ВВЕДЕНИИ В ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ И АЛМАЗНОЙ ШИХТЫ

Аннотация. Исследованы свойства композиционных медных покрытий с включениями ультрадисперсных алмазов (УДА) и алмазной шихты (АШ) в цитратном электролите меднения. Концентрации алмазосодержащих добавок варьировали в диапазоне 0,2–2 г/л. По изображениям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа, определили размеры микрокристаллов меди, частиц УДА и АШ. С помощью рентгенофлуоресцентного анализа установили взаимосвязь между концентрацией алмазосодержащих добавок в электролите и их содержанием в полученных покрытиях. Минимальная микропористость и максимальная микротвердость соответствует концентрации 1,0 г/л как для суспензии с УДА, так и для суспензии с АШ в цитратных электролитах меднения. Покрытия медь-УДА обладают повышенными защитными свойствами (пористость 2 пор/см^2) и однородностью распределения алмазосодержащих частиц по поверхности в сравнении с монопокрытием и медь-АШ. Для получения композиционных электрохимических покрытий предпочтительнее использовать УДА в цитратном электролите меднения с концентрацией алмазосодержащей добавки 1,0 г/л.

Ключевые слова: цитратный электролит меднения, ультрадисперсные алмазы, алмазная шихта, композиционное электрохимическое покрытие

Для цитирования. Особенности структуры поверхности медных покрытий при введении в электролит меднения ультрадисперных алмазов и алмазной шихты / В. В. Яскельчик [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 24–31.

V. V. Yaskelchyk, I. M. Zharski, E. V. Mikhedova, A. A. Chernik

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

STRUCTURAL SURFACE TRANSFORMATIONS OF COPPER COATING WITH INCLUSIONS OF UDD AND DS ADDITIVES IN CITRATE COPPER COATING ELECTROLYTE

Abstract. The properties of composite copper coatings with inclusions of ultradispersed diamonds (UDD) and diamond soot (DS) in copper citrate electrolyte have been investigated. The concentrations of diamond-containing additives have been varied in the range of 0.2–2 g/l. Sizes of copper microcrystals, UDD and DS particles were determined from the scanning electron microscopy images. By means of the X-ray fluorescent analysis, the interrelation between concentration of diamond-bearing additives in electrolyte and their content in the obtained coatings has been established. The minimal microporosity and the maximal microhardness correspond to concentration of 1.0 g/l for both UDD and DS suspensions in citrate copper coating electrolytes. Copper-UDD coating has increased protective properties (porosity 2 time/cm^2) and uniformity of distribution of diamond-bearing particles on a surface in comparison with a monocoating and copper-DS coating. Using UDD in citrate copper coating electrolyte with a concentration of diamond-bearing additive of 1.0 g/l is more preferable for production of composite electrochemical coatings.

Keywords: citrate electrolyte copper coating, ultradispersed diamonds, diamond soot, composite electrochemical coating

For citation. Yaskelchyk V. V., Zharski I. M., Mikhedova E. V., Chernik A. A. Structural surface transformations of copper coating with inclusions of UDD and DS additives in citrate copper coating electrolyte. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 24–31 (In Russian).

Введение. Для получения композиционных электрохимических покрытий используются такие материалы вторичной фазы как оксиды [1–4], нитриды [4–5], бориды [4–7], карбиды [4, 7–8], алмазосодержащие материалы [9–12]. Введение этих материалов в покрытие повышает износостойкость, микротвердость, коррозионную стойкость [1–8, 13] и придает антифрикционные и каталитические свойства [13, 14]. Большое внимание исследователей направлено на создание композиционных покрытий с алмазосодержащими материалами [15]. Из этих материалов выделяют ультрадисперсные алмазы (УДА или наноалмазы) [10, 16] и алмазную шихту (АШ) [10, 16]

детонационного синтеза. Детонационные наноалмазы обладают уникальными свойствами [10–16] благодаря особой структуре. Они имеют алмазное ядро, углеродную оболочку вокруг ядра и поверхностный слой (функциональные группы) [10, 16]. Наличие функциональных групп на поверхности наноалмазов способствует закреплению частиц в матрице металла под действием адсорбционных и электростатических сил, а также движение их в электрическом поле [13, 15, 16]. Вместе с тем частицы доставляются к образцу в результате броуновского движения и гравитационных сил [13, 15, 16].

Электроосаждение композиционных электрохимических покрытий осуществляли из цитратного электролита меднения, который полностью исключал контактное вытеснение меди на стали [17–19], с добавлением УДА и АШ в качестве дисперсной фазы.

Цель настоящей работы – исследование структуры и эксплуатационных свойств композиционных медных покрытий в зависимости от концентрации ультрадисперсных порошков алмазосодержащей дисперсной фазы.

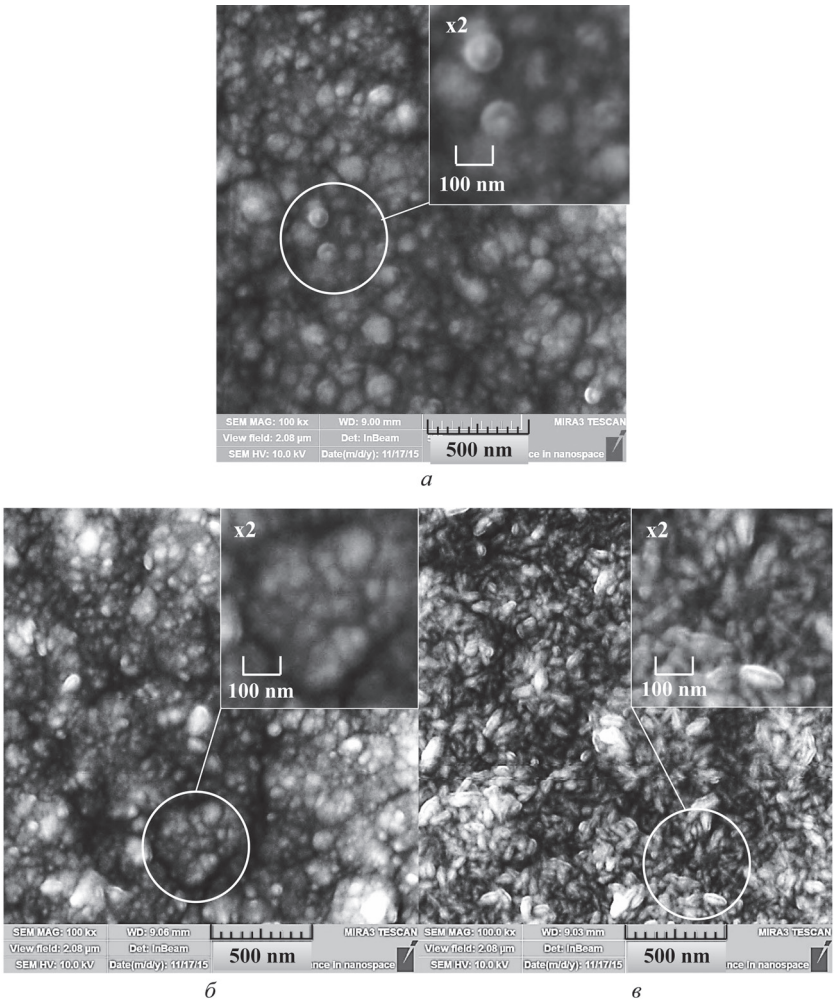
Методика исследований. Для проведения исследований применяли электролит следующего состава (г/л): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 50–150; лимонная кислота – 30–70; $(NH_4)_2SO_4$ – 50–350; NaCl – 0–50; NaOH до pH 7,5–8,5 [17], в качестве дисперсной фазы использовали УДА и АШ – наноалмазы детонационного синтеза производства ЗАО «СИНТА» (г. Минск, Беларусь) [16].

Для поддержания во взвешенном состоянии частиц УДА и АШ осуществляли механическое перемешивание через каждые 10 мин. В качестве подложки для осаждения покрытий использовали сталь марки Ст3.

С помощью растрового электронного микроскопа X-Act ADD + JSM-5900LV Jeol (г. Токио, Япония) получали изображения поверхности покрытий. Рентгенофлуоресцентным волнодисперсионным спектрометром последовательного действия XRF-1800 (г. Токио, Япония) с детекторами на углерод (чувствительность <0,01 %) определяли процентное содержание атомов углерода в покрытиях. Измерения микротвердости проводились на микротвердомерах ПМТ-3 (г. Москва, Россия) и AFFI–MVDM8 (г. Венеция, Италия). Микропористость определяли методом наложения фильтровальной бумаги по ГОСТу 9.302–88.

Результаты и их обсуждение. Из изображений покрытий (рис. 1, *а*) следует, что в покрытии без алмазосодержащих добавок морфология поверхности более однородная, чем в покрытиях с добавками АШ и УДА (рис. 1, *б*, *в*). Диапазон размеров микрокристаллов меди в монопокрытии соответствует 30–115 нм с максимумом 50 нм, а также незначительное количество кристаллов размером до 250 нм (рис. 2). В монопокрытии микрокристаллы перекрываются без видимой границы, что может снижать подвижность кристаллов и при механической нагрузке, от возникающих внутренних напряжений приводить к снижению эластичности покрытия [15]. На рис. 1, *б* размеры микрокристаллов меньше чем в покрытии без добавок (рис. 1, *а*) и составляют 11–100 нм с максимумом при 32 нм (рис. 2). Размеры микрокристаллов могли уменьшаться из-за влияния АШ на процесс образования и роста зародышей кристаллов [13, 16]. Вместе с тем более светлые участки на поверхности (рис. 1, *б*) могут быть обусловлены частицами алмазной шихты, которая вследствие присущей алмазам низкой электропроводности плохо контактируют с подложкой. На изображении (рис. 1, *б*) размеры частиц АШ меньше микрокристаллов меди (рис. 1, *а*). Также частицы АШ образуют агрегаты размерами около 500 нм (рис. 1, *б*), так как АШ в цитратном электролите меднения в большой степени склонна к агрегации, чем УДА. На лазерном дифракционном анализаторе установлено, что АШ имеет агрегаты размерами от 0,4 до 3,5 мкм с максимумом при 0,6 мкм. Поэтому в процессе измерения микротвердости при вдавливании индентор мог попадать в область агрегатов, что в свою очередь могло приводить к повышенным значениям микротвердости (рис. 5).

Поверхность композиционного электрохимического покрытия медь–УДА (рис. 1, *а*) закрыта частицами УДА, которые имеют овальную форму (длина:ширина ~ 2:1) с преимущественными размерами по длине 70 нм и диапазоном размеров частиц от 32 до 130 нм. Однако на лазерном дифракционном анализаторе установлено, что исходные УДА имеют форму частиц близкую к сферическим с размерами от 50 до 158 нм и максимумом при 65 нм. Овальную форму частицы могли приобрести под действием электрического поля или компонентов цитратного электролита



а

б *в*

Рис. 1. Микроструктура медных покрытий ×100 kX: *а* – медь–АШ, *б* – медь–УДА, *в* – монопокрытие меди. Концентрация композиционных частиц 1,0 г/л и плотность тока 1,7 А/дм^2

Fig. 1. Microstructure of copper coatings at 100 kX magnification: *а* – copper-DS, *б* – copper-UDD, *в* – copper monocoating. Composite particles concentration 1.0 g/l and current density 1.7 A/dm^2

меднения. Образующиеся микротрещины в процессе электроосаждения меди закрываются УДА (рис. 1, *в*), что приводит к снижению пористости (рис. 6) покрытия медь–УДА. Эта отличительная особенность покрытия медь–УДА способствует повышению защитных свойств покрытий при нанесении на стальную подложку [18, 19].

При повышении концентрации УДА в электролите меднения до 1,0 г/л на изображениях (рис. 3) наблюдалось увеличение количества частиц УДА овальной формы и степени укрытия поверхности агрегатами УДА. Дальнейшее повышение концентрации УДА приводило к уменьшению количества обособленных частиц УДА. При повышении концентрации УДА ускорялись процессы агрегации, в результате чего в электролите уменьшалось количество обособленных частиц УДА. Крупные агрегаты затрудняли закрепление УДА и ухудшали однородность свойств по поверхности из-за локального закрепления агрегатов УДА на поверхности медной матрицы [15, 16].

При концентрации 0,2 г/л АШ в электролите (рис. 4, *а*) можно выделить сферолиты размерами от 250 до 400 нм. Повышение концентрации АШ до 1,0 г/л (рис. 4, *б*) в цитратном электролите меднения уменьшает размеры обособленных сферолитов (200–330 нм). При концентрации 1,5 г/л АШ в ЦЭМ (рис. 4, *в*) сферолиты увеличились до 440 нм. Последующее повышение концентрации АШ до 2,0 г/л (рис. 3, *г*) также уменьшает количество и размеры обособленных сферолитов, но поверхность покрытия однороднее в сравнении с покрытиями при концентрациях 0,2–1,5 г/л АШ в электролите.

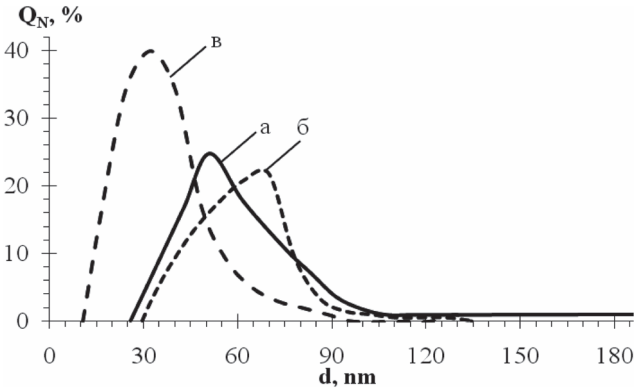


Рис. 2. Численное распределение по размерам микрокристаллов в монопокрытии (*а*), медь–УДА (*б*), медь–АШ (*в*)
Fig.2. Size distribution of microcrystals in monocoating (*а*), copper–UDD (*б*), copper–DS coating (*в*)

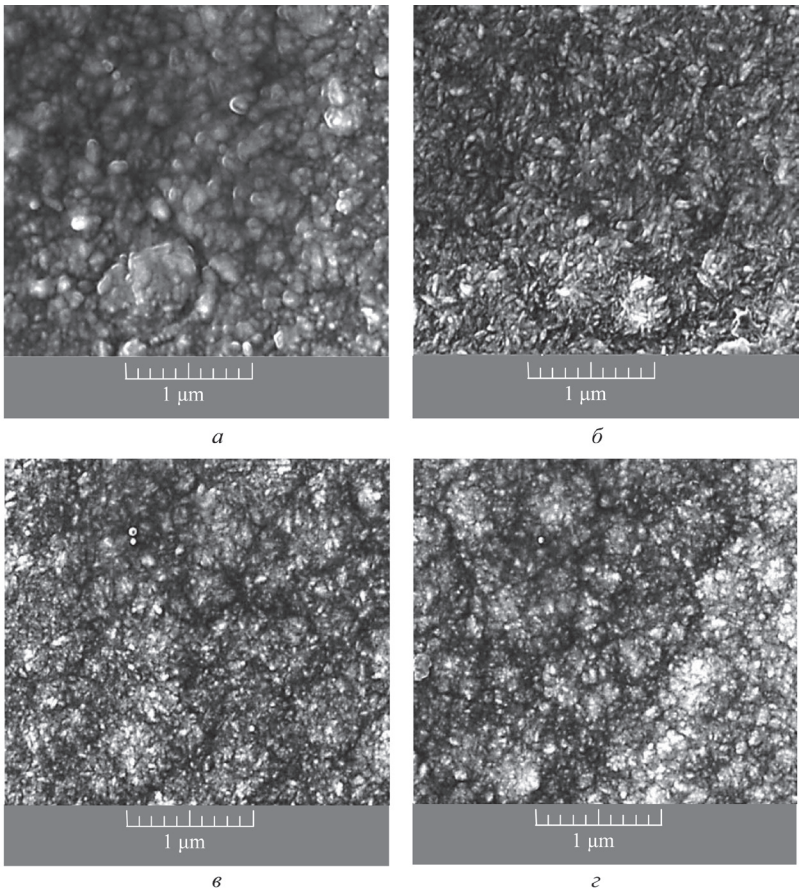


Рис. 3. Микрофотографии покрытий (×50 kx) медь–УДА. Концентрация УДА в электролите, г/л:
а – 0,2; *б* – 1,0; *в* – 1,5; *г* – 2,0
Fig. 3. SEM images of copper–UDD coating (magnification 50 kX). UDD concentration in the electrolyte, g/l:
а – 0.2; *б* – 1.0; *в* – 1.5; *г* – 2.0

Из рис. 5 (кривая, *а*) следует, что при повышении концентрации УДА до 1,0 г/л в электролите меднения наблюдается увеличение содержания УДА в покрытии до 0,2 %. Уменьшение содержания углерода в композиционных электрохимических покрытиях наблюдается при концентрации УДА в электролите, равной 1,5 г/л. Это может быть связано с увеличением скорости агрегации частиц УДА. При повышении концентрации УДА от 1,5 до 2,0 г/л в объеме раствора повышается количество УДА в покрытии от 0,15 до 0,21 % благодаря увеличению доли алмазосодержащих частиц в электролите.

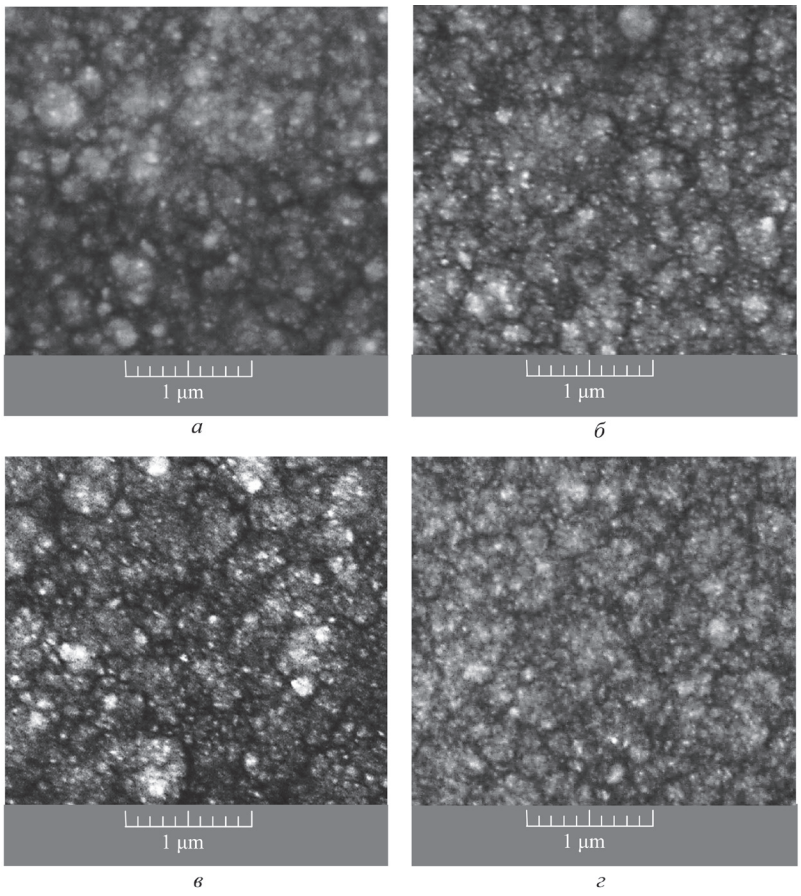


Рис. 4. Микрофотографии покрытий (×50 kx) медь–АШ. Концентрация АШ в электролите, г/л:
а – 0,2; *б* – 1,0; *в* – 1,5; *г* – 2,0

Fig. 4. SEM images of copper-DS coating (magnification 50 kX). DS concentration in the electrolyte, g/l:
а – 0.2; *б* – 1.0; *в* – 1.5; *г* – 2.0

При концентрациях АШ в электролите от 0,2 до 1,0 г/л (рис. 5, *б*) наблюдается увеличение содержания АШ в покрытии от 0,13 до 0,25 %. Повышение концентрации АШ более 1,0 г/л в ЦЭМ приводит к снижению содержания АШ в покрытии до 0,18 % (АШ 2,0 г/л). Это может быть связано с тем, что при повышении концентрации более 1,0 г/л ускоряются процессы агрегации АШ и содержание частиц взвешенной фазы уменьшается в объеме раствора.

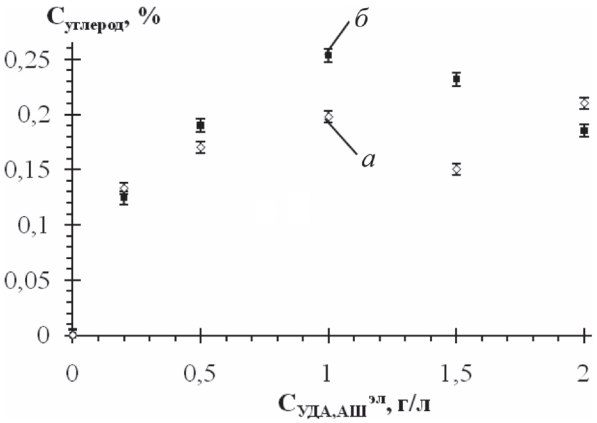


Рис. 5. Зависимость количества углерода в покрытии от концентрации УДА (*а*) и АШ (*б*) в электролите

Fig. 5. Carbon content in the coating versus UDD (*a*) and DS (*б*) concentration in the electrolyte

Результаты полученной зависимости о микротвердости покрытий от концентрации УДА и АШ в электролите (рис. 6) коррелируют с данными по содержанию углерода в исследуемых покрытиях (рис. 5). Максимальная микротвердость достигается при концентрации 1,0 г/л АШ, а также при 1,0 г/л УДА (рис. 6) и равна 156 и 112 HV соответственно. Повышенное значение микротвердости покрытия медь–АШ может быть связано с влиянием АШ на процесс электроосаждения меди (выступать в роли центров кристаллизации, дефектных точек зародышеобразования) [13, 15], а также с агрегатами АШ, закрепляемыми в медном покрытии. Вследствие агрегации меняется фракционный состав суспензии

и образующиеся агрегаты закрепляются на поверхности, создают неоднородность свойств по плоскости покрытия, что приводит к изменению глубины вдавливания индентера микротвердомера и увеличению значения микротвердости.

При концентрации 1,5 г/л УДА в электролите наблюдалось снижение микротвердости до 87 HV (рис. 6), при этом доля алмазосодержащих частиц в покрытии составила 0,15 % (рис. 5). Это может быть связано с изменением скорости агрегации УДА в исследуемом электролите при концентрации 1,5 г/л. При повышении содержания УДА в растворе от 1,5 до 2,0 г/л свойства композиционных электрохимических покрытий восстанавливались или частично восстанавливались: микротвердость – 103 HV, доля алмазосодержащих частиц – 0,21 %, пористость – 5 пор/см^2.

Микропористость для покрытий медь–УДА (рис. 6, *б*) меньше, чем для монопокрытия меди (рис. 6, *а*). Покрытие медь–АШ при концентрациях АШ в электролите от 0,5 до 1,5 г/л обладает меньшей микропористостью, чем монопокрытие. Минимальная микропористость зафиксирована в покрытиях, полученных при концентрациях УДА и АШ, равных 1,0 г/л, и составила 2 и 4 пор/см^2 соответственно. Это может быть связано как с влиянием алмазосодержащих добавок на процесс электроосаждения, так и вследствие укрытия пор наночастицами. Следовательно, для вкрапления алмазосодержащих материалов в медное покрытие наиболее рационально использовать УДА и АШ в размере 1,0 г/л. Введение в цитратный электролит меднения УДА способствует повышению износостойкости в 3,5 раза [17]. Это обусловлено как внедрением в покрытие УДА, так и в результате изменения размеров микрозерен меди в покрытии.

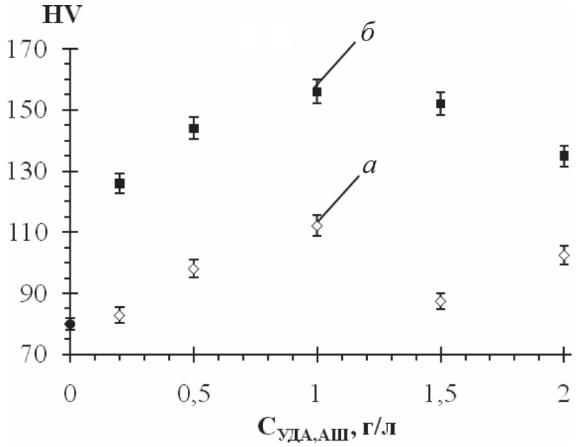


Рис. 6. Зависимость микротвердости композиционных электрохимических покрытий от концентрации УДА (*а*) и АШ (*б*) в электролите меднения

Fig. 6. Microhardness of composite electrochemical coatings versus UDD (*а*) and DS (*б*) concentration in the copper coating electrolyte

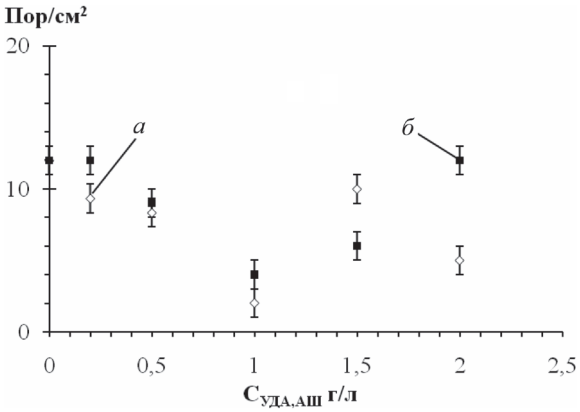


Рис. 7. Микропористость покрытий при повышении концентрации УДА (*а*), АШ (*б*) в электролите меднения

Fig. 7. Microporosity of the coatings with the increase of UDD (*а*) and DS (*б*) concentration in the copper coating electrolyte

Заключение. Установлено, что диапазон размеров микрокристаллов меди для монопокрытия соответствует 30–250 нм с максимумом 50 нм, для медь–АШ 11–100 нм с максимумом при 32 нм. Частицы УДА имеют овальную форму (длина:ширина ~ 2:1) с преимущественными размерами по длине 70 нм и диапазоном размеров частиц от 32 до 130 нм. При концентрациях АШ в цитратном электролите меднения от 0,2 до 1,0 г/л наблюдается увеличение содержания АШ в покрытии от 0,13 до 0,25 %. Повышение концентрации УДА в электролите от 0,2 до 1,0 г/л способствует увеличению УДА в покрытии от 0,13 до 0,2 %. Минимальная микропористость 2 пор/см^2 для УДА и 4 пор/см^2 для АШ достигается в покрытиях, полученных при концентрациях алмазосодержащих добавок 1,0 г/л. Максимальная микротвердость составляет 156 HV при концентрации 1,0 г/л АШ, а также 112 HV при содержании 1,0 г/л УДА. Увеличение концентрации АШ и УДА в электролитах более 1,0 г/л не приводит к повышению эксплуатационных характеристик (микротвердости, микропористости, износостойкости). Полученная зависимость микротвердости покрытий от концентрации УДА и АШ в электролите коррелирует с данными по содержанию углерода в исследуемых покрытиях и микропрористостью, а также сопоставляется с изображениями, полученными на растровом электронном микроскопе.

Покрытия медь–УДА обладают повышенными защитными свойствами (пористость 2 пор/см^2) и однородностью распределения алмазосодержащих частиц по поверхности в сравнении с монопокрытием и медь–АШ. Поэтому для получения композиционных электрохимических покрытий предпочтительнее использовать УДА в цитратном электролите меднения с концентрацией алмазосодержащей добавки 1,0 г/л. Полученные результаты эксперимента могут быть применены при создании композиционных медных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Список использованных источников

1. Водопьянова, С. В. Композиционные электрохимические покрытия с матрицей из кадмия / С. В. Водопьянова, Р. С. Сайфуллин // Вестник казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 9. – С. 69–73.

2. Петрова, Е. В. Получение и физические свойства композиционных материалов на основе наноразмерных оксида цинка и металлов триады железа / Е. В. Петрова. Л. Ф. Дресвянииков. И. И. Хисматова, Р. Р. Мустафина // Вестник казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 14. – С. 64–66.

3. Hosseini, M. G. Electropolymerization of Polypyrrole and Polypyrrole–ZnO Nanocomposites on Mild Steel and Its Corrosion Protection Performance / M. G. Hosseini, R. Bagheri, R. Najjar // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Vol. 121, pp. 3159–3166.

4. Андриевский, Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р. А. Андриевский // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 50–56.

5. Способ осаждения композиционных покрытий никель–ванадий–фосфор–нитрид бора : патент 2437967 Российской Федерации / А. А. Тихонов; Дата публ.: 01.07.2010.

6. Ночдрии, И. В. Электроосаждение и свойства гальванических композиционных покрытий цинк – борид хрома CrB_2 / И. В. Ночдрии, В. В. Руднева, Г. В. Галевский // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – № 3 (5). – С. 43–46.

7. Получение и свойства композиционного покрытия на основе никеля / В. В. Иванов [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1 (8). – С. 1335–1338.

8. Галевский, Г. В. Электроосаждение, структура и свойства композиционного покрытия «никель – карбид титана» / Г. В. Галевский, В. В. Руднева, А. К. Гарбузова // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2015 – Т. 214, № 1. – С. 154–164.

9. Schrand, A. M. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications / A. M. Schrand, S. A. C. Hens, O. A. Shenderov // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2009. – Vol. 34, N. 1. – P. 18–74.

10. Vadym, N. M. The properties and applications of nanodiamonds / N. M. Vadym, O. Shenderova, D. Ho and Yu. Gogotsi // Nature nanotechnology. – 2012. – Vol. 7, N. 1. – P. 11–23.

11. Характеризация структуры ультрадисперсного алмаза с помощью методов рентгеновской дифрактометрии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей / М. Д. Шарков [и др.] // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 11. – С. 2265–2268.

12. Беленков, Е. А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение / Е. А. Беленков, В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 169 с.

13. Целуйкин, В. Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В. Н. Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009 – Т. 45, № 3. – С. 287–301.

14. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П. А. Витязь [и др.] ; под общ. ред. П. А. Витязя. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 381 с.

15. Буркат, Г. К. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике / Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов // Физика твердого тела. – 2004. – Т 46, № 4. – С. 685–692.

16. Долматов, В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение / В. Ю. Долматов. – СПб: НПО «Профессионал», 2011. – 536 с.

17. Получение и свойства медных покрытий из цитратного электролита в присутствии ультрадисперсных алмазов / В. В. Яскельчик [и др.] // Изв. С-Пб. гос. технол. ин-та. – 2015. – № 28(54). – С. 25–28.

18. Осинцев, О. Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник / О. Е. Осинцев, В. Н. Федоров. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с., ил.

19. Шапник, М. С. Комплексы в гальванотехнике / М. С. Шапник // Соросовский образоват. журн. – 1996. – № 9. – С. 64–71.

References

1. Vodop’janova S. V., Sajfullin R. S. Composite electrochemical coatings with a matrix of cadmium. *Vestnik kazanskogo tehnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University*, 2016, vol. 9, no. 19, pp. 69–73 (in Russian).

2. Petrova E. V., Dresvjaniikov L. F., Hismatova I. I., Mustafina R. R. Preparation and physical properties of composite materials based on nanoscale zinc oxide and iron triad metals. *Vestnik kazanskogo tehnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University*, 2012, vol. 14, no. 15, pp. 64–66 (in Russian).

3. Hosseini M. G., Bagheri R., Najjar R. Electropolymerization of Polypyrrole and Polypyrrole–ZnO Nanocomposites on Mild Steel and Its Corrosion Protection Performance. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 121, no. 6, pp. 3159–3166. Doi: 10.1002/app.33952.

4. Andrievskii R. A. *Nanomaterials: the concept and the modern problems*. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal = Russian Journal of General Chemistry*, 2002, vol. 46, no. 5, pp. 50–56 (in Russian).

5. Tihonov A. A. *The method for deposition of composite coatings of nickel–vanadium–phosphorus–boron nitride*. Patent Russian Federation no. 2437967. (in Russian).

6. Nochdrii I. V., Rudneva V. V., Galevskij G. V. Electrodeposition and properties of galvanic composite coatings of chromium zinc–boride CrB_2. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrial'nogo universiteta = Bulletin of the Siberian State Industrial University*, no. 3 (5), pp. 43 – 46 (in Russian).

7. Ivanov V. V., Balakay V. I., Shherbakov I. N, Arzumanova A. V, Starun A. V., Murzenko K. V. Preparation and properties of a composite coating based on nickel. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya = Advances in current natural sciences*, 2015, no. 1 (8), pp. 1335–1338 (in Russian).

8. Galevsky G. V., Rudneva V. V., Garbuzova A. K. Electrodeposition, structure and properties of the composite coating «nickel–titanium carbide». Nauchno-tehnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politehnicheskogo universiteta = *St. Petersburg State Polytechnical University Journal*, 2015, vol. 214, no. 1, pp.154–164. Doi: 10.8562/JEST.214.18

9. Schrand A. M., Hens S. A. C., Shenderov O. A. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2009, vol. 34, no. 1, pp. 18–74. Doi: 10.1080/10408430902831987

10. Vadym N. M., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Yu. The properties and applications of nanodiamonds. *Nature nanotechnology*, 2012, vol. 7, no. 1, pp. 11–23. Doi: 10.1038/nnano.2011.209

11. Sharkov M. D., Boiko M. E., Ivashevskaya S. N., Konnikov S. G. *Characterization of the structure of ultradisperse diamond by means of X-ray diffractometry and small-angle x-ray scattering. Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no. 11, pp. 2343–2347. Doi: 0.1134/s1063783414110250

12. Belenkov E. A., Ivanovskaya V. V., Ivanovskii A. L. Nanodiamonds and congenerous carbon nanomaterials. Computer materials science. Ekaterinburg, Ural office of the Russian Academy of Sciences, 2008. 169 p. (in Russian).

13. Tseluikin V. N. Composite electrochemical coatings: production, structure, properties. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, vol. 45, no. 3, pp. 312–326. Doi: 10.1134/s2070205109030083

14. Vityaz' P. A.. *Nanodiamonds of detonation synthesis: preparation and application*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2013. 381 p. (in Russian).

15. Burkat G. K., Dolmatov V. Yu. *Ultradispersible diamonds in galvanotechnics*. *Physics of the Solid State*, 2004, vol. 46, no. 4, pp. 685–692. Doi: 10.1134/1.1711455

16. Dolmatov V. Yu. *Detonation nanodiamonds. Preparation, properties, application*. St. Petersburg, Professional Publ., 2011. 536 p. (in Russian).

17. Yaskel'chik V. V., Zharskii I. M., Burkat G. K., Chernik A. A., Mikhedova E. V. Production and properties of copper coatings from citrate electrolyte in the presence of ultradispersed diamonds. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo institute = Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*, 2015, no. 28(54), pp. 25–28 (in Russian).

18. Osintsev O. E., Fedorov V. N. *Copper and copper alloys. Domestic and foreign brands: reference book*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2004. 336 p. (in Russian).

19. Shapnik M. S. Complexes in galvanotechnics. *Sorosovckii obrazovatel'nyi zhurnal = Soros educational journal*, 1996, no. 9, pp. 64–71 (in Russian).

Информация об авторах

Яскельчик Валентин Валентинович – аспирант, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yaskelchyk@gmail.com

Жарский Иван Михайлович – канд. хим. наук, профессор, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivanzharsky@belstu.by

Михедова Елена Викторовна – ассистент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mihedka@mail.ru

Черник Александр Александрович – канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexachernik@belstu.by

Information about the authors

Valentin V. Yaskelchyk – Postgraduate student, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yaskelchyk@gmail.com

Ivan M. Zharski – Ph. D. (Chemistry), Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivanzharsky@belstu.by

Elena V. Mikhedova – Assistant, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mihedka@mail.ru

Alexandr A. Chernik – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexachernik@belstu.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 667.057.63

Поступила в редакцию 01.11.2016
Received 01.11.2016

В. Г. Шкадрецова, В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро, Ю. В. Шикунова

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ КОАЛЕСЦЕНТА НА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВОДНОЙ ЭПОКСИДНОЙ ДИСПЕРСИИ

Аннотация. Исследовано влияние коалесцентов различных по химическому составу на свойства эпоксидной водной дисперсии и отвердителя и полученных из них пленок. Установлен вид и количество коалесцента для формирования покрытий по качеству, не уступающих органоразбавляемым аналогам.

Ключевые слова: водно-дисперсионная композиция, коалесцент, отверждение

Для цитирования. Влияние химической природы коалесцента на пленкообразующие свойства водной эпоксидной дисперсии / В. Г. Шкадрецова [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 32–36.

V. G. Shkadretsova, V. D. Koshevar, I. P. Kazhuro, J. V. Shikunova

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

EFFECT OF THE CHEMICAL NATURE OF COALESCENT ON FILM-FORMING PROPERTIES OF THE WATER EPOXY DISPERSION

Abstract. The effect of coalescents of the different chemical composition on the properties of water epoxy dispersions and a hardener, as well as the films obtained from them, is investigated. The type and quantity of coalescent for formation of the coatings which are not conceding on quality to organic analogs is established.

Keywords: water dispersed composition, coalescent, curing

For citation. Shkadretsova V. G., Koshevar V. D., Kazhuro I. P., Shikunova J. V. Effect of the chemical nature of coalescent on film-forming properties of the water epoxy dispersion. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 32–36 (In Russian).

Введение. При изготовлении коррозионностойких материалов для защиты металлических и бетонных конструкций, эксплуатируемых в средах разной агрессивности, широко используют пленкообразователи на основе эпоксидных смол, в том числе и их водные дисперсии (искусственные латексы).

Водно-дисперсионные эпоксидные композиции образуют в ряде случаев покрытия с менее эффективным защитным действием против химической коррозии по сравнению с традиционными эпоксидными составами на органических растворителях. Однако, как видно на примерах многочисленных композиций с применением синтетических латексов, всегда существует возможность путем введения различных вспомогательных компонентов получить декоративно-защитные материалы высокого качества.

Известно, что после смешивания обоих компонентов водной эпоксидной системы (эмульсии смолы и отвердителя) начинается реакция отверждения, сопровождающаяся одновременно процессами химической сшивки макромолекул и коалесценцией их капель с образованием пленки. В результате увеличивается молекулярный вес, постепенно возрастает температура стеклования. Минимальная температура пленкообразования должна превышать температуру стеклования

полимерных молекул. Если же температура отверждения ниже температуры пленкообразования, то полимерные капли не могут соединяться надлежащим образом и в результате получаются неравномерные покрытия с низкими эксплуатационными свойствами.

Минимальную температуру пленкообразования можно снизить за счет введения так называемых коалесцентов. Коалесценты сходны с пластификаторами по механизму действия, но осуществляют не внутри-, а межпачечную пластификацию глобул и удаляются после формирования пленки. Непосредственная задача коалесцента – обеспечение после испарения растворителя (воды) объединения капель дисперсии в однородный слой полимерной пленки. Это позволяет значительно улучшить качественные показатели покрытий, уменьшая при этом их пористость, водопоглощение, стойкость к истиранию, твердость и другие свойства.

Кроме типа коалесцента на эффективность процесса коалесценции могут влиять коллоидно-химические показатели дисперсии или эмульсии, обусловленные природой и количеством введенного эмульгатора, межфазное натяжение, размер частиц и др. Ко всем перечисленным факторам в эпоксидных материалах добавляется еще и природа, и количество отвердителя, механизм взаимодействия его со смолой. Таким образом, многообразие причин, влияющих на внешний вид и свойства формируемого покрытия, требует индивидуального подхода при создании композиции с нужной функциональной пригодностью.

Материалы и методы исследования. Объекты исследования: водная дисперсия эпоксидного олигомера ЭД-22 с высокомолекулярным эмульгатором неионогенного типа [1]; отвердитель «Telalit 180», представляющий собой растворимый в воде аддукт эпоксидной смолы в смеси с аминами с добавлением вспомогательных растворителей (аминное число 130–150 мг КОН/г); типы используемых коалесцентов и их свойства приведены в табл. 1. Все вышеуказанные коалесценты обладают гидролитической устойчивостью и широко используются в лакокрасочной отрасли, так как в различной степени снижают минимальную температуру пленкообразования.

Таблица 1. **Физико-химические свойства коалесцентов**

Table 1. **Physicochemical properties of the coalescents**

Торговое название	Химическое соединение	Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль	Растворимость, мас.%		$T_{кип}$, °C
				в воде	вода	
Бутилцеллозольв	Монобутиловый эфир этиленгликоля	$C_6H_{14}O_2$	118,2	∞	∞	171
Dovanol PnB	*n*-Бутиловый эфир пропиленгликоля	$C_7H_{16}O_2$	132,2	5,5	18,5	171
Dovanol DPnB	Моно *n*-бутиловый эфир дипропиленгликоля	$C_{10}H_{22}O_3$	190,3	4,5	14	229
Dalpad Filmer	Смесь бутилового эфира трипропиленгликоля и бутилового эфира тетрапропилен гликоля	–	138,2	2,5	10	244
Nexcoat 795	Изомерическая смесь 2,2,4-триметил-1,3-пентадиол-моноизобутирата	–	–	0,9	–	254

Для изучения свойств получаемых покрытий применялись следующие методы: твердость покрытия определяли методом маятникового прибора по Кёнигу (прибор ТМЛ 2124, Россия); степень отверждения находили методом экстракции в ацетоне на аппарате Сокслет, основанный на способности растворимой части пленки (золь-фракция) экстрагироваться растворителем из полимерной сетки (гель-фракция), и заключается в количественном определении золь-фракции; водопоглощение пленок (набухание) W (%) рассчитывали по формуле:

$$W = 100(m_1 - m)/m,$$

где m_1 – масса набухшей пленки, г; m – первоначальная масса пленки, г.

Пленки из исследуемых дисперсий эпоксидного олигомера получали по ГОСТу 14243 (метод 2) путем отделения слоя отвержденного материала от подложки, в качестве которой использовали листы полиэтилена толщиной 1 мм. Состав наносили в один слой аппликатором с глубиной щели 200 мкм. Пленки отделяли от подложки после отверждения в течение 7 сут при температуре 20 ºС. Толщина пленок, измеряемая магнитным толщиномером МТЦ-24-4, составляла 100–150 мкм.

Для определения оптимального массового соотношения эпоксидная дисперсия–коалесцент был получен ряд композиций с содержанием коалесцента 3 % и изучены после отверждения их физико-химические свойства. Во всех опытах содержание эпоксидной дисперсии и отвердителя было неизменным.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведена зависимость степени отверждения пленок от химической природы коалесцента и времени отверждения при температуре 20±2 ºС через 7 и 30 сут.

Как следует из рисунка, наименьшая степень отверждения у состава, не содержащего коалесцент. Введение коалесцентов повышает степень отверждения в среднем на 10 %. Исключение составляет бутилцеллозольв, который практически не оказывает влияния на этот параметр. Максимальное отверждение достигается при введении *n*-бутилового эфира пропиленгликоля (Dovanol PnB) 90,6 %.

Результатом осуществляемой коалесценции является формирование равномерной прозрачной пленки, обладающей оптимальными свойствами. На рис. 2 продемонстрирован характер изменения твердости формируемых пленок во времени для различных коалесцентов. Из рисунка видно, что в начальный момент измерений твердость пленок с коалесцентами бутилцеллозольв и Dovanol DPnB ниже, чем у состава без коалесцентов. Составы же с Nexcoat 795, Dalpad Filmer и Dovanol PnB, напротив, отличаются более высокой твердостью в сравнении с контрольным. Наибольшую твердость имеют пленки с Dovanol PnB (рис. 2, кривая *6*).

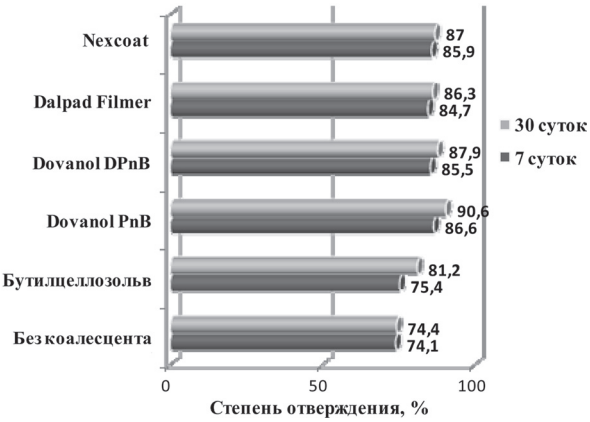


Рис. 1. Степень отверждения пленок при введении 3 % коалесцента

Fig. 1. Curing degree of the films with the addition of 3 % coalescent

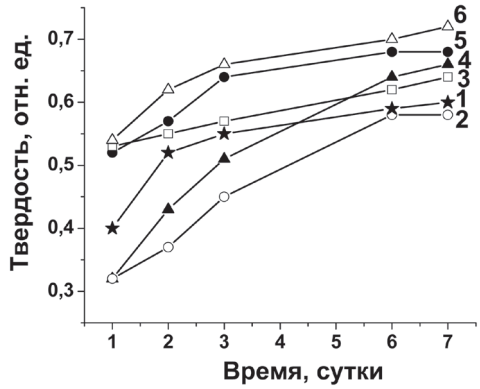


Рис. 2. Изменение твердости пленки во времени в зависимости от коалесцента: *1* – без коалесцента, *2* – Dovanol DPnB, *3* – Nexcoat 795, *4* – бутилцеллозольв, *5* – Dalpad Filmer, *6* – Dovanol PnB

Fig. 2. Change of film hardness in time depending on the coalescent: *1* – without coalescent, *2* – Dovanol DPnB, *3* – Nexcoat 795, *4* – butyl cellosolve, *5* – Dalpad Filmer, *6* – Dovanol PnB

Качество сформированного защитного покрытия необходимо всегда оценивать и по его водопоглощению (рис. 3). При нахождении пленок в воде в течение суток минимальное водопоглощение имеет состав с Dovanol DPnB (2,8 %), а максимальное – с Dalpad Filmer и Nexcoat 795 (4,7 и 4,1 % соответственно), несмотря на практически одинаковую степень отверждения. При увеличении времени выдержки в воде до 30 сут значительно повышается водопоглощение контрольного образца и пленки с бутилцеллозольвом (свыше 9 %), минимальное водопоглощение имеет состав с Dovanol PnB (3,9 %). Таким образом, Dovanol PnB более чем в два раза снижает водопоглощение по отношению к составу без коалесцента.

Далее необходимо было установить оптимальное содержание *n*-бутилового эфира пропиленгликоля в смеси эпоксидная водная дисперсия–отвердитель (рис. 4), непрепятствующее степени отверждения. Как видно из рис. 4, введение этого же коалесцента до 2 % практически не влияет на степень отверждения, а при 3 % достигается максимальная степень отверждения. Эти данные согласуются с данными по изменению твердости покрытия, представленными на рис. 5, *а*. Из рисунка следует, что введение Dovanol PnB в количестве до 3 % повышает твердость пленок в сравнении с контрольным образцом, а затем идет снижение этого показателя.

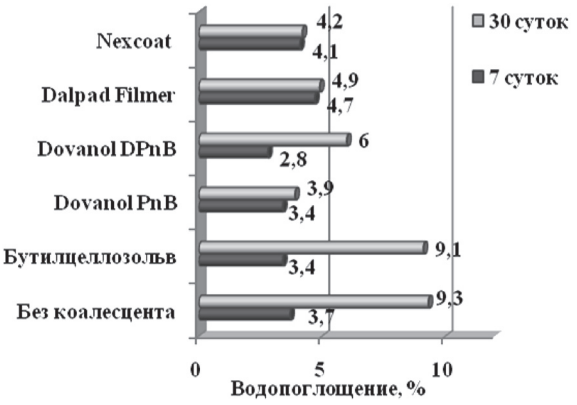


Рис. 3. Водопоглощение пленок при введении 3 % коалесцента

Fig. 3. Water absorption of the films with the addition of 3 % coalescent

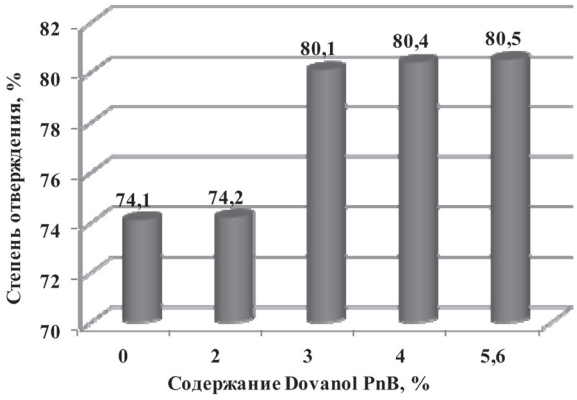


Рис. 4. Степень отверждения составов при различном содержании Dovanol PnB

Fig. 4. Curing degree of the compositionss for different concentrations of Dovanol PnB

Для получения сведений о возможности нанесения исследуемых составов различными способами (облив, окунание, кисть, распыление) были построены зависимости динамической вязкости от скорости сдвига в диапазоне скоростей сдвига (0–300) $с^{-1}$ (рис. 5, *б*).

Так, у состава без коалесцента (кривая *1*) вязкость снижается от 3 до 1,5 Па·с при скорости сдвига 100 $с^{-1}$, после чего наблюдается ньютоновское течение. Введение Dovanol PnB в количестве 3 % приводит к падению вязкости системы до (1,0–1,6) Па·с, а ньютоновское течение начинается при более низкой скорости сдвига (50 $с^{-1}$) с вязкостью полностью разрушенной структуры 0,3 Па·с. В практическом применении это проявляется в возможности использования для формирования покрытий всех перечисленных выше способов. Дальнейшее увеличение концентрации Dovanol PnB приводит к возрастанию вязкости, ухудшению внешнего вида покрытия при нанесении кистью или наливом.

В табл. 2 приведены сравнительные данные некоторых характеристик свободных пленок и покрытий на стальной поверхности (08кп), полученных с применением водной дисперсии смолы ЭД-22, содержащей коалесцент Dovanol PnB (образец № 1) и жидкой композиции этой же смолы в активном разбавителе (диглицидиловый эфир полиоксипропиленгликоля) (образец № 2) [2].

Сравнительный анализ показывает, что пленки и покрытия на основе водной дисперсии ЭС с коалесцентом не уступают своим органорастворимым аналогам.

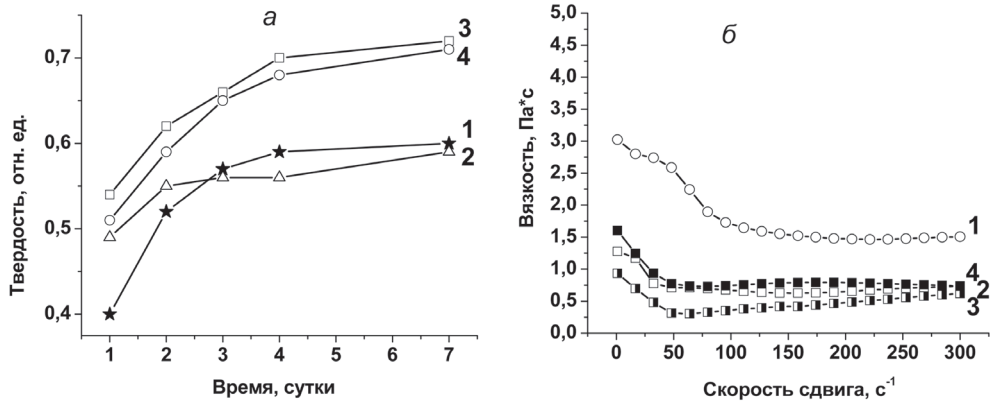


Рис. 5. Изменение твердости покрытий во времени (*а*) и зависимость вязкости от скорости сдвига (*б*) составов с различным содержанием Dovanol PnB, %: *1* – без коалесцента; *2* – 2; *3* – 5,6 и *4* – 3

Fig. 5. Change in the hardness of the coatings in time (*a*) and viscosity versus shear rate (*б*) of the compositions with different content of Dovanol PnB, %: *1* – without coalescent; *2* – 2; *3* – 5.6 and *4* – 3

Таблица 2. **Сравнительные данные свободных пленок и покрытий**
Table 2. **Comparative data of free films and coatings**

Наименование материалов	Водопоглощение, %		Адгезия, балл	Твердость, отн. ед.	Внешний вид после выдержки покрытия в 3 %-ном NaCl при 20 °С в течение 7 сут
	1 сут	7 сут			
Свободная пленка № 1	2,8	4,1	–	–	–
Свободная пленка № 2	2,65	5,0	–	–	–
Покрытие № 1	–	–	1	0,7	Без изменений
Покрытие № 2	–	–	1–2	0,5-0,6	Пузыри на площади 95 %, подпленочная коррозия

Выводы. Установлены закономерности влияния различных по химическому составу коалесцентов (на степень отверждения, водопоглощение, твердость, реологические свойства, устойчивость покрытия к 3 %-ному раствору NaCl). Показано, что наилучший результат был достигнут при введении в дисперсию Dovanol PnB в количестве 3–4 %: степень отверждения достигла 90,6 %, твердость пленки и покрытий – до 0,7 отн.ед., водопоглощение в течение 30 сут – 3,9 %, предельное напряжение сдвига при переходе течения дисперсий от неньютоновского к ньютоновскому – 50 $с^{-1}$. Эти результаты, а также сравнительные данные характеристик полученных пленок и покрытий с применением исследуемых дисперсий органорастворимых аналогов свидетельствуют о хороших пленкообразующих свойствах водоразбавляемых систем.

Список использованных источников

1. Бусел, Д. А. Получение водных дисперсий эпоксидного олигомера с применением различных эмульгаторов / Д. А. Бусел, В. Г. Шкадрецова, В. Д. Кошевар // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 1. – С. 23–26.

2. Головков, П. В. Влияние активного разбавителя на защитные свойства эпоксидных покрытий / П. В. Головков, Н. П. Короткова, И. И. Потапочкина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 6. – С. 18–21.

References

1. Busel D. A., Shkadratsova V. G., Koshevar V. D. Preparation of epoxy oligomer dispersions using emulsifiers. *Vesci Nacyanal'naj akademii navuk Belarusi. Serya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2015, no. 1, pp. 23–26 (in Russian).

2. Golovkov P. V., Korotkova N. P., Potapochkina I. I. Influence of the type of active solvent on protective properties of epoxy coatings. *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie = Russian Coatings Journal*, 2008, no. 6, pp. 18–21 (in Russian).

Информация об авторах

Шкадрецова Валентина Георгиевна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, к.1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Кошевар Василий Дмитриевич – д-р хим. наук, профессор, зав. лаб., Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, к.1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Кажуро Ирина Павловна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, к.1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anirina@ igic.bas-net.by

Шикунова Юлия Владимировна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, к.1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Valentina G. Shkadretsova – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Vasiliy D. Koshevar – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@ igic.bas-net.by

Irina P. Kazhuro – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anirina@ igic.bas-net.by

Julia V. Shikunova – Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 541.182:541.183:622.765

Поступила в редакцию 20.12.2016
Received 20.12.2016

Ф. Ф. Можейко, Л. В. Дихтиевская, И. И. Гончарик, В. В. Шевчук

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Аннотация. Исследовано влияние неорганических электролитов на пенообразующие свойства и состав адсорбционного слоя растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела раствор–воздух. Показано, что введение неорганических электролитов в пенную систему равноценно повышению олеофильности пенообразователя. Рассмотрены пути регулирования пенообразования поверхностно-активных веществ в солевых средах с использованием метода солюбилизации олеофильных органических соединений, создания композиций на основе поверхностно-активных гомологов, сочетания ПАВ катионного и анионного типов, изменения состава растворяющей среды.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, неорганические электролиты, адсорбционный слой, пенообразование

Для цитирования. Регулирование пенообразования поверхностно-активных веществ в растворах неорганических электролитов / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 37–45.

F. F. Mozheyko, L. V. Dikhtievskaya, I. I. Gancharik, V. V. Shevchuk

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

REGULATION OF SURFACTANT FOAMING IN SOLUTIONS OF INORGANIC ELECTROLYTES

Abstract. The influence of inorganic electrolytes on foam-forming properties and structure of the adsorptive layer of surfactants solutions at the solution-air interface has been investigated. It has been shown that introduction of inorganic electrolytes into the foam system is equivalent to the increase of foaming agent oleophilicity. Ways to regulate the foaming of surfactants in salt media using oleophilic organic compounds solubilization method, creation of compositions based on surface active homologues, combination cationic and anionic type surfactants, changes in the composition of the solvent medium are considered.

Keywords: surfactants, inorganic electrolytes, adsorptive layer, foaming

For citation. Mozheyko F. F., Dikhtievskaya L. V., Gancharik I. I., Shevchuk V. V. Regulation of surfactant foaming in solutions of inorganic electrolytes. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 37–45 (In Russian).

Введение. Процесс формирования пен, представляющих собой лиофобную дисперсию газа в жидкости в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), определяется главным образом адсорбцией и образованием на поверхности раздела жидкость–газ адсорбционных ориентированных слоев молекул ПАВ. Пенообразование в растворах электролитов отличается рядом особенностей, обусловленных действием трех основных факторов: экранирование и нейтрализация заряда полярных групп молекул ПАВ противоионами, снижение степени гидратации молекул ПАВ, изменение структуры растворителя – воды. Существует тесная связь поверхностных свойств растворов ПАВ с их объемными свойствами. Поэтому регулирование процесса пенообразования можно осуществлять как за счет использования ПАВ соответствующей природы, так и путем воздействия различных факторов для целенаправленного изменения всего комплекса коллоидно-химических свойств растворов ПАВ, что в свою очередь отражается на технологических свойствах последних, в частности, в процессах флотации растворимых солей, проводимых в концентрированных растворах неорганических электролитов [1, 2].

Цель работы – исследование пенообразования растворов ПАВ как функции состава адсорбционных слоев на границе раствор–воздух и путей регулирования этого процесса в растворах неорганических электролитов.

Экспериментальная часть. В качестве основных объектов исследования использованы ионогенные ПАВ различных классов: катионные – соли алкиламинов, анионные – соли алкилсульфатов, соли карбоновых кислот.

Пенообразующую способность оценивали по объему пены, получаемой методом встряхивания определенного объема раствора ПАВ в течение определенного времени. Наиболее чувствительным индикатором состояния молекул ПАВ на границе раздела раствор–воздух является поверхностное натяжение (σ) [3], которое измеряли методом отрыва пластинки с точностью ±0,2 мДж/м^2.

На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения σ(ln$C$) растворов хлоридов алкиламмония в зависимости от длины цепи ПАВ (рис. 1, *а*) и концентрации неорганического электролита – хлорида натрия (рис. 1, *б*), а в табл. 1 – параметры поверхностного слоя и мицеллярной фазы, рассчитанные по общепринятой схеме из полученных экспериментальных данных. Как видно, добавление неорганического электролита в растворы ионогенных мицеллообразующих ПАВ приводит к повышению их поверхностной активности G_m и величины максимальной адсорбции Γ_m, а следовательно, плотности упаковки молекул в поверхностном слое S_m, его прочности, а также к снижению концентрации насыщения адсорбционного слоя C_m и критической концентрации мицеллообразования C_k, т. е. добавки неорганических электролитов равноценны повышению олеофильности молекул ПАВ. В присутствии неорганического электролита выйгрыш энергии (W) при переходе гидрофобной цепи из объема на поверхность раздела фаз или в мицеллярную фазу увеличивается в сравнении с водными растворами. Это в свою очередь приводит к дополнительному выталкиванию в неполярную фазу метиленовых групп (n). Указанные особенности состояния адсорбционных слоев в присутствии электролита закономерно отражаются на свойствах пен и пенных пленок, образуемых этими растворами. На примере хлорида додециламмония показано влияние концентрации неорганического электролита (NaCl) на вспе-

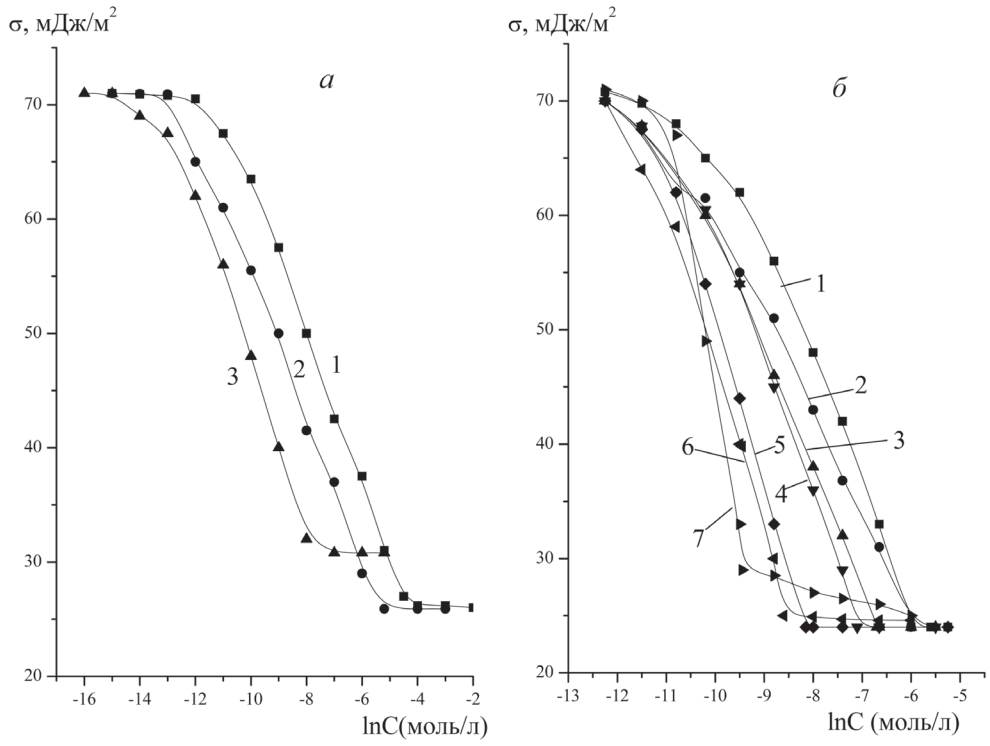


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения растворов хлоридов алкиламмония: *а* – $C_{12}H_{25}NH_2$×HCl (*1*), $C_{14}H_{29}NH_2$×HCl (*2*), $C_{16}H_{33}NH_2$×HCl (*3*); *б* – $C_{14}H_{29}NH_2$×HCl при концентрациях NaCl, моль/л: *1* – 0, *2* – 3,1×10^{-3}, *3* – 5,0×10^{-3}, *4* – 1,0×10^{-2}, *5* – 5,0×10^{-2}, *6* – 1,0×10^{-1}, 7 – 5,0×10^{-1}. σ – поверхностное натяжение, мДж/м^2, C – концентрация, моль/л

Fig. 1. Surface tension isotherms of alkylammonium chlorides solutions: *a* – $C_{12}H_{25}NH_2$×HCl (*1*), $C_{14}H_{29}NH_2$×HCl (*2*), $C_{16}H_{33}NH_2$×HCl (*3*); *б* – $C_{14}H_{29}NH_2$×HCl at NaCl concentrations, mol/l: *1* – 0, *2* – 3.1×10^{-3}, *3* – 5.0×10^{-3}, *4* – 1.0×10^{-2}, *5* – 5.0×10^{-2}, *6* – 1.0×10^{-1}, *7* – 5.0×10^{-1}. σ – surface tension, mJ/m^2, C – concentration, mol/l

ниваемость растворов в области концентраций от C_m до C_k (рис. 2, *а*). Пенообразование в растворах солей аминов начинается при концентрации насыщения адсорбционного слоя и достигает максимума в области полностью сформированного слоя, т. е. при критической концентрации мицеллообразования. В присутствии электролита наблюдается снижение значений как C_m, так и C_k, соответственно указанные эффекты в солевых системах достигаются при более низких концентрациях ПАВ. Максимум пенообразующей способности наблюдается при концентрации электролита в растворе, соответствующей максимальной адсорбции поверхностно-активного иона [4]. Дальнейшее увеличение концентрации электролита оказывает дестабилизирующее действие на растворы ионных ПАВ в результате интенсификации мицеллообразования с последующей коагуляцией и высаливанием реагента из раствора. Пенообразование в этом случае резко снижается.

Таблица 1. **Изменение коллоидно-химических характеристик в гомологическом ряду хлоридов алкиламммония под действием электролитов**

Table 1. **Change in colloidal-chemical characteristics in the homologous series of alkylammonium chlorides under the action of electrolytes**

Амин	C_{NaCl}, моль/л	G_m, Дж·м/кмоль	$C_m \cdot 10^3$ моль/л	$C_k \cdot 10^3$ моль/л	$\Gamma_m \cdot 10^6$, моль/м^2	$S_m \cdot 10^{20}$ м^2	W_a кДж/ моль	W_m кДж/ моль	n
C_{12}	0	3,1	3,3	15	3,4	63,9	13,9	10,2	8,0
C_{14}	0	15	0,33	3,1	3,7	59,3	19,5	14,1	8,5
C_{16}	0	123,3	0,015	0,33	4,0	55,3	27,0	19,5	9,0
C_{14}	0,003	27,3	0,20	1,7	3,8	49,6	20,7	15,5	8,7
C_{14}	0,005	33,2	0,16	1,4	4,5	36,1	21,3	16,0	9,0
C_{14}	0,01	56,0	0,10	0,83	5,1	28,6	22,4	17,3	9,5
C_{14}	0,05	160,0	0,055	0,29	5,7	24,1	23,0	19,8	11,0
C_{14}	0,1	244,7	0,037	0,19	6,8	26,4	24,8	20,9	11,5
C_{14}	0,5	581,2	0,037	0,08	6,8	26,4	24,8	23,0	12,5

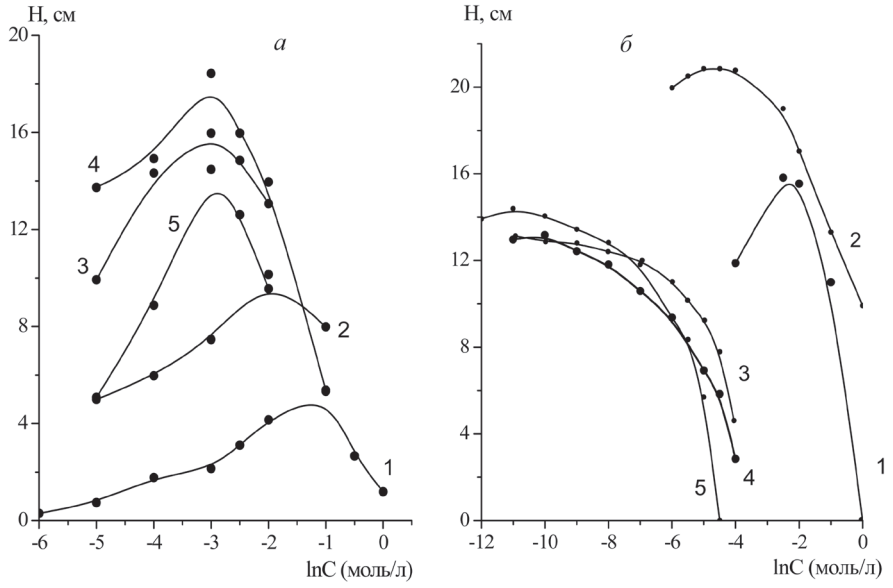


Рис. 2. Влияние концентрации электролита (моль/л): *а* – NaCl на вспениваемость хлорида додециламмония при содержании последнего (моль/л): *1* – $1{,}5\times10^{-3}$, *2* – $6{,}7\cdot10^{-3}$, *3* – $1{,}5\times10^{-2}$, *4* – $1{,}8\times10^{-2}$, *5* – $3{,}6\times10^{-2}$; *б* – *1* – KCl, *2* – NaCl, *3* – $CaCl_2$, *4* – $MgCl_2$, *5* – $AlCl_3$ на вспениваемость растворов лаурата натрия ($2{,}8\times10^{-2}$ моль/л). H – высота пены, см (здесь и далее на рис. 3–5)

Fig. 2. Influence of concentration of electrolyte (mol/l): *a* – NaCl on foaming of dodecilammonium chloride at content of the latter (mol/l): *1* – 1.5×10^{-3}, *2* – 6.7×10^{-3}, *3* – 1.5×10^{-2}, *4* – 1.8×10^{-2}, *5* – 3.6×10^{-2}; *б* – *1* – KCl, *2* – NaCl, *3* – $CaCl_2$, *4* – $MgCl_2$, *5* – $AlCl_3$ on foaming of sodium laurate solutions (2.8×10^{-2} mol/l). H – height of the foam, cm

При изучении влияния катионов различной валентности на пенообразующую способность лаурата натрия (рис. 2, *б*) установлено, что чем больше заряд катиона, тем при меньшем содержании его в растворе достигается максимальное пенообразование. При этом введение хлоридов натрия и калия уменьшает устойчивость пен, а хлоридов кальция, магния и алюминия – увеличивает ее. Наблюдаемый эффект можно связать с более высокой степенью гидратации поливалентных катионов, что обеспечивает создание более плотного сольватно-адсорбционного слоя на границе раствор–воздух.

В работе рассмотрены различные пути регулирования свойств пенных систем, включающих ионные ПАВ и неорганический электролит. Одним из эффективных методов воздействия на коллоидно-химические свойства водных и солевых растворов ионных ПАВ является солюбилизация олеофильных органических соединений в их мицеллярных растворах. Этот метод позволяет в широком диапазоне изменять поведение получаемых композиций, так как действие солюбилизируемых добавок может быть прямо противоположным в зависимости от природы как вводимой добавки, так и поверхностно-активного вещества. Ранее с использованием методов вискозиметрии, солюбилизации, ПМР-спектроскопии на примере солей высших алифатических аминов показано, что введение в коллоидные растворы этих ПАВ водонерастворимых органических полярных соединений в результате солюбилизации их мицеллами ПАВ вызывает перестройку мицеллярных агрегатов и изменение их объемных свойств [5, 6]. Это в свою очередь влияет на поведение исследуемых ПАВ на границе раздела раствор–воздух и, как следствие, их пенообразующую способность. Исследование пенообразующей способности систем, включающих ПАВ и солюбилизат (жирные кислоты и спирты с длиной цепи C_4–C_8), показало, что их вспениваемость значительно усиливается по сравнению с индивидуальным ПАВ (рис. 3). При этом наблюдается ярко выраженный синергизм действия исследованных соединений. Так, если низкомолекулярные кислоты и спирты отличаются низкой пенообразующей способностью, стабилизация пен в этих системах связана с так называемым эффектом Марангони–Гиббса: слабым кинетическим фактором стабилизации, обеспечивающим существование пенных пленок в тече-

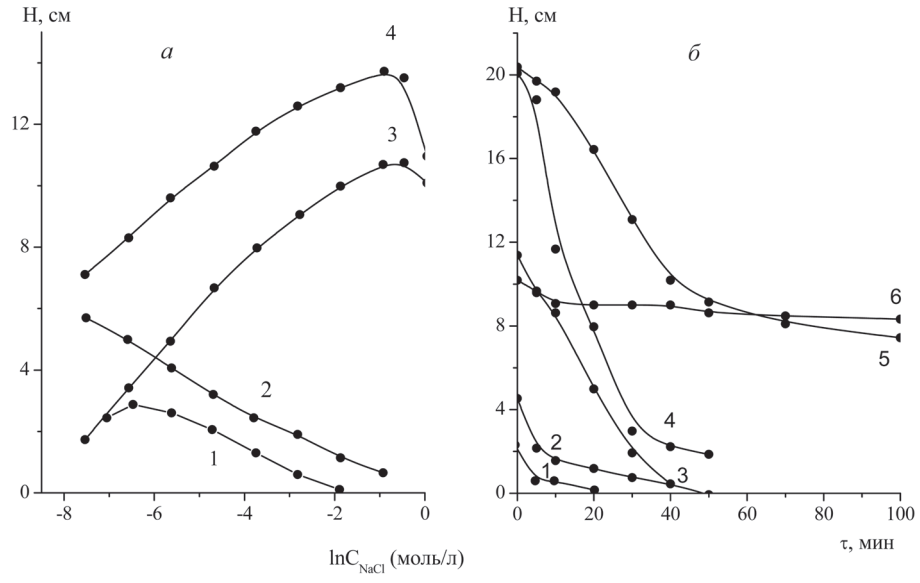


Рис 3. Влияние солюбилизата *а* – капроновой кислоты на вспениваемость растворов ацетатов додецил- (*3*, *4*) и гексадециламмония (*1*, *2*) в растворах NaCl: *1*, *3* – без солюбилизата, 2,4 – с добавкой капроновой кислоты. $C_{ПАВ}$ в солевом растворе (NaCI): C_{12} – 1×10^{-3}, C_{16} – 1×10^{-4} моль/л; *б* – гептилового спирта на устойчивость пен лаурата натрия: *1*, *3*, *4* – без добавки, *2*, *5*, *6* – с добавкой гептилового спирта: *1*, *2* – без электролита, *3*–*6* – в присутствии KCl (моль/л): *4*, *5* – 0,44, *3*, *6* – 2,6

Fig 3. Influence of solubilizate: *a* – caproic acid on foaming of solutions of acetates dodecyl-(*3*, *4*, *8*) and hexadecylammonium (*1*, *2*) in NaCl solutions: *1*, *3* – without solubilizate, *2*, *4* – with addition of caproic acid. $C_{surfactants}$ in salt solution (NaCI): C_{12} – 1×10^{-3}, C_{16} – 1×10^{-4} mol/l; *б* – heptyl alcohol on stability of foams of sodium laurate: *1*, *3*, *4* – without additive, *2*, *5*, *6* – with addition of heptyl alcohol: *1*, *2* – without electrolyte, *3*–*6* – in presence of KCl (mol/l), *4*, *5* – 0.44, *3*, *6* – 2.6. H – height of the foam, cm

ние секунд и в лучшем случае минут, то высота пенного столба композиций на основе ацетатов додецил- и гексадециламинов с капроновой кислотой значительно превышает высоту столба пены компонентов при соответствующих концентрациях вспениваемых растворов, что связано с образованием более плотных и прочных адсорбционных слоев, обеспечивающих устойчивость получаемых пен (рис. 3, *а*).

Аналогичные данные получены при изучении вспениваемости натриевых солей карбоновых кислот в присутствии солюбилизируемых добавок. Так, при введении гептилового спирта в количестве $0{,}89 \cdot 10^{-3}$ моль/л в раствор лаурата натрия при его концентрации $5{,}8 \cdot 10^{-3}$ моль/л образуется значительный столб пены даже в 2,6 М растворе KCl, тогда как в отсутствие солюбилизата раствор лаурата натрия практически не пенится (рис. 3, *б*). Пена, образованная лауратом натрия с гептиловым спиртом, обладает высокой устойчивостью и сохраняется даже в насыщенном растворе KCl в течение 5 ч, тогда как в отсутствие гептилового спирта гаснет за 20 мин.

Таким образом, исследование совместного действия электролита и солюбилизирующихся добавок показало, что введение солюбилизатов полярного типа в растворы ионогенных ПАВ, повышает устойчивость пенообразователя к высаливающему действию электролитов, а также улучшает пенообразование в солевых средах. Установлено, что оптимальное действие на пенообразование оказывают добавки солюбилизатов в количествах, не превышающих предельное значение солюбилизации. Использование полярных солюбилизатов в больших количествах, наоборот, способствует снижению пенообразования и может вызвать пеногашение.

Управлять свойствами пенообразователей можно также путем использования их смесей. Применяемые на практике многие технологические реагенты представляют собой смесь поверхностно-активных гомологов. Физико-химические и технологические свойства композиций ПАВ различного состава могут существенно отличаться от свойств отдельных компонентов. Показано [7], что как поверхностный слой, так и мицеллярная фаза в растворах ПАВ в большей степени насыщена более активным компонентом при любом соотношении ПАВ в смеси. Результаты исследования коллоидно-химических свойств смесей растворов ПАВ одного гомологического ряда показывают возможность регулирования их практических свойств в широких пределах. Так как процесс формирования и разрушения пен определяется строением и составом адсорбционного слоя, полученные данные позволяют прогнозировать характер пенообразования в пенных системах, включающих несколько компонентов. Исследование процесса пенообразования в бинарных системах показало, что водные растворы бинарных смесей по своей пенообразующей способности приближаются к более поверхностно-активному компоненту (рис. 4). При использовании бинарных смесей солей аминов или алкилсульфатов натрия в растворах сильных электролитов (KCl, NaCl) их вспениваемость выше по сравнению с отдельными компонентами

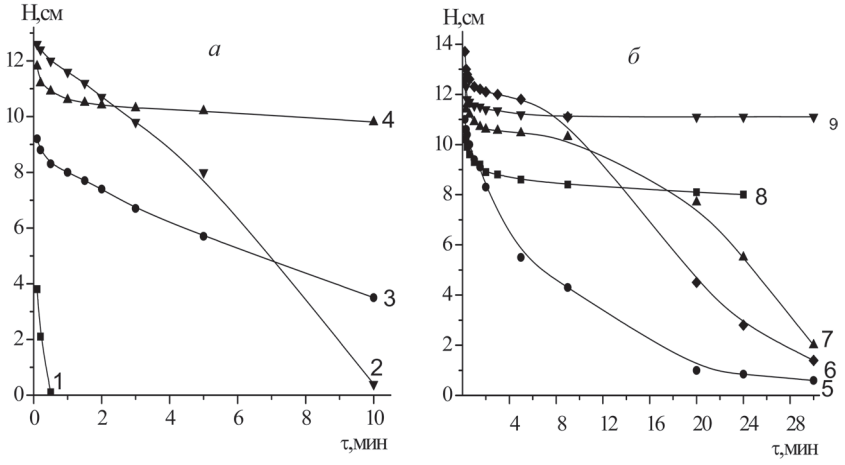


Рис. 4. Устойчивость пен бинарных растворов алкилсульфатов натрия в солевой среде (1 M NaCl): *а* – $C_8 – C_{12}$, *1* – C_8, *2* – 1:2, *3* – C_{12}, *4* – 2:1; *б* – $C_{10} – C_{12}$, *5* – C_{12}, *6* – 1:2, *7* – 1:1, *8* – C_{10}, *9* – 2:1

Fig. 4. Stability of foam of binary solutions of sodium alkylsulfates in salt medium (1 M NaCl): *а* – $C_8 – C_{12}$, *1* – C_8, *2* – 1:2, *3* – C_{12}, *4* – 2:1; *б* – $C_{10} – C_{12}$, *5* – C_{12}, *6* – 1:2, *7* – 1:1, *8* – C_{10}, *9* – 2:1. H – height of the foam, cm

в широком интервале температур, так как длинноцепочечный гомолог, определяющий состав адсорбционного слоя, обеспечивает высокую поверхностную активность и пенообразующую способность, а низкомолекулярный – повышенную устойчивость к высаливающему действию электролитов.

Пенообразование в композициях противоположно заряженных ПАВ – катионных (гексадециламмоний хлорид) и анионных (натриевые соли карбоновых кислот) – связано с комплексообразованием, обусловливающим получение соединений с более высокой поверхностной активностью по сравнению с исходными компонентами, и определяется растворимостью получаемых комплексов. Короткоцепочечные гомологи (валериат, октаноат) за счет образования растворимых комплексов, которые, адсорбируясь на поверхности раздела раствор–воздух, формируют насыщенные адсорбционные слои с повышенной механической прочностью, оказывают положительное действие на свойства образуемых пен. Так, небольшие добавки валериата и октаноата натрия к раствору соли амина увеличивают его вспениваемость в 1,5–3 раза. При этом устойчивость пен как в водных, так и в солевых средах значительно повышается по сравнению с отдельными компонентами (табл. 2). В случае использования длинноцепочечных солей (лаурат, миристат, пальмитат), которые образуют слаборастворимые комплексы, снижая тем самым концентрацию ПАВ в системе, наблюдается ослабление пенообразования.

Таблица 2. **Влияние концентрации натриевых солей карбоновых кислот на пенообразующую активность хлорида гексадециламмония ($C = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л)**

Table 2. **Effect of the carboxylic acid sodium salts concentration on the foaming activity of hexadecylammonium chloride ($C = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol / L)**

Амин + Na-соль	Концентрация Na-соли, 10^4 моль/л	Начальная высота пены, мм	Высота пены через 2 ч, мм	Устойчивость пены, %
Амин пентаноат	0	22	–	–
	0,28	38	17	44,7
	1,21	45	20	44,0
	3,20	38	33	86,8
	7,20	27	20	74,0
Октаноат	0,42	57	33	57,9
	0,90	45	32	71,1
	1,80	38	32	84,2
	2,70	12	4	33,3
Лаурат	0,15	12	9	75,0
	0,30	15	75	50,0
	0,80	8	4	50,0

Использование ПАВ в концентрированных растворах электролитов, например при флотации калийных солей, накладывает значительный отпечаток на процесс их пенообразования. Повышение устойчивости ПАВ в растворах электролитов предполагает сдвиг равновесия в мицеллярных растворах ПАВ в сторону неассоциированных (единичных) молекул. Одним из путей модифицирования структурного состояния исходных растворов ПАВ в сторону ослабления процессов ассоциации является изменение характера взаимодействия молекул пенообразователя с молекулами растворителя (воды). Последнее определяется составом растворяющей среды, обусловливающей гидрофобные взаимодействия молекул ПАВ, устойчивость их мицелл и поверхностную активность на границе раздела фаз. Известно [8], что эффективными модификаторами структуры воды являются водорастворимые органические жидкости (ВОЖ) различной природы и строения, способные снижать полярность воды. К ним относятся: этиловый, изопропиловый спирты, ацетон, диоксан, глицерин и т. д. В присутствии указанных добавок нарушается структура воды и снижается общее ее содержание в растворителе, что приводит к уменьшению структурообразования воды вокруг углеводородных цепей молекул ПАВ в смешанном растворителе, а следовательно, к снижению энтропийного фактора, который является движущей силой самопроизвольного процесса мицеллообразования.

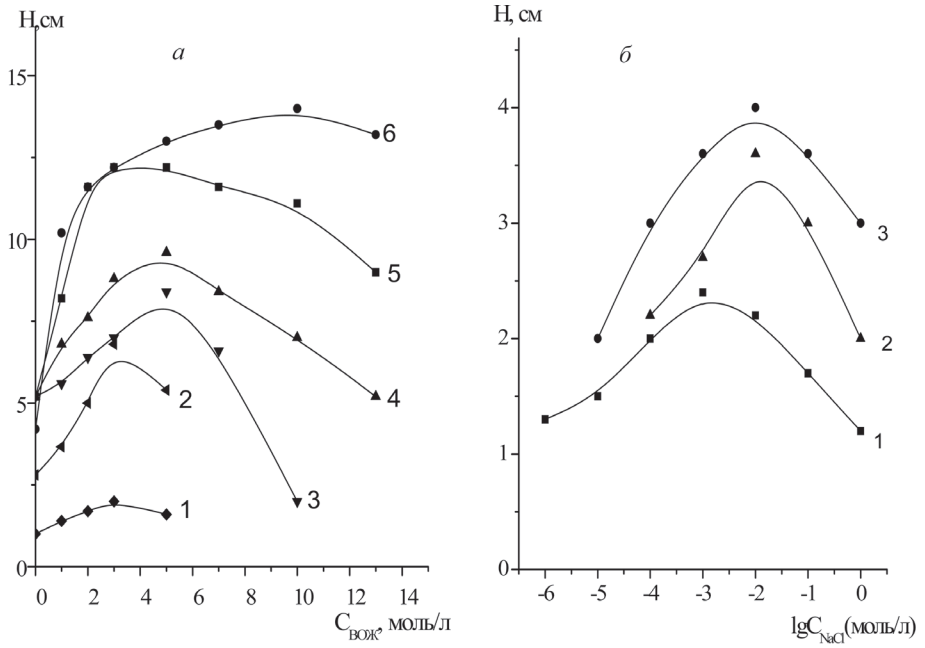


Рис. 5. Зависимость пенообразующей способности водно-органических растворов ацетата гексадециламмония: *а* – от концентрации органического компонента в водной (*1*, *3*, *5*) и солевой – 1×10^{-3} M NaCl (*2*, *6*) средах; *б* – от концентрации NaCl: *1* – раствор в воде, *2* – в присутствии ацетона (2 М), *3* – в присутствии изопропанола (2 М)

Fig. 5. Dependence of foam-forming ability of water-organic solutions of hexadecylammonium acetate: *a* – on the concentration of organic component in water (*1*, *3*, *5*) and salt 1×10^{-3} M NaCl (*2*, *6*) media, *б* – on the concentration of NaCl: *1* – water solution, *2* – in presence of acetone (2 M), *3* – in presence of isopropanol (2M). H – height of the foam, cm

Показано [9], что в присутствии ВОЖ наблюдается увеличение растворимости пенообразователя и повышение содержания его в неассоциированной форме, что отражается в значительном повышении критической концентрации мицеллообразования ПАВ как в водных, так и солевых средах. Растворители с более низкой диэлектрической проницаемостью оказывают большее демицеллизующее действие на коллоидные растворы ПАВ. Введение таких водно-органических растворов пенообразователя в процесс обеспечивает повышение пенообразующей способности ПАВ при сохранении высокой стабильности пен (рис. 5). Оптимальный расход органического компонента составляет 2–5 моль. Пенообразующая эффективность органического стабилизатора находится в соответствии с его способностью снижать полярность воды в ряду: изопропиловый спирт (диэлектрическая проницаемость – 18,3) > ацетон (20,7) > этиловый спирт (26,4) > глицерин (42). Особенно важно, что такие водно-органические растворы ПАВ эффективны в солевых средах. Так, если дестабилизирующее действие неорганических электролитов (KCl, NaCl) относительно пенообразования в растворах гексадециламина (в области C_k) проявляется при очень низких концентрациях (10^{-4}моль/л), то при использовании водно-органических растворов ПАВ разрушение пен начинается при значительно больших (на 2 порядка) концентрациях неорганичекого электролита (рис. 5).

Таким образом, модификация исходных растворов пенообразователя с помощью водорастворимых органических полярных жидкостей позволяет интенсифицировать процесс пенообразования в водных и солевых средах, а также использовать ПАВ в более концентрированном виде и в более концентрированных растворах электролитов.

Заключение. На основании результатов проведенных исследований пенообразующей способности ПАВ как функции состояния адсорбционных слоев на границе раздела раствор–воздух определены наиболее эффективные методы регулирования пенообразования ПАВ и устойчивости получаемых пен в растворах неорганических электролитов:

– использование олеофильных органических соединений, способных солюбилизироваться в коллоидных ратворах ПАВ, приводя к их диспергации и повышению устойчивости в концен-

трированных солевых средах, что обеспечивает интенсификацию процесса пенообразования при меньших расходах основного поверхностно-активного пенообразователя;

– создание композиций на основе поверхностно-активных гомологов, эффективность которых в водно-солевой среде определяется высокой поверхностной активностью длинноцепочечного и повышенной устойчивостью к высаливающему действию электролитов низкомолекулярного компонента;

– сочетание ПАВ катионного типа с короткоцепочечными анионными ПАВ, что обеспечивает образование комплексных соединений, характеризующихся высокой поверхностной активностью по сравнению с исходными компонентами и достаточно высокой растворимостью в водно-солевых средах;

– изменение состава растворяющей среды с целью снижения полярности растворителя, что оказывает демицеллизирующее действие на коллоидные растворы ПАВ, приводит к их гомогенизации, стабилизации и повышению устойчивости к высаливающему действию электролитов.

Список использованных источников

1. Дихтиевская, Л. В. Повышение флотационной активности солей высших алифатических аминов – собирателей хлорида калия / Л. В. Дихтиевская, Е. О. Осипова, В. В. Шевчук // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85, № 12. – С. 1211–1217.

2. Laskowski, J. Flotation in concentrated electrolyte solutions / J. Laskowski, S. Castro // Int. Journal of Mineral Processing. – 2015. – Vol. 144. – P. 50–55.

3. Русанов, А. И. Межфазная тензиометрия / А. И. Русанов, В. А. Прохоров. – СПб: Химия, 1994. – 397 с.

4. Дихтиевская, Л. В. Влияние неорганических электролитов на состав адсорбционного слоя и пенообразующую способность растворов солей высших алифатических аминов / Л. В. Дихтиевская, Ф. Ф. Можейко // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 1999. – Т. 43, № 5. – С. 58–61.

5. Митина, Т. Д. Использование полярных солюбилизатов для интенсификации собирательного действия солей высших алифатических аминов / Т. Д. Митина, Л. В. Дихтиевская, Ф. Ф. Можейко // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, №. 10. – С. 1631–1635.

6. Характеристика мицеллярного состояния растворов солей высших алифатических аминов с использованием метода ПМР-спектроскопии / Х. М. Александрович [и др.] // Коллоид. журн. – 1990. – Т. 52, № 5. – С. 835–840.

7. Влияние состава бинарных растворов поверхностно-активных веществ катионного типа на их коллоидно-химические свойства / Т. Д. Митина [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 1999. – Т. 43, № 4. – С. 54–57.

8. Бовкун, О. П. Исследование мицеллообразования ПАВ в смешанных растворителях / О. П. Бовкун, З. Н. Маркина // Успехи коллоид. химии. – М.: Химия, 1973. – С. 249–254.

9. Митина, Т. Д. Поверхностно-активные свойства водно-органических растворов ацетата гексадециламина / Т. Д. Митина, Ф. Ф. Можейко // Вес. Акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – № 3. – С. 34–39.

References

1. Dikhtievskaya L. V., Osipova E. O., Shevchuk V. V. Increase in flotation activity of salts of higher aliphatic amines, potassium chloride collectors. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 12, pp. 1899–1904. Doi: 10.1134/s1070427212120178

2. Laskowski J., Castro S. Flotation in concentrated electrolyte solutions. International Journal of Mineral Processing, 2015, vol. 144, pp. 50–55. Doi: 10.1016/j.minpro. 2015.09.017

3. Rusanov A. I., Prokhorov V. A. *Interfacial tensiometr*. St. Petersburg, Khimiya Publ., 1994. 397 p. (in Russian).

4. Dikhtievskaya L. V., Mozheyko F. F. Effect of inorganic electrolytes on the composition of adsorptional layer and foam–forming ability of solutions of salts of higher aliphatic amines. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 1999, vol. 43, no. 5, pp. 58–61 (in Russian).

5. Mitina T. D., Dikhtievskaya L. V., Mozheyko F. F. Use of polar solubilisates to intensify the collective action of salts of aliphatic amines. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2000, vol. 73, no. 10, pp. 1631–1635 (in Russian).

6. Aleksandrovich Kh. M., Dikhtievskaya L. V., Mitina T. D., Prodan S. A., Korshuk E. F. Characterization of the micellar state solutions of salts of higher aliphatic amines using the method of PMR spectroscopy. *Kolloidnyi Zhurnal = Colloid Journal,* 1990, мol. 52, no. 5, pp. 835–840 (in Russian).

7. Mitina T. D., Dikhtievskaya L. V., Goncharik I. I., Mozheiko F. F. Effect of binary solutions of cationic surfactants on their colloidal-chemical properties. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 1999, vol. 43, no. 4, pp. 54–57 (in Russian).

8. Bovkun O. P., Markina Z. N. Study of micellization of surfactants in mixed solvents. *Uspekhi kolloidnoi khimii* [Successes of Colloid Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1973, pp. 249–254 (in Russian).

9. Mitina T. D., Mozheyko F. F. Surface-active properties of aqueous-organic solutions of acetate hexadecylamine, 1994, no. 3, pp. 34–39 (in Russian).

Информация об авторах

Можейко Фома Фомич – член-корреспондент, д-р хим. наук.

Дихтиевская Людмила Валентиновна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dixti@yandex.ru

Гончарик Инна Иосифовна – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: igiclpns@rambler.ru

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, 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

Information about the authors

Foma F. Mozheyko – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry).

Liudmila V. Dikhtievskaya – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus. E-mail: dixti@yandex.ru

Ina I. Hancharyk – Ph. D. (Engineering), Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: igiclpns@rambler.ru

Viacheslau V. Shevchuk – Corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Mineral Fertilizers, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

ORGANIC CHEMISTRY

УДК 665.123

Поступила в редакцию 31.03.2017
Received 31.03.2017

М. А. Фомич[1], А. В. Бекиш[2], О. Л. Шарко[1], К. Н. Прохоревич[3], В. В. Шманай[1]

[1]Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[3]Военная академия Республики Беларусь, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ КОНЪЮГАТОВ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 11,11-D_2-ЛИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПО РЕАКЦИИ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Аннотация. Предложен новый подход к синтезу конъюгатов олигонуклеотидов и жирных кислот, основанный на медь-катализируемой реакции циклоприсоединения азидсодержащих олигонуклеотидов к производным жирных кислот с терминальной тройной связью (CuAAC). Для демонстрации этого подхода осуществлен синтез пяти производных 11,11-D_2-линолевой кислоты, содержащих концевую тройную связь в различных частях молекулы. Разработана методика их конъюгации с азидсодержащим модельным олигонуклеотидом T_{20}, проверено влияние различных условий (времени, концентрации катализатора, избытка алкинсодержащего реагента, состава растворителя и др.) на выход продукта. Такие конъюгаты устойчивы в биологических средах, обладают повышенной способностью проникать в клетки и могут найти применение в качестве средств генной терапии.

Ключевые слова: полиненасыщенные жирные кислоты, олигонуклеотиды, биоконъюгаты, клик-химия

Для цитирования. Синтез конъюгатов олигонуклеотидов с производными 11,11-D_2-линолевой кислоты по реакции азид-алкинового циклоприсоединения / М. А. Фомич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54. – № 1. – С. 46–57.

M. A. Fomich[1], A. V. Bekish[2], O. L. Sharko[1], K. N. Prokhorevich[3], V. V. Shmanai[1]

[1]Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[3]Belarusian Military Academy, Minsk, Belarus

SYNTHESIS OF CONJUGATES OF OLIGONUCLEOTIDES AND 11,11-D_2-LINOLEIC ACID DERIVATIVES VIA AZIDE-ALKYNE CYCLOADDITION

Abstract. A new approach to the synthesis of oligonucleotide-fatty acid conjugates is reported. It is based on Cu-catalyzed reaction between azide oligonucleotides and fatty acid derivatives with terminal triple bond (CuAAC). To demonstrate this approach, five derivatives of 11,11-D_2-linoleic acid containing terminal alkyne group at different parts of the molecule were synthesized. A method of conjugation of alkyne 11,11-D_2-linoleic acid with azide oligonucleotide T_{20} is developed, and the conditions (time, concentration of Cu catalyst, excess of alkyne reagent, composition of the solvent, etc.) are optimized. These conjugates are stable in biological media, have increased permeability through the cell membranes and can be used in gene therapy.

Keywords: polyunsaturated fatty acids, oligonucleotides, bioconjugates, click chemistry

For citation. Fomich M. A., Bekish A. V., Sharko O. L., Prokhorevich K. N., Shmanai V. V. Synthesis of conjugates of oligonucleotides and 11,11-D_2-linoleic acid derivatives via azide-alkyne cycloaddition. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 46–57 (In Russian).

Введение. Перспективной областью биомедицины является терапевтическое использование олигонуклеотидов для подавления экспрессии тех белков, блокирование которых обычными способами – действием низкомолекулярных препаратов или белковых лекарств – затруднено. Известным примером такого применения является доставка антисмысловых олигонуклеотидов,

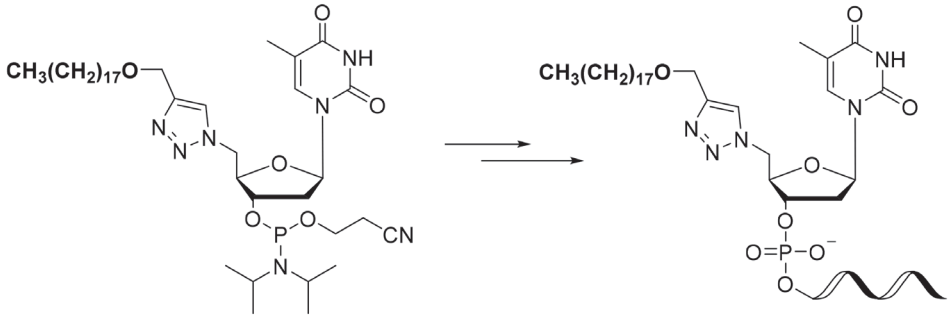


Рис. 1. Использование CuAAC для получения конъюгатов липидов с олигонуклеотидами [28]
Fig. 1. Using CuAAC to produce conjugates of lipids with oligonucleotides

селективно ингибирующих экспрессию целевых генов за счет специфичной гибридизации с мРНК или ДНК, а также нокдаун гена при помощи малых интерферирующих РНК [1–3].

Существенным препятствием для создания препаратов на основе олигонуклеотидов является то, что они практически не проникают в клетки из-за большого размера, отрицательного заряда и низкой устойчивости. Для доставки нуклеиновых кислот в клетки разработаны вирусные векторы [4, 5], а также невирусные системы: липосомы, наночастицы, мицеллы и полиплексы [6–9]. Недостатком первых является иммуногенность, а для невирусных систем доставки была обнаружена цитотоксичность [10].

Альтернативой этим подходам является конъюгация олигонуклеотидов с липидами (фосфолипидами, жирными и желчными кислотами, холестерином и жирорастворимыми витаминами), поскольку она позволяет увеличить время жизни олигонуклеотидов в плазме, улучшить их проникновение в клетки, а также повысить эффективность подавления экспрессии генов *in vivo* [11]. Обычно олигонуклеотиды конъюгируют с липидами по 3′- и 5′-положениям [12, 13], причем связывание с липидом осуществляется в ходе автоматического синтеза через тиоэфирную [14], дисульфидную, фосфатную [15] или амидофосфатную [16, 17] связь. Так, для синтеза конъюгатов, связанных через 3′-положение олигонуклеотида, предложены несколько твердофазных носителей, предварительно модифицированных липидами [18–24], а конъюгаты через 5′-положение обычно получают при помощи различных амидофосфитных и Н-фосфонатных реагентов, содержащих фрагмент липида [22, 24–27]. Один из подходов заключается в том, что в заготовку для амидофосфитного реагента по реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) заранее вводится остаток липида, после чего реагент используется в автоматическом синтезе олигонуклеотида (рис. 1) [28].

В данной работе мы предлагаем улучшенный подход, основанный на реакции CuAAC. Он отличается тем, что вначале при помощи ранее разработанных реагентов [29] мы вводим азидную группу в 3′- или 5′-положение олигонуклеотида, а лишь затем полученный олигонуклеотид с азидной группой конъюгируем с алкин-содержащим липидом. Преимущества этого подхода состоят в большей универсальности. Например, в нашем подходе для синтеза библиотеки конъюгатов требуется олигонуклеотид с азидной группой и набор липидных молекул с алкиновой группой. В предыдущем же подходе для автоматического синтеза каждый липидный остаток нужно сначала ввести в нуклеозид, затем последний превратить в малоустойчивый амидофосфитный реагент. Кроме того, некоторые функциональные группы (сложные эфиры, алкены и др.) несовместимы с условиями автоматического олигосинтеза. В качестве липидного компонента мы использовали 11,11-D_2-линолевую кислоту, которая является изотопно-усиленным аналогом природной полиненасыщенной кислоты и отличается большей устойчивостью к реакциям липидного окисления [30].

Экспериментальная часть

Материалы и оборудование. Коммерчески доступные реактивы использовались без дополнительной очистки. Гексин-5-ол-1 получали восстановлением этил-5-гексиноата алюмогидридом лития. Соединение **12** синтезировали по описанной методике [31]. Диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), триэтиламин и хлористый метилен перегоняли над CaH_2,

этилацетат (EtOAc) перегоняли над P_2O_5, тетрагидрофуран (ТГФ) и диэтиловый эфир сушили и перегоняли над $LiAlH_4$, ацетон сушили хлоридом кальция, гексан и петролейный эфир 40/70 (ПЭ) перегоняли без осушки. ^{1}H (500 МГц) и ^{13}C (126 МГц) спектры ЯМР были получены на приборе Bruker DRX-500 и отнесены к остаточным сигналам дейтерохлороформа (7,26 и 77,16 м. д. соответственно). Масс-спектры получены на масс-спектрометре с ионной ловушкой LCQ Fleet («Thermo Fisher Scientific, Inc.», США). Аналитическую тонкослойную хроматографию выполняли на пластинках Kieselgel 60 F_{254} (Merck). Колоночная хроматография проводилась на силикагеле Merck Kieselgel 60 (0,063–0,200 мм). Для анализа и очистки олигонуклеотидов методом ВЭЖХ использовали колонку Agilent Eclipse Plus C18 (3,5 мкм, 4,6×100 мм) в системе растворителей: CH_3CN (A) и 0,1 M $Et_3NH^+OAc^-$ + 5 % CH_3CN (B). Градиент элюции: 100 % A в течение 1 мин, затем 0→80 % B в течение 40 мин.

1-(Триизопропилсилилокси)пентин-4 (2). Реакцию проводили по опубликованной методике [32]. К раствору пентин-4-ола-1 (**1**) (5,00 г, 59,5 ммоль) в ДМФА (200 мл) добавили имидазол (6,07 г, 89,3 ммоль) и триизопропилхлорсилан (14,0 мл, 65,5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч, добавили нас. $NaHCO_3$ (100 мл), а после окончания выделения газов – воду (100 мл). Смесь проэкстрагировали ПЭ (3×70 мл), органические фазы объединили и упарили. Остаток хроматографировали на силикагеле (50 мл) в системе этилацетат – ПЭ (1:50), получили продукт в виде бесцветной жидкости массой 14,31 г (98 %).

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 3,77 (т, J = 6,0 Гц, 2H), 2,31 (тд, J = 7,1, 2,6 Гц, 2H), 1,93 (т, J = 2,6 Гц, 1H), 1,75 (м, 2H), 1,06–1,05 (м, 2H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 84,56, 68,30, 61,85, 31,92, 18,16, 15,04, 12,12. ТСХ: R_f 0,75 (20 % EtOAc/ПЭ).

1,1-D_2-6-(Триизопропилсилилокси)гексин-2-ол-1 (3). К раствору EtMgBr в ТГФ (50 мл), приготовленному в безводных условиях из EtBr (5,23 мл, 70,0 ммоль) и магниевых стружек (1,68 г, 70,0 ммоль), в течение 15 мин по каплям прибавляли 1-(триизопропилсилилокси)-4-пентин (**2**) (14,0 г, 58,2 ммоль), после чего реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре и при 50 °C в течение часа. Затем смесь охладили до комнатной температуры в инертной атмосфере, внесли дейтеропараформ $(CD_2O)_n$ (2,24 г, 70,0 ммоль в пересчете на формальдегид) и кипятили в течение 1,5 ч. Полученный раствор охладили, добавили нас. NH_4Cl до полного растворения осадка (400 мл) и экстрагировали смесью диэтиловый эфир–ПЭ (1:1, 2×100 мл). Объединенные органические фракции упаривали, остаток хроматографировали в 0→10 % EtOAc/ПЭ, получили продукт в виде желтоватой жидкости массой 10,30 г (65 %).

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 3,75 (т, J = 6,0 Гц, 2H), 2,33 (т, J = 7,2 Гц, 2H), 1,73 (квинт, J = 6,7 Гц, 2H), 1,60 (с, 1H), 1,07–1,04 (м, 21H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 86,38, 78,44, 61,95, 31,98, 18,14, 15,34, 12,11. ТСХ: R_f 0,15 (10 % EtOAc/ПЭ).

1,1-D_2-6-(Триизопропилсилилокси)гексин-2-ил-1-метансульфонат (4). К раствору спирта **3** (10,0 г, 36,7 ммоль) и триэтиламина (6,38 мл, 45,9 ммоль) в диэтиловом эфире (100 мл) по каплям при охлаждении до 0 °C добавляли раствор мезилхлорида (3,12 мл, 40,4 ммоль) в диэтиловом эфире (10 мл). Смесь отогрели до комнатной температуры и перемешивали в течение 30 мин, добавили воду (50 мл) и ПЭ (50 мл). Органический слой отделили, а водный экстрагировали смесью ПЭ и Et_2O (1:1, 3×30 мл). Объединенные органические слои промыли нас. NaCl (10 мл), упарили, остаток отфильтровали через слой силикагеля (30 мл), промыли смесью EtOAc и ПЭ (1:5). Фильтрат упарили и получили мезилат (**4**) в виде желтоватой жидкости массой 12,73 г (99 %).

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 3,75 (т, J = 6,0 Гц, 2H), 3,11 (с, 3H), 2,38 (т, J = 7,2 Гц, 2H), 1,74 (квинт, J = 6,7 Гц, 2H), 1,60 (с, 1H), 1,07–1,04 (м, 21H). ТСХ: R_f 0,20 (10 % EtOAc/ПЭ).

Этиловый эфир 11,11-D_2-16-(триизопропилсилилокси)гексадекадиин-9,12-овой кислоты (5). К ДМФА (80 мл) добавили безводные CuI (13,95 г, 73,0 ммоль), NaI (16,44 г, 110 ммоль) и K_2CO_3 (15,12 г, 110 ммоль), затем одной порцией внесли этил-9-дециноат (7,23 г, 36,5 ммоль), после чего добавили мезилат **4** (12,80 г, 36,5 ммоль). Затем к смеси добавили еще 40 мл ДМФА и перемешивали в течение 24 ч с хлоркальциевой трубкой. Реакционную смесь обработали нас. NH_4Cl (60 мл), затем добавили нас. NaCl (60 мл) и смесь ПЭ и EtOAc (5:1, 60 мл). Смесь перемешивали в течение 15 мин, затем отфильтровали через мелкопористый стеклянный фильтр,

несколько раз промыли осадок смесью ПЭ и EtOAc. Органический слой фильтрата отделили, водный слой промыли смесью ПЭ и EtOAc (5:1, 100 мл). Объединенные органические фракции объединили и упарили. Остаток хроматографировали на силикагеле (300 мл) в системе 0→4 % EtOAc/ПЭ (с шагом 2 %), получили продукт в виде бесцветного масла массой 13,77 г (84 %). Согласно данным ЯМР, продукт содержал примесь 10 мол. % этил-9-дециноата.

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 4,11 (кварт, J = 7,2 Гц, 2H), 3,74 (т, J = 6,1 Гц, 2H), 2,29–2,24 (т+т, J = 7,2 Гц, 4H), 2,13 (т, J = 7,1 Гц, 2H), 1,70 (м, 2H), 1,68–1,57 (м, 2H), 1,50–1,44 (м, 2H), 1,38–1,28 (м, 6H), 1,24 (т, J = 7,1 Гц, 3H), 1,07–1,04 (м, 18H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 173,95, 80,48, 80,21, 74,66, 74,53, 62,07, 60,28, 34,46, 32,09, 29,13, 28,90, 28,80, 25,05, 18,82, 18,13, 15,33, 14,38, 12,11. ТСХ: R_f 0,25 (5 % EtOAc/ПЭ).

Этиловый эфир (9*Z*,12*Z*)-11,11-D_2-16-(триизопропилсилилокси)гексадекадиен-9,12-овой кислоты (6). Суспензию тетрагидрата ацетата никеля(II) (3,15 г, 12,7 ммоль) в этаноле (96 %, 40 мл) нагревали при перемешивании до 60 °C до полного растворения соли, колбу продули водородом и в течение 20 мин прикапывали раствор $NaBH_4$ (0,55 г, 14,5 ммоль) в этаноле (13 мл). Через 15 мин к реакционной смеси добавили этилендиамин (70 %, 3,9 мл) и раствор эфира **5** (11,43 г, 25,4 ммоль) в этаноле (20 мл). Реакционную смесь перемешивали в атмосфере водорода (1 атм) до прекращения его поглощения (около 2 ч). К реакционной смеси добавили последовательно гексан (90 мл), уксусную кислоту (5,5 мл) и воду (1,5 мл), затем добавили еще 40 мл гексана и отделили органический слой. Водный слой экстрагировали смесью EtOAc/ПЭ (1:5, 4×100 мл). Объединенные органические слои промыли 1 М серной кислотой (100 мл), нас. $NaHCO_3$ (100 мл), нас. NaCl (100 мл) и высушили над безводным Na_2SO_4. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Очистку сырого продукта проводили на силикагеле с нанесенным нитратом серебра. Для этого силикагель (100 г) смешали с раствором нитрата серебра (40 г) в сухом ацетонитриле (250 мл). Растворитель удалили на роторном испарителе, силикагель сушили в вакууме в течение 4 ч при 80 °C до его легкого потемнения. Продукт хроматографировали на полученном сорбенте в 5 % Et_2O/ПЭ. Получили продукт в виде бесцветного масла массой 4,83 г (42 %).

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 5,42–5,31 (м, 4H), 4,12 (кварт, J = 7,1 Гц, 2H), 3,68 (т, J = 6,4 Гц, 2H), 2,28 (т, J = 7,6 Гц, 2H), 2,14 (кварт, J = 7,1 Гц, 2H), 2,04 (кварт, J = 6,9 Гц, 2H), 1,60 (м, 4H), 1,30 (м, 8H), 1,25 (т, J = 7,1 Гц, 3H), 1,07–1,04 (м, 18H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 174,01, 130,27, 129,74, 128,43, 128,00, 62,98, 60,29, 34,53, 33,12, 29,75, 29,34, 29,26, 27,34, 25,12, 23,74, 18,18, 14,40, 12,16. ТСХ: R_f 0,50 (10 % EtOAc/ПЭ).

Этиловый эфир (9*Z*,12*Z*)-11,11-D_2-16-гидроксигексадекадиен-9,12-овой кислоты (7). Эфир **6** (4,80 г) смешали с этанолом (80 мл), добавили воду (4 мл) и конц. H_2SO_4 (0,4 мл). Реакционную смесь кипятили в течение 40 мин, затем добавили триэтиламин (3 мл), упарили, разбавили ПЭ (150 мл) и снова упарили. Остаток хроматографировали на силикагеле (130 мл) в системе 0, 10, 20 % EtOAc/ПЭ, получили бесцветное масло массой 2,48 г (79 %).

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 5,41–5,29 (м, 4H), 4,11 (кварт, J = 7,1 Гц, 2H), 3,64 (т, J = 6,5 Гц, 2H), 2,27 (т, J = 7,6 Гц, 2H), 2,14 (кварт, J = 7,1 Гц, 2H), 2,03 (кварт, J = 7,0 Гц, 2H), 1,61 (м, 5H), 1,29 (м, 8H), 1,24 (т, J = 7,1 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 174,09, 130,41, 129,33, 128,82, 127,79, 62,60, 60,32, 34,49, 32,63, 29,65, 29,24, 29,20, 29,17, 27,31, 25,07, 23,71, 14,37. ТСХ: R_f 0,10 (10 % EtOAc/ПЭ).

Этиловый эфир (9*Z*,12*Z*)-11,11-D_2-16-мезилоксигексадекадиен-9,12-овой кислоты (8). К раствору эфира **7** (2,40 г, 8,04 ммоль) в диэтиловом эфире (35 мл), содержащем триэтиламин (2,8 мл, 20,1 ммоль), при охлаждении (баня со льдом) и постоянном перемешивании добавляли мезилхлорид (1,11 г, 9,65 ммоль) в диэтиловом эфире (5 мл) в течение 10 мин. Реакционную смесь отогрели до комнатной температуры, перемешивали 30 мин, после чего добавили воду (30 мл). Органический слой отделили, водный проэкстрагировали эфиром (2×30 мл). Органические фракции упарили, остаток отфильтровали через слой силикагеля (10 мл, ПЭ/EtOAc 5:1). Упаривание дало продукт в виде бесцветного масла, который использовали в следующей стадии без очистки. Выход 2,92 г (97 %). ТСХ: R_f 0,15 (10 % EtOAc/ПЭ).

Этиловый эфир (9*Z*,12*Z*)-11,11-D_2-16-иодгексадекадиен-9,12-овой кислоты (9). Мезилат **8** (2,92 г, 7,75 ммоль) растворили в ацетоне (30 мл) и прибавили иодид натрия (4,07 г, 27,1 ммоль) и небольшое количество гидрохинона. Реакционную смесь кипятили в инертной атмосфере в течение часа (ТСХ). К реакционной смеси прибавили воду (50 мл) и ПЭ (25 мл). Органический

слой отделили, из водного проводили дополнительную экстракцию ПЭ (3×15 мл). Объединенные органические слои упарили на роторном испарителе, остаток пропустили через небольшой слой силикагеля (10 мл, элюент: ПЭ – этилацетат 25:1). После удаления растворителя при пониженном давлении получили 3,08 г (97 %) продукта в виде бесцветного масла.

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 5,41–5,29 (м, 4H), 4,11 (кварт, *J* = 7,1 Гц, 2H), 3,19 (т, *J* = 6,9 Гц, 2H), 2,28 (т, *J* = 7,5 Гц, 2H), 2,14 (кварт, *J* = 7,1 Гц, 2H), 2,05 (кварт, *J* = 7,1 Гц, 2H), 1,88 (квинт, *J* = 7,0 Гц, 2H) 1,61 (м, 2H), 1,30 (м, 8H), 1,25 (т, *J* = 7,1 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 173,99, 130,54, 129,87, 127,69, 127,64, 60,28, 34,51, 33,42, 29,70, 29,30, 29,24, 28,09, 27,39, 25,10, 14,41, 6,71. ТСХ: R_f 0,72 (20 % EtOAc/ПЭ).

(9*Z*,12*Z*)-11,11-D$_2$-16-Иодгексадекадиен-9,12-овая кислота (10). Эфир **9** (3,04 г, 7,44 ммоль) растворили в 15 мл этанола и прибавили раствор KOH (2,00 г) в воде (3 мл). Реакционную смесь нагревали до 40–50 °C при перемешивании. После гомогенизации нагревание прекратили и выдержали 10 мин при комнатной температуре (контроль по ТСХ). К реакционной смеси добавили смесь воды (30 мл) и конц. H_2SO_4 (1,0 мл). Продукт экстрагировали смесью ПЭ и диэтилового эфира (1:1, 3×30 мл). Объединенные органические фракции промыли нас. NaCl (5 мл). Растворитель удалили при пониженном давлении, а остаток пропустили через небольшой слой силикагеля (20 мл, элюент: ПЭ, EtOAc 2:1). После удаления растворителя получили 2,73 г (96 %) продукта в виде бесцветного масла.

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 5,42–5,30 (м, 4H), 3,20 (т, *J* = 6,9 Гц, 2H), 2,35 (т, *J* = 7,5 Гц, 2H), 2,18 (кварт, *J* = 7,1 Гц, 2H), 2,05 (кварт, *J* = 7,1 Гц, 2H), 1,89 (квинт, *J* = 7,0 Гц, 2H) 1,63 (квинт, *J* = 7,2 Гц, 2H), 1,32 (м, 8H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 180,24, 130,52, 129,87, 127,70 (2C), 34,19, 33,43, 29,71, 29,29, 29,22, 29,16, 28,11, 27,39, 24,80, 6,74. ТСХ: R_f 0,22 (20 % EtOAc/ПЭ).

(9*Z*,12*Z*)-11,11-D$_2$-Октадекадиен-9,12-ин-17-овая кислота (11). Суспензию ацетиленида лития (комплекс с этилендиамином) (1,89 г, 18,5 ммоль) в ДМСО (18 мл) перемешивали 5 мин при 30 °C, затем смесь охлаждили до 12–15 °C и по каплям вносили раствор кислоты **10** (1,95 г, 5,13 ммоль) в ДМСО (18 мл) в течение 2–3 мин. Перемешивали смесь при 30 °C в течение 15 мин. Добавили раствор уксусной кислоты (0,68 г, 11,3 ммоль) в ДМСО (3 мл) по каплям. Через минуту добавили 0,57 мл *N,N,N′,N′*-тетраметилэтилендиамина для удаления субстрата и перемешивали в течение 15 мин. Для обработки использовали раствор уксусной кислоты (3,70 г) в воде (80 мл). Продукт экстрагировали смесью Et_2O/ПЭ 1:1 (5×40 мл). Объединенные органические слои промыли разбавленной серной кислотой (0,1 М, 60 мл), водой (2×60 мл). После упаривания остаток хроматографировали на 30 мл силикагеля (EtOAc/ПЭ, 5, 10, 15 %), получили продукт массой 0,740 г (52 %) в виде бесцветного масла.

ТСХ: R_f 0,22 (20 % EtOAc/ПЭ).

***N*-Пропаргиламид 11,11-D$_2$-линолевой кислоты (13).** 11,11-D_2-Линолевую кислоту (**12**) (141 мг, 0,50 ммоль) растворили в хлористом метилене (5 мл), добавили при перемешивании 4-(диметиламино)пиридин (73 мг, 0,60 ммоль) и дисукцинимидилкарбонат (154 мг, 0,60 ммоль) и перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре, после чего добавили пропаргиламин (33 мг, 0,60 ммоль) и перемешивали еще 1 ч. Реакционную смесь промыли водой, 1 М H_2SO_4, $NaHCO_3$ (нас.), NaCl (нас.) (по 5 мл) и высушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель упарили, остаток хроматографировали на силикагеле в 20 % EtOAc/ПЭ. Выход 147 мг (92 % от теор.), бесцветное масло, затвердевающее при –20 °C.

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 5,71 (с, 1H), 5,35 (м, 4H), 4,04 (дд, *J* = 5,3, 2,6 Гц, 2H), 2,22 (т, *J* = 2,6 Гц, 1H), 2,18 (т, *J* = 7,6 Гц, 2H), 2,03 (м, 4H), 1,63 (квинт, *J* = 7,4 Гц, 2H), 1,38–1,25 (м, 14H), 0,89 (т, *J* = 6,8 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 172,85, 130,38, 130,18, 128,06, 127,91, 79,78, 71,65, 36,58, 31,65, 29,73, 29,48, 29,35, 29,26, 29,25, 27,33, 25,67, 22,70, 14,21. ТСХ: R_f 0,50 (30 % EtOAc/ПЭ).

Хлорангидрид 11,11-D$_2$-линолевой кислоты (14). В 50 мл колбу внесли 11,11-D_2-линолевую кислоту (**12**) (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, после чего разбавили ПЭ (100 мл), трижды промыли холодной водой, профильтровали через колонку с безводным Na_2SO_4, упарили и высушили в вакууме, получили продукт в виде желтоватой жидкости (4,24 г, 99 %).

^{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.

Сложные эфиры 11,11-D_2-линолевой кислоты (15–17). Хлорангидрид 11,11-D_2-линолевой кислоты (**14**) (150 мг, 0,50 ммоль) растворяли в хлористом метилене (5 мл), охлаждали до 0 °C, добавляли соответствующий спирт (1,00 ммоль) и прикапывали триэтиламин (84 мкл, 0,60 ммоль) при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, растворитель упаривали, остаток наносили на силикагель в ПЭ и хроматографировали в 5 % EtOAc/ПЭ, получали продукт в виде бесцветного масла.

Пропаргиловый эфир 11,11-D_2-линолевой кислоты (15). Выход 125 мг (78 % от теор.). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 5,35 (м, 4H), 4,67 (д, *J* = 2,5 Гц, 2H), 2,46 (т, *J* = 2,5 Гц, 1H), 2,35 (т, *J* = 7,5 Гц, 2H), 2,04 (м, 4H), 1,63 (квинт, *J* = 7,4 Гц, 2H), 1,38–1,25 (м, 14H), 0,89 (т, *J* = 6,8 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 173,08, 130,38, 130,19, 128,09, 127,93, 77,94, 74,83, 51,89, 34,13, 31,67, 29,72, 29,50, 29,26, 29,22, 29,17, 27,34, 24,94, 22,72, 14,22. ТСХ: R_f 0,50 (10 % EtOAc/ПЭ).

Гомопропаргиловый эфир 11,11-D_2-линолевой кислоты (16). Выход 140 мг (84 % от теор.). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 5,35 (м, 4H), 4,18 (т, *J* = 6,8 Гц, 2H), 2,52 (тд, *J* = 6,8, 2,7 Гц, 2H), 2,32 (т, *J* = 7,5 Гц, 2H), 2,04 (м, 4H), 1,99 (t, *J* = 2,7 Гц, 1H), 1,62 (квинт, *J* = 7,4 Гц, 2H), 1,38–1,25 (м, 14H), 0,89 (т, *J* = 6,8 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 173,70, 130,38, 130,19, 128,09, 127,93, 80,25, 69,94, 62,04, 34,32, 31,67, 29,75, 29,50, 29,30, 29,25, 29,22, 27,35, 25,06, 22,72, 14,22. ТСХ: R_f 0,50 (10 % EtOAc/ПЭ).

Гексин-5-иловый эфир 11,11-D_2-линолевой кислоты (17). Выход 172 мг (95 % от теор.). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц) δ 5,36 (м, 4H), 4,09 (т, *J* = 6,7 Гц, 2H), 2,29 (т, *J* = 7,5 Гц, 2H), 2,23 (тд, *J* = 7,0, 2,7 Гц, 2H), 2,04 (м, 4H), 1,95 (t, *J* = 2,7 Гц, 1H), 1,75 (м, 2H), 1,60 (м, 4H), 1,38–1,25 (м, 14H), 0,89 (т, *J* = 6,8 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 126 МГц) δ 174,02, 130,38, 130,21, 128,08, 127,94, 84,00, 68,82, 63,83, 34,48, 31,67, 29,75, 29,50, 29,32, 29,27, 27,86, 27,35, 25,12, 22,72, 18,23, 14,22. ТСХ: R_f 0,50 (10 % EtOAc/ПЭ).

Получение конъюгатов ON2-ON5. В пробирке смешали олигонуклеотид **ON1** (0,7 о. е., 4 нмоль) в воде (72 мкл), 2 М триэтиламмонийацетатный буфер (20 мкл, pH 7,5), ДМСО (80 мкл) и 10 мМ раствор липида **11** или **13** в ДМСО (1 мкл, 10 нмоль). В отдельной пробирке смешали 10 мМ сульфат меди (10 мкл), 10 мМ трис(3-гидроксипропилтриазолилметил)амин (THPTA) (11 мкл) и 10 мМ аскорбат натрия (10 мкл) и добавили к реакционной смеси, после чего тщательно продули ее аргоном и оставили на ночь. К смеси добавили 0,5 М раствора перхлората лития (50 мкл) и ацетон до 1,5 мл. Смесь охлаждали при –20 °C в течение 30 мин, отцентрифугировали, жидкость декантировали, остаток промывали ацетоном и высушили. К олигонуклеотиду добавили 1 мл воды и измерили поглощение, которое составило от 0,6 до 0,7 о. е. (выход > 85 %). Чистоту определяли, анализируя половину каждого образца (0,3–0,35 о. е.) методом ВЭЖХ. Для достижения максимального выхода в случае липидов **15–17** использовали 5 мкл их 10 мМ растворов в ДМСО, а количество $CuSO_4$, THPTA и аскорбата натрия увеличивали в три раза.

ON1. Масс-спектр: рассч. 6313 кДа, набл. 6310 кДа.

ON2. Масс-спектр: рассч. 6590 кДа, набл. 6589 кДа.

ON3. Масс-спектр: рассч. 6631 кДа, набл. 6628 кДа.

Результаты и их обсуждение

Синтез олигонуклеотида с азидной группой. Для модификации олигонуклеотида производными 11,11-D_2-линолевой кислоты по реакции CuAAC необходимо предварительно ввести в молекулы азидную и алкиновую группу. Задача введения азидных групп в олигонуклеотид решена нами ранее [29]. В данной работе мы использовали 20-мерный олигонуклетид T_{20} с азидной группой в 3′-положении (**ON1**).

Синтез липидов с алкиновой группой. Алкиновая группа вводилась в жирную кислоту несколькими способами с целью получения конъюгатов с различными свойствами: между атомами C17 и C18 или через карбоксильную группу путем образования амида либо сложного эфира.

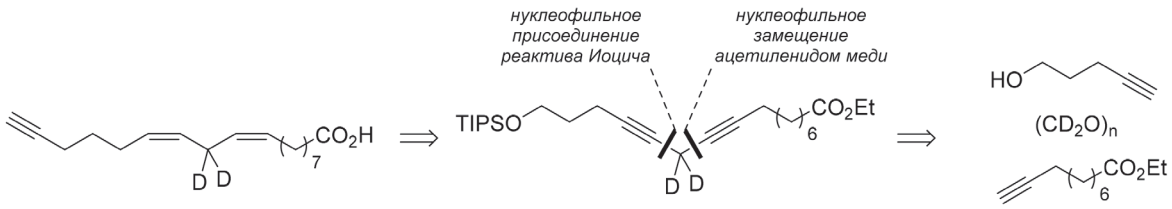


Рис. 2. Полиацетиленовый подход в синтезе производного 11,11-D_2-линолевой кислоты с терминальной тройной связью

Fig. 2. Polyacetylene approach in the synthesis of 11,11-D_2-linoleic acid derivative with a terminal alkyne group

Производное 11,11-D_2-линолевой кислоты, содержащее терминальную тройную связь, было синтезировано через полиацетиленовый подход, заключающийся в синтезе 1,4-диеновой кислоты через 1,4-дииновый предшественник (рис. 2).

В качестве заготовки для жирного фрагмента кислоты служил пентин-4-ол-1 (**1**), гидроксильную группу которого защищали триизопропилсилильным (TIPS) остатком, превращали в магниевый ацетиленид (реактив Иоцича) и вводили в реакцию с дейтеропараформом $(CD_2O)_n$ (рис. 3). В полученном спирте гидроксильную группу превращали в мезилатную и замещали этил-9-дециноатом в виде ацетиленида меди(I). Далее дииновый фрагмент в соединении **5** восстанавливали до диена водородом в присутствии Ni-P2, получая продукт **6** (диастереомерная чистота 88 %) с примесью *транс*-изомерных аналогов и продуктов избыточного гидрирования.

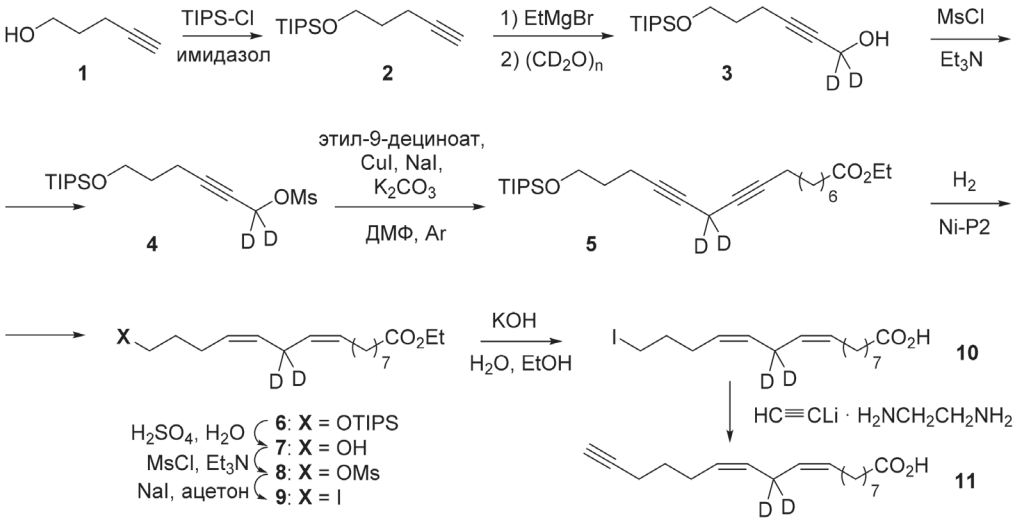


Рис. 3. Схема синтеза производного 11,11-D_2-линолевой кислоты с терминальной тройной связью

Fig. 3. Synthesis of 11,11-D_2-linoleic acid derivative with a terminal alkyne group

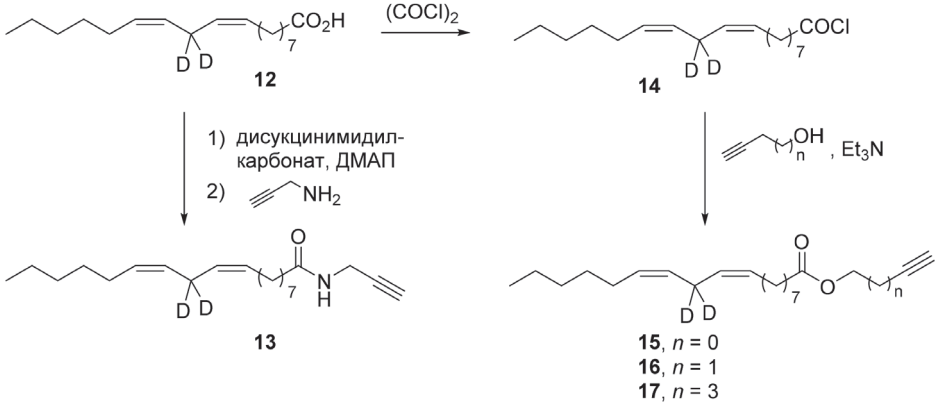


Рис. 4. Схема синтеза производных 11,11-D_2-линолевой кислоты по карбоксильной группе

Fig. 4. Synthesis of 11,11-D_2-linoleic acid derivatives by the carboxyl group

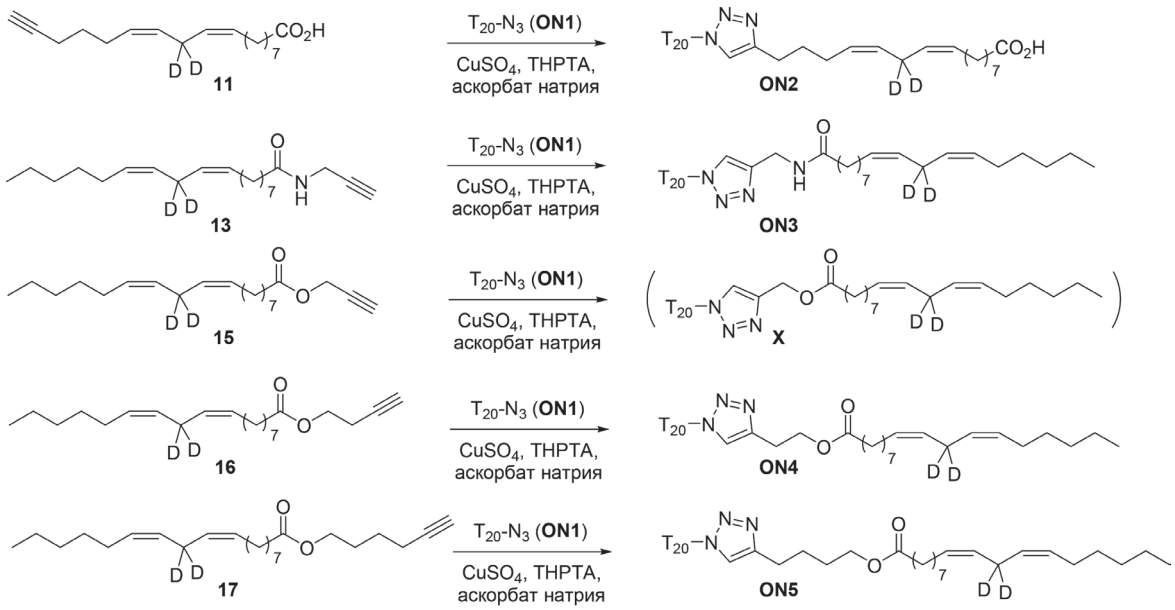


Рис. 5. Схема синтеза олигонуклеотидных конъюгатов

Fig. 5. Synthesis of oligonucleotide conjugates

Очистка на силикагеле, импрегнированном нитратом серебра, позволила выделить эфир **6** с чистотой 99 % (ГЖХ) и выходом 42 %. Затем в ходе ряда превращений защищенную гидроксильную группу превращали в иодид, который после гидролиза сложноэфирной группы замещали ацетиленидом лития для введения терминальной тройной связи.

N-Пропаргиламид 11,11-D_2-линолевой кислоты (**13**) получали активацией кислоты дисукцинимидилкарбонатом и последующей обработкой пропаргиламином (рис. 4). Сложные эфиры (пропаргиловый, гомопропаргиловый и гексин-5-иловый) получали через хлорангидрид **14**, вводя его в реакцию с соответствующими спиртами в присутствии триэтиламина.

Оптимизация синтеза конъюгатов. Алкинсодержащие липиды **11**, **13**, **15–17** использовали для получения конъюгатов с олигонуклеотидом **ON1** (рис. 5). Оптимизацию условий проводили, вводя в реакцию 4 нмоль **ON1** с двухкратным избытком алкина **11** в смеси ДМСО–вода в присутствии 0,5 мМ Cu^+ в течение 16 ч. Полученный продукт высаждали ацетоном, анализировали и очищали методом ВЭЖХ.

В указанных условиях выход составлял 92 % (таблица, № 1). В отсутствие катализатора или при уменьшении его концентрации в 10 раз реакция не протекала вовсе (№ 2 и 3). Увеличение его концентрации в 2 раза также отрицательно влияло на выход, снижая его до 82 % (№ 4). Увеличение концентрации липида **11** существенно не влияло на выход (№ 5), зато повышение концентрации аскорбата, которое мы предпринимали для предотвращения потенциально возможной потери активности катализатора в связи с его возможным окислением до Cu(II), напротив, привело к снижению выхода до 80 % (№ 6). Отсутствие в реакции THPTA, к нашему удивлению, не помешало протеканию реакции (№ 7). Вероятно, это связано с достаточно эффективным дегазированием реакционной смеси аргоном, вследствие чего катализатор не окисляется даже без лиганда. Также выяснилось, что содержание ДМСО в реакционной смеси не влияет на выход (№ 8–10): даже в его отсутствие реакция протекает с высоким выходом. Это позволяет выделять целевой олигонуклеотид не только высаждением, но и гель-фильтрацией, не опасаясь попадания ДМСО в конечный продукт. Время между смешиванием реагентов и добавлением ацетона для высаждения продукта можно уменьшить с 16 ч до 15 мин: при этом соотношение **ON2** к **ON1**, по данным ВЭЖХ, составляет 98:2. Однако, поскольку выделение продукта в таком случае занимает гораздо большее время, чем проведение реакции, получить надежные данные о влиянии времени реакции не удалось, особенно в отсутствие гарантии, что вместе с олигонуклеотидом частично не осаждаются соединения меди.

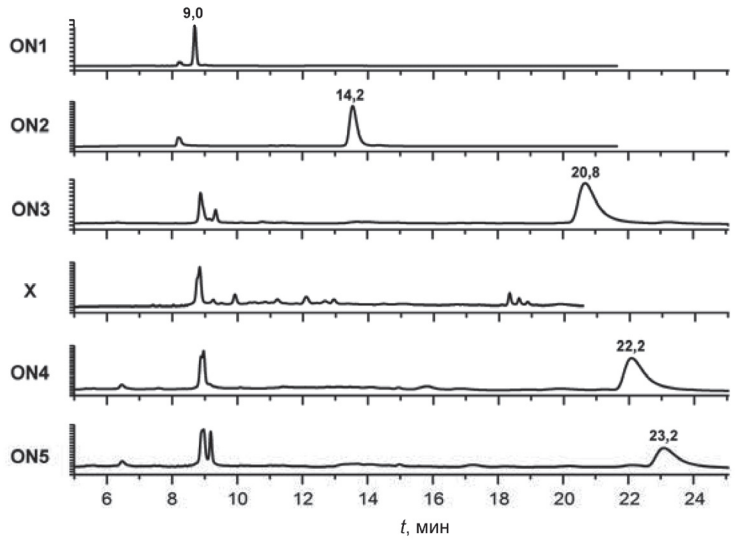


Рис. 6. Хроматограммы полученных конъюгатов
Fig. 6. Chromatograms of the obtained conjugates

Оптимизация условий конъюгирования
Optimization of conjugation conditions

Номер образца	C(Cu^{2+}), мМ	C(THPTA), мМ	C(аск. Na), мМ	ДМСО, об. %	Экв. **11**	Выход **ON2**, %
1	0,5	0,55	0,5	40	2	92
2	**0**	**0**	**0**	40	2	0
3	**0,05**	**0,055**	**0,05**	40	2	0
4	**1,0**	**1,1**	**1,0**	40	2	82
5	0,5	0,55	0,5	40	**10**	90
6	0,5	0,55	**2,5**	40	2	80
7	0,5	**0**	0,5	40	2	96
8	0,5	0,55	0,5	**20**	2	95
9	0,5	0,55	0,5	**10**	2	94
10	0,5	0,55	0,5	**0**	2	94

Получение конъюгатов ON2-ON5. Конъюгат **ON2** был получен и очищен ВЭЖХ, как было описано выше. Применение тех же условий к реакции **ON1** и пропаргиламида **13** дало конъюгат **ON3** с выходом 84 %. Однако пропаргиловый эфир 11,11-D_2-линолевой кислоты **15** в тех же условиях дал не ожидаемый конъюгат, а смесь многих продуктов (рис. 6, X). Мы предположили, что ацильный остаток – до или после циклоприсоединения пропаргилового эфира и азидной группы – смещается на нуклеофильные атомы азота тимидина, чему, вероятно, способствует координация катионов меди с тройной связью соединения **15**, что повышает электрофильность ацила. Для сравнения: простое смешение олигонуклеотида **ON1** с пропаргиловым эфиром 11,11-D_2-линолевой кислоты без добавления катализатора не приводило к какой-либо реакции. В случае этилового эфира 11,11-D_2-линолевой кислоты, в котором тройная связь отсутствует, также не наблюдался перенос ацильного остатка ни в присутствии катализатора, ни в его отсутствие. Из этих фактов мы делаем вывод, что побочные процессы в данной реакции наблюдаются лишь при наличии обоих факторов: эфир должен быть пропаргиловым, а в реакционную смесь необходимо добавлять медный катализатор. Точная природа образующихся продуктов нуждается в дополнительном исследовании. Неудача с соединением **15** побудила нас синтезировать сложные эфиры **16** и **17**, в которых ацильный фрагмент удален от тройной связи. Оба соединения дали ожидаемые конъюгаты **ON4** и **ON5**, хотя их выход был немного ниже, чем в случае **ON2** (79 и 69 % соответственно).

Заключение. Таким образом, в данной работе осуществлен синтез конъюгатов олигонуклеотид-полиненасыщенная жирная кислота методом постсинтетической модификации по реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) с использованием липидных модификаций разной природы и проведена оптимизация условий реакции.

Благодарности. Авторы благодарят Т. С. Зацепина («Сколтех», Москва) за помощь в регистрировании масс-спектров конъюгатов.

Acknowledgements. Authors are grateful to T. S. Zatsepin («Skoltech», Moscow) for his help in registering mass spectra of the conjugates.

Список использованных источников

1. Modifications in Therapeutic Oligonucleotides Improving the Delivery / I. Dovydenko [et al.]. – 2016. – P. 319–337.

2. Molecular aptamers for drug delivery / W. Tan [et al.] // Trends Biotechnol. – 2011. – Vol. 29, № 12. – P. 634–640.

3. Gene therapy clinical trials worldwide to 2012 – an update / S. L. Ginn [et al.] // J. Gene Med. – 2013. – Vol. 15, № 2. – P. 65–77.

4. Walther, W. Viral Vectors for Gene Transfer / W. Walther, U. Stein // Drugs. – 2000. – Vol. 60, № 2. – P. 249–271.

5. Thomas, C. E. Progress and problems with the use of viral vectors for gene therapy / C. E. Thomas, A. Ehrhardt, M. A. Kay // Nat. Rev. Genet. – 2003. – Vol. 4, № 5 – P. 346–358.

6. Kay, M. A. State-of-the-art gene-based therapies: the road ahead / M. A. Kay // Nat. Rev. Genet. – 2011. – Vol. 12, № 5. – P. 316–328.

7. Recent advances in characterization of nonviral vectors for delivery of nucleic acids: impact on their biological performance / C. Oliveira [et al.] // Expert Opin. Drug Deliv. – 2015. – Vol. 12, № 1. – P. 27–39.

8. Balazs, D. A. Liposomes for Use in Gene Delivery / D. A. Balazs, W. Godbey // J. Drug Deliv. – 2011. – Vol. 2011. – P. 1–12.

9. Dizaj, S. A sight on the current nanoparticle-based gene delivery vectors / S. Dizaj, S. Jafari, A. Khosroushahi // Nanoscale Res. Lett. – 2014. – Vol. 9, № 1. – P. 252.

10. Kuo, W.-T. Intracellular trafficking, metabolism and toxicity of current gene carriers. / W.-T. Kuo, H.-Y. Huang, Y.-Y. Huang // Curr. Drug Metab. – 2009. – Vol. 10, № 8. – P. 885–894.

11. Lipid Conjugated Oligonucleotides: A Useful Strategy for Delivery / M. Raouane [et al.] // Bioconjug. Chem. – 2012. – Vol. 23, № 6. – P. 1091–1104.

12. Synthesis of Oligonucleotides Carrying Amino Lipid Groups at the 3′-End for RNA Interference Studies / S. Grijalvo [et al.] // J. Org. Chem. – 2010. – Vol. 75, № 20. – P. 6806–6813.

13. Synthesis of Lipid-Oligonucleotide Conjugates for RNA Interference Studies / S. Grijalvo [et al.] // Chem. Biodivers. – 2011. – Vol. 8, № 2. – P. 287–299.

14. Synthesis, Characterization, and in Vivo Delivery of siRNA-Squalene Nanoparticles Targeting Fusion Oncogene in Papillary Thyroid Carcinoma / M. Raouane [et al.] // J. Med. Chem. – 2011. – Vol. 54, № 12. – P. 4067–4076.

15. Efficient In Vivo Delivery of siRNA to the Liver by Conjugation of α-Tocopherol / K. Nishina [et al.] // Mol. Ther. – 2008. – Vol. 16, № 4. – P. 734–740.

16. Cholesteryl-conjugated oligonucleotides: synthesis, properties, and activity as inhibitors of replication of human immunodeficiency virus in cell culture. / R.L. Letsinger [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. – 1989. – Vol. 86, № 17.

17. Lung Delivery Studies Using siRNA Conjugated to TAT(48−60) and Penetratin Reveal Peptide Induced Reduction in Gene Expression and Induction of Innate Immunity / S.A. Moschos [et al.] // Bioconjug. Chem. – 2007. – Vol. 18, № 5. – P. 1450–1459.

18. Synthesis and silencing properties of siRNAs possessing lipophilic groups at their 3’-termini / Y. Ueno [et al.] // Nucleic Acids Symp. Ser. – 2008. – Vol. 52, № 1. – P. 503–504.

19. Habus, I. Synthesis, hybridization properties, nuclease stability, and cellular uptake of the oligonucleotide–amino-beta-cyclodextrins and adamantane conjugates. / I. Habus, Q. Zhao, S. Agrawal // Bioconjug. Chem. – Vol. 6, № 4. – P. 327–331.

20. 3’-End conjugates of minimally phosphorothioate-protected oligonucleotides with 1-O-hexadecylglycerol: synthesis and anti-ras activity in radiation-resistant cells / A. Rait [et al.] // Bioconjug. Chem. – Vol. 11, № 2. – P. 153–160.

21. Acridine- and cholesterol-derivatized solid supports for improved synthesis of 3’-modified oligonucleotides. / M. W. Reed [et al.] // Bioconjug. Chem. – Vol. 2, № 4. – P. 217–225.

22. Synthesis of cholesteryl supports and phosphoramidites containing a novel peptidyl linker for automated synthesis of triple-helix forming oligonucleotides (TFOs). / H. Vu [et al.] // Nucleic Acids Symp. Ser. – 1993, № 29. – P. 19–20.

23. Vu, H. Synthesis and Properties of Cholesteryl-Modified Triple-Helix Forming Oligonucleotides Containing a Triglycyl Linker / H. Vu, T.S. Hill, K. Jayaraman // Bioconjug. Chem. – 1994. – Vol. 5, № 6. – P. 666–668.

24. Will, D. W. Attachment of vitamin E derivatives to oligonucleotides during solid-phase synthesis / D. W. Will, T. Brown // Tetrahedron Lett. – 1992. – Vol. 33, № 19. – P. 2729–2732.

25. Synthesis and physical properties of anti-HIV antisense oligonucleotides bearing terminal lipophilic groups. / C. MacKellar [et al.] // Nucleic Acids Res. – 1992. – Vol. 20, № 13. – P. 3411–347.

26. Structure-activity relationships of cytotoxic cholesterol-modified DNA duplexes. / M. W. Reed [et al.] // J. Med. Chem. – 1995. – Vol. 38, № 22. – P. 4587–4596.

27. Matysiak, S. Acetal Oligonucleotide Conjugates in Antisense Strategy / S. Matysiak, R. Frank, W. Pfleiderer // Nucleosides and Nucleotides. – 1997. – Vol. 16, № 5–6. – P. 855–861.

28. Godeau, G. Lipid-Conjugated Oligonucleotides via "Click Chemistry" Efficiently Inhibit Hepatitis C Virus Translation / G. Godeau, C. Staedel, P. Barthélémy // J. Med. Chem. – 2008. – Vol. 51, № 15. – P. 4374–4376.

29. Azide Phosphoramidite in Direct Synthesis of Azide-Modified Oligonucleotides / M. A. Fomich [et al.] // Org. Lett. – 2014. – Vol. 16, № 17. – P. 4590–4593.

30. 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.

31. 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.

32. Dussault, P. H. Total Synthesis of the Alkoxydioxines (+)- and (−)-Chondrillin and (+)- and (−)-Plakorin via Singlet Oxygenation/Radical Rearrangement / P. H. Dussault, C. T. Eary, K. R. Woller // J. Org. Chem. – 1999. – Vol. 64, № 6. – P. 1789–1797.

References

1. Dovydenko I., Venyaminova A., Pyshnyi D., Tarassov I., Entelis N., "Modifications in Therapeutic Oligonucleotides Improving the Delivery", in Jurga S., Erdmann V. A., Barciszewski J. (eds.), *Modified Nucleic Acids in Biology and Medicine*, Springer, 2016, pp. 319–337.

2. Tan W., Wang H., Chen Y., Zhang X., Zhu H., Yang C., Yang R., Liu C., "Molecular aptamers for drug delivery", *Trends in Biotechnology*, 2011, vol. 29, no. 12, pp. 634–640.

3. Ginn S. L., Alexander I. E., Edelstein M. L., Abedi M. R., Wixon J., "Gene therapy clinical trials worldwide to 2012 – an update", *Journal Of Gene Medicine*, 2013, vol. 15, no. 2, pp. 65–77.

4. Walther W., Stein U., "Viral Vectors for Gene Transfer", *Drugs*, 2000, vol. 60, no. 2, pp. 249–271.

5. Thomas C. E., Ehrhardt A., Kay M. A., "Progress and problems with the use of viral vectors for gene therapy", *Nature Reviews Genetics*, 2003, vol. 4, no. 5, pp. 346–358.

6. Kay M. A., "State-of-the-art gene-based therapies: the road ahead", *Nature Reviews Genetics*, 2011, vol. 12, no. 5, pp. 316–328.

7. Oliveira C., Silveira I., Veiga F., Ribeiro A. J., "Recent advances in characterization of nonviral vectors for delivery of nucleic acids: impact on their biological performance", *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2015, vol. 12, no. 1, pp. 27–39.

8. Balazs D. A., Godbey W., "Liposomes for Use in Gene Delivery", *Journal of Drug Delivery*, 2011, vol. 2011, pp. 1–12.

9. Dizaj S., Jafari S., Khosroushahi A., "A sight on the current nanoparticle-based gene delivery vectors", *Nanoscale Research Letters*, 2014, vol. 9, no. 1, p. 252.

10. Kuo W.-T., Huang H.-Y., Huang Y.-Y., "Intracellular trafficking, metabolism and toxicity of current gene carriers", *Current Drug Metabolism*, 2009, vol. 10, no. 8, pp. 885–94.

11. Raouane M., Desmaële D., Urbinati G., Massaad-Massade L., Couvreur P., "Lipid Conjugated Oligonucleotides: A Useful Strategy for Delivery", *Bioconjugate Chemistry*, 2012, vol. 23, no. 6, pp. 1091–1104.

12. Grijalvo S., Ocampo S. M., Perales J. C., Eritja R., " Synthesis of Oligonucleotides Carrying Amino Lipid Groups at the 3′-End for RNA Interference Studies", *Journal of Organic Chemistry*, 2010, vol. 75, no. 20, pp. 6806–6813.

13. Grijalvo S., Ocampo S. M., Perales J. C., Eritja R., "Synthesis of Lipid-Oligonucleotide Conjugates for RNA Interference Studies", *Chemistry & Biodiversity*, 2011, vol. 8, no. 2, pp. 287–299.

14. Raouane M., Desmaele D., Gilbert-Sirieix M., Gueutin C., Zouhiri F., Bourgaux C., Lepeltier E., Gref R., Ben Salah R., Clayman G., Massaad-Massade L., Couvreur P., "Synthesis, Characterization, and in Vivo Delivery of siRNA-Squalene Nanoparticles Targeting Fusion Oncogene in Papillary Thyroid Carcinoma", *Journal of Medicinal Chemistry*, 2011, vol. 54, no. 12, pp. 4067–4076.

15. Nishina K., Unno T., Uno Y., Kubodera T., Kanouchi T., Mizusawa H., Yokota T., "Efficient In Vivo Delivery of siRNA to the Liver by Conjugation of α-Tocopherol", *Molecular Therapy*, 2008, vol. 16, no. 4, pp. 734–740.

16. Letsinger R. L., Zhang G. R., Sun D. K., Ikeuchi T., Sarin P. S., "Cholesteryl-conjugated oligonucleotides: synthesis, properties, and activity as inhibitors of replication of human immunodeficiency virus in cell culture", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1989, vol. 86, no. 17, pp. 6553–6556.

17. Moschos S. A., Jones S. W., Perry M. M., Williams A. E., Erjefalt J. S., Turner J. J., Barnes P. J., Sproat B. S., Gait M. J., Lindsay M. A., "Lung Delivery Studies Using siRNA Conjugated to TAT(48−60) and Penetratin Reveal Peptide Induced Reduction in Gene Expression and Induction of Innate Immunity", *Bioconjugate Chemistry*, 2007, vol. 18, no. 5, pp. 1450–1459.

18. Ueno Y., Kawada K., Shibata A., Yoshikawa K., Wataya Y., Kitade Y., "Synthesis and silencing properties of siRNAs possessing lipophilic groups at their 3'-termini", *Nucleic Acids Symposium Series*, 2008, vol. 52, no. 1, pp. 503–504.

19. Habus I., Zhao Q., Agrawal S., "Synthesis, hybridization properties, nuclease stability, and cellular uptake of the oligonucleotide-amino-beta-cyclodextrins and adamantane conjugates", *Bioconjugate Chemistry*, 1995, vol. 6, no. 4, pp. 327–331.

20. Rait A., Pirollo K., Will D. W., Peyman A., Rait V., Uhlmann E., Chang E. H., "3'-End conjugates of minimally phosphorothioate-protected oligonucleotides with 1-O-hexadecylglycerol: synthesis and anti-ras activity in radiation-resistant cells", *Bioconjugate Chemistry*, 2000, vol. 11, no. 2, pp. 153–160.

21. Reed M. W., Adams A. D., Nelson J. S., Meyer R. B., "Acridine- and cholesterol-derivatized solid supports for improved synthesis of 3'-modified oligonucleotides", *Bioconjugate Chemistry*, 2010, vol. 2, no. 4, pp. 217–225.

22. Vu H., Singh P., Joyce N., Hogan M. E., Jayaraman K., "Synthesis of cholesteryl supports and phosphoramidites containing a novel peptidyl linker for automated synthesis of triple-helix forming oligonucleotides (TFOs)", *Nucleic Acids Symposium Series*, 1993, no. 29, pp. 19–20.

23. Vu H., Hill T. S., Jayaraman K., "Synthesis and Properties of Cholesteryl-Modified Triple-Helix Forming Oligonucleotides Containing a Triglycyl Linker", *Bioconjugate Chemistry*, 1994, vol. 5, no. 6, pp. 666–668.

24. Will D. W., Brown T., "Attachment of vitamin E derivatives to oligonucleotides during solid-phase synthesis", *Tetrahedron Letters*, 1992, vol. 33, no. 19, pp. 2729–2732.

25. MacKellar C., Graham D., Will D. W., Burgess S., Brown T., "Synthesis and physical properties of anti-HIV antisense oligonucleotides bearing terminal lipophilic groups", *Nucleic Acids Research*, 1992, vol. 20, no. 13, pp. 3411–3417.

26. Reed M. W., Lukhtanov E. A., Gorn V. V., Lucas D. D., Zhou J. H., Pai S. B., Cheng Y. C., Meyer R. B., "Structure-activity relationships of cytotoxic cholesterol-modified DNA duplexes", *Journal of Medicinal Chemistry*, 1995, vol. 38, no. 22, pp. 4587–4596.

27. Matysiak S., Frank R., Pfleiderer W., "Acetal Oligonucleotide Conjugates in Antisense Strategy", Nucleosides and Nucleotides, 1997, vol. 16, no. 5-6, pp. 855–861.

28. Godeau G., Staedel C., Barthélémy P., "Lipid-Conjugated Oligonucleotides via "Click Chemistry" Efficiently Inhibit Hepatitis C Virus Translation", *Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, vol. 51, no. 15, pp. 4374–4376.

29. Fomich M. A., Kvach M. V., Navakouski M. J., Weise C., Baranovsky A. V., Korshun V. A., Shmanai V. V., "Azide Phosphoramidite in Direct Synthesis of Azide-Modified Oligonucleotides", *Organic Letters*, 2014, vol. 16, no. 17, pp. 4590–4593.

30. 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.

31. 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.

32. Dussault P. H., Eary C. T., Woller K. R., "Total Synthesis of the Alkoxydioxines (+)- and (−)-Chondrillin and (+)- and (−)-Plakorin via Singlet Oxygenation/Radical Rearrangement", *Journal of Organic Chemistry*, 1999, vol. 64, no. 6, pp. 1789–1797.

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

Бекиш Андрей Валерьевич – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreibekish@yahoo.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

Прохоревич Константин Николаевич – канд. хим. наук, доцент, Военная академия Республики Беларусь (пр. Независимости, 220, 220057, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kprokhorevich@yahoo.com

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

Andrei V. Bekish – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreibekish@yahoo.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

Prokhorevich Konstantin Nikolaevich – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian Military Academy (220, Nezavisimosti Ave., 220057, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kprokhorevich@yahoo.com

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)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 547.576+547.786+547.788

Поступила в редакцию 20.09.2016
Received 20.09.2016

Е. А. Дикусар[1], Л. Н. Филиппович[1,2], С. Н. Шахаб[1,2], С. К. Петкевич[1], С. Г. Стёпин[3]

[1]Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[3]Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет, Витебск, Беларусь

СИНТЕЗ (*E,E*)-АЗОАЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ 4-АМИНОАЗОБЕНЗОЛА

Аннотация. Жидкокристаллические устройства отображения информации широко используются в таких отраслях техники как измерительное приборостроение, бытовая и промышленная электроника, медицинская техника и др. Производство этих устройств является перспективной и развивающейся отраслью промышленности Беларуси. Анализ рынка жидкокристаллических устройств позволяет утверждать, что спрос на пленочные поляризаторы всех типов (пропускающего, отражающего и пропускающе-отражающего) будет возрастать в связи с постоянным ростом выпуска жидкокристаллических индикаторов и расширением сфер их применения. В настоящее время производители жидкокристаллических индикаторов в Республике Беларусь закупают поляризаторы за рубежом, причем цена на них определяется фирмами-изготовителями. Очевидно, что исследования, направленные на создание отечественных пленочных поляризаторов различного функционального назначения и на разработку технологий их изготовления, являются актуальными. 4-Аминоазобензол (краситель анилиновый желтый) применяется в производстве более сложных промежуточных продуктов, красителей, химических добавок к полимерам, фармацевтических препаратов, пестицидов и др. 4-Аминоазобензол является доступным исходным соединением для получения на его основе перспективных соединений для создания оптических материалов. Взаимодействием 4-аминоазобензола с альдегидами ванилинового ряда в среде кипящего абсолютного метанола в присутствии каталитических количеств ледяной уксусной кислоты были синтезированы (*E,E*)-азоазометины с выходами 75–88 %.

Ключевые слова: 4-аминоазобензол, альдегиды, (*E,E*)-азоазометины, красители, квантово-химические расчеты, моделирование, жидкокристаллические индикаторы

Для цитирования. Синтез (*E, E*)-азоазометинов на основе 4-аминоазобензола / Е. А. Дикусар [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 58–71.

E. A. Dikusar[1], L. N. Filippovich[1,2], S. N. Shahab[1,2], S. K. Petkevich[1], S. G. Stepin[3]

[1]Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[3]Vitebsk State Order of Peoples' Friendship Medical University, Vitebsk, Belarus

SYNTHESIS OF (*E,E)*-AZOAZOMETHINES BASED ON 4-AMINOAZOBENZENE

Abstract. Liquid crystal display devices are widely used in industries such as measuring instrumentation, consumer and industrial electronics, medical equipment and others. The production of these devices is a promising and growing branch of industry in Belarus. The analysis of the liquid crystal device market suggests that the demand for film polarizers of all types (transmissive, reflective and permeable-reflective) will increase due to the constant growth of liquid crystal device manufacture and their scope expanding. Currently, manufacturers of liquid crystal devices in Belarus buy polarizers abroad, and the price is determined by the manufacturers. Obviously, the researches aimed at creating domestic film polarizers of various functional purposes and for the development of technologies for their manufacture, are relevant. 4-aminoazobenzene (aniline yellow colorant) is used in the production of more complex intermediates, dyestuffs, chemical additives to polymers, pharmaceuticals, pesticides, etc. 4-aminoazobenzene is an accessible parent compound for the synthesis of promising compounds for the development of optical materials. By reaction of 4-aminoazobenzene series with vanillin aldehydes in a medium of boiling absolute methanol in the presence of catalytic amounts of glacial acetic acid, (*E,E*)-azoazomethynes with 75–88 % yields were synthesized.

Keywords: 4-aminoazobenzene, aldehydes, (*E, E*)-azoazomethines, colorants, quantum-chemical calculations, modeling, liquid crystal displays

For citation. Dikusar E. A., Filippovich L. N., Shahab S. N., Petkevich S. K., Stepin S. G. Synthesis of (*E,E)*-azoazomethines based on 4-aminoazobenzene.*Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 58–71 (In Russian).

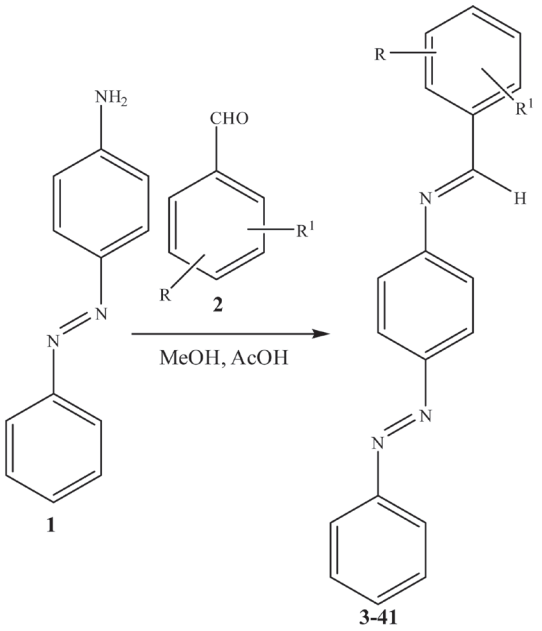
Введение. Жидкокристаллические устройства отображения информации (ЖКУ) широко используются в измерительном приборостроении, бытовой и промышленной электронике, медицинской технике и др. [1–7]. Производство ЖКУ является перспективной и развивающейся отраслью промышленности Беларуси. Анализ рынка ЖКУ позволяет утверждать, что спрос на пленочные поляризаторы всех типов (пропускающего, отражающего и пропускающе-отражающего) будет возрастать в связи с постоянным ростом выпуска ЖК-индикаторов и расширением сфер их применения [8–11]. В настоящее время производители ЖКИ в республике закупают поляризаторы за рубежом. Очевидно, что исследования, направленные на создание отечественных пленочных поляризаторов различного функционального назначения и на разработку технологий их изготовления, являются актуальными.

Требования к характеристикам поляризаторов постоянно растут по мере расширения областей применения ЖК-индикаторов. Одной из важных характеристик поляризатора является интервал рабочих температур. Наиболее распространенный йодный поляризатор устойчив в температурном интервале от –60 до +60 °С, однако в настоящее время требуются поляризаторы, выдерживающие температуры от –60 до +90 °С и выше [12]. Поиск и синтез новых эффективных дихроичных красителей остается актуальной задачей исследований в области создания поляризующих полимерных пленок [13–17]. В практике широко используются поляризаторы на основе поливинилового спирта (ПВС), окрашенного органическими красителями – производными стильбена, антрахинона и азосоединений, так как они более устойчивы к воздействию повышенных температур и влажности окружающей среды по сравнению с традиционными «йодными» поляризаторами, но уступают им по спектрально-поляризационным характеристикам [18]. В связи с этим разработка термостойких дихроичных поляризаторов с улучшенными оптическими и эксплуатационными свойствами, в которых для окрашивания ПВС используют органические красители, остается важной задачей, успешное решение которой требует знания всех факторов, определяющих оптическую анизотропию пленки [19, 20]. Основные виды пленочных поляризаторов предназначены для работы в видимой области спектра и применяются в жидкокристаллических индикаторах и дисплеях [21–24]. Однако для ряда устройств специального назначения необходимы пленки, поляризующие ультрафиолетовое (УФ) излучение. Создание таких поляризаторов требует использования новых красителей, поглощающих в УФ-области спектра и выяснения специфики формирования на их основе поляризующих пленок [25, 26]. Это обуславливает необходимость направленного органического синтеза широкого ассортимента красителей [27]. 4-Аминоазобензол (краситель анилиновый желтый) **1** применяется в производстве более сложных промежуточных продуктов, красителей, химических добавок к полимерам, фармацевтических препаратов, пестицидов и др. [28]; является доступным исходным продуктом для получения на его основе перспективных соединений для создания оптических материалов.

Материалы и методы. Взаимодействием 4-аминоазобензола **1** с альдегидами ванилинового ряда **2** [29–32] в среде кипящего абсолютного метанола в присутствии каталитических количеств ледяной уксусной кислоты были синтезированы (*E,E*)-азоазометины **3–41** с выходами 75–88 %. По аналогичной методике, взаимодействием **1** с 9-фенантренкарбальдегидом **42**, ферроценкарбальдегидом **44**, 5-фенилизоксазол-3-карбальдегидом **46**, 5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбальдегидом **47** и терефталевым альдегидом **50** были получены соответствующие (*E,E*)-азоазометины **43, 45, 48, 49, 51** с выходом 86–90 %.

Состав и строение соединений **3–41, 43, 45, 48, 49, 51** установлены на основании данных элементного анализа, ИК-, ЯМР ^{1}H- и ^{13}C-спектроскопии (**3, 17, 30, 48, 49**) и хромато-масс-спектрометрии. (*E,E*)-азоазометины **3–41, 43, 45, 48, 49, 51** обладают интенсивной красно-оранжевой окраской.

Сведения о соединениях **3, 4, 8, 9, 20, 33** (используемых в качестве красителей) приведены в работах [28, 33].



R = R^1 = H **3**; R = H, R^1 = 2-HO **4**; 2-EtO **5**; 2-*н*-BuO **6**; 2-$PhCH_2O$ **7**; 4-HO **8**; 4-MeO **9**; 4-$Me(CH_2)_{14}O$ **10**; 4-HOC(O) **11**; 4-MeOC(O) **12**; R = 2-HO, R^1 = 4-HO **13**; R = 2-EtO, R^1 = 4-EtO **14**; R = 2-*н*-BuO, R^1 = 4-*н*-BuO **15**; R = 2-$PhCH_2O$, R^1 = 4-$PhCH_2O$ **16**; R + R^1 = 3,4-OCH_2O **17**; R = 3-HO, R^1 = 4-HO **18**; R = 3-HO, R^1 = 4-MeO **19**; R = 3-MeO, R^1 = 4-HO **20**; 4-MeO **21**; 4-EtO **22**; 4-*изо*-PrO **23**; 4-*н*-BuO **24**; 4-Me_2CHCH_2O **25**; 4-$Me(CH_2)_5O$ **26**; 4-$Me(CH_2)_7O$ **27**; 4-$Me(CH_2)_{14}O$ **28**; 4-$PhCH_2O$ **29**; R = 3-EtO, R^1 = 4-MeO **30**; R = 3-*н*-BuO, R^1 = 4-MeO **31**; R = 3-$PhCH_2O$, R^1 = 4-MeO **32**; R = 3-EtO, R^1 = 4-HO **33**; 4-EtO **34**; 4-*изо*-PrO **35**; 4-*н*-BuO **36**; 4-$Me(CH_2)_5O$ **37**; 4-$Me(CH_2)_{14}O$ **38**; 4-$PhCH_2O$ **39**; R = 3-*н*-BuO, R^1 = 4-*н*-BuO **40**; R = 3-$PhCH_2O$, R^1 = 4-$PhCH_2O$ **41**.

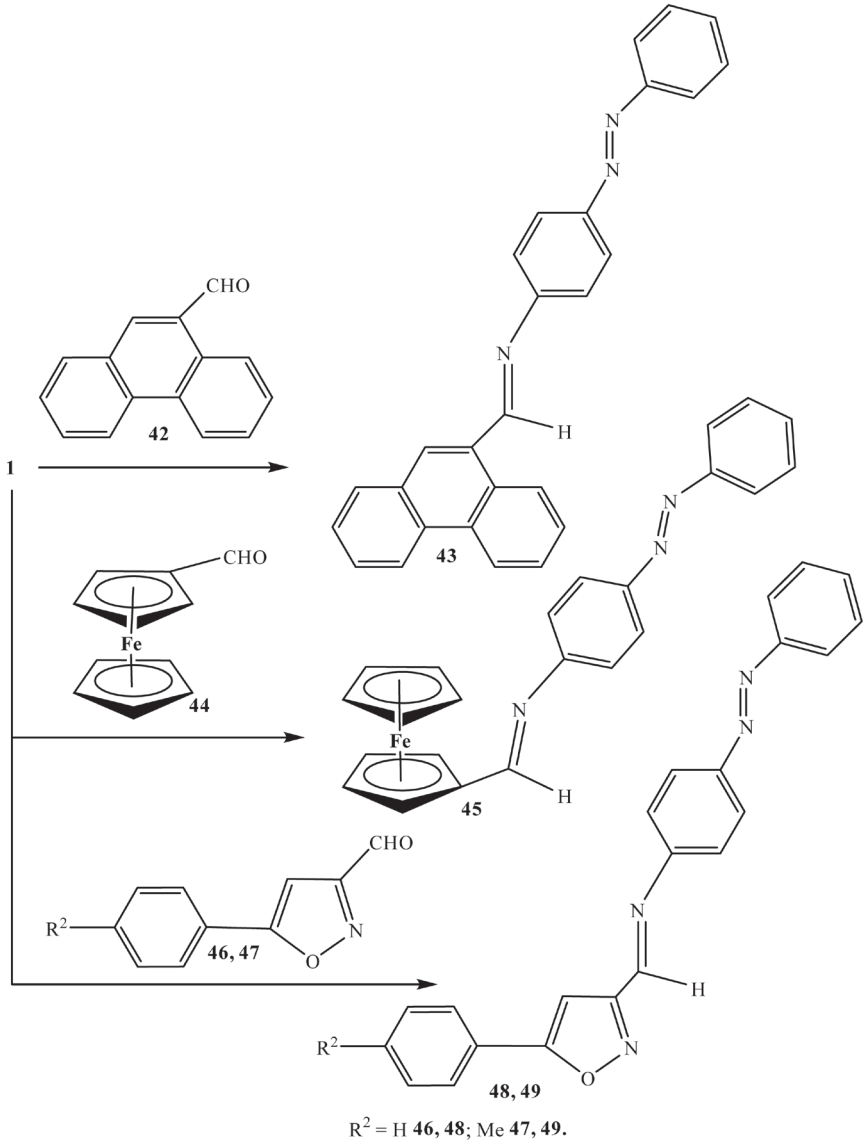
Путем квантово-химических расчетов с использованием метода DFT с применением уровня теории B3LYP1/MIDI и программного пакета GAMESS [34], базисного набора MIDI [35] были установлены наиболее термодинамически устойчивые изомеры соединений **3**, **35**, **48**, **49**. В процессе расчетов проводили полную оптимизацию всех геометрических параметров до достижения минимумов полных электронных энергий (*E,E*)-, (*E,Z*)- (*Z,E*)- и (*Z,Z*)-азоазометинов **3** (рис. 1) и **35**, **48**, **49**. Полные энергии систем (*E*, а.е.), вычисленные методом DFT и дипольные моменты (*D*, Дб) приведены в (таблице).

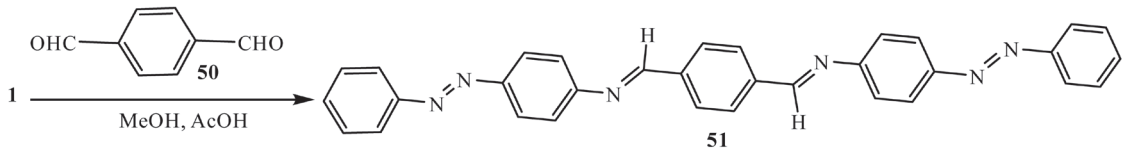
Квантово-химические расчеты показали, что наиболее термодинамически устойчивыми являются (*E,E*)-конфигурационные изомеры соединений **3, 35, 48, 49**. (*E,E*)-изомеры более устойчивы на ~93,3–97,8 кДж/моль, чем их соответствующие (*Z,Z*)-изомеры (таблица). (*E,E*)-конфигурации устойчивее, чем (*E,Z*)-конфигурации (конфигурационные изомеры по азогруппе) на ~23,0–29,2 кДж/моль, а (*E,E*)-конфигурации устойчивее, чем (*Z,E*)-конфигурации (конфигурационные изомеры по азогруппе) на ~70,3–88,8 кДж/моль (1 а.е. Хартри = 2625,5 кДж/моль). Данные по расчетам дипольных моментов демонстрируют закономерное увеличение полярности изомеров при переходе от (*E*)- к (*Z*)-конфигурациям.

Азоазометинам **3–41, 43, 45, 48, 49, 51** приписана (*E,E*)-конфигурация на основании анализа ЯМР ^{1}H и ^{13}C-спектров соединений **3, 17, 30, 48, 49** и сравнения полученных данных со спектрами других азометинов [29–32, 36, 37]. Возможность перехода (*E,E*)-азоазометинов **3–41, 43, 45, 48, 49, 51** в другие конфигурации (*E,Z-, Z,E-, Z,Z-*) позволяет использовать их для создания оптических материалов, обладающих термо- и фототропными свойствами [36].

Экспериментальная часть. ИК-спектры соединений записаны на Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nikolet с приготовлением образцов в виде таблеток с KBr, для соединений **5–7** – в тонкой пленке. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C соединений **3, 17, 30, 48, 49** записаны на спектрометре Bruker Avance-500 в $CDCl_3$ или в $(CD_3)_2SO$. Химические сдвиги измерены относительно

остаточных сигналов дейтерированных растворителей [$CDCl_3$, δ_H 7.26, δ_C 77.2 м.д.; $(CD_3)_2SO$, δ_H 2.50, δ_C 40.1 м.д.]. Масс-спектры получены на приборе Agilent 5975 inert MSD / 6890N Network GC System в режиме ионизации электронным ударом с энергией электронов 70 эВ; капиллярная колонка HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм); фаза – 5 % PhMe Silicone; температура испарителя +250 °C.



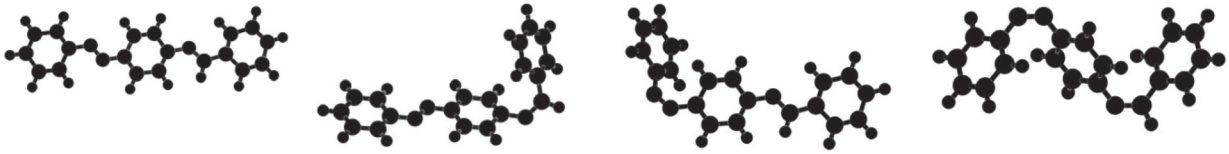


4-Аминоазобензол **1** имел чистоту марки «ч.» (содержание основного вещества – 99 %), т. пл. 125–126°C [28].

(*E*,*E*)-Азоазометины 3–41, 43, 45, 48, 49, 51 (общая методика). К раствору 2 ммоль 4-аминоазобензола **1** и 2 ммоль соответствующего альдегида **2, 42, 44, 46, 47** (1 ммоль диальдегида **50**) в 30 мл сухого метанола прибавляли 2 капли ледяной уксусной кислоты и кипятили 1 ч. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10–15 ч при 0–5 °C. Выпавшие осадки соединений **3, 4, 8–41, 43, 45, 48, 49, 51** отделяли фильтрованием

на стеклянном пористом фильтре или декантацией (**5–7**), промывали небольшим количеством (5–10 мл) холодного метанола и сушили на воздухе.

(*E*)-1-[Фенил-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенил]фенилметанимин 3. Выход 87 %, т.пл. 127–128 °С. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3090, 3059, 3040, 3000 (CH_{Ar}); 2960, 2923, 2880, 2854 (CH_{Alk}); 1622 (C=N); 1585, 1572, 1493, 1448, 1439, 1363, 1310, 1301 (Ar); 1285, 1220, 1186, 1155, 1141, 1103, 1071, 1020, 1001, 970, 920; 877, 850, 760, 752, 687, 608, 562 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.): 7.35 д ($2H_{аром.}$, *J* 8.6 Гц), 7.44–7.56 м ($6H_{аром.}$), 7.91–7.98 м ($4H_{аром.}$), 8.01 д ($2H_{аром.}$, *J* 8.6 Гц), 8.52 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 121.77 ($2CH_{аром.}$), 122.98 ($2CH_{аром.}$), 124.27 ($2CH_{аром.}$), 129.03 ($2CH_{аром.}$), 129.21 ($2CH_{аром.}$), 129.26 ($2CH_{аром.}$), 131.00 ($1CH_{аром.}$), 131.93 ($1CH_{аром.}$), 161.17 (CH=N), 136.16, 150.93, 152.94, 154.63 ($4C_{четв.}$). Найдено, %: C 80.08; H 5.36; N 14.49. *[M]*$^+$ 285. $C_{19}H_{15}N_3$. Вычислено, %: C 79.98; H 5.30; N 14.73. *M* 285.35.



(*E,E*)-изомер (*E,Z*)-изомер (*Z,E*)-изомер (*Z,Z*)-изомер

Рис. 1. Квантово-химические модели (*E,E*)-, (*E,Z*)-(*Z,E*)- и (*Z,Z*)-азоазометина **3**

Fig. 1. Quantum-chemical models of (*E,E*)-, (*E,Z*)-(*Z,E*)- and (*Z,Z*)-azoazomethine **3**

Полные энергии систем и дипольные моменты (*E,E*)-, (*E,Z*)- (*Z,E*)- и (*Z,Z*)-изомеров азоазометинов 3, 35, 48, 49

Total energy of the system and dipole moments of (*E,E*)-, (*E,Z*)- (*Z,E*)- and (*Z,Z*)-isomers of azoazomethines 3, 35, 48, 49

Номер соединения	Конфигурация			
3	(*E,E*)-изомер	(*E,Z*)-изомер	(*Z,E*)-изомер	(*Z,Z*)-изомер
E, а.е.	–891.9931987435	–891.9836760598	–891.9664319976	–891.9567177028
D, Дб	1.75	3.43	3.58	4.51
35	(*E,E*)-изомер	(*E,Z*)-изомер	(*Z,E*)-изомер	(*Z,Z*)-изомер
E, а.е.	–1236.9497280684	–1236.9409869849	–1236.9229631567	–1236.9141875628
D, Дб	4.33	5.74	6.93	5.11
48	(*E,E*)-изомер	(*E,Z*)-изомер	(*Z,E*)-изомер	(*Z,Z*)-изомер
E, а.е.	–1135.3940930189	–1135.3829772539	–1135.3602576346	–1135.3568274103
D, Дб	2.29	5.39	3.73	5.94
49	(*E,E*)-изомер	(*E,Z*)-изомер	(*Z,E*)-изомер	(*Z,Z*)-изомер
E, а.е.	–1174.4822017920	–1174.4711578438	–1174.4483977678	–1174.4450516553
D, Дб	2.57	6.07	4.40	6.26

2-(*E*)-[4-(*E*)-Фенилдиазенилфенил]иминометилфенол 4. Выход 86 %, т.пл. 153–154 °С. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3053, 3038, 3001 (CH_{Ar}); 2951, 2923, 2853 (CH_{Alk}); 1614 (C=N); 1591, 1563, 1489, 1454, 1420, 1407, 1363, 1301 (Ar); 1282, 1220, 1184, 1160, 1145, 1109, 1069, 1035, 1018, 1000, 970, 922, 908, 870, 860, 849, 820, 763, 750, 740, 683, 611, 563, 541 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 75.97; H 5.16; N 13.70. *[M]*$^+$ 301. $C_{19}H_{15}N_3O$. Вычислено, %: C 75.73; H 5.02; N 13.94. *M* 301.12.

(*E*)-1-[(2-Этоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенил]фенилметанимин 5. Выход 75 %, масло. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3066, 3040 (CH_{Ar}); 2980, 2931, 2896, 2880 (CH_{Alk}); 1619 (C=N); 1599, 1586, 1510, 1492, 1456, 1410, 1390, 1363, 1300 (Ar); 1285, 1251, 1226, 1186, 1160, 1140, 1117, 1100, 1043, 980, 930, 885, 839, 755, 735, 689, 605, 563 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 76.82; H 5.87; N 12.54. *[M]*$^+$ 329. $C_{21}H_{19}N_3O$. Вычислено, %: C 76.57; H 5.81; N 12.76. *M* 329.40.

(*E*)-1-[(2-Бутоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенил]фенилметанимин 6. Выход 77 %, масло. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3065, 3030, 3002 (CH_{Ar}); 2958, 2933, 2872 (CH_{Alk}); 1619 (C=N); 1600, 1587, 1506, 1493, 1456, 1411, 1364, 1300 (Ar); 1285, 1250, 1225, 1184, 1140, 1102, 1069, 1030, 1010, 975, 885, 836, 765, 756, 689, 610, 560, 545 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 77.60; H 6.61; N 11.19. *[M]*$^+$ 357. $C_{23}H_{23}N_3O$. Вычислено, %: C 77.28; H 6.49; N 11.76. *M* 357.46.

(*E*)-1-[(2-Бензилоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенил]фенилметанимин 7. Выход 80 %, масло. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3064, 3035, 3005 (CH_{Ar}); 2990, 2930, 2874, 2835 (CH_{Alk}); 1618 (C=N); 1600, 1587, 1493, 1480, 1453, 1411, 1365, 1299 (Ar); 1280, 1250, 1223, 1285, 1140, 1124, 1165, 1148, 1020, 1007, 970, 920, 888, 839, 755, 739, 689, 625, 606, 564 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 80.11; H 5.60; N 10.42. *[M]*$^+$ 391. $C_{26}H_{21}N_3O$. Вычислено, %: C 79.77; H 5.41; N 10.73. *M* 391.17.

4-(*E*)-[4-(*E*)-Фенилдиазенилфенил]иминометилфенол 8. Выход 88 %, т.пл. 233–234 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3059 (CH_{Ar}); 2960, 2923, 2854 (CH_{Alk}); 1610 (C=N); 1571, 1516, 1442, 1386 (Ar); 1286, 1258, 1240, 1190, 1170, 1110, 975, 850, 836, 770, 730, 685, 580, 559, 540 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 75.90; H 5.14; N 13.76. *[M]*$^+$ 301. $C_{19}H_{15}N_3O$. Вычислено, %: C 75.73; H 5.02; N 13.94. *M* 301.12.

(*E*)-1-[(4-Этоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенил]фенилметанимин 9. Выход 86 %, т.пл. 137–138 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3080, 3059, 3037, 3013 (CH_{Ar}); 2958, 2924, 2884, 2870, 2854 (CH_{Alk}); 1619 (C=N); 1606, 1580, 1571, 1510, 1460, 1439, 1420, 1365, 1303 (Ar); 1254, 1169, 1106, 1060, 1029, 970, 924, 880, 856, 836, 818, 770, 763, 687, 581, 562, 545 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 76.78; H 5.90; N 12.50. *[M]*$^+$ 329. $C_{21}H_{19}N_3O$. Вычислено, %: C 76.57; H 5.81; N 12.76. *M* 329.40.

(*E*)-1-[(4-Пентадецилоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенил]фенилметанимин 10. Выход 88 %, т.пл. 109–110 °C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3067, 3040 (CH_{Ar}); 2960, 2917, 2865, 2848 (CH_{Alk}); 1620 (C=N); 1608, 1586, 1572, 1511, 1472, 1464, 1305 (Ar); 1255, 1170, 910, 1019, 970, 856, 840, 764, 720, 687, 602, 563, 534 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 79.94; H 8.90; N 7.96. *[M]*$^+$ 511. $C_{34}H_{45}N_3O$. Вычислено, %: C 79.80; H 8.86; N 8.21. *M* 511.75.

4-(*E*)-[4-(*E*)-Фенилдиазенилфенилиминометил]бензойная кислота 11. Выход 88 %, т.пл. 259–260 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3085, 3059, 3045, 3030, 3009, 2995 (CH_{Ar}); 2924, 2883, 2860, 2669, 2580, 2544 (CH_{Alk}); 1684 (C=O); 1622 (C=N); 1609, 1584, 1567, 1490, 1428, 1360, 1316 (Ar); 1288, 1225, 1185, 1160, 1125, 1103, 1020, 960, 861, 804, 785, 763, 688, 563, 535 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 73.16; H 4.73; N 12.47. *[M]*$^+$ 329. $C_{20}H_{15}N_3O_2$. Вычислено, %: C 72.94; H 4.59; N 12.76. *M* 329.36.

Метил 4-(*E*)-[4-(*E*)-фенилдиазенилфенилиминометил]бензоат 12. Выход 85 %, т.пл. 192–193 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3085, 3070, 3060, 3045, 3005, 2995 (CH_{Ar}); 2946, 2930, 2886, 2846 (CH_{Alk}); 1719 (C=O); 1620 (C=N); 1606, 1585, 1565, 1485, 1439, 1420, 1361, 1302 (Ar); 1280, 1230, 1195, 1111, 1020, 970, 870, 854, 840, 830, 795, 766, 691, 565 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 73.74; H 5.08; N 11.90. *[M]*$^+$ 343. $C_{21}H_{17}N_3O_2$. Вычислено, %: C 73.45; H 4.99; N 12.24. *M* 343.39.

4-(*E*)-[4-(*E*)-Фенилдиазенилфенилиминометил]фенилен-1,3-диол 13. Выход 80 %, т.пл. 185–186 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3070, 3055, 3040, 3001 (CH_{Ar}); 2960, 2923, 2853 (CH_{Alk}); 1638 (C=N), 1613, 1596, 1574, 1531, 1491, 1459, 1358 (Ar); 1296, 1271, 1219, 1193, 1154, 1134, 978, 890, 845, 840, 820, 764, 730, 687, 560, 550, 530 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 72.23; H 5.01; N 12.99. *[M]*$^+$ 317. $C_{19}H_{15}N_3O_2$. Вычислено, %: C 71.91; H 4.76; N 13.24. *M* 317.35.

(*E*)-1-[(2,4-Диэтоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенил]фенилметанимин 14. Выход 78 %, т.пл. 139–140 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3085, 3065, 3045, 3030, 3002 (CH_{Ar}); 2980, 2970, 2926, 2895, 2878 (CH_{Alk}); 1605 (C=N); 1580, 1564, 1506, 1489, 1470, 1460, 1434, 1420, 1390, 1368, 1326 (Ar); 1271, 1237, 1185, 1153, 1142, 1118, 1098, 1045, 994, 970, 925, 890, 850, 822, 805, 764, 740, 686, 635, 615, 585, 558, 545 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 74.21; H 6.21; N 11.01. *[M]*$^+$ 373. $C_{23}H_{23}N_3O_2$. Вычислено, %: C 73.97; H 6.21; N 11.25. *M* 343.46.

(*E*)-1-[(2,4-Дибутоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенил]фенилметанимин 15. Выход 77 %, т.пл. 114–115 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3060 (CH_{Ar}); 2958, 2936, 2869 (CH_{Alk}); 1605 (C=N); 1584, 1568, 1505, 1490, 1470, 1460, 1434, 1393, 1360, 1320, 1310 (Ar); 1292, 1274, 1260, 1226, 1183, 1151, 1116, 1070, 1037, 1007, 970, 940, 885, 850, 840, 830, 805, 767, 740, 687, 640, 620, 595, 532 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 75.68; H 7.33; N 9.54. *[M]*$^+$ 429. $C_{27}H_{31}N_3O_2$. Вычислено, %: C 75.49; H 7.27; N 9.78. *M* 429.56.

(*E*)-1-[(2,4-Дибензилоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенил]фенилметанимин 16. Выход 75 %, т.пл. 132–133 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3090, 3062, 3030, 3003, (CH_{Ar}); 2922, 2870, 2854 (CH_{Alk}); 1608 (C=N); 1602, 1584, 1504, 1491, 1453, 1431, 1379, 1363 (Ar); 1291, 1267, 1225, 1172, 1113, 1009, 979, 885, 847, 837, 822, 809, 764, 732, 696, 688, 623, 566, 538 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 79.93; H 5.64; N 8.07. *[M]*$^+$ 497. $C_{33}H_{27}N_3O_2$. Вычислено, %: C 79.66; H 5.47; N 8.44. *M* 497.60.

(*E*)-1-{Бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ил-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенил}фенилметанимин 17. Выход 87 %, т.пл. 149–150 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3065, 3055, 3040, 3002 (CH_{Ar}); 2960, 2921, 2853, 2787 (CH_{Alk});

1623 (C=N); 1598, 1579, 1570, 1498, 1481, 1446, 1430, 1383, 1340, 1302 (Ar); 1265, 1221, 1204, 1146, 1099, 1033, 927, 860, 846, 820, 805, 770, 725, 684, 620, 570, 555 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.06 с ($2H_{аром.}$, CH_2), 6.91 д ($1H_{аром.}$, *J* 7.9 Гц), 7.29–7.34 м ($2H_{аром.}$), 7.45–7.56 м ($5H_{аром.}$), 7.80–7.86 м ($1H_{аром.}$), 7.90–7.94 м ($2H_{аром.}$), 7.98 д ($2H_{аром.}$, *J* 8.6 Гц), 8.39 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 101.90 ($1CH_{аром.}$), 107.17 ($1CH_{аром.}$), 108.48 ($1CH_{аром.}$), 121.79 ($2CH_{аром.}$), 122.96 ($2CH_{аром.}$), 124.28 ($2CH_{аром.}$), 126.38 ($1CH_{аром.}$), 129.26 ($2CH_{аром.}$), 130.95 ($1CH_{аром.}$), 160.15 (CH=N), 129.97, 148.74, 150.79, 151.08, 152.97, 154.65 ($6C_{четв.}$). Найдено, %: C 73.13; H 4.68; N 12.31. *[M]*$^+$ 329. $C_{20}H_{15}N_3O_2$. Вычислено, %: C 72.94; H 4.59; N 12.76. *M* 329.12.

4-(*E*)-[4-(*E*)-Фенилдиазенилфенилиминометил]фенилен-1,2-диол 18. Выход 76 %, т.пл. 153–155 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3063, 3051, 3040 (CH_{Ar}); 2960, 2923, 2853 (CH_{Alk}); 1645 (C=N); 1596, 1568, 1527, 1519, 1490, 1442, 1384 (Ar); 1293, 1191, 1165, 1118, 1069, 1018, 970, 870, 843, 814, 769, 750, 730, 639, 640, 610, 585, 570, 540 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 72.29; H 4.93; N 12.95. *[M]*$^+$ 317. $C_{19}H_{15}N_3O_2$. Вычислено, %: C 71.91; H 4.76; N 13.24. *M* 317.35.

2-Метокси-5-[(*E*)-4-(*E*)-фенилдиазенилфенилиминометил]фенол 19. Выход 79 %, т.пл. 153–154 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3075, 3050, 3030, 3005 (CH_{Ar}); 2970, 2928, 2840, 2830 (CH_{Alk}); 1614 (C=N); 1578, 1560, 1512, 1491, 1436, 1340, 1304 (Ar); 1278, 1251, 1221, 1200, 1145, 1132, 1113, 1019, 971, 930, 870, 845, 809, 762, 730, 684, 620, 605, 570, 556, 535 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 72.74; H 5.30; N 12.50. *[M]*$^+$ 331. $C_{20}H_{17}N_3O_2$. Вычислено, %: C 72.49; H 5.17; N 12.68. *M* 331.38.

2-Метокси-4-[(*E*)-4-(*E*)-фенилдиазенилфенилиминометил]фенол 20. Выход 86 %, т.пл. 161–162 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3090, 3085, 3060, 3040, 3001 (CH_{Ar}); 2972, 2933, 2854 (CH_{Alk}); 1620 (C=N); 1599, 1571, 1515, 1494, 1463, 1453, 1427, 1385, 1302 (Ar); 1284, 1261, 1210, 1177, 1160, 1154, 1141, 1124, 1070, 1032, 1018, 970, 920, 870, 847, 830, 766, 746, 730, 685, 613, 590, 551, 534 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 72.70; H 5.33; N 12.46. *[M]*$^+$ 331. $C_{20}H_{17}N_3O_2$. Вычислено, %: C 72.49; H 5.17; N 12.68. *M* 331.38.

(*E*)-1-[(3,4-Диметоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 21. Выход 79 %, т.пл. 157–158 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3083, 3057, 3008, 2990 (CH_{Ar}); 2967, 2934, 2900, 2856, 2837 (CH_{Alk}); 1626 (C=N); 1578, 1510, 1490, 1463, 1440, 1418, 1370, 1330 (Ar); 1273, 1239, 1218, 1180, 1160, 1139, 1125, 1101, 1070, 1019, 970, 940, 880, 868, 855, 845, 815, 777, 755, 730, 691, 615, 590, 580, 557, 530 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 73.28; H 5.80; N 11.89. *[M]*$^+$ 345. $C_{21}H_{19}N_3O_2$. Вычислено, %: C 73.03; H 5.54; N 12.17. *M* 345.40.

(*E*)-1-[(3-Метокси-4-этоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 22. Выход 82 %, т.пл. 138–139 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3080, 3060, 3040, 3002 (CH_{Ar}); 2981, 2969, 2955, 2824, 2868, 2855 (CH_{Alk}); 1619 (C=N); 1600, 1570, 1509, 1489, 1470, 1439, 1419, 1391, 1373, 1333 (Ar); 1269, 1238, 1225, 1213, 1137, 1101, 1033, 970, 918, 870, 849, 807, 766, 750, 689, 615, 585, 556, 535 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 73.85; H 6.02; N 11.45. *[M]*$^+$ 359. $C_{22}H_{21}N_3O_2$. Вычислено, %: C 73.52; H 5.89; N 11.69. *M* 359.43.

(*E*)-1-[(4-Изопропокси-3-метоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 23. Выход 84 %, т.пл. 145–146 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3080, 3065, 3040, 3001, 2990 (CH_{Ar}); 2972, 2950, 2929, 2913, 2869, 2827 (CH_{Alk}); 1620 (C=N); 1600, 1585, 1570, 1502, 1489, 1463, 1439, 1421, 1383, 1376, 1332, 1301 (Ar); 1269, 1236, 1225, 1213, 1186, 1143, 1137, 1108, 1071, 1036, 947, 930, 869, 853, 820, 810, 768, 740, 720, 689, 617, 580, 557, 535 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 74.29; H 6.37; N 10.93. *[M]*$^+$ 373. $C_{23}H_{23}N_3O_2$. Вычислено, %: C 73.97; H 6.21; N 11.25. *M* 343.46.

(*E*)-1-[(4-Бутокси-3-метоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 24. Выход 85 %, т.пл. 120–121 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3080, 3060, 3040, 3010 (CH_{Ar}); 2956, 2930, 2870, 2845, 2825 (CH_{Alk}); 1619 (C=N); 1599, 1573, 1509, 1488, 1468, 1439, 1422, 1397, 1376, 1340 (Ar); 1274, 1236, 1224, 1216, 1190, 1158, 1149, 1133, 1100, 1069, 1031, 1019, 1005, 975, 870, 847, 803, 771, 740, 725, 692, 615, 580, 557, 530 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 74.72; H 6.59; N 10.56. *[M]*$^+$ 387. $C_{24}H_{25}N_3O_2$. Вычислено, %: C 74.39; H 6.50; N 10.84. *M* 387.48.

(*E*)-1-[(4-Изобутокси-3-метоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 25. Выход 84 %, т.пл. 154–155 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3088, 3070, 3060, 3040, 3010 (CH_{Ar}); 2961, 2923, 2865, 2854, 2830 (CH_{Alk}); 1618 (C=N); 1600, 1585, 1570, 1509, 1488, 1468, 1438, 1420, 1396, 1369, 1333 (Ar); 1274, 1237, 1224, 1215, 1160, 1134, 1101, 1021, 970, 871, 847, 810, 768, 740, 725, 690, 615, 580, 555, 530

(CH_{Ar}). Найдено, %: C 74.66; H 6.51; N 10.50. *[M]*$^+$ 387. $C_{24}H_{25}N_3O_2$. Вычислено, %: C 74.39; H 6.50; N 10.84. *M* 387.48.

(*E*)-1-[(4-Гексилокси-3-метоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 26. Выход 88 %, т.пл. 96–97 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3075, 3060, 3045, 3035, 3004 (CH_{Ar}); 2955, 2926, 2870, 2855 (CH_{Alk}); 1620 (C=N); 1599, 1585, 1571, 1510, 1490, 1464, 1420, 1393, 1380, 1330, 1271, 1238 (Ar); 1214, 1155, 1137, 1100, 1070, 1036, 1021, 990, 970, 887, 850, 815, 801, 765, 745, 730, 688, 616, 580, 557, 535 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 75.60; H 7.24; N 9.81. *[M]*$^+$ 415. $C_{26}H_{29}N_3O_2$. Вычислено, %: C 75.15; H 7.03; N 10.11. *M* 415.54.

(*E*)-1-[(3-Метокси-4-октилоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 27. Выход 85 %, т.пл. 92–93 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3070, 3060, 3055, 3040, 3003 (CH_{Ar}); 2951, 2925, 2871, 2852 (CH_{Alk}); 1619 (C=N); 1600, 1586, 1570, 1512, 1490, 1464, 1453, 1420, 1393, 1370, 1330, 1301 (Ar); 1274, 1238, 1214, 1160, 1138, 1101, 1069, 1038, 1020, 970, 960, 868, 840, 810, 767, 740, 727, 690, 615, 580, 560, 540 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 76.05; H 7.55; N 9.14. *[M]*$^+$ 443. $C_{28}H_{33}N_3O_2$. Вычислено, %: C 75.81; H 7.50; N 9.47. *M* 443.26.

(*E*)-1-[(3-Метокси-4-пентадецилоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 28. Выход 80 %, т.пл. 86–87 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3085, 3070, 3055, 3035, 3010 (CH_{Ar}); 2960, 2918, 2860, 2850 (CH_{Alk}); 1619 (C=N); 1601, 1586, 1570, 1513, 1490, 1466, 1439, 1420, 1390, 1370, 1335 (Ar); 1274, 1238, 1227, 1214, 1160, 1140, 1101, 1065, 1038, 970, 868, 845, 815, 767, 745, 730, 690, 615, 580, 540, 530 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 77.87; H 8.85; N 7.39. *[M]*$^+$ 541. $C_{35}H_{47}N_3O_2$. Вычислено, %: C 77.59; H 8.74; N 7.76. *M* 541.78.

(*E*)-1-[(4-Бензилокси-3-метоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 29. Выход 80 %, т.пл. 174–175 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3090, 3059, 3034, 3010, 3002 (CH_{Ar}); 2968, 2935, 2871, 2850, 2830 (CH_{Alk}); 1619 (C=N); 1600, 1587, 1572, 1510, 1491, 1465, 1454, 1440, 1419, 1382, 1335, 1300 (Ar); 1270, 1235, 1227, 1214, 1160, 1137, 1101, 1040, 1030, 995, 984, 970, 920, 865, 849, 815, 780, 770, 749, 696, 689, 625, 615, 580, 555, 535 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 77.25; H 5.64; N 9.46. *[M]*$^+$ 421. $C_{27}H_{23}N_3O_2$. Вычислено, %: C 76.94; H 5.50; N 9.97. *M* 421.50.

(*E*)-1-[(4-Метокси-3-этоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 30. Выход 82 %, т.пл. 163–164 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3080, 3065, 3040, 3003 (CH_{Ar}); 2974, 2965, 2955, 2927, 2890, 2875, 2860, 2839 (CH_{Alk}); 1620 (C=N); 1598, 1580, 1573, 1510, 1491, 1433, 1395, 1377, 1332 (Ar); 1267, 1241, 1230, 1213, 1085, 1164, 1140, 1101, 1072, 1043, 1021, 1001, 972, 940, 930, 905, 869, 855, 848, 808, 769, 755, 735, 690, 614, 605, 590, 560, 540, 530 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.52 т (3H, CH_2Me, *J* 7 Гц), 3.94 с (3H, OMe), 4.23 к (2H, CH_2, *J* 7 Гц), 6.93 д (1H$_{аром.}$, *J* 8.2 Гц), 7.27–7.37 м (3H$_{аром.}$), 7.36 д (1H$_{аром.}$, *J* 7.2 Гц), 7.52 д (2H$_{аром.}$, *J* 7.2 Гц), 7.63 д (1H$_{аром.}$, *J* 1.5 Гц), 7.93 д (2H$_{аром.}$, *J* 7.8 Гц), 7.99 д (2H$_{аром.}$, *J* 8.6 Гц), 8.40 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.89 (CH_2Me), 56.19 (OMe), 64.55 (CH_2), 110.51 (1CH$_{аром.}$), 110.88 (1CH$_{аром.}$), 121.75 (2CH$_{аром.}$), 122.91 (2CH$_{аром.}$), 124.24 (2CH$_{аром.}$), 124.78 (1CH$_{аром.}$), 129.22 (2CH$_{аром.}$), 130.89 (1CH$_{аром.}$), 160.59 (CH=N), 129.43, 149.02, 150.65, 152.77, 152.92, 154.91 (6C$_{четв.}$). Найдено, %: C 73.92; H 6.00; N 11.41. *[M]*$^+$ 359. $C_{22}H_{21}N_3O_2$. Вычислено, %: C 73.52; H 5.89; N 11.69. *M* 359.43.

(*E*)-1-[(3-Бутокси-4-метоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 31. Выход 84 %, т.пл. 137–138 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3080, 3060, 3040, 3010 (CH_{Ar}); 2955, 2945, 2927, 2866, 2835 (CH_{Alk}); 1622 (C=N); 1598, 1587, 1575, 1509, 1490, 1461, 1434, 1395, 1376, 1330, 1306 (Ar); 1272, 1260, 1236, 1223, 1212, 1187, 1161, 1139, 1105, 1060, 1037, 1023, 1014, 970, 866, 830, 814, 771, 760, 749, 730, 688, 617, 590, 563, 555, 535 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 74.70; H 6.64; N 10.55. *[M]*$^+$ 387. $C_{24}H_{25}N_3O_2$. Вычислено, %: C 74.39; H 6.50; N 10.84. *M* 387.48.

(*E*)-1-[(3-Бензилокси-4-метоксифенил)-*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 32. Выход 82 %, т.пл. 170–171 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3082, 3055, 3037, 3002 (CH_{Ar}); 2970, 2960, 2929, 2860, 2853, 2842 (CH_{Alk}); 1618 (C=N); 1585, 1571, 1510, 1488, 1462, 1451, 1440, 1433, 1380, 1330 (Ar); 1299, 1269, 1240, 1221, 1210, 1159, 1150, 1131, 1102, 1023, 1008, 969, 930, 920, 871, 847, 806, 771, 747, 730, 700, 692, 615, 570, 549, 530 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 77.13; H 5.60; N 9.51. *[M]*$^+$ 421. $C_{27}H_{23}N_3O_2$. Вычислено, %: C 76.94; H 5.50; N 9.97. *M* 421.50.

2-Этокси-4-(*E*)-[4-(*E*)-фенилдиазенилфенилиминометил]фенол 33. Выход 78 %, т.пл. 84–85 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3069 (CH_{Ar}); 2980, 2960, 2924, 2870, 2853 (CH_{Alk}); 1619 (C=N); 1602,

1573, 1516, 1491, 1465, 1440, 1393 (Ar); 1284, 1227, 1203, 1165, 1152, 1128, 1070, 1039, 970, 910, 870, 845, 830, 820, 798, 771, 725, 690, 614, 600, 570, 552, 530 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 73.37; H 5.62; N 11.93. *[M]*$^+$ 345. $C_{21}H_{19}N_3O_2$. Вычислено, %: C 73.03; H 5.54; N 12.17. *M* 345.40.

(*E*)-1-(3,4-Диэтоксифенил)-*N*-[4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 34. Выход 82 %, т.пл. 137–138 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3085, 3060, 3040, 3039, 3002 (CH_{Ar}); 2985, 2971, 2925, 2907, 2869 (CH_{Alk}); 1621 (C=N), 1599, 1587, 1571, 1508, 1488, 1470, 1462, 1436, 1394, 1375, 1334 (Ar); 1266, 1239, 1224, 1210, 1167, 1139, 1105, 1043, 1020, 1000, 973, 924, 905, 868, 837, 835, 811, 790, 768, 752, 735, 688, 617, 591, 560, 540, 527 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 74.25; H 6.34; N 10.91. *[M]*$^+$ 373. $C_{23}H_{23}N_3O_2$. Вычислено, %: C 73.97; H 6.21; N 11.25. *M* 343.46.

(*E*)-1-(4-Изопропокси-3-этоксифенил)-*N*-[4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 35. Выход 82 %, т.пл. 116–117 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3090, 3070, 3060, 3040, 3030, 3008 (CH_{Ar}); 2990, 2976, 2923, 2895, 2870, 2855 (CH_{Alk}); 1620 (C=N); 1588, 1575, 1505, 1491, 1462, 1435, 1392, 1375, 1330 (Ar); 1267, 1237, 1213, 1168, 1138, 1108, 1071, 1047, 970, 950, 940, 910, 871, 860, 840, 830, 814, 805, 780, 767, 755, 735, 691, 614, 595, 570, 540, 525 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 74.83; H 6.60; N 10.52. *[M]*$^+$ 387. $C_{24}H_{25}N_3O_2$. Вычислено, %: C 74.39; H 6.50; N 10.84. *M* 387.48.

(*E*)-1-(4-Бутокси-3-этоксифенил)-*N*-[4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 36. Выход 85 %, т.пл. 121–122 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3090, 3080, 3060, 3045, 3035 (CH_{Ar}); 2990, 2956, 2926, 2870 (CH_{Alk}); 1618 (C=N); 1597, 1586, 1569, 1512, 1489, 1463, 1435, 1393, 1375, 1330 (Ar); 1300, 1270, 1238, 1226, 1209, 1170, 1136, 1100, 1068, 1045, 1030, 999, 970, 869, 845, 830, 815, 790, 766, 735, 689, 612, 590, 560, 545, 527 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 74.95; H 6.84; N 10.08. *[M]*$^+$ 401. $C_{25}H_{27}N_3O_2$. Вычислено, %: C 74.79; H 6.78; N 10.47. *M* 401.51.

(*E*)-1-(4-Гексилокси-3-этоксифенил)-*N*-[4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 37. Выход 88 %, т.пл. 108–109 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3090, 3070, 3060, 3040, 3020 (CH_{Ar}); 2980, 2951, 2926, 2871, 2859 (CH_{Alk}); 1619 (C=N); 1600, 1586, 1569, 1512, 1490, 1464, 1437, 1392, 1332 (Ar); 1301, 1271, 1238, 1210, 1169, 1137, 1102, 1070, 1044, 990, 970, 930, 904, 870, 849, 835, 811, 766, 735, 690, 613, 590, 560, 540, 530 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 75.86; H 7.39; N 9.51. *[M]*$^+$ 429. $C_{27}H_{31}N_3O_2$. Вычислено, %: C 75.49; H 7.27; N 9.78. *M* 429.56.

(*E*)-1-(4-Пентадецилокси-3-этоксифенил)-*N*-[4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 38. Выход 79 %, т.пл. 96–97 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3080, 3060, 3040 (CH_{Ar}); 2960, 2918, 2865, 2850 (CH_{Alk}); 1619 (C=N); 1600, 1586, 1570, 1513, 1490, 1468, 1437, 1393, 1374, 1331 (Ar); 1302, 1272, 1238, 1210, 1170, 1139, 1002, 1072, 1047, 972, 869, 850, 830, 815, 766, 720, 690, 614, 590, 560, 537, 525 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 78.12; H 9.03; N 7.34. *[M]*$^+$ 555. $C_{36}H_{49}N_3O_2$. Вычислено, %: C 77.80; H 8.89; N 7.56. *M* 555.38.

(*E*)-1-(4-Бензилокси-3-этоксифенил)-*N*-[4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 39. Выход 85 %, т.пл. 149–150 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3060, 3037 (CH_{Ar}); 2985, 2960, 2923, 2828, 2854 (CH_{Alk}); 1624 (C=N); 1578, 1512, 1490, 1470, 1462, 1431, 1386, 1327 (Ar); 1265, 1231, 1211, 1170, 1136, 1120, 1001, 1047, 991, 930, 905, 870, 855, 830, 810, 795, 770, 746, 730, 690, 615, 595, 560, 540, 535 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 77.66; H 5.90; N 9.28. *[M]*$^+$ 435. $C_{28}H_{25}N_3O_2$. Вычислено, %: C 77.22; H 5.79; N 9.65. *M* 435.53.

(*E*)-1-(3,4-Дибутоксифенил)-*N*-[4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 40. Выход 82 %, т.пл. 114–115 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3080, 3060, 3040 (CH_{Ar}); 2956, 2931, 2870 (CH_{Alk}); 1619 (C=N); 1599, 1586, 1570, 1512, 1490, 1464, 1436, 1392, 1376, 1331 (Ar); 1300, 1271, 1239, 1226, 1210, 1168, 1136, 1101, 1068, 1025, 1002, 966, 930, 863, 850, 809, 766, 690, 613, 600, 562, 540, 527 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 75.83; H 7.34; N 9.50. *[M]*$^+$ 429. $C_{27}H_{31}N_3O_2$. Вычислено, %: C 75.49; H 7.27; N 9.78. *M* 429.56.

(*E*)-1-(3,4-Дибензилоксифенил)-*N*-[4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 41. Выход 81 %, т.пл. 154–155 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3090, 3063, 3035, 3003 (CH_{Ar}); 2960, 2924, 2855 (CH_{Alk}); 1620 (C=N); 1599, 1586, 1573, 1509, 1492, 1462, 1454, 1434, 1382, 1333 (Ar); 1300, 1272, 1234, 1212, 1164, 1136, 1102, 1020, 970, 920, 868, 843, 807, 769, 733, 692, 614, 555 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 79.97; H 5.61; N 8.04. *[M]*$^+$ 497. $C_{33}H_{27}N_3O_2$. Вычислено, %: C 79.66; H 5.47; N 8.44. *M* 497.60.

(*E*)-1-Фенантрен-9-ил-*N*-[4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 43. Выход 82 %, т.пл. 162–163 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3080, 3065, 3040 (CH_{Ar}); 3000, 2960, 2923, 2853 (CH_{Alk}); 1624 (C=N); 1567, 1527, 1491, 1463, 1441, 1410, 1397, 1360 (Ar); 1300, 1255, 1220, 1193, 1149, 1134, 1101, 1060, 1050,

1040, 1015, 1000, 960, 935, 904, 870, 842, 820, 788, 767, 755, 752, 684, 660, 640, 614, 590, 560, 543, 525 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 84.27; H 5.13; N 10.41. *[M]*$^+$ 385. $C_{27}H_{19}N_3$. Вычислено, %: C 84.13; H 4.97; N 10.90. *M* 385.47.

(*E*)-1-Ферроценил-*N*-[4-(*E*)-фенилдиазенилфенил]метанимин 45. Выход 80 %, т.пл. 123–124 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3110, 3095, 3081, 3055, 3040 (CH_{Ar} и CH_{Cp}); 2955, 2923, 2853 (CH_{Alk}); 1617 (C=N); 1580, 1492, 1466, 1438, 1410, 1369, 1350, 1327 (Ar и Cp); 1301, 1252, 1222, 1185, 1145, 1138, 1104, 1070, 1046, 1021, 1001, 960, 940, 930, 860, 845, 821, 765, 735, 720, 684, 630, 560, 530 (CH_{Ar} и CH_{Cp}). Найдено, %: C 70.58; H 4.95; Fe 13.90; N 10.26. $C_{23}H_{19}FeN_3$. Вычислено, %: C 70.24; H 4.87; Fe 14.20; N 10.68. *M* 393.27.

(*E*)-*N*-[4-(*E*)-Фенилдиазенилфенил-1-(5-фенилизоксазол-3-ил)]метанимин 48. Выход 77 %, т.пл. 137–138 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3130 ($CH_{Изокс.}$); 3085, 3070, 3055, 3000 (CH_{Ar}); 2960, 2927, 2890, 2853, 2827 (CH_{Alk}); 1604, 1590, 1576, 1521, 1502, 1465, 1453, 1421, 1333, 1309 (Ar); 1300, 1238, 1160, 1141, 1117, 1096, 1059, 1019, 950, 920, 890, 870, 829, 812, 764, 720, 702, 686, 675, 542, 530 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.): 7.13 с (1H, $CH_{изокс.}$), 7.41 д (2$H_{аром.}$, *J* 8.6 Гц), 7.47–7.54 м (6$H_{аром.}$), 7.85–7.88 м (2$H_{аром.}$), 7.94 д (2$H_{аром.}$, *J* 7.8 Гц), 8.02 д (2$H_{аром.}$, *J* 8.6 Гц), 8.71 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 97.42 ($CH_{изокс.}$), 121.95 (2$CH_{аром.}$), 123.08 (2$CH_{аром.}$), 124.34 (2$CH_{аром.}$), 126.12 (2$CH_{аром.}$), 129.30 (4$CH_{аром.}$), 130.78 (1$CH_{аром.}$), 131.27 (1$CH_{аром.}$), 151.35 (CH=N), 127.15, 151.75, 152.80, 152.88, 162.92, 171.06 (6$C_{четв.}$). Найдено, %: C 75.21; H 4.74; N 15.66. *[M]*$^+$ 352. $C_{22}H_{16}N_4O$. Вычислено, %: C 74.98; H 4.58; N 15.90. *M* 352.40.

(*E*)-*N*-{4-(*E*)-Фенилдиазенилфенил-1-[5-(*p*-толил)изоксазол-3-ил]}метанимин 49. Выход 79 %, т.пл. 182–183 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3126 ($CH_{Изокс.}$); 3075, 3054, 3040, 3030 (CH_{Ar}); 2960, 2922, 2853 (CH_{Alk}); 1630 (C=N); 1616, 1586, 1570, 1560, 1509, 1448, 1410, 1322 (Ar); 1300, 1255, 1225, 1181, 1141, 1100, 1065, 1030, 1020, 1010, 960, 946, 933, 925, 867, 844, 816, 802, 763, 730, 717, 686, 655, 645, 630, 557, 540, 530, 510 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.): 2.42 с (3H, Me), 7.06 с (1H, $CH_{изокс.}$), 7.31 д (2$H_{аром.}$, *J* 7.8 Гц), 7.41 д (2$H_{аром.}$, *J* 8.6 Гц), 7.45–7.58 м (3$H_{аром.}$), 7.75 д (2$H_{аром.}$, *J* 7.9 Гц), 7.95 д (2$H_{аром.}$, *J* 7.8 Гц), 8.02 д (2$H_{аром.}$, *J* 8.6 Гц), 8.70 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 21.69 (Me), 96.79 ($CH_{изокс.}$), 121.93 (2$CH_{аром.}$), 123.07 (2$CH_{аром.}$), 124.32 (2$CH_{аром.}$), 126.04 (2$CH_{аром.}$), 129.28 (2$CH_{аром.}$), 129.96 (2$CH_{аром.}$), 131.25 (1$CH_{аром.}$), 151.44 (CH=N), 124.44, 141.13, 151.70, 152.84, 152.88, 162.87, 171.24 (7$C_{четв.}$). Найдено, %: C 75.64; H 5.05; N 15.03. *[M]*$^+$ 366. $C_{23}H_{18}N_4O$. Вычислено, %: C 75.39; H 4.95; N 15.29. *M* 366.42.

(*1E,1*^{1}*E*)-1,1^1-(1,4-Фенилен)бис[*N*-4-(*E*)-фенилдиазенилфенилметанимин] 51. Выход 80 %, т.пл. 232–233 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 3090, 3076, 3057, 3038, 3003 (CH_{Ar}); 2990, 2923, 2881, 2850 (CH_{Alk}); 1616 (C=N); 1582, 1570, 1487, 1470, 1462, 1439, 1415, 1365, 1357 (Ar); 1302, 1286, 1220, 1188, 1153, 1141, 1103, 1070, 1020, 967, 920, 870, 855, 836, 785, 763, 735, 687, 650, 567, 535 (CH_{Ar}). Найдено, %: C 79.38; H 5.06; N 16.92. *[M]*$^+$ 492. $C_{32}H_{24}N_6$. Вычислено, %: C 78.03; H 4.91; N 17.06. *M* 492.59.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты X 15CO-006 и X 16-021).

Acknowledgements. This work has been performed with a financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grants X 15CO-006 and X 16-021).

Список использованных источников

1. Филиппович, Л. Н. Спектральные характеристики пленок на основе поливинилового спирта, содержащих дисазокрасители из группы азобензолазонафталина / Л. Н. Филиппович // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 5. – С. 112–115.

2. Спектрально-поляризационные свойства и светостойкость поливинилспиртовых пленок, окрашенных дисазокрасителями / Л. Н. Филиппович [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. – 2005. – Т. 72, №. 5. – С. 569–575.

3. Agabekov, V. Spectral-polarizing properties and light stability of film polarizers with azodyes / V. Agabekov, N. Ariko, L. Filippovich // J. of the Soc. for Inform. Display. – 2006. – Vol. 14, № 7. – P. 627–632.

4. Филиппович, Л. Н. Оптическая анизотропия ПВС-пленок, окрашенных дихроичными красителями / Л. Н. Филиппович // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 5. – С. 96–99.

5. Филиппович, Л. Н. Влияние физической структуры полимерной матрицы пленочных поляризаторов на их оптические свойства и светостойкость / Л. Н. Филиппович // Молодежь в науке – 2007: приложение к журналу «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі»: в 4 ч. / Нац. акад. наук Беларуси, Совет молодых ученых НАН Беларуси. – 2008. – Ч. 3: Сер. физ.-мат. наук. Сер. физ.-техн. наук. Сер. хим. наук / редкол.: С. В. Абламейко [и др.]. – С. 321–325.

6. Влияние природы дихроичного красителя и физической структуры полимера на спектральные и тепловые свойства пленочных поляризаторов / В. Е. Агабеков [и др.] // Докл. Белорус. гос. ун-та информатики и радиоэлектроники. – 2008. – № 5. – С. 109–118.

7. Филиппович, Л. Н. Спектральные свойства и светостойкость поляризационных пленок, окрашенных бриллиантовым желтым / Л. Н. Филиппович, Н. Г. Арико, В. Е. Агабеков // Журн. прикл. спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 3. – С. 466–472.

8. Влияние структуры органических красителей на теплопроводность окрашенных поливинилспиртовых пленок / С. Н. Шахаб [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2009. – № 4. – С. 58–68.

9. Филиппович, Л. Н. Поляризационные пленки для ближней УФ-области спектра / Л. Н. Филиппович // Молодежь в науке – 2009: приложение к журналу «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі»: в 5 ч. / Нац. акад. наук Беларуси, Совет молодых ученых НАН Беларуси. – 2010. – Ч. 1: Сер. хим. наук / редкол.: Н. П. Крутько (гл. ред.) [и др.]. – С. 82–87.

10. Optical characteristics and thermo stability of film polarizers with azodyes [Electronic resource] / V. E. Agabekov [et al.] // Advanced Display Technologies: proc. of the 11th Intern. symp., Yalta, Crimea, Ukraine, Sept. 8–12, 2002 / Soc. for Inform. Display. – San Jose, 2002. – 1 electronic optical disc (CD–ROM).

11. Chemical and optical investigations of film polarizers with azodyes / V. E. Agabekov [et al.] // Organic Optoelectronics and Photonics. Proceedings of International Symposium. – 2004. – Vol. 5464. – P. 292–296. Doi: 10.1117/12.545149

12. Anisotropy of polarizing polyvinyl alcohol films / V. E. Agabekov [et al.] // XV International Symposium on Advanced Display Technologies. – 2007. – Vol. 6637. – P. 66370H. Doi: 10.1117/12.742595

13. Спектрально-поляризационные и теплофизические свойства поливинилспиртовых пленок с дихроичными красителями / В. Е. Агабеков [и др.] // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т физико-орган. химии; редкол.: В. С. Солдатов [и др.]. – Минск, 2008. – Вып. 2. – С. 3–27.

14. Термостабильность дихроичных поляризаторов на основе поливинилового спирта / Л. Н. Филиппович [и др.] // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов; редкол.: В. Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2011. – С. 245–255.

15. Дихроичные поляризаторы на основе поливинилового спирта и дисазокрасителей / В. Е. Агабеков [и др.] // Междунар. конф. «HighMatTech», Киев, Украина, 15–19 окт. 2007 г. : тез. докл. / М-во образования и науки Украины [и др.]; под ред. В. В. Скорохода. – Киев, 2007. – С. 426.

16. Технологический процесс изготовления дихроичных пленочных поляризаторов на основе поливинилового спирта / В. Е. Агабеков [и др.] // II Междунар. конф. по химии и химической технологии : тез. докл., Ереван, Респ. Армения, 13–17 сент. 2010 г. / Ин-т общей и неорган. химии им. М. Манвеляна НАН РА, Ин-т общей и неорган. химии им. Н. Курнакова РАН. – Ереван, 2010. – С. 158–159.

17. Дихроичные поляризаторы для видимой и ультрафиолетовой областей спектра [Электронный ресурс] / С. Н. Шахаб [и др.]. – Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/274632568_DIHROICNYE_POLARIZATORY_DLA_VIDIMOJ_I_ULTRAFIOLETOVOJ_OBLASTEJ_SPEKTRA

18. Влияние структуры и ориентационного распределения азокрасителей на оптическую анизотропию окрашенных ПВС-пленок / Л. Н. Филиппович [и др.] // Передовые дисплейные и световые технологии : материалы XX Междунар. симпозиума, Ялта, Украина, 8–12 окт. 2012 г. / Ин-т физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Ин-т физики НАН Украины. – Киев, 2012. – С. 22.

19. Spectral properties of polarizing films containing mixture of dichroic dyes / H. A. Almodarresiyeh [et al.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 3. – С. 55–59.

20. Широкополосные дихроичные поляризаторы / Х. А. Алмодарресие [и др.] // Вестн. Моск. гос. обл. ун-та. Сер. Физика-математика. – 2013. – № 1. – С. 82–90.

21. Получение и оптические свойства широкополосных поливинилспиртовых пленок, окрашенных смесью дихроичных красителей / Х. А. Алмодарресие [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 1. – С. 57–61.

22. Дихроичные красители для широкополосных пленочных поляризаторов / В. Е. Агабеков [и др.] // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. ст. / ИФОХ НАН Беларуси; редкол.: А. В. Бильдюкевич (гел. ред.) [и др.] – Минск, 2014. – Вып. 4. – С. 58–75.

23. Almodarresiyeh, H. A. Polarizing film for wide spectral range [Electronic resource] / H. A. Almodarresiyeh [et al.] // The 3-rd International scientific conference of Iranian students in Belarus, Minsk, 2 June 2012. – Minsk, 2012. – 1 electronic optical disk (CD–ROM).

24. Получение и свойства азокрасителей для широкополосных дихроичных поляризаторов / Л. Н. Филиппович [и др.] // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тез. докл. XXVI Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив – 2012», Минск, 2–4 окт. 2012 г. / НАН Беларуси, Ин-т химии новых материалов; редкол.: В. Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2012. – С. 41.

25. Влияние структуры и ориентационного распределения азокрасителей на оптическую анизотропию окрашенных ПВС пленок / Л. Н. Филиппович [и др.] // XX Междунар. симпозиум «Передовые дисплейные и световые технологии», ADLT–12: Ялта, 8–12 окт. 2012 г. / Об-во информ. дисплеев и световых технологий Украины [и др.]. – Ялта, 2012. – С. 22–23.

26. Широкополосные дихроичные поляризаторы / Х. А. Алмодарресие [и др.] // 21-й междунар. симпозиум «Передовые дисплейные и световые технологии», ADLT-13: Москва, 9–12 апр. 2013 г. / Моск. гос. обл. ун-т. – М., 2013. – С. 82.

27. Кустов, Л. М. Почему органическая химия важна для физхимика? / Л. М. Кустов // Журн. орган. химии. – 2016. – Т. 52, вып. 7. – С. 1077–1080.

28. Ворожцов, Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей / Н. Н. Ворожцов. – М.: Гос.тех. хим. издат. ОНТИ, 1934. – 534 с.

29. Азометины на основе ванилина и ванилаля / Е. А. Дикусар [и др.] – Нукус: Каракалпакстан, 2007. – 207 с.

30. Азотсодержащие синтоны ванилинового ряда в органичексом синтезе. Получение, применение, биологическая активность: в 2-х кн. / Е. А. Дикусар [и др.]. – Нукус: Билим, 2010. – Кн. 2. – 225 с.

31. Замещенные бензальдегиды ванилинового ряда в органическом синтезе: получение, применение, биологическая активность / Е. А. Дикусар [и др.] – Минск: Право и экономика, 2011. – 445 с.

32. Дикусар, Е. А. Бензальдегиды ванилинового ряда. Синтез производных, применение и биологическая активность / Е. А. Дикусар, В. И. Поткин, Н. Г. Козлов. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 604 с.

33. Физико-химические свойства шиффовых оснований / Б. У. Минбаев, Н. И. Яшнова. – Алма-Ата: Наука Казахской ССР, 1990. – 230 с.

34. General Atomic and Molecular Electronic–Structure System / M. W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. − 1993. − Vol. 14. − N 7. − P. 1347–1363.

35. Huzinaga, S. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / S. Huzinaga, J. M. Andzelm, M. Klobukowski. − Amsterdam: Elsevier, 1984. – 434 p.

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

37. Saleem L. M. N. Trans-cis isomerization of Schiff's bases (*N*-benzylideneanilines) on addition of lanthanide shift reagents / L. M. N. Saleem // Organic Magnetic Resonance. 1982. Vol. 19, N 1. P. 176–180.

References

1. Filippovich L. N. Spectral properties of polyvinylalcohole films containing azobenzeneazonaphtalene dyes and their mixture. *Vesci Nacyanal'naj akademii navuk Belarusi. Serya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2005, no. 5, pp. 112–115 (in Russian).

2. Fillipovich L. N., Ariko N. G., Agabekov V. E., Malashko P. M. Spectral-polarization properties and light resistance of polyvinyl-alcohol films colored with disazo dyes. *Journal of Applied spectroscopy*, 2005, vol. 72, no 5, pp. 617–624.) Doi: 10.1007/s10812-005-0123-4

3. Agabekov V., Ariko N., Filippovich L. Spectral-polarizing properties and light stability of film polarizers with azodyes // Journal of the Society for Information Display, 2006, vol. 14, no 7, pp. 627–632. Doi : 10.1889/1.2235693.

4. Filippovich L. N. Optical anisotropy of PVA films colored with dichroic dyes. *Vesci Nacyanal'naj akademii navuk Belarusi. Serya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2006, no. 5, pp. 96–99 (in Russian).

5. Filippovich L. N. Influence of the physical structure of the film polarizers polymer matrix on their optical properties and light fastness. *Molodezh' v nauke–2007: prilozhenie k zhurnalu «Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi». Ch. 3: Seriya fizik-matematicheskikh. nauk. Seriya fiziko-tekhnicheskikh nauk. Seriya khimicheskikh nauk* [Youth in Science–2007 : Supplement to Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Vol. 3: Physical-Mathematical Science series. Physical-Technical Sciences series. Chemical series]. Minsk, 2008, pp. 321–325 (in Russian).

6. Agabekov V. E., Ariko N. G., Shahab S. N., Filippovich L. N., Malashko P. M. Influence of dichroic *dye nature* and physical structure of *polymer* on *spectral* and thermal properties of polarizing films. *Doklady BGUIR*, 2008, no. 5, pp. 109–118 (in Russian).

7. Filippovich L. N., Ariko N. G., Agabekov V. E. Optical anisotropy and photostability of polarizing films dyed with Brilliant Yellow. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2009, vol. 76, no. 3, pp. 440–446. Doi: 10.1007/s10812-009-9182-2

8. Shahab S. N., Ariko N. G., Agabekov V. E., Filippovich L. N. Influence of the structure of organic dyes on heat conductivity of colored polyvinyl alcohol films. *Vesci Nacyanal'naj akademii navuk Belarusi. Serya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2009, no. 4, pp. 58–68 (in Russian).

9. Filippovich L. N. *Polarizing films for the near-UV region of the spectrum*. Molodezh' v nauke–2009: prilozhenie k zhurnalu «Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi». Ch. 1: Seriya khimicheskikh nauk [Youth in Science–2009 : Supplement to Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Vol. 1: Chemical series]. Minsk, 2010, pp. 82–87 (in Russian).

10. Agabekov V., Filippovich L., Shahab S., Ariko N., Ivanova N. Optical characteristics and thermo stability of film polarizers with azodyes. *Advanced Display Technologies. Proc. of the 11th Intern. symp., Yalta, Crimea, Ukraine, Sept. 8–12, 2002*. San Jose, 2002. 1 electronic optical disc (CD–ROM).

11. Agabekov V., Ariko N., Ivanova N., Filippovich L., Sahahb S., Matusevich V., Kiessling A., Kowarchik R. Chemical and optical investigations of film polarizers with azodyes. *Organic Optoelectronics and Photonics. Proceedings of International Symposium*, 2004, vol. 5464, pp. 292–296. Doi: 10.1117/12.545149.

12. Agabekov V., Ariko N., Shahab S., Filippovich L. Anisotropy of polarizing polyvinyl alcohol films. Proc. SPIE the Intern. *XV International Symposium on Advanced Display Technologies,* 2007, vol. 6637, pp. 66370H. Doi: 10.1117/12.742595.

13. Agabekov V. E., Ariko N. G., Shahab S. N., Filippovich L. N. Spectral polarizing and thermal-physical properties of polyvinyl alcohol films with dichroic dyes. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sb. nauch. tr* [Chemistry and technology of new substances and materials: collection of studies]. Minsk, 2008, vol. 2, pp. 3–27 (in Russian).

14. Filippovich L. N., Ariko N. G., Shahab S. N., Agabekov V. E. Thermal stability of dichroic polarizers based on polyvinyl alcohol. *Khimicheskie reaktivy, reagenty i protsessy malotonnazhnoi khimii: sb. nauch. tr.* [Chemical reagents, chemicals and processes of low-tonnage chemistry : collection of studies]. Minsk, 2011, pp. 245–255 (in Russian).

15. Agabekov V. E., Ariko N. G., Shahab S. N., Filippovich L. N. Dichroic polarizers based on polyvinyl alcohol and diazodyes. *Mezhdunarodnaya konferentsiya «HighMatTesh», Kiev, Ukraina, 15–19 okt. 2007 g.: tezisy dokladov* [International conference «HighMatTesh», Kiev, Ukraine, 15–19 Oct. 2007: Book of abstracts]. Kiev, 2007, pp. 426 (in Russian).

16. Agabekov V. E., Ariko N. G., Filippovich L. N., Ivanova N. A., Kosmacheva T. G., Kulevskaya I. V., Shahab S. N., Globa I. Yu., Dayneko O. A. Technological process of preparation of dichroic film polarizers based on polyvinyl alcohol. *II Mezhdunarodnaya konferentsiya po khimii i khimicheskoi tekhnologii : tez. dokl., Erevan, Resp. Armeniya, 13–17 sent. 2010 g.* [II International conference on chemi stry and chemical technology : Book of abstracts, Yerevan, Republic of Armeina, 13–17 Sept. 2010]. Yerevan, 2010, pp. 158–159 (in Russian).

17. Shakhab S. N., Filippovich L. N., Ariko N. G., Agabekov V. E. *Dichroic polarizers for visible and ultraviolet areas of the spectrum*. Available at: https://www.researchgate.net/publication/274632568_DIHROICNYE_POLARIZATORY_DLA_VIDIMOJ_I_ULTRAFIOLETOVOJ_OBLASTEJ_SPEKTRA

18. Filippovich L. N., Ariko N. G., Almodarresiyeh H. A., Shahab S. N., Malashko P. M., Agabekov V. E. Influence of the structure and orientational distribution of azodyes on optical anisotropy of colored PVA films. *Peredovye displeinye i svetovye tekhnologii : materialy KhKh Mezhdunar. simp., Yalta, Ukraina, 8–12 okt. 2012 g.* [Advanced display and light technologies: materials of XX International. simp., Yalta, Ukraine, 8–12 Oct. 2012]. Kiev, 2012, pp. 22 (in Russian).

19. Almodarresiyeh H. A., Shahab S. N., Agabekov V. E., Ariko N. G. Spectral properties of polarizing films containing mixture of dichroic dyes. *Vesci Nacyanal'naj akademii navuk Belarusi. Serya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2013, no. 3, pp. 55–59.

20. Almodarresiyeh H. A., Shahab S. N., Agabekov V. E., Ariko N. G. Broadband dichroic polarizers. *Vestnik Mskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Fizika-matematika = Bulletin MGOU. Series: Physics and mathematics*, 2013, no. 1, pp. 82–90 (in Russian).

21. Almodarresiyeh H. A., Shahab S. N., Filippovich L. N., Ariko N. G., Agabekov V. E. Preparation and optical properties of broad-band polyvinyl alcohol films colored with a mixture of dichroic dyes. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2014, vol. 58, no. 1, pp. 57–61 (in Russian).

22. Agabekov V. E., Ariko N. G., Filippovich L. N, Shahab S. N., Almodarresiyeh H. A. Dichroic dyes for broadband film polarizers. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: cbornik statei* [Chemistry and technology of new substances and materials : collection of studies]. Minsk, 2014, pp. 58–75 (in Russian).

23. Almodarresiyeh H.A., Shahab S., Agabekov V., Ariko N. Polarizing film for wide spectral range. *The 3-rd International scientific conference of Iranian students in Belarus*, *Minsk, 2 June 2012*. Minsk, 2012. 1 electronic optical disk (CD–ROM).

24. Filippovich L. N., Malashko P. M., Ariko N. G., Almodarresiyeh H. A., Shahab S. N., Agabekov V. E. Preparation and properties of azodyes for broadband dichroic polarizers. *Khimicheskie reaktivy, reagenty i protsessy malotonnazhnoi khimii: tez. dokl. XXVI Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. «Reaktiv – 2012», Minsk, 2–4 okt. 2012 g.* [Chemical reagents, chemicals and processes of low–tonnage chemistry : Book of abstracts of XXVI Int. sci.-tech. conf. "Reagent – 2012", Minsk, 2–4 Oct. 2012]. Minsk, 2012, pp. 41 (in Russian).

25. Filippovich L. N., Ariko N. G., Almodarresiyeh H. A., Shahab S. N., Malashko P. M., Agabekov V. E. Influence of structure and orientational distribution of azodyes on optical anisotropy of colored PVA films. *XX Mezhdunarodnyi simpozium «Peredovye displeinye i svetovye tekhnologii», ADLT–12: Yalta, 8–12 okt. 2012 g.* [XX International Symposium «Advanced Display and Light Technologies», ADLT–12: Yalta, 8–12 Oct. 2012]. Yalta, 2012, pp. 22–23 (in Russian).

26. Almodarresiyeh H. A., Shahab S. N., Filippovich L. N., Ariko N. G., Agabekov V. E. *Broadband dichroic polarizers. 21-i mezhdunarodnyi simpozium «Peredovye displeinye i svetovye tekhnologii», ADLT–13: Moskva, 9–12 apr. 2013 g.* [21st International Symposium «Advanced Display and Light Technologies», ADLT–13: Moscow, 9–12 April. 2013]. Moscow, 2013, pp. 82 (in Russian).

27. Kustov L. M. Why organic chemistry is important for a physical chemist? *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2016, vol. 52, no. 7, pp. 1072–1075. Doi: 10.1134/s1070428016070319

28. Vorozhtsov N. N. Fundamentals of the synthesis of intermediate products and dyes. Moscow, State Technical Chemical Publishing House ONTI, 1934. 534 p. (in Russian).

29. Dikusar E. A., Kozlov N. G., Tlegenov R. T., Uteniyazov K. U. *Azomethins based on vanillin and vanillal*. Nukus, Karakalpakstan Publ, 2007. 207 p. (in Russian).

30. Dikusar E. A., Kozlov N. G., Potkin V. I., Tlegenov R. T. *Nitrogen-containing vanillin synthons in organic synthesis. Preparation, application, biological activity. Vol. 2*. Nukus, Bilim, 2010. 225 p. (in Russian).

31. Dikusar E. A., Kozlov N. G., Potkin V. I., Yuvchenko A. P., Tlegenov R. T. *Substituted benzaldehydes of vanillin series in organic synthesis: production, application, biological activity*. Minsk, Pravo i ekonomika, 2011. 445 p. (in Russian).

32. Dikusar E. A., Potkin V. I., Kozlov N. G. *Vanillin-based benzaldehydes. Synthesis of derivatives, applications and biological activity*. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 604 p. (in Russian).

33. Minbaev B. U., Yashnova N. I*Physicochemical properties of Schiff bases*. Alma-Ata, Science of the Kazakh SSR, 1990. 230 p. (in Rusian).

34. Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Midus T. L., Dupnis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System. *Journal of Computational Chemistry***,** 1993, vol. 14, no. 7, pp. 1347–1363. Doi: 10.1002/jcc.540141112

35. Huzinaga S., Andzelm J. M., Klobukowski M. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. Amsterdam: Elsevier, 1984. 434 p.

36. Azarko V. A., Dikusar E. A., Potkin V. I., Kozlov N. G., Yuvchenko A. P. Film-forming, thermo- and photosensitive properties of aromatic azomethines based on vanillin. *Optika neodnorodnykh struktur – 2007: materialy mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii (2–3 oktyabrya 2007 g.)* [Optics of heterogeneous structures – 2007: materials of the international scientific and practical conference (October 2–3, 2007)]. Mogilev, Mogilev State University named after AA Kuleshov, 2007, pp. 27–30 (in Russian).

37. Saleem L. M. N. *Tran-cis* isomerization of Schiff's bases (*N*-benzylideneanilines) on addition of lanthanide shift reagents. *Organic Magnetic Resonance*, 1982, vol. 19, no. 1, pp. 176–180. Doi: 10.1002/mrc.1270190403

Информация об авторах

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

Филиппович Людмила Николаевна – канд. хим. наук, науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: luda1977@list.ru

Шахаб Сиямак Насер – канд. хим. наук, профессор Российской академии естествознания, вед. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: siyamak@tut.b

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

Стёпин Святослав Генрихович – канд. хим. наук, доцент кафедры орган. химии, Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет (пр-т Фрунзе, 27, 210023, Витебск, Республика Беларусь,). E-mail: stepins@tut.by

Information about the authors

Evgenij A. Dikusar – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

Liudmila N. Filippovich – Ph. D. (Chemistry), Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: luda1977@list.ru

Siyamak N. Shahab – Ph. D. (Chemistry), Professor of the Russian Academy of Natural History, Leading researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: siyamak@tut.by

Sergej K. Petkevich – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petkevich@ifoch.bas-net.by

Svjatoslav G. Stepin – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Vitebsk State Order of Peoples' Friendship Medical University (17, Frunze Ave., 210023, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: stepins@tut.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 615.332;547-3;632.938.2

Поступила в редакцию 03.02.2017
Received 03.02.2017

А. С. Круглик[1], С. Т. Акалович[2], О. Л. Шарко[1], В. В. Шманай[1]

[1]Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Республиканский научно-практический центр трансфузиологии и медицинских биотехнологий, Минск, Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛКОВЫХ КОНЪЮГАТОВ И МОНОКЛОНАЛЬНЫХ АНТИТЕЛ ДЛЯ ИММУНОФЕРМЕНТНОГО АНАЛИЗА ТЕТРАЦИКЛИНА

Аннотация. Разработаны методы контролируемой химической модификации бычьего сывороточного альбумина и пероксидазы хрена, позволяющие вводить в белок как минимальное число модификаций для сохранения биологической активности в иммуноанализе, так и максимальное – для получения иммуногенов, а также варьировать линкер и сайт связывания антигена с белком для повышения специфичности иммунного ответа. Получены и охарактеризованы белковые конъюгаты тетрациклина. Проведена иммунизация мышей, выделены моноклональные антитела к тетрациклину, которые испытаны в иммуноферментном анализе тетрациклина. Чувствительность определения составила IC_{50}=5 мкг/мл.

Ключевые слова: тетрациклин, иммуноферментный анализ, моноклональные антитела, пероксидаза из корня хрена

Для цитирования. Получение белковых конъюгатов и моноклональных антител для иммуноферментного анализа тетрациклина / А. С. Круглик [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 72–79.

A. S. Kruhlik[1], S. T. Akalovich[2], O. L. Sharko[1], V. V. Shmanai[1]

[1]Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
[2] The Republic Research & Production Center for Transfusiology and Medical Biotechnologies, Minsk, Belarus

PREPARATION OF PROTEIN CONJUGATES AND MONOCLONAL ANTIBODIES FOR IMMUNOASSAY OF TETRACYCLINE

Abstract. We report herein on the methods to introduce a desirable number of modifications into bovine serum albumin and horseradish peroxidase in a controlled manner. The low modification to protein ratio is required when the biological activity of the enzyme has to be preserved, and the high modification to protein ratio is needed when producing immunogens. By varying the linker and the site of antigen binding with the carrier protein, we were able to produce the antibodies of high specificity. Protein conjugates of tetracycline were synthesized and characterized. Immunization of mice was carried out and monoclonal antibodies for immunoassay of tetracycline were obtained and tested in ELISA, IC_{50}=5 ug/ml.

Keywords: tetracycline, immunosorbent assay, monoclonal antibodies, horseradish peroxidase

For citation. Kruhlic A. S., Akalovich S. T., Sharko O. L., Shmanai V. V. Preparation of protein conjugates and monoclonal antibodies for immunoassay of tetracycline. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 72–79 (In Russian).

Тетрациклины относятся к группе антибиотиков широкого спектра действия и эффективны в борьбе с различными грамотрицательными и грамположительными микроорганизмами. Однако бесконтрольное применение тетрациклинов в ветеринарии вызывает опасения, так как наличие их остатков в продуктах питания приводит к повышению устойчивости микроорганизмов к антибиотикам [1].

Традиционно для определения содержания антибиотиков, в частности тетрациклина, применяют хроматографические методы [2–4], проточно-инжекционные методы [5], капиллярный электрофорез [6]. Данные методы хороши для точной идентификации искомого соединения или определения одновременно нескольких веществ. Однако они имеют множество недостатков:

требуются дорогостоящее оборудование, высококвалифицированный персонал, длительная пробоподготовка. Поэтому на смену им приходят экспрессные иммунохимические методы анализа [7–10]. Опубликован ряд работ, посвященных синтезу иммуногенных конъюгатов тетрациклина, однако, в большинстве своем они представляют собой использование карбоксильных производных тетрациклина [1, 11] или кросс-связывающих реагентов (фомальдегид, глутаровый альдегид, бензидин) [1, 11, 12].

Цель данной работы – разработка альтернативных методов синтеза гаптенов (функционализированных молекул тетрациклина) и получения их конъюгатов с бычьим сывороточным альбумином (БСА), применяемым в качестве высокомолекулярного белка-носителя для последующей иммунизации и получения антител к антибиотикам тетрациклинового ряда, и пероксидазой хрена, используемой в качестве метки в различных видах иммуноферментного анализа (рис. 1).

Материалы и оборудование. В работе использовали гидрохлорид тетрациклина, гидрохлорид 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида (EDC·HCl), N-гидроксисукцинимид, ди-трет-бутилдикарбонат (Fluka); 3-(проп-2-ин-1-илокси)пропан-1-амин, гидразид азидомасляной кислоты, гидразид оксимасляной кислоты (Aurora Fine Chemicals); 4-аминобензойную кислоту, 3-аминобензойную кислоту, 3-амино-5-нитробензойную кислоту, аскорбат натрия, азид натрия, диизопропилэтиламин (DIPEA), тетраметилбензидин (ТМБ), *трис*(3-гидроксипропилтриазолилметил)амин (THPTA), полный адъювант Фрейнда (ПАФ), неполный адъювант Фрейнда (НАФ), этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевую соль (Aldrich); натрий-фосфатный буфер (НФБ), твин-20 (Roth); БСА (J.T.Baker); антитела, специфичные к тетрациклину (Ridascreen); гидроксид натрия (ч.д.а.), хлорид натрия (х.ч.), периодат натрия (ч.д.а.), сульфат натрия (х.ч.), карбонат натрия (х.ч.), гидрокарбонат натрия (х.ч.), нитрит натрия (х.ч.), перекись водорода (30 %) ГОСТ 177-88, аммиака 25 %-ный водный раствор (ч.д.а.), сульфат меди (х.ч.).

Метанол, этанол, уксусную кислоту, этилацетат, диоксан, диэтиловый эфир, ацетон, хлористый метилен, пиридин, триэтиламин, ДМСО очищали перегонкой и при необходимости абсолютизировали по описанным методикам [13].

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре «СОЛАР PB2201». Для колоночной гель-фильтрации использовали Sephadex G-25 (Pharmacia Fine Chemicals); для иммуноферментного анализа – 96-луночные полистирольные планшеты «Costar». Оптическую плотность в лунках планшета регистрировали на фотометре «BIOTEK EL×800».

Синтез гаптенов.

Гаптен тетрациклина 2a. 20 мг (146 мкмоль) 4-аминобензойной кислоты растворили в 1 мл 0,2 N HCl, охладили до 0 °С, добавили раствор 12 мг (174 мкмоль) $NaNO_2$ и перемешивали при 0 °С 1 ч. Затем добавили 300 мкл 3 М раствора мочевины, перемешивали 15 мин. 72 мг (146 мкмоль) гидрохлорида тетрациклина растворили в 0,5 М боратном буфере с pH 8,5, охладили до 0 °С и добавили к этой смеси раствор соли диазония. Реакционную смесь подщелачивали до pH 9,5 и перемешивали 2 ч при 0 °С в темноте в атмосфере аргона. Затем добавили 30 мг (160 мкмоль) 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида гидрохлорида, перемешивали 15 мин, добавили 20 мг (180 мкмоль) N-гидроксисукцинимида и перемешивали 30 мин. Полученный активированный эфир диазопроизводного **2a** в конъюгацию с БСА вводили без выделения.

Гаптен тетрациклина 2b. 20 мг (146 мкмоль) 3-аминобензойной кислоты растворили в 1 мл 0,2 N HCl, охладили до 0 °С, добавили раствор 12 мг (174 мкмоль) $NaNO_2$ и перемешивали при 0 °С 1 ч. Затем добавили 300 мкл 3 М раствора мочевины и перемешивали 15 мин. 72 мг (146 мкмоль) гидрохлорида тетрациклина растворили в 0,5 М боратном буфере с pH 8,5, охладили до 0 °С и добавили раствор соли диазония. Реакционную смесь подщелачивали до pH 9,5 и перемешивали 2 ч при 0 °С в темноте в атмосфере аргона. Затем добавили 30 мг (160 мкмоль) 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида гидрохлорида, перемешивали 15 мин, добавили 20 мг (180 мкмоль) N-гидроксисукцинимида и перемешивали 30 мин. Активированный эфир диазопроизводного **2b** в конъюгацию с БСА вводили без выделения.

Гаптен тетрациклина 2c. 24 мг (134 мкмоль) 3-нитро-5-аминобензойной кислоты растворили в 1 мл 0,2 N HCl, охладили до 0 °С, добавили раствор 12 мг (174 мкмоль) $NaNO_2$ и перемешивали при 0 °С 1 ч. Затем добавили 30 мкл 3 М раствора мочевины, перемешивали 15 мин. 77 мг (160 мкмоль) гидрохлорида тетрациклина растворили в 0,5 М боратном буфере с pH 8,5,

охладили до 0 °С и добавили к этому раствору раствор соли диазония. Реакционную смесь подщелачивали до pH 9,5 и перемешивали 2 ч при 0 °С в темноте в атмосфере аргона. Затем добавили 34 мг (180 мкмоль) 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида гидрохлорида, перемешивали 15 мин, добавили 23 мг (200 мкмоль) N-гидроксисукцинимида и перемешивали 30 мин. Активированный эфир диазопроизводного **2c** в конъюгацию с БСА вводили без выделения.

4-амино-N-(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)бензамид 3a. 75 мг (0,55 ммоль) 4-аминобензойной кислоты растворили в 10 мл пиридина, добавилили 140 мг (1,22 ммоль) N-гидроксисукцинимида, 110 мг (0,53 ммоль) дициклогексилкарбодиимида и 140 мг (1,22 ммоль) 3-(проп-2-ин-1-илокси)пропан-1-амина. Перемешивали 24 ч, растворитель удалили при пониженном давлении и выделили при помощи колоночной хроматографии 85 мг продукта в виде коричневого порошка (67 %).

3-нитро-5-амино-N-(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)бензамид 3c. 100 мг (0,55 ммоль) 3-нитро-5-аминобензойной кислоты растворили в 10 мл пиридина, добавили 140 мг (1,22 ммоль) N-гидроксисукцинимида, 110 мг (0,53 ммоль) дициклогексилкарбодиимида и 140 мг (1,22 ммоль) 3-(проп-2-ин-1-илокси)пропан-1-амина. Перемешивали 24 ч, растворитель удалили при пониженном давлении и выделили при помощи колоночной хроматографии 100 мг продукта в виде оранжевого порошка (60 %).

Гаптен тетрациклина 4a. 59 мг (0,25 ммоль) 4-амино-N-(3-(проп-2-ин-1-илокси)пропил)бензамида **3a** растворили в 2 мл 0,2 N HCl, охладили до 0 °С, добавили раствор 52 мг (0,75 ммоль) $NaNO_2$ и перемешивали при 0 °С 1 ч. Затем добавили 200 мкл 3 М раствора мочевины, перемешивали 15 мин. 144 мг (0,30 ммоль) гидрохлорида тетрациклина растворили в 0,5 М боратном буфере с pH 8,5, охладили до 0 °С и добавили к этому раствору раствор соли диазония. Реакционную смесь подщелачивали до pH 9,5, перемешивали 2 ч при 0 °С в темноте в атмосфере аргона и без выделения вводили в конъюгацию с БСА.

Гаптен тетрациклина 4c. 0,59 мг (2,33 мкмоль) 3-нитро-5-амино-N-(3-(проп-2-ин-1-илокси) пропил)бензамида **3c** растворили в 100 мкл 0,2 N HCl, охладили до 0 °С, добавили раствор 0,56 мг (8,12 мкмоль) $NaNO_2$ и перемешивали при 0 °С 1 ч. Затем добавили 20 мкл 3 М раствора мочевины, перемешивали 15 мин. 1,44 мг (3,00 мкмоль) гидрохлорида тетрациклина растворили в 0,5 М боратном буфере с pH 8,5, охладили до 0 °С и добавили к этому раствору раствор соли диазония. Реакционную смесь подщелачивали до pH 9,5, перемешивали 2 ч при 0 °С в темноте в атмосфере аргона и без выделения вводили в конъюгацию с БСА.

Синтез конъюгатов.

Белковый конъюгат 5. 30 мг (0,45 мкмоль) БСА растворили в 0,2 N $NaHCO_3$, охладили до 0 °С, добавили раствор 11,0 мг (16 мкмоль) N-гидроксисукцинимидного эфира тетрациклина **2a** и перемешивали 2 ч при 0 °С в темноте в атмосфере аргона. После этого выделяли полученный конъюгат эксклюзионной гель-хроматографией, элюируя 10 мМ TEAA, pH 7,2.

Белковый конъюгат 6. 30 мг (0,45 мкмоль) БСА расторили в 0,2 N $NaHCO_3$, охладили до 0 °С, добавили раствор 5,1 мг (22,5 мкмоль) N-гидроксисукцинимидного эфира азидомасляной кислоты в ДМСО и перемешивали 2 ч при 0 °С, после чего выделяли модифицированный БСА эксклюзионной гель-хроматографией, элюируя 10 мМ триэтиламмоний ацетатным буфером (TEAA) pH 7,2. Затем добавляли 15,4 мг (22,5 мкмоль) тетрациклин-алкина **3a**, 150 мкл 100 мМ TEAA, pH 7,2, 100 мкл 100 мМ $CuSO_4$, 110 мкл 10 мМ THPTA, 300 мкл 10 мМ аскорбата натрия и перемешивали 48 ч в темноте в атмосфере аргона. Выделяли полученный конъюгат эксклюзионной гель-хроматографией 10 мМ TEAA, pH 7,2.

Белковый конъюгат 7. 30 мг (0,45 мкмоль) БСА растворили в 0,2 N $NaHCO_3$, охладили до 0 °С, добавили раствор 11,0 мг (16 мкмоль) N-гидроксисукцинимидного эфира тетрациклина **2b** и перемешивали 2 ч при 0 °С в темноте в атмосфере аргона. После этого выделяли полученный конъюгат эксклюзионной гель-хроматографией, элюируя 10 мМ TEAA, pH 7,2.

Белковый конъюгат 8. 30 мг (0,45 мкмоль) БСА растворили в 0,2 N $NaHCO_3$, охладили до 0 °С и добавили раствор 11,6 мг (16 мкмоль) N-гидроксисукцинимидного эфира тетрациклина **2c** и перемешивали 2 ч при 0 °С в темноте в атмосфере аргона. Полученный конъюгат выделяли эксклюзионной гель-хроматографией, элюируя 10 мМ TEAA, pH 7,2.

Пероксидазный конъюгат 9. 0,5 мг (11,3 нмоль) пероксидазы из корня хрена растворили в 0,2 N $NaHCO_3$, охладили до 0 °С, добавили раствор 0,083 мг (113 нмоль) N-гидроксисукцинимидного эфира тетрациклина **2с** и перемешивали 2 ч при 0 °С в темноте в атмосфере аргона. Полученный конъюгат выделяли эксклюзионной гель-хроматографией, элюируя 10 мМ ТЕАА, pH 7,2.

Пероксидазный конъюгат 10. 0,5 мг (11,3 нмоль) пероксидазы из корня хрена растворили в 450 мкл воды, добавили 50 мкл 0,1 М раствора $NaIO_4$ и перемешивали 30 мин. Окисленную пероксидазу из корня хрена выделяли эксклюзионной гель-хроматографией, элюируя 1 мМ ТЕАА, pH 5,0. Затем добавляли 0,002 мг (16 нмоль) гидразида азидомасляной кислоты, 10 мкл 1 М ТЕАА, pH 9,2 и перемешивали 12 ч, после чего добавляли избыток гидразида оксимасляной кислоты, перемешивали еще 2 ч и выделяли высокомолекулярную фракцию эксклюзионной гель-хроматографией, элюируя 10 мМ ТЕАА, pH 7,2. Добавляли 0,083 мг (113 нмоль) тетрациклин-алкина **3с**, 15 мкл 10 мМ ТЕАА, pH 7,2, 10 мкл 10 мМ $CuSO_4$, 11 мкл 10 мМ THPTA, 30 мкл 10 мМ аскорбата натрия и перемешивали 48 ч в темноте в атмосфере аргона. Полученный конъюгат выделяли эксклюзионной гель-хроматографией 10 мМ ТЕАА, pH 7,2.

Получение антител. Самок мышей Balb/C в возрасте 10–12 недель иммунизировали внутрибрюшинно по схеме, представленной в таблице. Титр специфических антител в плазме крови мышей опреледяли на 10-е сутки после второй и последующих иммунизаций методом непрямого ИФА, сорбируя на твердой фазе конъюгат 7. Мышиные МКА получали с помощью гибридомной технологии слиянием иммунных спленоцитов мыши, у которой выявлялся наибольший титр специфических антител, с миеломными клетками P3X63/Ag8.653 [14, 15].

Схема иммунизации мышей

Mice immunization scheme

Номер иммунизации	Интервал, сут	Количество иммуногена, мкг	Адъювант	Иммуноген
1		50	ПАФ	6
2	28	25	НАФ	6
3	20	25	НАФ	5
4	21	25	НАФ	5

Непрямой иммуноферментный анализ. В лунки полистирольного планшета вносили конъюгаты **7**, **8** по 100 мкл с концентрацией 1 мкг/мл в 0,1 М карбонатном буфере, pH 9,6. Сорбировали 2 ч при 37 °С, отмывали планшет 3 раза раствором НФБ, содержащим 0,1 % твин-20 (НФБ-твин-20). Добавляли по 100 мкл раствора плазмы в блокирующем буфере (НФБ, содержащий 0,1 % твин-20 и 1 % БСА) и инкубировали 50 мин при 37 °С при перемешивании, отмывали планшет 3 раза раствором НФБ-твин-20. Добавляли по 100 мкл раствора кроличьих

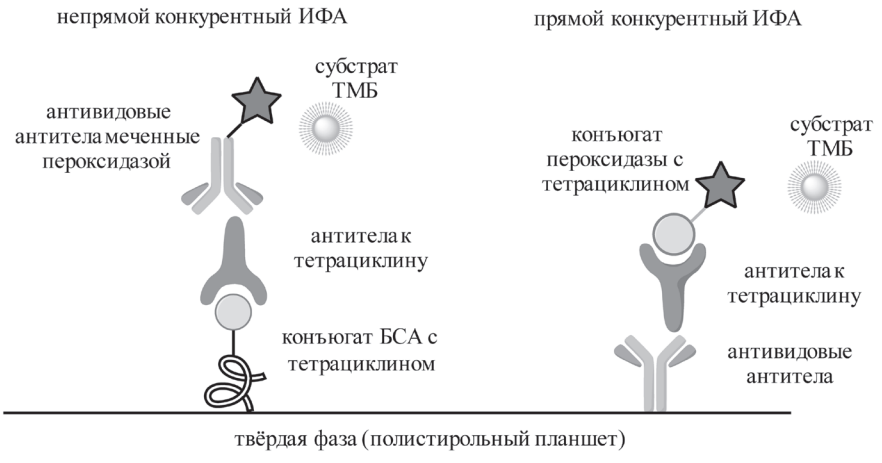


Рис. 1. Схема прямого и непрямого конкурентного ИФА

Fig. 1. Direct and indirect ELISA schemes

антивидовых антител, меченных пероксидазой из корня хрена, инкубировали 30 мин при 37 °С и перемешивании, отмывали планшет 4 раза раствором НФБ-твин-20. Затем добавляли по 100 мкл субстрата ТМБ, инкубировали 10 мин при 37 °С. Останавливали реакцию 100 мкл 5 % H_2SO_4 и измеряли оптическую плотность раствора в лунках при 450 нм.

Прямой иммуноферментный анализ. В лунки полистирольного планшета вносили по 100 мкл кроличьих антивидовых антител в 0,1 М карбонатном буфере, pH 9,6, сорбировали 2 ч при 37 °С, отмывали планшет 3 раза раствором НФБ-твин-20. Затем вносили по 100 мкл раствора положительных клонов в блокирующем буфере в разведении 1:100, инкубировали 1 ч при 37 °С, отмывали планшет 3 раза раствором НФБ-твин-20. Добавляли по 50 мкл раствора конъюгатов **9, 10** и 50 мкл стандартного раствора тетрацилкина в НФБ, инкубировали 1 ч при 37 °С, отмывали планшет 4 раза раствором НФБ-твин-20. Добавляли по 100 мкл субстрата ТМБ, инкубировали 10 мин при 37 °С. Останавливали реакцию 100 мкл 5 % H_2SO_4 и измеряли оптическую плотность раствора в лунках при 450 нм (рис. 1).

Результаты и их обсуждение. Так как молекула тетрациклина довольно мала (444,5 г/моль) для самостоятельной генерации иммунного ответа, для получения специфических антител необходимо синтиезировать конъюгаты гаптена с белком-носителем. Структура таких конъюгатов, выступающих в роли иммуногенов, играет важную роль в формировании иммунного ответа. На первом этапе были синтезированы гаптены, позволяющие осуществить различные подходы к синтезу конъюгатов, тем самым исключив влияние пространственной вставки на получаемые антитела. Одним из таких подходов является получение карбоксильных производных по описанной ранее реакции азосочетания тетрациклина с аминобензойной кислотой [11]. За основу конструкции линкеров мы взяли пара-аминобензойную кислоту **1a**, а также ее производные с измененным положением аминогруппы **1b** и дополнительно содержащее нитрогруппу **1c**, с последующим получением их активированных эфиров **2a–c** (рис. 2).

Современным эффективным подходом к синтезу конъюгатов гаптенов с белками является применение биортогональных реакций, в частности клик-химии – медь-катализируемого диполярного циклоприсоединения азидов к алкинам. Для этого по реакции азосочетания были получены гаптены **4a, 4c** (рис. 3), содержащие терминальную ацетиленовую группу (**3a, 3c).** Мы установили, что в условиях получения амида не требуется постановка защитной группы на аминогруппу аминобензойной кислоты, поскольку реакция идет избирательно по алифатической аминогруппе пропинилоксипропиламина. Двухстадийный формат реакции без выделения промежуточного продукта и без постановки защиты на аминогруппу позволил сократить количество стадий и повысить общий выход продукта.

Синтез конъюгатов тетрациклина с БСА проводили с использованием обоих подходов: реакции аминогрупп белка с активированными производными тетрациклина и клик-химии с пред-

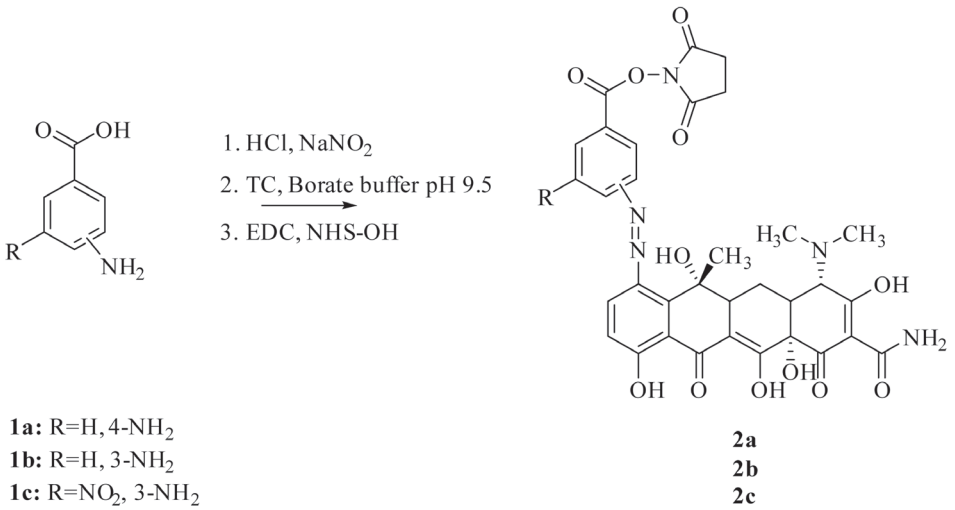


Рис. 2. Схема синтеза активированных эфиров тетрациклина

Fig. 2. Synthesis of activated tetracycline esters

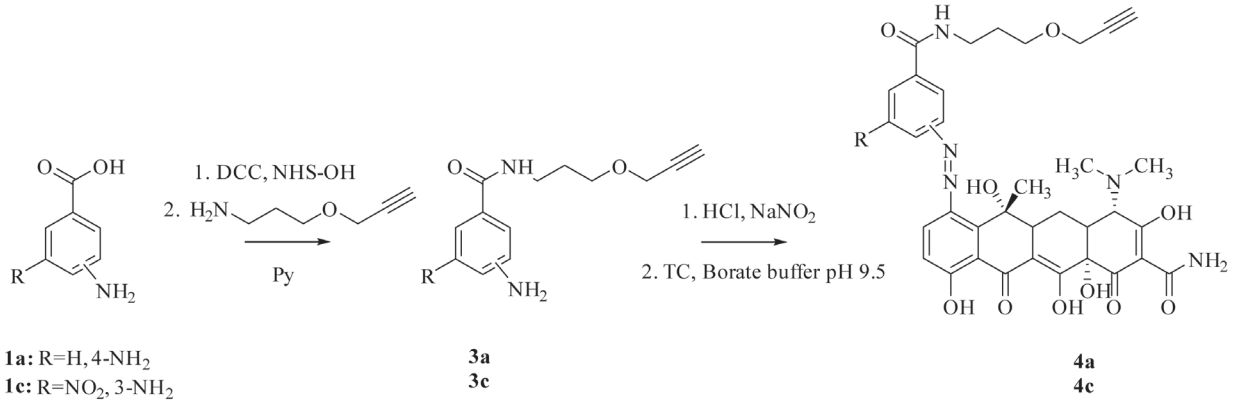


Рис. 3. Схема синтеза алкин-производных тетрациклина

Fig. 3. Synthesis of alkyne-derivatives of tetracycline

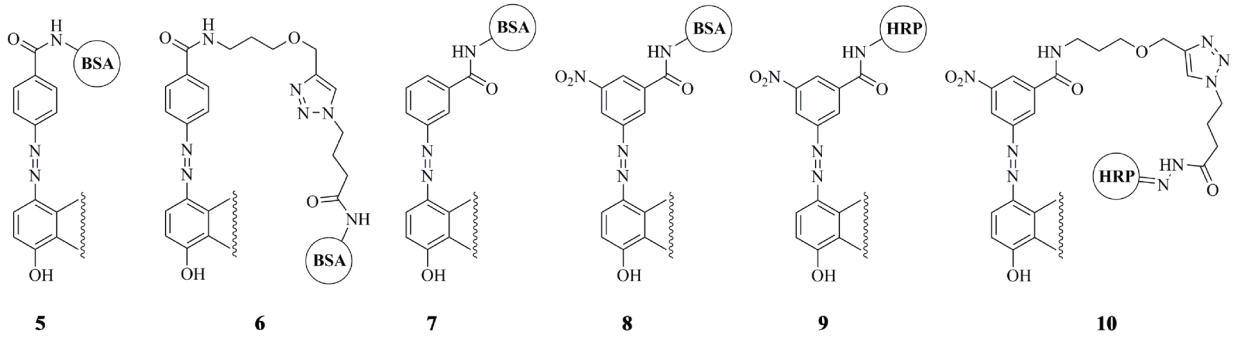


Рис. 4. Структуры линкеров в конъюгатах тетрациклина с БСА и пероксидазой

Fig. 4. Structures of linkers in tetracycline conjugates with BSA and peroxidase

варительной модификацией БСА азидными группами (рис. 4). Состав конъюгатов оценивали по УФ и МАЛДИ-МС спектрам. Степень модификации составила 15–20 молекул тетрациклина на молекулу белка.

Для иммунизации мышей были выбраны конъюгаты **5** и **6**. Выделенные индивидуальные клоны тестировали в непрямом ИФА. По результатам проверки были выбраны клоны, которые обладали антигенсвязывающими свойствами по отношению к тетрациклину, не проявляли перекрестной активности на линкер и белок-носитель и обладали максимальным титром. Этого удалось достичь, используя для сорбции на твердой фазе конъюгаты **7** и **8** с изменениями в структуре линкера по сравнению с конъюгатами, которыми проводилась иммунизация.

Для прямого варианта ИФА с использованием аналогичных подходов были синтезированы конъюгаты тетрациклина с пероксидазой из корня хрена (рис. 5). Состав полученных конъюгатов оценивали по УФ и МАЛДИ-МС спектрам. Степень модификации составила 1–2 молекулы тетрациклина на молекулу фермента. Кривую конкурентного титрования моноклональных антител, представленную на рис. 5, получали в 5 повторах с использованием пероксидазного конъюгата **10**. Чувствительность определения составила IC_{50}=5 мкг/мл.

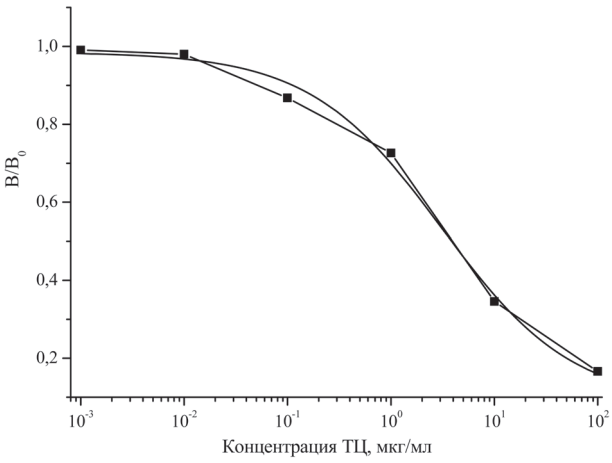


Рис. 5. Калибровочный график прямого ИФА тетрациклина с моноклональными антителами

Fig. 5. Calibration curve of direct tetracycline ELISA with monoclonal antibodies

Заключение. Синтезирован ряд производных тетрациклина, модифицированных карбоксильными и ацетиленовыми группами, которые позволили реализовать сайт-специфическую конъюгацию тетрациклина с белком-носителем и ферментом. Изменение положения аминогруппы в линкере и дополнительное введение нитрогруппы позволяет избежать влияния пространственной вставки на формирование иммунного ответа. Иммунизация синтезированными конъюгатами мышей линии Balb/C позволила получить моноклональные антитела, обладающие специфичностью к молекулам тетрацилкина в прямом иммуноферментном анализе. Установлено положительное влияние удлиненного линкера в пероксидазном конъюгате на результаты прямого иммуноферментного анализа. Разработанные методы синтеза конъюгатов с использованием клик-химии могут быть использованы для получения новых высокоэффективных иммуногенов.

Благодарности. Выражаем благодарность доктору Кристоферу Вайзе (Свободный Университет, Берлин) за помощь в снятии и интерпретации масс-спектров.

Acknowledgements. We thank Dr. Christoph Weise (Freie Universität Berlin) for assistance in obtaining and interpreting the mass-spectra.

Список использованных источников

1. Synthesis of haptens and development of a sensitive immunoassay for tetracycline residues: Application to honey samples / N. Pastor-Navarro [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2007. – Vol. 594. – P. 211–218.

2. Ahmed, F. E. Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks / F. E. Ahmed // Trends Anal. Chem. – 2001. – Vol. 20, N. 11. – P. 649–661.

3. Santos, F. J. The application of gas chromatography to environmental analysis / F. J. Santos, M. T. Galceran // Trends Anal. Chem. – 2002. – Vol. 21, N 9–10. – P. 672–685.

4. Sherma, J. Recent advances in the thin-layer chromatography of pesticides: a review / J. Sherma // J. AOAC Int. – 2003. – Vol. 86, N 3. – P. 602–611.

5. Flow Injection Methods of Analysis for Waters. II. Organic Pollutants / A. F. Dunec [et al.] // Crit. Rev. Anal. Chem. – 2003. – Vol. 33, N 1. – P. 57–68.

6. Pico, Y. Capillary electrophoresis for the determination of pesticide residues / Y. Pico, R. Rodriguez, J. Manes // Trends Anal. Chem. – 2003. – Vol. 22, N 3. – P. 133–151.

7. Meulenberg, E. P. Investigation of indicative methods: Validation of several commercial ELISAs for pesticides / E. P. Meulenberg, L. G. de Vree, J. Dogterom // Anal. Chim. Acta. – 1999. – Vol. 399, N 1–2. – P. 143–149.

8. Koester, C. J. Environmental analysis / C. J. Koester, S. L. Simonich, B. K. Esser // Anal. Chem. – 2003. – Vol. 75, N 12. – P. 2813–2829.

9. Richardson, S. D. Water analysis: emerging contaminants and current issues / S. D. Richardson // Anal. Chem. – 2003. – Vol. 75, N 12. – P. 2831–2857.

10. Nistor, C. Bioanalytical tools for monitoring polar pollutants / C. Nistor, J. Emnéus // Waste Management. – 1999. – Vol. 19. – P. 147–170.

11. Preparation of Anti–Tetracycline Antibodies and Development of an Indirect Heterologous Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay to Detect Residues of Tetracycline in Milk / Yu. Zhang [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2007. – Vol. 55, N 2. – P. 211–218.

12. Burkin, M. A. Improved group determination of tetracycline antibiotics in competitive enzyme–linked immunosorbent assay / M. A. Burkin, I. A. Galvidis // Food and Agricultural Immunology. – 2009. – Vol. 20, N 3. – P 245–252.

13. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер [и др.]. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 520 с.

14. Антитела. Методы: в 2 т / Д. Кэтти [и др.]. – М.: Мир, 1991. – Т. 1. – 287 с.

15. Howard, G. C. Basic methods in antibody production and characterization / G. C. Howard, D. R. Bethell. – Boca Raton : CRC Press, 2000. – 271 p.

References

1. Pastor-Navarro N., Morais S., Maquieira A., Puchades R. Synthesis of haptens and development of a sensitive immunoassay for tetracycline residues: Application to honey samples. *Analytica Chimica Acta*, 2007, vol. 594, pp. 211–218. Doi: 10.1016/j.aca.2007.05.045

2. Ahmed F. E. Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks. *Trends in Analytical Chemistry*, 2001, vol. 20, no. 11, pp. 649–661. Doi: 10.1016/S0165–9936(01)00121–2

3. Santos F. J., Galceran M. T. The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, vol. 21, no. 9–10, pp. 672–685. Doi: 10.1016/S0165–9936(02)00813–0

4. Sherma J. Recent advances in the thin-layer chromatography of pesticides: a review. *Journal of AOAC International*, 2003, vol. 86, no. 3, pp. 602–611.

5. Dunec A. F., Cheregi M., Calatayud J. M., Garcia Mateo J. V., Aboul Enein H. Y. Flow Injection Methods of Analysis for Waters. II. Organic Pollutants. *Critical Reviews in Analytical Chemistry,* 2003, vol. 33, no.1, pp. 57–68. Doi: 10.1080/713609154

6. Pico Y., Rodrıguez R., Manes J. Capillary electrophoresis for the determination of pesticide residues. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, vol. 22, no. 3, pp. 133–151. Doi: 10.1016/S0165–9936(03)00302–9

7. Meulenberg E. P., de Vree L. G., Dogterom J. Investigation of indicative methods: Validation of several commercial ELISAs for pesticides. *Analytica Chimica Acta*, 1999, vol. 399, no. 1–2, pp. 143–149. Doi: 10.1016/s0003-2670(99)00585-1

8. Koester C. J., Simonich S. L., Esser B. K. Environmental analysis. *Analytical Chemistry*, 2003, vol. 75, no. 12, pp. 2813–2829. Doi: 10.1021/ac030131t.

9. Richardson S. D. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry,* 2003, vol. 75, no. 12, pp. 2831–2857. Doi : 10.1021/acs.analchem.7b04577

10. Nistor C., Emnéus J. Bioanalytical tools for monitoring polar pollutants. *Waste Management*, 1999, vol. 19, pp. 147–170. Doi: 10.1016/S0956–053X(99)00006–9

11. Zhang Y., Lu S., Liu W., Zhao C., Xi R. Preparation of Anti-Tetracycline Antibodies and Development of an Indirect Heterologous Competitive Enzyme–Linked Immunosorbent Assay to Detect Residues of Tetracycline in Milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, Vol. 55, no. 2, pp. 211–218. Doi: 10.1021/jf062627s

12. Burkin M. A., Galvidis I. A. Improved group determination of tetracycline antibiotics in competitive enzyme-linked immunosorbent assay. *Food and Agricultural Immunology*, 2009, vol. 20, no. 3, pp. 245–252. Doi: 10.1080/09540100903078604

13. Weissberger A., Proskauer E., Riddick J. A., Toops E. E. *Organic solvents: Physical properties and methods of purification*. Interscience Publishers, 1935. 212 p.

14. Catty D., Raykundaliya Ch., Braun J., Ling N. R.., Gordon D., Arvieux J.., Williams A. F. *Antibodies. Vol. 1. A practical approach*. Oxford and Washington, IRL Press Limited, 1988. 204 p.

15. Howard G. C., Bethell D. R. *Basic methods in antibody production and characterization*. Boca Raton : CRC Press, 2000. 271 p. Doi: 10.1201/9781420036534

Информация об авторах

Круглик Александр Сергеевич – науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.kruhlik@gmail.com

Акалович Светлана Тадеушевна – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник, Республиканский научно-практический центр трансфузиологии и медицинских биотехнологий (Долгиновский тракт, 160, 220053, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svkoleda@mail.ru

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

Aliaksandr S. Kruhlik – Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.kruhlik@gmail.com

Svetlana T. Akalovich – Ph. D. (Biology), Senior researcher, Research and Production Center for Hematology and Medical Biotechnology (160, Dolginovski tract, 220053, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svkoleda@mail.ru

Olga L. Sharko – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, 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, 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)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 577.175.62+577.175.64

Поступила в редакцию 17.01.2017
Received 17.01.2017

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

Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ 2-ХЛОРНИКОТИНАТОВ, НИКОТИНАТА И ПИРАЗИНОАТА 7-ЗАМЕЩЕННЫХ 19-НОРТЕСТОСТЕРОНОВ

Аннотация. Синтезированы новые сложные эфиры изомерных 7-метил-19-нортестостеронов и 2-хлорникотиновой, никотиновой и пиразинкарбоновой кислот. В результате 1,6-присоединения метилмагнийиодида по 6(7)-двойной связи ацетата 19-нор-6-дегидротестостерона в присутствии ацетата меди (II) получены 17β-ацетокси-7α-метилэстр-4-ен-3-он и его 7β-изомер. Метанолиз этих изомеров в присутствии карбоната калия и последующее ацилирование полученных 17β-гидрокси-7α-метилэстр-4-ен-3-она и 17β-гидрокси-7β-метилэстр-4-ен-3-она хлорангидридами 2-хлорникотиновой, никотиновой и пиразинкарбоновой кислот в присутствии 4-диметиламинопиридина (ДМАП) позволило синтезировать целевые 17β-(2-хлорникотиноилокси)-7α-метилэстр-4-ен-3-он, 17β-(2-хлорникотиноилокси)-7β-метилэстр-4-ен-3-он, 17β-никотиноилокси-7α-метилэстр-4-ен-3-он и 17β-пиразинкарбонилокси-7α-метилэстр-4-ен-3-он.

Ключевые слова: 7-метил-19-нортестостерон, 2-хлорникотиновая, никотиновая и пиразинкарбоновая кислоты, стероиды, андрогены, химический синтез

Для цитирования. Ковганко, Н. В. Синтез 2-хлорникотинатов, никотината и пиразиноата 7-замещенных 19-нортестостеронов / Н. В. Ковганко, В. И. Долгопалец, Ю. Г. Чернов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 80–86.

M. U. Kauhanka, V. I. Dolgopalets, Yu. G. Charnou

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

SYNTHESIS OF 2-CHLORONICOTINATES, NICOTINATE AND PIRAZINOATE OF 7-SUBSTITUTED 19-NORTESTOSTERONES

Abstract. New 7α- and 7β-methyl-19-nortestosterone derivatives bearing nicotinic, 2-chloronicotinic and pyrazinecarboxylic acids fragments at C-17 have been prepared. The key intermediate, 19-nor-6-dehydrotestosterone acetate, was synthesized from solasodine. A copper (II) acetate catalyzed 1,6-conjugate addition of methylmagnesium iodide to 19-nor-6-dehydrotestosterone acetate led to a mixture of 17β-acetoxy-7α-methylestr-4-en-3-one as major product and its 7β-isomer. Methanolysis and subsequent acylation of the resulting compounds with 2-chloronicotinoyl chloride, nicotinoyl chloride and pyrazinecarbonyl chloride gave the corresponding target 17β-(2-chloronicotinoyloxy)-7α-methylestr-4-en-3-one, 17β-(2-chloronicotinoyloxy)-7β-methylestr-4-en-3-one, 17β-nicotinoyloxy-7α-methylestr-4-en-3-one, 17β-pyrazinecarbonyloxy-7α-methylestr-4-en-3-one.

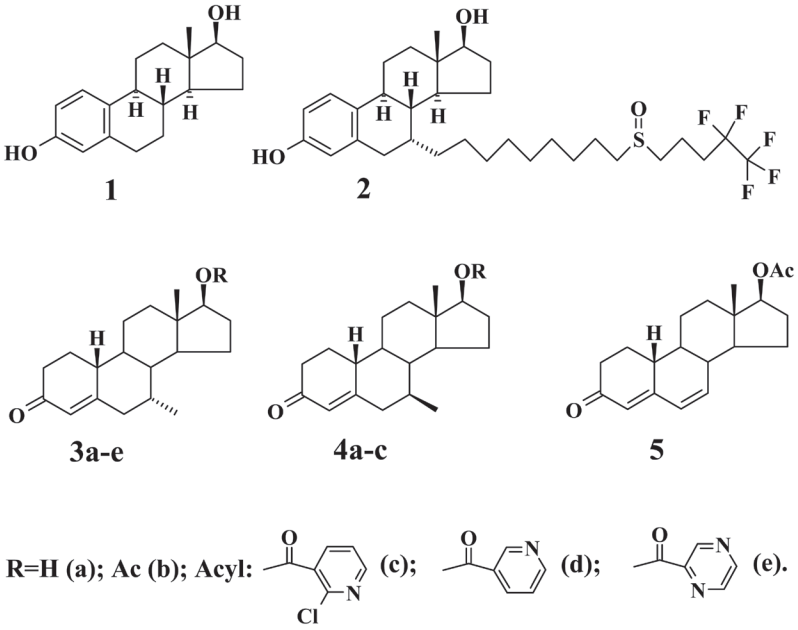
Keywords: 7-methyl-19-nortestosterone, nicotinic acid, 2-chloronicotinic acid, pyrazinecarboxylic acid, steroids, androgens, chemical synthesis

For citation. Kauhanka M. U., Dolgopalets V. I., Charnou Yu. G. Synthesis of 2-chloronicotinates, nicotinate and pirazinoate of 7-substituted 19-nortestosterones. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk= Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 80–86 (In Russian).

Введение. По своему химическому строению известные к настоящему времени стероидные антиэстрогены относятся к производным женского полового гормона эстрадиола (**1**). Такими, например, являются активные действующие вещества фармпрепаратов «Фазлодекс» (**2**) и «Мент» (**3а**, R=H).

Как можно видеть, среди биологически активных соединений группы 7-метилстероидов особое положение занимает 7α-метил-19-нортестостерон (**3а**, R=H). Данное синтетическое соединение обладает высокой андрогенной активностью, в связи с чем имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными мужскими половыми гормонами, такими, как, например, тестостерон. Этот стероид в настоящее время широко используется в качестве действующего вещества мужского контрацептива пролонгированного действия, а также для лечения мужского гипогонадизма [1–7].

© Ковганко Н. В., Долгопалец В. И., Чернов Ю. Г., 2018



Наличие в молекулах изомеров 7-метил-19-нортестостерона вторичной гидроксильной группы при С-17 дает возможность получения на их основе новых биологически активных веществ в результате ее функционализации, например, через получение сложных эфиров. Настоящая работа посвящена синтезу ряда новых сложных эфиров изомеров 7-метил-19-нортестостерона, имеющих при С-17 остатки 2-хлорникотиновой, никотиновой и пиразинкарбоновой кислот. Наш интерес к такого рода соединениям обусловлен высокой биологической активностью веществ, имеющих в своей структуре α-хлорпиридиновый цикл. Данный структурный фрагмент содержится в молекулах ингибиторов никотиновых ацетилхолиновых рецепторов – инсектицидов группы неоникотиноидов или природного алкалоида эпибатидина, проявлящего свойства ненаркотического анальгетика [8–11].

Одним из ключевых промежуточных веществ в нашем синтезе является ацетат 19-нор-6-дегидротестостерона **5**. Данный стероид получен нами из соласодина многостадийной последовательностью реакций, включая образование 19-гидрокситестостерона по методу [12]. При реакции сопряженного 1,6-присоединения метилмагнийиодида по 6(7)-двойной связи стероида **5** в присутствии ацетата меди (II) с умеренными выходами были синтезированы два вещества. При этом основному продукту на основании данных спектров было приписано строение 7α-метилстероида **3b**, а минорному – 7β-метилстероида **4b**.

Материалы и методы. Дальнейшие химические трансформации стероидов **3b** и **4b** заключались в следующем. Метанолизом 17-ацетоксигруппы соединения **3b** в присутствии карбоната калия был получен 17β-гидроксистероид **3a**. Ацилирование 17-гидроксигруппы в соединении **3a** под действием хлорангидридов 2-хлорникотиновой, никотиновой и пиразинкарбоновой кислот в пиридине в присутствии ДМАП приводит к целевым 2-хлорникотинату **3c**, никотинату **3d** и пиразиноату **3e**.

Аналогичным образом при метанолизе ацетоксигруппы в 7β-метилстероиде **4b** в присутствии карбоната калия синтезирован 17β-спирт **4a**. Ацилированием соединения **4a** под действием 2-хлорникотиноилхлорида в пиридине в присутствии ДМАП получили целевой 2-хлорникотинат **4c**. Строение полученных сложных эфиров **3c**, **3d**, **3e** и **4c** однозначно следует из данных спектров.

Ранее [13] нами были получены и описаны соединения этого ряда: 17β-(6-хлорникотиноилокси)-7α-метилэстр-4-ен-3-он, 17β-(6-хлорникотиноилокси)-7β-метилэстр-4-ен-3-он и 17β-(6-метоксиникотиноилокси)-7α-метил-эстр-4-ен-3-он.

Данные по биологической активности синтезированных веществ будут сообщены в следующих публикациях.

Экспериментальная часть. ИК-спектры записаны на FTIR-спектрометре Bomem-Michelson 100 в области 700–3600 $см^{-1}$. Спектры ЯМР записаны на приборе Bruker Avance 500 (рабочая

частота 500,13 МГц для ^{1}H и 125,75 МГц для ^{13}C) в растворах. Химические сдвиги приведены относительно ТМС как внутреннего стандарта. Масс-спектры регистрировались на комплексе ВЭЖХ Agilent 1200 RRCC с масс-детектором Agilent 6410 Triple Quad [c/m] в режиме электроспрея (ECI). Значения *m*/*z* приведены для наиболее интенсивных пиков. Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали с помощью пластинок Kieselgel 60 F_{254} фирмы Merck. Температуры плавления определены на блоке Кофлера.

Взаимодействие диенона 5 с метилмагнийиодидом. В предварительно прогретую открытым пламенем в токе сухого азота четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную подводом газа, обратным холодильником со счетчиком пузырьков, погружным термометром и капельной воронкой, поместили 1,20 г (50,0 ммоль) магниевых опилок, 10 мл сухого диэтилового эфира и при перемешивании в течение 40 мин прибавляли раствор 3,0 мл (6,84 г, 48,2 ммоль) метилиодида в 5 мл эфира, поддерживая умеренное кипение смеси. По окончании прибавления метилиодида продолжали кипячение 40 мин, затем смесь охладили до –8 °С и прибавили 0,30 г (1,65 ммоль) безводного ацетата меди (II). Спустя 10 мин прибавили 0,30 г (0,29 мл, 1,67 ммоль) гексаметилфосфортриамида, еще через 10 мин прибавили по каплям в течение 30 мин раствор 0,95 г (3,02 ммоль) диенона **5** в 20 мл сухого диэтилового эфира. По окончании прибавления раствора диенона смесь перемешивали 1,5 ч при –7 °С, затем прибавили по каплям раствор 2,5 мл ледяной уксусной кислоты в 5 мл эфира, причем температура реакционной смеси поднялась до +5 °С. К полученной суспензии прибавили 50 мл этилацетата и 40 мл раствора 10 г хлорида аммония и 15 мл 20 %-ного водного аммиака в 100 мл воды. Смесь встряхивали до почти полного растворения осадка, фильтровали, водный слой отделяли и экстрагировали 50 мл этилацетата. Объединенные органические экстракты промывали вышеописанным раствором хлорида аммония и аммиака в воде (2×40 мл) и насыщенным раствором хлорида натрия (40 мл), сушили безводным сульфатом магния. Остаток после отгонки растворителя (1,02 г) растворили в смеси 20 мл пиридина и 20 мл уксусного ангидрида, выдерживали 3 сут при комнатной температуре, затем упарили досуха, затем соупарили с 20 мл толуола. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (ЛЛ$_{254}$ 5/40μ), элюируя смесями циклогексана с этилацетатом, постепенно увеличивая количество последнего (от 15:1 до 8:1). Получили последовательно:

фракция 1: 0,28 г (28,0 %) **17β-ацетокси-7α-метилэстр-4-ен-3-он 3b**. Спектр ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0,77 (3H, д, J 7,0 Гц, C^{7}-Me), 0,86 (3H, с, 18-Me), 2,05 (3H, с, OAc), 4,62 (1H, дд, J_1 9,0 Гц, J_2 8,5 Гц, C^{17}H$_α$), 5,84 (1H, уш. с, C^{4}H). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 12,02 (CH_3), 12,80 (CH_3), 21,18 (CH_3), 22,64 (CH_2), 26,52 (CH_2), 26,73 (CH_2), 27,35 (CH_2), 30,01 (CH), 36,49 (CH_2), 36,66 (CH_2), 42,19 (CH), 42,40 (CH), 42,71 (C), 42,98 (CH), 43,43 (CH_2), 46,27 (CH), 82,56 (CH), 126,56 (CH), 164,90 (C), 171,18 (C), 199,60 (C). Масс-спектр (*m*/*z*): 331 $(M+1)^+$, 316 $(M+1 – CH_3)^+$, 271 $(M+1 – AcOH)^+$. Вычислено для $C_{21}H_{30}O_3$: МВ 330,471;

фракция 2: 0,03 г (3,0 %) смесь **3b** и **4b** (по данным спектров ^{1}H ЯМР);

фракция 3: 0,13 г (13,0 %) **17β-ацетокси-7β-метилэстр-4-ен-3-он 4b**. Спектр ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0,86 (3H, с, 18-Me), 1,04 (3H, д, J 6,0 Гц, C^{7}-Me), 2,05 (3H, с, OAc), 4,57 (1H, т, J 9,0 Гц, C^{17}H$_α$), 5,80 (1H, уш. с, C^{4}H). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 12,25 (CH_3), 21,19 (CH_3), 22,79 (CH_3), 26,27 (CH_2), 26,86 (CH_2), 27,12 (CH_2), 27,54 (CH_2), 36,45 (CH_2), 36,53 (CH_2), 37,82 (CH), 42,21 (CH), 43,74 (C), 45,73 (CH_2), 47,07 (CH), 49,53 (CH), 49,63 (CH), 82,23 (CH), 123,59 (CH), 166,41 (C), 171,23 (C), 199,96 (C). Масс-спектр (*m*/*z*): 331 (M+1), 316 ($M+1 – CH_3$). Вычислено для $C_{21}H_{30}O_3$: МВ 330,471;

фракция 4: 0,05 г (5,3 %) исходного диенона **5**.

7α-метилэстр-4-ен-17β-ол-3-он (7α-метил-19-нортестостерон) 3a. 0,28 г (0,847 ммоль) 7α-метил-19-нортестостерон-17-ацетата **3b** растворили в 30 мл сухого метанола, прибавили 0,28 г (2,03 ммоль) безводного карбоната калия, перемешивали при комнатной температуре 48 ч до исчезновения исходного соединения по данным ТСХ (система циклогексан–этилацетат 1:1). Затем к смеси прибавили 0,5 мл ледяной уксусной кислоты, метанол отогнали в вакууме, остаток распределили между 20 мл воды и 70 мл этилацетата. Органический слой отделили, водный слой экстрагировали этилацетатом (2×10 мл). Объединенные органические экстракты промыли водой (2×20 мл), сушили безводным сульфатом магния, растворитель удалили в вакууме. Остаток после отгонки растворителя (0,27 г) хроматографировали на колонке с силикагелем (ЛЛ$_{254}$ 5/40μ),

элюируя системой циклогексан–этилацетат, изменяя соотношение растворителей от 14:1 до 3:1. Получили 0,15 г (61,4 %) 17-гидроксистероида **3a**. Спектр ^{1}H ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 0,54 (3H, д, J 7,5 Гц, C^7-Me_α), 0,70 (3H, с, 18-Me), 1,95 (1H, ддд, J_1 16,0 Гц, J_2 14,0 Гц, J_3 5,0 Гц), 2,02 (1H, уш. дд, J_1 14,0 Гц, J_2 5,0 Гц), 2,70 (1H, дт, J_1 16,0 Гц, J_2 4,0 Гц), 3,38 (1H, т, J 8,5 Гц, $C^{17}H_\alpha$), 5,82 (1H, уш. с, C^4H). Спектр ^{13}C ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 11,16 (CH_3), 12,76 (CH_3), 22,83 (CH_2), 26,81 (CH_2), 26,95 (CH_2), 30,78 (CH_2), 30,79 (CH), 36,76 (CH_2), 36,94 (CH_2), 42,51 (CH), 42,90 (CH), 42,96 (CH), 43,33 (CH_2), 43,33 (C), 46,83 (CH), 81,60 (CH), 127,06 (CH), 162,60 (C), 196,98 (C). Масс-спектр (*m*/*z*): 289 $(M+1)^+$. Вычислено для $C_{19}H_{28}O_2$: МВ 288,433.

7β–метилэстр-4-ен-17β-ол-3-он (7β-метил-19-нортестостерон) 4a. К раствору 0,13 г (0,393 ммоль) 7β-метил-19-нортестостерон ацетата **4b** в 15 мл сухого метанола прибавили 0,13 г (0,941 ммоль) сухого карбоната калия и перемешивали при комнатной температуре 48 ч до исчезновения исходного соединения по данным ТСХ (система циклогексан–этилацетат 1:1). Затем к смеси прибавили 0,25 мл ледяной уксусной кислоты, метанол отогнали в вакууме, остаток распределили между 15 мл воды и 40 мл этилацетата. Органический слой отделили, водный слой экстрагировали этилацетатом (2×10 мл). Объединенные органические экстракты промыли водой (2×10 мл), сушили безводным сульфатом магния, растворитель удалили в вакууме. Остаток после отгонки растворителя (0,13 г) хроматографировали на колонке с силикагелем ($ЛЛ_{254}$ 5/40μ), элюируя системой циклогексан–этилацетат, изменяя соотношение растворителей от 14:1 до 3:1. Получили 0,05 г (44,2 %) 17-гидроксистероида **4b**, т. пл. 129–131 °C (ацетон-гексан). Спектр ^{1}H ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 0,68 (3H, с, 18-Me), 0,77 (3H, д, J 6,5 Гц, C^7-Me_β), 1,92 (1H, дд, J_1 14,5 Гц, J_2 4,0 Гц), 1,97 (1H, ддд, J_1 16,0 Гц, J_2 14,0 Гц, J_3 5,0 Гц), 2,26 (1H, дт, J_1 16,0 Гц, J_2 4,0 Гц), 3,31 (1H, т, J 8,5 Гц $C^{17}H_\alpha$), 5,79 (1H, уш. с, C^4H). Спектр ^{13}C ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 11,33 (CH_3), 22,82 (CH_3), 26,52 (CH_2), 27,13 (CH_2), 27,45 (CH_2), 30,96 (CH_2), 36,76 (CH_2), 36,87 (CH_2), 38,11 (CH), 42,06 (CH), 44,35 (C), 45,72 (CH_2), 47,49 (CH), 49,79 (CH), 50,14 (CH), 81,09 (CH), 124,02 (CH), 164,24 (C), 197,38 (C). Масс-спектр (*m*/*z*): 289 $(M+1)^+$. Вычислено для $C_{19}H_{28}O_2$: МВ 288,433.

2-хлорникотиноилхлорид. Смесь 0,38 г (2,41 ммоль) 2-хлорникотиновой кислоты, 3 мл тионилхлорида и 10 мл толуола кипятили с обратным холодильником 2,5 ч. После отгонки летучих продуктов остаток соупарили с толуолом (10 мл), нагревали до кипения с 12 мл гептана, отфильтровали нерастворившийся остаток. После охлаждения фильтрата до +5 °C выпавший кристаллический осадок отфильтровали, сушили в вакууме. Получили 0,25 г (58,9 %) 2-хлорникотиноилхлорида, т. пл. 35–37 °C. Спектр ^{1}H ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 6,16 (1H, дд, J_1 8,0 Гц, J_2 5,0 Гц, C^5H), 7,36 (1H, дд, J_1 8,0 Гц, J_2 2,0, Гц, C^4H), 7,74 (1H, дд, J_1 5,0 Гц, J_2 2,0, C^6H).

17β-(2-хлорникотиноилокси)-7α-метилэстр-4-ен-3-он 3c. Раствор 60 мг (0,208 ммоль) 7α-метил-19-нортестостерона **3a**, 35 мг (0,199 ммоль) 2-хлорникотиноилхлорида и 17 мг ДМАП в 2 мл пиридина нагревали 3,5 ч при 67–70 °C, после чего добавили дополнительно 50 мг (0,284 ммоль) 2-хлорникотиноилхлорида и продолжали нагревать при той же температуре еще в течение 2,5 ч. Далее пиридин удалили в вакууме, остаток распределили между 30 мл этилацетата и 10 мл 5 %-ной соляной кислоты. Водный слой отделили, органический слой промыли последовательно 10 мл воды, 4×10 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, 10 мл воды, сушили безводным сульфатом магния и упарили в вакууме. Остаток хроматографически и спектрально однороден. Получили 80 мг (89,9 %) 2-хлорникотината 7α-метил-19-нортестостерона **3c** (масло). Спектр ^{1}H ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 0,55 (3H, д, J 7,5 Гц, C^7-Me_α), 0,86 (3H, с, 18-Me), 1,87 (1H, дд, J_1 14,0 Гц, J_2 2,0 Гц), 1,96 (1H, ддд, J_1 16,0 Гц, J_2 14,0 Гц, J_3 5,0 Гц), 2,02 (1H, уш. дд, J_1 14,0 Гц, J_2 5,0 Гц), 2,28 (1H, дт, J_1 16,0 Гц, J_2 3,5 Гц), 4,82 (1H, т, J 8,5 Гц, $C^{17}H_\alpha$), 5,84 (1H, уш. с, C^4H), 6,37 (1H, дд, J_1 7,5 Гц, J_2 4,5 Гц, $C_{Py}{}^5$H), 7,68 (1H, дд, J_1 7,5 Гц, J_2 2,0 Гц, $C_{Py}{}^4$H), 7,93 (1H, дд, J_1 4,5 Гц, J_2 2,0 Гц, $C_{Py}{}^6$H). Спектр ^{13}C ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 12,48 (CH_3), 12,81 (CH_3), 22,87 (CH_2), 26,57 (CH_2), 26,93 (CH_2), 27,65 (CH_2), 30,71 (CH), 36,81 (CH_2), 36,95 (CH_2), 42,21 (CH), 42,57 (CH), 42,70 (CH), 43,20 (CH_2), 43,20 (C), 46,30 (CH), 84,77 (CH), 121,84 (CH), 127,21 (CH), 139,91 (CH), 151,59 (CH), 162,00 (C), 164,84 (C), 196,72 (C). Масс-спектр (*m*/*z*): 428 $(M+1)^+$. Вычислено для $C_{25}H_{30}ClNO_3$: МВ 427,980.

17β-никотиноилокси-7α-метилэстр-4-ен-3-он 3d. Смесь 100 мг никотиновой кислоты и 2,0 мл тионилхлорида нагревали при 60 °C 1 ч, затем избыток тионилхлорида отогнали, остаток сушили в вакууме. К полученному таким образом хлорангидриду никотиновой кислоты прибавили

раствор 50 мг (0,173 ммоль) 7α-метил-19-нортестостерона **3a** и 15 мг ДМАП в 5 мл пиридина, затем смесь выдерживали при 63–65 °С в течение 10 ч. Далее пиридин отогнали в вакууме, остаток распределили между 30 мл этилацетата и 10 мл 10 %-ной соляной кислоты. Водный слой отделили, органический слой промыли последовательно 10 мл воды, 4×10 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, 10 мл воды, сушили безводным сульфатом магния, упарили в вакууме. Остаток после отгонки растворителя (80 мг) хроматографировали на колонке с силикагелем (ЛЛ$_{254}$ 5/40μ), элюируя системой дихлорэтан–метанол, изменяя соотношение растворителей от 200:1 до 100:1. Получили последовательно:

фракция 1: 10 мг (20 %) исходного соединения **3a** хроматографически и спектрально идентичного заведомому образцу;

фракция 2: 30 мг (44 %) никотиноилоксистероида **3d**, т. пл. 180–182 °С (ацетон–гексан). Спектр ^{1}H ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 0,55 (3H, д, J 7,0 Гц, C^7-Me_α), 0,79 (3H, с, 18-Me), 1,87 (1H, дд, J_1 14,0 Гц, J_2 2,5 Гц), 1,96 (1H, ддд, J_1 16,0 Гц, J_2 14,0 Гц, J_3 5,0 Гц), 2,02 (1H, уш. дд, J_1 14,0 Гц, J_2 5,0 Гц), 2,28 (1H, дт, J_1 16,0 Гц, J_2 4,0 Гц), 4,82 (1H, дд, J_1 9,0 Гц, J_2 8,0 Гц, $C^{17}H_\alpha$), 5,84 (1H, уш. с, C^4H), 6,66 (1H, дд, J_1 8,0 Гц, J_2 4,5 Гц, $C_{Py}{}^5$H), 8,05 (1H, дт, J_1 8,0 Гц, J_2 2,0 Гц, $C_{Py}{}^4$H), 8,48 (1H, дд, J_1 4,5 Гц, J_2 1,0 Гц, $C_{Py}{}^6$H), 9,45 (1H, д, J 1,0 Гц, $C_{Py}{}^2$H). Спектр ^{13}C ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 12,27 (CH_3), 12,80 (CH_3), 22,83 (CH_2), 26,61 (CH_2), 26,61 (CH_2), 26,93 (CH_2), 27,74 (CH_2), 30,72 (CH), 36,78 (CH_2), 36,95 (CH_2), 42,24 (CH), 42,60 (CH), 42,72 (CH), 43,21 (CH_2), 43,32 (C), 46,42 (CH), 83,47 (CH), 123,18 (CH), 126,79 (C), 127,21 (CH), 136,64 (CH), 151,21 (CH), 153,55 (CH), 162,02 (C), 164,96 (C), 196,74 (C). Масс-спектр (m/z): 394 $(M+1)^+$. Вычислено для $C_{25}H_{31}NO_3$: МВ 393,531.

Хлорангидрид пиразинкарбоновой кислоты. Смесь 0,62 г (5,00 ммоль) пиразинкарбоновой кислоты, 0,39 мл (0,65 г, 5,46 ммоль) тионилхлорида, 0,1 мл диметилформамида, 0,40 г (2,89 ммоль) сухого карбоната калия и 20 мл толуола кипятили 2 ч с обратным холодильником. По охлаждении осадок отфильтровали, фильтрат упарили досуха, остаток кристаллизовали из 25 мл гептана. После охлаждения фильтрата до +5 °С выпавший кристаллический осадок отфильтровали, сушили в вакууме. Получили 0,51 г (58,9 %) продукта, т. пл. 48–51 °С (с разл.). Перекристаллизацией из 20 мл гексана получили 0,28 г (39,3 %) чистого хлорангидрида пиразинкарбоновой кислоты, т. пл. 55–57 °С. Спектр ^{1}H ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 7,72 (1H, уш. т, J 2,0 Гц, C^5H), 7,79 (1H, д, J 2,5 Гц, C^6H), 8,67 (1H, д, J 1,5 Гц, C^3H). Спектр ^{13}C ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 144,17 (C), 145,25 (CH), 144,49 (CH), 148,61 (CH), 168,96 (C).

17β-пиразинкарбонилокси-7α-метилэстр-4-ен-3-он 3e. Раствор 50 мг (0,17 ммоль) 7α-метил-19-нортестостерона **3a**, 50 мг (0,35 ммоль) хлорангидрида пиразинкарбоновой кислоты и 15 мг ДМАП в 2 мл сухого пиридина выдерживали 2 сут при 17 °С, добавили дополнительно 40 мг (0,28 ммоль) хлорангидрида пиразинкарбоновой кислоты и выдерживали еще 3 сут при той же температуре. Далее пиридин удалили в вакууме, остаток распределили между 30 мл этилацетата и 10 мл 5 %-ной соляной кислоты. Водный слой отделили, органический слой промыли последовательно 10 мл воды, 4×10 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, 10 мл воды, сушили безводным сульфатом магния и упарили в вакууме. Остаток после отгонки растворителя (70 мг) хроматографировали на колонке с силикагелем (ЛЛ$_{254}$ 5/40μ), элюируя системой дихлорэтан–метанол 200:1. Получили 60 мг (87,7 %) пиразиноилоксистероида **3e**, т. пл. 164–166 °С (ацетон–гексан). Спектр ^{1}H ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 0,55 (3H, д, J 7,5 Гц, C^7-Me_α), 0,89 (3H, с, 18-Me), 1,87 (1H, дд, J_1 14,0 Гц, J_2 2,0 Гц), 1,95 (1H, ддд, J_1 16,0 Гц, J_2 14,0 Гц, J_3 5,0 Гц), 2,02 (1H, уш. дд, J_1 14,0 Гц, J_2 5,0 Гц), 2,27 (1H, дт, J_1 16,0 Гц, J_2 4,0 Гц), 4,87 (1H, т, J 8,5 Гц, $C^{17}H_\alpha$), 5,83 (1H, уш. с, C^4H), 7,98 (1H, уш. т, J 1,5 Гц, $C_{Pz}{}^5$H), 8,00 (1H, д, J 2,5 Гц, $C_{Pz}{}^6$H), 9,25 (1H, д, J 1,0 Гц, $C_{Pz}{}^3$H). Спектр ^{13}C ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 12,26 (CH_3), 12,80 (CH_3), 22,88 (CH_2), 26,60 (CH_2), 26,94 (CH_2), 27,71 (CH_2), 30,72 (CH), 36,76 (CH_2), 36,97 (CH_2), 42,21 (CH), 42,58 (CH), 42,72 (CH), 43,21 (CH_2), 43,45 (C), 46,42 (CH), 84,08 (CH), 127,21 (CH), 144,30 (CH), 144,54 (C), 146,35 (CH), 147,37 (CH), 161,99 (C), 164,05 (C), 196,68 (C). Масс-спектр (*m*/*z*): 395 $(M+1)^+$, 271 $(M+1-124)^+$. Вычислено для $C_{24}H_{30}N_2O_3$: МВ 394,520.

17β-(2-хлорникотиноилокси)-7β–метилэстр-4-ен-3-он 4c. Раствор 50 мг (0,173 ммоль) 7β-метил-19-нортестостерона **4a**, 50 мг (0,284 ммоль) 2-хлорникотиноилхлорида и 15 мг ДМАП в 2 мл пиридина нагревали 3 ч при 65–67 °С, затем добавили дополнительно 20 мг (0,114 ммоль) 2-хлорникотиноилхлорида и продолжали нагревать при той же температуре еще в течение 2 ч. Далее пиридин удалили в вакууме, остаток распределили между 30 мл этилацетата и 10 мл 5 %-ной

соляной кислоты. Водный слой отделили, органический слой промыли последовательно 10 мл воды, 4×10 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, 10 мл воды, сушили безводным сульфатом магния и упарили в вакууме. Остаток после отгонки растворителя (50 мг) хроматографировали на колонке с силикагелем ($ЛЛ_{254}$ 5/40μ), элюируя системой дихлорэтан–метанол 200:1. Получили последовательно:

фракция 1: 40 мг (53,9 %) 2-хлорникотината 7β-метил-19-нортестостерона **4c** (масло). Спектр ^{1}H ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 0,76 (3H, д, J 6,5 Гц, C^7-Me_β), 0,84 (3H, с, 18-Me), 1,94 (1H, дд, J_1 15,0 Гц, J_2 4,0 Гц), 2,28 (1H, дт, J_1 16,0 Гц, J_2 4,0 Гц), 4,77 (1H, т, J 8,5 Гц, $C^{17}H_\alpha$), 5,80 (1H, уш. с, C^4H), 6,37 (1H, дд, J_1 7,5 Гц, J_2 5,0 Гц, $C_{Py}{}^5$H), 7,68 (1H, дд, J_1 7,5 Гц, J_2 2,0 Гц, $C_{Py}{}^4$H), 7,93 (1H, дд, J_1 5,0 Гц, J_2 2,0 Гц, $C_{Py}{}^6$H). Спектр ^{13}C ЯМР (C_7D_8, δ, м.д.): 12,67 (CH_3), 22,79 (CH_3), 26,25 (CH_2), 27,12 (CH_2), 27,42 (CH_2), 27,82 (CH_2), 36,76 (CH_2), 36,88 (CH), 37,81 (CH), 41,88 (CH), 44,13 (C), 45,57 (CH_2), 47,09 (CH), 49,31 (CH), 49,44 (CH), 84,51 (CH), 121,85 (CH), 124,17 (CH), 139,93 (CH), 151,59 (CH), 163,71 (C), 164,93 (C), 197,13 (C). Масс-спектр (*m*/*z*): 428 $(M+1)^+$. Вычислено для $C_{25}H_{30}ClNO_3$: МВ 427,980;

фракция 2: 10 мг (20 %) исходного 7β-метил-19-нортестостерона **4a**, хроматографически и спектрально идентичного заведомому образцу.

Выводы. Произведен синтез новых потенциально биологически активных производных 7α- и 7β-метил-19-нортестостерона, молекулы которых содержат остатки 2-хлорникотиновой, никотиновой и пиразинкарбоновой кислот при С-17: 17β-(2-хлорникотиноилокси)-7α-метилэстр-4-ен-3-он, 17β-(2-хлорникотиноилокси)-7β-метилэстр-4-ен-3-он, 17β-никотиноилокси-7α-метилэстр-4-ен-3-он и 17β-пиразинкарбонилокси-7α-метилэстр-4-ен-3-он.

Список использованных источников

1. 7α-Methyl-19-nortesterone, a synthetic androgen with high potency: structure-activity comparisons with other androgens / N. Kumar [et al.] // J. Steroid Biochem. Mol. Biol. – 1999. – Vol. 71, N5–6. – P. 213–222.

2. Nieschlag, E. 7α-Methyl-19-nortesterone (MENT®): the Population Council's contributions to research on male contraception and treatment of hypogonadism / E. Nieschlag, N. Kumar, R. Sitruk-Ware // Contraception. – 2013. – Vol. 87, N 3. – P. 288–295.

3. Distribution, metabolism and excretion of sythetic androgen 7α-methyl-19-nortesterone, a potential male-contraceptive / P. V. Prasad [et al.] // Steroids. – 2009. – Vol. 74, N 1. – P. 121–131.

4. Chao, J. Male contraception / J. Chao, S. T. Page, R. A. Anderson // Best Practice & Research Clinical Obstetrics & Gynaecology. – 2014. – Vol. 28, N 6. – P. 845–857.

5. Kogan, P. Male contraception: History and Development / P. Kogan, M. Wald // Urologic Clinics of North America. – 2014. – Vol. 41, N 1. – P. 145–161.

6. Nieschlag, E. Clinical trials in male hormonal contraception / E. Nieschlag // Contraception. – 2010. – Vol. 82, N 5. – P. 457–470.

7. Sitruk-Ware, R. Contraception technology: past, present and future / R. Sitruk-Ware, A. Nath, D. R. Mishell // Contraception. – 2013. – Vol. 87, N. 3. – P. 319–330.

8. Tomizawa, M. Chapter Two – Chemical Biology of the Nicotinic Insecticide Receptor / M. Tomizawa // Adv. Insect Physiol. – 2013. – Vol. 44. – P. 63–99.

9. Geng, C. Chapter Three – Nicotinic Acetylcholine Receptor as Spinosyn Targets for Insect Pest Management / C. Geng, G. B. Watson, T. C. Sparks // Adv. Insect Physiol. – 2013. – Vol. 44. – P. 101–210.

10. Pang, Y.-P. Insect Acetylcholinesterase as Target for Effective and Envirinmentally Safe Insecticides / Y.-P. Pang // Adv. Insect Physiol. – 2014. – Vol. 46. – P. 435–494.

11. Sparks, T. C. Insecticide discovery: An evaluation and analysis / T. C. Sparks // Pesticide Biochem. Physiol. – 2013. – Vol. 107, N 1. – P. 8–17.

12. Kovganko, N. V. Synthesis of 19-hydroxysteroids I. New synthesis of 19-hydroxytestosterone / N. V. Kovganko, Zh. N. Kashkan, Yu. G. Chernov // Chem. Nat. Compd. – 1992. – Vol. 28, N 6. – P. 584–588.

13. Ковганко, Н. В. Синтез 6-хлор(метокси)никотинатов 7α-метил-19-нортестостерона / Н. В. Ковганко, Ю. Г. Чернов, Ж. Н. Кашкан // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 4 – С. 50–54.

References

1. Kumar N., Crozat A., Li F., Catterall J. F., Bardin C. W., Sundaram K. 7α-Methyl-19-nortesterone, a synthetic androgen with high potency: structure-activity comparisons with other androgens. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 1999, vol. 71, no. 5–6, pp. 213–222. Doi: 10.1016/s0960-0760(99)00143-0

2. Nieschlag E., Kumar N., Sitruk-Ware R. 7α-Methyl-19-nortesterone (MENT®): the Population Council's contributions to research on male contraception and treatment of hypogonadism. *Contraception*, 2013, vol.87, no. 3, pp. 288–295. Doi: 10.1016/j.contraception.2012.08.036

3. Prasad P. V., Arumugam R., Willman M., Ge R.-S., Sitruk-Ware R., Kumar N. Distribution, metabolism and excretion of sythetic androgen 7α-methyl-19-nortesterone, a potential male-contraceptive. *Steroids*, 2009, vol. 74, no. 1, pp. 121–131. Doi: 10.1016/j.steroids.2008.09.012

4. Chao J., Page S. T., Anderson R. A. Male contraception. *Best Practice & Research Clinical Obstetrics & Gynaecology*, 2014, vol. 28, no. 6, pp. 845–857. Doi: 10.1016/j.bpobgyn.2014.05.008

5. Kogan P., Wald M. Male contraception: History and Development. *Urologic Clinics of North America*, 2014, vol. 41, no. 1, pp. 145–161. Doi: 10.1016/j.ucl.2013.08.012

6. Nieschlag E. Clinical trials in male hormonal contraception. *Contraception*, 2010, vol. 82, no. 5, pp. 457–470. Doi: 10.1016/j.contraception.2010.03.020

7. Sitruk-Ware R., Nath A., Mishell D. R. Contraception technology: past, present and future. *Contraception*, 2013, vol. 87, no. 3, pp. 319–330. Doi: 10.1016/j.contraception.2012.08.002

8. Tomizawa M. Chapter Two – Chemical Biology of the Nicotinic Insecticide Receptor. *Advances in Insect Physiology*, 2013, vol. 44, pp. 63–99. Doi: 10.1016/B978-0-12-394389-7.00002-8

9. Geng C., Watson G. B., Sparks T. C. Chapter Three – Nicotinic Acetylcholine Receptor as Spinosyn Targets for Insect Pest Management. *Advances in Insect Physiology*, 2013, vol. 44, pp. 101–210. Doi: 10.1016/b978-0-12-394389-7.00003-x

10. Pang Y.-P. Insect Acetylcholinesterase as Target for Effective and Envirinmentally Safe Insecticides. *Advances in Insect Physiology*, 2014, vol. 46, pp. 435–494. Doi: 10.1016/b978-0-12-417010-0.00006-9

11. Sparks T.C. Insecticide discovery: An evaluation and analysis *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2013, vol. 107, no. 1, pp. 8–17. Doi: 10.1016/j.pestbp.2013.05.012

12. Kovganko N. V., Kashkan Zh. N., Chernov Yu. G. Synthesis of 19–hydroxysteroids I. New synthesis of 19-hydroxytestosterone. *Chemistry of Natural Compounds,* 1992, vol. 28, no. 6, pp. 584–588. Doi: 10.1007/bf00630434

13. Kauhanka N. V., Charnou Yu. G., Kashkan Zh. N. Synthesis of 7-α-methyl-19-nortestosterone 6-chloro(methoxy) nicotinates. *Vesci Nacyanal'naj akademii navuk Belarusi. Serya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2015, no. 4, pp. 50–54 (in Russian).

Информация об авторах

Ковганко Николай Владимирович – д-р хим. наук.

Долгопалец Владимир Ильич – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vid@iboch-bas.net.by

Чернов Юрий Германович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: chernov@iboch.bas-net.by

Information about the authors

Mikalai U. Kauhanka – D. Sc. (Chemistry).

Vladimir I. Dolgopalets – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vid@iboch-bas.net.by

Yuri G. Charnou – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernov@iboch.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ГЕАХІМІЯ

GEOCHEMISTRY

УДК: 504.53.054; 504.056:574; 502.58:574

Поступила в редакцию 31.01.2017
Received 31.01.2017

Г. А. Соколик, С. В. Овсянникова, Е. В. Войникова, М. В. Попеня, Т. Г. Иванова

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОДЕРЖАНИЕ В ПОЧВЕ КАДМИЯ, СВИНЦА И УРАНА В ПОДВИЖНЫХ ФОРМАХ

Аннотация. Установлен запас в почвах Cd, Pb и U в подвижных формах ($Me_{подв}$) после выдерживания почвенных образцов при определенной температуре в интервале от –18 до +30 °С. Показано, что в воздушно-сухих условиях запас $Cd_{подв}$ и $Pb_{подв}$ в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве увеличивался с ростом температуры до +30 °С, а в торфянистой почве – до +15 °С и незначительно сокращался при повышении температуры до +30 °С. При этом до +15 °С запас $U_{подв}$ в дерново-подзолистой почве не менялся, а в торфянистой возрастал, сокращаясь в обеих почвах при дальнейшем подъеме температуры до +30 °С.

Ключевые слова: тяжелые металлы, кадмий, свинец, уран, запас в почве тяжелых металлов в подвижных формах, температурный фактор

Для цитирования. Влияние температуры на содержание в почве кадмия, свинца и урана в подвижных формах / Г. А. Соколик [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 87–95.

G. A. Sokolik, S. V. Ovsiannikova, K. V. Voinikava, M. V. Papenia, T. G. Ivanova

Belarusian State University, Minsk, Belarus

INFLUENCE OF TEMERATURE ON CADMIUM, LEAD AND URANIUM MOBILE SPECIES CONTENT IN THE SOIL MEDIUM

Abstract. The reserves of Cd, Pb and U in mobile forms (Me_{mob}) in the soils after keeping the soil samples at the fixed temperature in the range from –18 to +30 °C have been determined. It was established that in the air-dry conditions the reserves of Cd_{mob} and Pb_{mob} in the light loamy sod-podzol soil increased with increase of temperature up to +30 °C, and in peaty soil it was up to +15 °C with further insignificant decrease during subsequent temperature increase to +30 °C. At the same time, the reserve of U_{mob} did not change in the sod-podzol soil and increased in the peaty soil up to +15 °C and decreased in both soils during further increase of temperature up to +30 °C.

Keywords: heavy metals, cadmium, lead, uranium, stock of heavy metals in mobile forms in soil, temperature factor

For citation. Sokolik G. A., Ovsiannikova S. V., Voinikava K. V., Papenia M. V., Ivanova T. G. Influence of temerature on cadmium, lead and uranium mobile species content in the soil medium. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 87–95 (In Russian).

Введение. Конец XX и начало XXI века характеризуются значительным увеличением числа природных и техногенных дестабилизирующих факторов, влияющих на состояние наземных экосистем. Среди антропогенных факторов особую роль играет загрязнение почв высокотоксичными тяжелыми металлами (ТМ), в том числе и такими, как кадмий (Cd) и свинец (Pb). Повышенные концентрации этих металлов в объектах окружающей среды могут приводить к подавлению деятельности различных биологических систем, снижению их устойчивости и продуктивности [1, 2]. К числу важнейших природных факторов, влияющих на состояние наземных экосистем и производство растительной продукции, относятся аномальные изменения метеорологических условий [3].

На территории Республики Беларусь аномальные изменения метеорологических условий наиболее сильно проявились в последние десятилетия. Весной, когда температура воздуха превышает +5 °С и начинается вегетация растений, нередко наблюдается резкое снижение температуры. Возвраты холодов и заморозков возможны до середины мая, иногда они бывают и в июне. В летний же период отмечено существенное повышение температуры воздуха, причем в последние годы наметилась тенденция к повышению температуры во второй половине лета. Важной особенностью изменения метеорологических условий является также изменение количества атмосферных осадков. В целом по сравнению с довоенным периодом на территории Беларуси наблюдается уменьшение количества атмосферных осадков примерно на 50–60 мм в год. При этом в отдельных регионах страны выделяются как зоны увеличения, так и зоны сокращения количества атмосферных осадков [3].

Изменения температуры и условий увлажнения существенно влияют на свойства почвы (теплопроводность, влагоемкость, водопроницаемость, кислотность, состояние гумуса и другие характеристики), определяющие условия произрастания сельскохозяйственных культур [4]. Следует ожидать, что изменения свойств почвенной среды повлияют и на формы нахождения присутствующих в почве природных и техногенных ТМ, в том числе и радиоактивных. Их содержание в области корневого питания растений в мобильных и усвояемых растениями формах может измениться, что неизбежно повлияет на интенсивность накопления ТМ сельскохозяйственными культурами, а значит, и на экологическое качество растительной продукции [5]. Оценка подобных изменений – важнейшая научная и практическая задача, поскольку наряду с другими факторами конкурентоспособность на мировом рынке производимой растительной продукции определяется и ее экологическим качеством, которое существенно зависит от накопления ТМ в хозяйственно полезных частях растений.

Исследования по влиянию температуры на формы нахождения в почве и биологическую доступность ТМ естественного и антропогенного происхождения в Республике Беларусь практически не проводились, хотя результаты подобных исследований, несомненно, представляют интерес в научном и практическом отношении.

Большинство исследований было посвящено изучению влияния погодных условий на урожайность сельскохозяйственных культур [3, 6]. В последние годы в зарубежных странах начаты исследования по изучению влияния резких изменений погодных условий на характеристики почв, состояние и поведение ТМ в почве [7, 8]. Настоящая работа посвящена изучению влияния температуры почвенной среды на запас ТМ (Cd, Pb и U) в формах, определяющих доступность этих элементов растениям.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись образцы (0–20)-см слоев почв различного генезиса (легкосуглинистой разновидности дерново-подзолистого типа и торфянистой разновидности низинного торфяно-болотного типа), содержащие Cd, Pb и U естественного и антропогенного происхождения. Образцы почв были отобраны летом 2016 г. в Дрогичинском районе Брестской области и Минском районе Минской области. Образцы были тщательно перемешаны, высушены до воздушно-сухого состояния и просеяны через сито с диаметром отверстий 2 мм. Общее содержание в почвах органических компонентов ($ОК_П$), полную влагоемкость (ПВ), актуальную (pH_{H2O}) и потенциальную (pH_{KCl}) ионообменную кислотность определяли по стандартным методикам [9, 10].

В лабораторных условиях были выполнены две серии экспериментов: с воздушно-сухими и предельно водонасыщенными почвенными образцами, которые выдерживали в течение трех недель при температурах, имитирующих условия (в том числе и экстремальные) в период вегетации растений, с последующим извлечением из почв Cd, Pb и U в подвижных формах ($Me_{подв}$). Эксперименты проводили в двукратной повторности с образцами почв без искусственного обогащения ТМ. Влажность почвенных образцов контролировали по их массе, в случае необходимости их дополнительно увлажняли.

Запас в почвах $Me_{подв}$ устанавливали методом химического фракционирования с использованием ацетатно-аммонийного буферного раствора (pH 4,8) при соотношении компонентов почва : раствор – 1:10. Почвенные образцы обрабатывали экстрагирующим раствором в течение

24 ч после доведения температуры почв до (20 ± 2) °С. Полученные экстракты пропускали через фильтр «синяя лента».

Содержание Cd, Pb, Ca и K в анализируемых пробах устанавливали методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на установке ZEEnit 700 с применением пламени смеси газов ацетилен–воздух для перевода исследуемого вещества в атомно-дисперсное состояние. Содержание в почвах урана определяли посредством радиохимического анализа с идентификацией радионуклидов альфа-спектрометром SOLOIST U0450 фирмы EG&G ORTEC, оснащенным детекторами 576 A-600 RV [11, 12].

Присутствующий в почвах уран был представлен в основном изотопами ^{238}U, ^{235}U и ^{234}U. Общее содержание урана в пробах оценивали по активностям ^{238}U и ^{234}U, поскольку вклад ^{235}U в суммарную активность был незначительным. При определении содержания урана в почвах анализировали не менее 4 параллельных проб.

Запас кадмия, свинца и урана в подвижных формах в воздушно-сухих образцах почв. Под элементами в подвижных формах подразумеваются элементы, способные поступать в почвенные растворы на границе с корневой системой растений. В процессе усвоения из почвы растениями элементов минерального питания корни растений выделяют в окружающую среду компоненты, увеличивающие кислотность почвенной среды и способствующие переводу присутствующих в почве элементов в растворимые и более доступные для растений химические формы [13, 14]. При этом в почвенном растворе на границе с корневой системой растений может увеличиваться концентрация не только питательных элементов, но и ТМ. Чем больше доля ТМ в подвижной форме от его общего содержания в почве, тем больше вероятность накопления ТМ в растительной продукции.

Подвижные формы Cd, Pb и U могут быть представлены простыми катионами, катионными, анионными, молекулярными комплексами с органическими и неорганическими составляющими почв и растворимыми продуктами гидролиза соединений этих элементов. Их состав зависит от окислительно-восстановительных условий, кислотности среды и присутствия комплексообразующих лигандов.

При хорошей аэрации в верхних слоях почв обычно формируется окислительная среда, и в таких условиях Cd и Pb находятся в степени окисления +2, а U – +6. Подвижная форма урана может быть представлена катионами уранила UO_2^{2+} и его комплексами с органическими кислотами неспецифического типа (янтарной, лимонной, яблочной и др.), относительно низкомолекулярными гумусовыми кислотами и анионами минеральных кислот, например: $[UO_2Cl]^+$, UO_2Cl_2, UO_2SO_4, UO_2CO_3, $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$, $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ и др. Подвижный уран может быть представлен также простейшими гидролизными формами уранила ($[UO_2OH]^+$, $[UO_2(OH)_2]^0$, $[UO_2(OH)_3]^-$) и их растворимыми комплексами с компонентами почв. В кислой среде доминирующей формой урана (VI) является UO_2^{2+}, комплексы гидроксидов и фосфатов обнаруживают преимущественно в нейтральной среде, а карбонатные комплексы – при pH 7,5 и более [15].

Основные характеристики почвенных образцов приведены в таблице. Как видно из таблицы, изученные образцы органогенной торфянистой и минеральной легкосуглинистой почв по реакции среды близки к нейтральным (pH_{KCl} > 5,5). По влагоемкости (ПВ), содержанию органических компонентов ($ОК_П$), кальция ([Ca]) и калия ([K]) образцы почв существенно отличались. Соответствующие показатели торфянистой почвы были выше, чем легкосуглинистой: ПВ – более чем в 2 раза, $ОК_П$ – в 6, [Ca] – в 36 и [K] – в 2 раза. В торфянистой почве содержалось больше Cd и Pb, чем в легкосуглинистой.

По действующим в Республике Беларусь гигиеническим нормативам [16] для почв сельскохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация (ПДК) свинца составляет 32 мг/кг, а его подвижной формы ($Pb_{подв}$) – 6 мг/кг в расчете на абсолютно сухое вещество [17]. При этом ориентировочно допустимая концентрация (ОДК) Cd не должна превышать 0,5 мг/кг для песчаных и супесчаных почв, 1 мг/кг для суглинистых и глинистых почв с pH_{KCl} менее 5 и 2 мг/кг для нейтральных и близких к ним суглинистых и глинистых почв с pH_{KCl} более 5,5. Величина ОДК для торфянистых почв не регламентируется. Для всех почв сельскохозяйственного назначения ПДК $Cd_{подв}$ составляет 0,5 мг/кг [17]. Содержание природного урана в почвах не нормируется.

Характеристики почвенных образцов
Characteristics of the soil samples

Почва	$ОК_П$, %	ПВ, %	pH_{KCl}	pH_{H2O}	[Ca], мг/кг	[K], мг/кг	[Cd], мг/кг	[Pb], мг/кг	[U], Бк/кг
Дерново-подзолистая легкосуглинистая	4,25 ± 0,06	46,8 ± 1,2	6,80 ± 0,05	7,70 ± 0,05	183 ± 10	136,1 ± 1,1	0,307 ± 0,006	15,2 ± 0,3	34,4 ± 2,1
Торфянистая	25,8 ± 0,8	105,4 ± 1,5	5,72 ± 0,05	5,99 ± 0,05	664 ± 44	219,0 ± 9,2	0,610 ± 0,012	19,8 ± 0,4	11,6 ± 0,7

Примечание. $ОК_П$ – общее содержание органических компонентов в почвенных образцах, % от массы абсолютно сухого вещества. ПВ – полная почвенная влагоемкость, % от массы абсолютно сухого вещества. pH_{KCl} и pH_{H_2O} – pH суспензии почвенного образца в растворе 1 моль/дм^3 KCl и в дистиллированной воде. [Me] – общее содержание соответствующего металла в анализируемых образцах в расчете на абсолютно сухое вещество. [U] – удельная активность почвенных образцов по U в расчете на абсолютно сухое вещество.

Из полученных экспериментальных данных следует, что общее содержание Pb (15,2–19,8 мг/кг) и Cd (0,31–0,61 мг/кг) в изученных почвенных образцах было ниже установленных в Республике Беларусь гигиенических нормативов. По содержанию U образцы легкосуглинистой почвы втрое превосходили образцы торфянистой почвы.

В температурном интервале от –18 до +30 °С содержание $Cd_{подв}$ в воздушно-сухих условиях в легкосуглинистой почве находилось в диапазоне от (0,088 ± 0,004) до (0,169 ± 0,005) мг/кг, а в торфянистой – от (0,212 ± 0,005) до (0,240 ± 0,008) мг/кг. Таким образом, в изученном температурном интервале содержание $Cd_{подв}$ в почвах во всех случаях было ниже ПДК (0,5 мг/кг). При этом содержание $Pb_{подв}$ в легкосуглинистой почве варьировало в пределах от (3,81 ± 0,07) до (6,11 ± 0,11) мг/кг, а в торфянистой почве – от (4,32 ± 0,12) до (5,73 ± 0,13) мг/кг.

Результаты определения относительного содержания $Cd_{подв}$, $Pb_{подв}$ и $U_{подв}$ в почвенных образцах после их выдерживания при различных температурах в воздушно-сухом состоянии приведены на рис. 1.

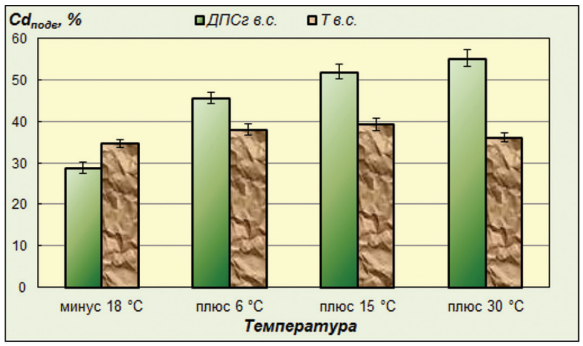
Относительное содержание $Cd_{подв}$ и $Pb_{подв}$ в легкосуглинистой почве увеличивалось при повышении температуры в диапазоне от –18 до +30 °С и достигало 55 и 40 % от общего содержания соответствующего ТМ в почве. При температуре +30 °С была отмечена максимальная концентрация $Pb_{подв}$ в почве – (6,1 ± 1) мг/кг при общем содержании Pb – 15,2 мг/кг. Как уже отмечалось, согласно действующим в стране нормативам, ПДК для общего содержания Pb в почвах сельскохозяйственного назначения составляет 32 мг/кг, а для его подвижной формы – 6 мг/кг [17]. Следовательно, в воздушно-сухих условиях при температуре почвы +30 °С для $Pb_{подв}$ было достигнуто ПДК при значительно более низком общем содержании Pb в почве, чем это регламентировано.

В воздушно-сухой торфянистой почве относительное содержание $Cd_{подв}$ и $Pb_{подв}$ увеличивалось с ростом температуры до +15 °С, достигнув уровней 36 и 25 % от общего содержания соответствующего элемента в почве. При дальнейшем повышении температуры до +30 °С содержание $Cd_{подв}$ и $Pb_{подв}$ сократилось на 8 и 14 % по сравнению с уровнями, достигнутыми при +15 °С.

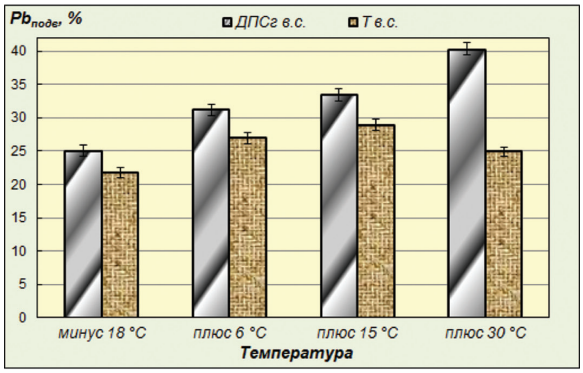
В температурном диапазоне от –18 до +30 °С содержание $U_{подв}$ в воздушно-сухих условиях в легкосуглинистой почве находилось в пределах от (1,6 ± 0,2) до (2,7 ± 0,2) Бк/кг, а в торфянистой почве – от (0,87 ± 0,10) до (3,0 ± 0,02) мг/кг.

Относительное содержание $U_{подв}$ в почвах увеличивалось с ростом температуры от –18 до +15 °С и в целом в легкосуглинистой почве увеличилось примерно на 20 %, а в торфянистой – более чем вдвое. При дальнейшем повышении температуры до +30 °С относительное содержание $U_{подв}$ сократилось по сравнению с уровнями, достигнутыми при +15 °С: в легкосуглинистой почве в 1,7 раза и в торфянистой – более чем в 3 раза.

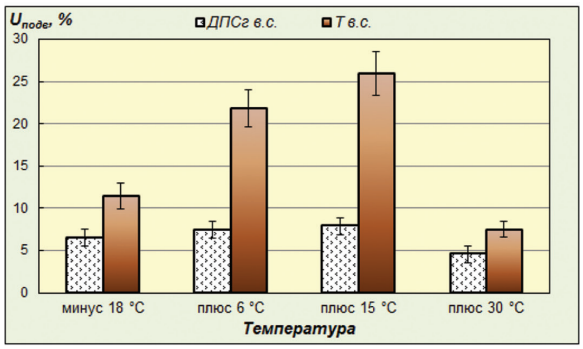
Увеличение с ростом температуры содержания $Cd_{подв}$, $Pb_{подв}$ и $U_{подв}$ в воздушно-сухих образцах почв можно объяснить повышением растворимости присутствующих в почвах соединений этих ТМ и увеличением интенсивности ионообменных процессов на границе твердая фаза почвы–почвенный поровый раствор. Сокращение их содержания в почвах при повышении температуры от +15 до +30 °С могло быть вызвано изменением структуры поверхности почвенных



а



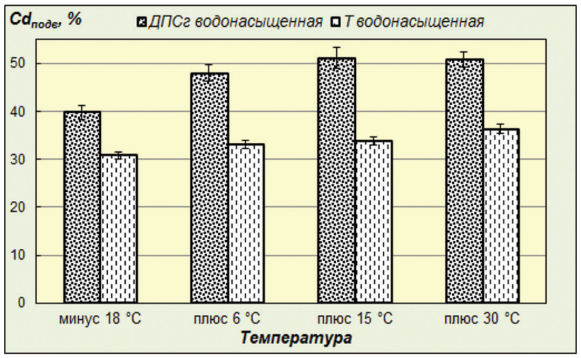
б



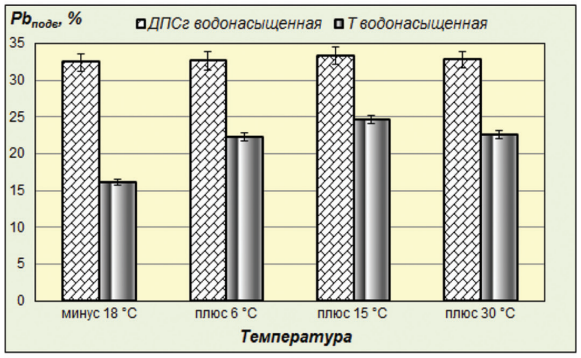
в

Рис. 1. Изменение относительного содержания Cd, Pb, и U в подвижной форме ($Me_{подв}$, %) в воздушно-сухих образцах дерново-подзолистой легкосуглинистой (ДПСг) и торфянистой (Т) почв в зависимости от температуры: *а* – $Cd_{подв}$; *б* – $Pb_{подв}$; *в* – $U_{подв}$

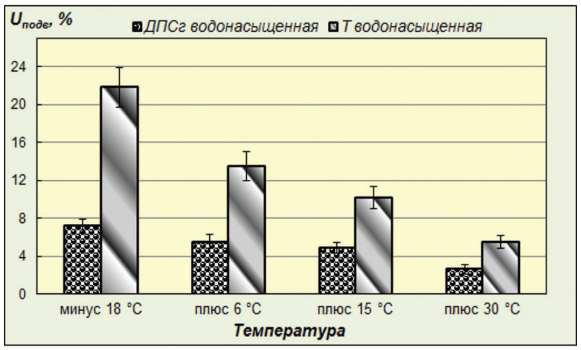
Fig. 1. Change in the relative content of Cd, Pb, and U in mobile form (Me_{mob},%) in the air-dry samples of sod-podzol light loam (ДПСг) and peaty (T) soils, depending on temperature: *а* – Cd_{mob}; *б* – Pb_{mob}; *в* – U_{mob}



а



б



в

Рис. 2. Изменение относительного содержания Cd, Pb, и U в подвижной форме ($Me_{подв}$, %) в водонасыщенных образцах дерново-подзолистой легкосуглинистой (ДПСг) и торфянистой (Т) почв в зависимости от температуры: *а* – $Cd_{подв}$; *б* – $Pb_{подв}$; *в* – $U_{подв}$

Fig. 2. Change in the relative content of Cd, Pb, and U in mobile form (Me_{mob},%) in water-saturated samples of sod-podzol light loam (ДПСг) and peaty (T) soils, depending on temperature: *а* – Cd_{mob}; *б* – Pb_{mob}; *в* – U_{mob}

агрегатов, и в большей степени было свойственно торфянистой почве. Подобные изменения влияют на процессы перехода элементов из твердой фазы почвы в почвенные растворы, причем в различной степени для ТМ разной химической природы.

Запас кадмия, свинца и урана в подвижных формах в водонасыщенных образцах почв. В температурном интервале от –18 до +30 °С содержание $Cd_{подв}$ в водонасыщенных образцах легкосуглинистой почвы варьировало в пределах от (0,122 ± 0,003) до (0,157 ± 0,006) мг/кг, а в торфянистой – от (0,188 ± 0,003) до (0,222 ± 0,003) мг/кг. При этом содержание $Pb_{подв}$ в легкосуглинистой почве составляло от (4,93 ± 0,14) до (5,06 ± 0,14) мг/кг, а в торфянистой почве – от (3,19 ± 0,05) до (4,88 ± 0,06) мг/кг. Содержание $U_{подв}$ в водонасыщенных образцах легкосугли-

нистой почвы находилось в диапазоне от (0,9 ± 0,2) до (2,5 ± 0,2) Бк/кг, а в торфянистой почве – от (0,64 ± 0,07) до (2,5 ± 0,2) Бк/кг.

Результаты определения относительного содержания $Cd_{подв}$, $Pb_{подв}$ и $U_{подв}$ в почвенных образцах после их выдерживания при различных температурах в состоянии полного водонасыщения приведены на рис. 2.

Относительное содержание $Cd_{подв}$ в водонасыщенной легкосуглинистой почве увеличивалось с ростом температуры в диапазоне от –18 до +15 °С, а при последующем повышении температуры до +30 °С сохранялось на уровне, достигнутом при 15 °С (51 % от общего содержания Cd в почве). При этом относительное содержание $Pb_{подв}$ в почве в изученном температурном диапазоне с ростом температуры практически не менялось, сохраняясь на уровне 32 – 33 % от общего содержания Pb в почве, а относительное содержание $U_{подв}$ сокращалось, уменьшившись в целом от 7,2 % при –18 °С до 0,9 % при 30 °С.

В водонасыщенной торфянистой почве содержание $Cd_{подв}$ в почве с ростом температуры повышалось и при +30 °С достигло уровня 36 % от общего содержания Cd в почве. Относительное содержание $Pb_{подв}$ в почве также увеличивалось с ростом температуры, но лишь до +15 °С. При повышении температуры от –18 до +15 °С содержание $Pb_{подв}$ в почве выросло более существенно (на 53 %) по сравнению $Cd_{подв}$ (на 10 %). При дальнейшем повышении температуры до +30 °С содержание $Pb_{подв}$ в почве снизилось на 8 %. Относительное содержание $U_{подв}$ в водонасыщенной торфянистой почве сокращалось по мере увеличения температуры во всем изученном температурном интервале и в целом уменьшилось на 75 % по сравнению с содержанием при –18 °С.

Сокращение с ростом температуры относительного содержания $U_{подв}$ в водонасыщенных почвах может быть связано с изменением окислительно-восстановительных условий в результате снижения содержания кислорода в заполненном водой почвенном поровом пространстве. Вследствие таких изменений возможно восстановление U (VI) до U (IV), причем степень восстановления возрастает по мере увеличения температуры. Соединения U (IV) отличаются более низкой растворимостью в воде по сравнению с соединениями U (VI), что может служить причиной сокращения содержания $U_{подв}$ при повышении температуры почв в условиях водонасыщения [20]. В отличие от U в природных условиях Cd и Pb могут находиться лишь в двухвалентном состоянии. Изменение окислительно-восстановительных условий в почвенной среде влияет на сорбцию Cd и Pb в почве лишь посредством изменения состояния соединений железа и марганца, сорбирующих эти ТМ [20].

Влияние температуры на запас в почвах кадмия, свинца и урана в подвижной форме. Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что изменение температурного режима почвы различным образом влияет на запас в почвенной среде $Cd_{подв}$, $Pb_{подв}$ и $U_{подв}$. Генетический тип почвы и химическая природа ТМ существенно влияют на их запас в почве в подвижной (условно биологически доступной) форме, а также на характер и степень его изменения в зависимости от температуры. При одинаковых условиях в изученном температурном интервале (от –18 до +30 °С) относительное содержание в рассмотренных почвах $Cd_{подв}$ (29 – 55 %) было выше, чем $Pb_{подв}$ (16 – 40 %). При этом в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве при положительных температурах относительное содержание $Cd_{подв}$ (46 – 55 %) и $Pb_{подв}$ (31 – 40 %) было выше, чем в торфянистой почве (31 – 38 и 22 – 29 %), что свидетельствует о меньшем закреплении Cd и Pb в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве.

Более высокая степень закрепления Cd и Pb в торфянистой почве, скорее всего, обусловлена высокой емкостью поглощения этой почвы по сравнению с емкостью поглощения дерново-подзолистой почвы. Определенную роль мог сыграть состав органического вещества почв разного генетического типа. В органическом материале органогенных почв, к которым принадлежит торфянистая почва, определяющую роль в закреплении ТМ играют гуминокислотные компоненты, способные образовывать с Cd и Pb малорастворимые и малоподвижные соединения. В составе же органического вещества дерново-подзолистых почв, наоборот, преобладают хорошо растворимые компоненты, в большей степени способствующие образованию подвижных элементоорганических соединений Cd и Pb по сравнению с торфянистой почвой [21].

Высокое относительное содержание $Cd_{подв}$ по сравнению с $Pb_{подв}$ может быть связано с меньшим влиянием органических компонентов на формы нахождения Cd в почвенной среде, состо-

яние которого в большей мере определяется неорганическими компонентами почвенного комплекса [22].

В отличие от $Cd_{подв}$ и $Pb_{подв}$ относительное содержание $U_{подв}$ в торфянистой почве во всех случаях было выше, чем в дерново-подзолистой легкосуглинистой. Скорее всего, это связано с особенностями химических свойств урана. Наряду с образованием комплексных соединений состояние и подвижность U в почвенной среде в большей степени по сравнению с Cd и Pb определяются окислительно-восстановительными условиями, процессом гидролиза и растворимостью образующихся продуктов. Причиной повышенного относительного содержания $U_{подв}$ в торфянистой почве могла быть более высокая кислотность этой почвы, что обусловило меньшую по сравнению с дерново-подзолистой почвой степень гидролиза соединений урана, сопровождающегося образованием малорастворимых продуктов.

Заключение. В результате проведенных исследований изучено влияние температуры на запас Cd, Pb и U в подвижных (условно биологически доступных) формах в образцах дерново-подзолистой легкосуглинистой и торфянистой почв в воздушно-сухих условиях и в состоянии водонасыщения. На основании полученных данных выявлены следующие закономерности:

– в воздушно-сухих условиях запас $Cd_{подв}$ и $Pb_{подв}$ в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве возрастает при повышении температуры от –18 до +30 °С, а в торфянистой почве – до +15 °С; при последующем увеличении температуры до +30 °С содержание $Cd_{подв}$ и $Pb_{подв}$ в торфянистой почве незначительно (на 3–4 %) сокращается;

– в воздушно-сухих условиях повышение температуры дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы способствует увеличению запаса $Cd_{подв}$ в большей степени, чем $Pb_{подв}$;

– с увеличением температуры в диапазоне от –18 до +15 °С содержание $U_{подв}$ в воздушно-сухих условиях возрастает и в суглинистой, и в торфянистой почве, а при последующем увеличении температуры почв до +30 °С снижается;

– при идентичных условиях относительное содержание в изученных почвах ТМ в подвижной форме уменьшается в ряду: Cd > Pb > U;

– в температурном диапазоне от –18 до +30 °С относительное содержание $Cd_{подв}$ и $Pb_{подв}$ в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве выше, чем в торфянистой. Это означает, что в легкосуглинистой почве в области корневого питания растений формируются условия, в большей степени способствующие накоплению Cd и Pb растительными культурами, чем в торфянистой почве;

– в воздушно-сухих условиях экстремальное повышение температуры до +30 °С приводит к увеличению запаса $Cd_{подв}$ и $Pb_{подв}$ в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве, увеличивая опасность накопления этих ТМ в растительной продукции. При этом запас $Cd_{подв}$ в легкосуглинистой почве и $U_{подв}$ в обеих почвах сокращается, снижая опасность его накопления в растительных культурах, произрастающих на этих почвах.

Таким образом, впервые экспериментально установлено влияния температуры на запас кадмия, свинца и урана в подвижных формах в почвенном покрове, что позволяет выявить условия, способствующие переходу этих ТМ из почвы в растения. Полученные данные предназначены для решения конкретных задач, связанных с ограничением влияния резких колебаний температурных условий на накопление кадмия, свинца и урана растительными культурами.

Список использованных источников

1. Черных, Н. А. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере / Н. А. Черных, С. Н. Сидоренко. – М. : Изд-во РУДН, 2003. – 430 с.

2. Тяжелые металлы в компонентах экосистем / А. В. Васильцова [и др.] // Вузовская наука – региону : материалы IV Всерос. науч.-техн. конф., Вологда, 21 февр. 2006 г. : в 2 т. / Вологодский гос. техн. ун-т ; редкол.: В. А. Шорин (отв. ред.) [и др.]. – Вологда, 2006. – С. 395–397.

3. Логинов, В. Ф. Опасные гидрометеорологические явления на территории Беларуси / В. Ф. Логинов, А. А. Волчек, И. Н. Шпока. – Минск : Белорус. наука, 2010. – 170 с.

4. Тезисы докладов II съезда Общества почвоведов (27–30 июня 1996 г., Санкт-Петербург) : в 2 т. / Рос. акад. наук, О-во почвоведов. – Санкт-Петербург : изд-во СпбГУ, 1996. – Т. 1. – 453 с.

5. Овчаренко, М. М. Подвижность тяжелых металлов в почве и доступность их растениям / М. М. Овчаренко // Аграрная наука. – 1996. – № 3. – С. 39–40.

6. Мансуров, В. В. Влияние погоды на урожай / В. В. Мансуров, А. А. Мелешин // Картофель и овощи. – 2000. – № 5. – С. 21–24.

7. Kovacheva, P. Physicochemical fractionation of americium, thorium, and uranium in Chernozem soil after sharp temperature change and soil drought / P. Kovacheva, S. Mitsiev, R. Djingova // Chemical Papers. – 2014. – Vol. 68, N 3. – P. 336–341.

8. Assessment of major and trace element bioavailability in vineyard soil applying different single extraction procedures and pseudo-total digestion / T. Milićević [et al.] // Chemosphere. – 2017. – Vol. 171. – P. 284–293.

9. Почвы. Метод определения обменной кислотности: ГОСТ 26484–85. – Введ. 01.07.1986. – Минск : Госстандарт, 1985. – 3 с.

10. Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л. А. Воробьевой. – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.

11. МВИ. Методики определения урана в почвах и аэрозольных фильтрах : МН 1497–2001. – Минск : БелГИМ.

12. Measurement of radionuclides in food and the environment: a guidebook / IAEA, Vienna, 1989. – Technical reports series, N 295. – 182 p.

13. Федоров, А. А. Оценка содержания в почве элементов минерального питания, доступных растениям / А. А. Федоров // Агрохимия. – 2002. – № 3. – С. 15–22.

14. Фрид, А. С. Миграционная концепция доступности веществ почвы корням растений / А. С. Фрид // Агрохимия. – 1996. – № 3. – С. 29–37.

15. Diemann, C. Uran in Boden und Wasser / C. Diemann, J. Utermann. – Dessau–Roßlau : Umweltbundesamt, 2012. – 24 p.

16. Нормативы предельно допустимых концентраций подвижных форм никеля, меди и валового содержания свинца в землях (включая почвы), расположенных в границах населенных пунктов, для различных видов территориальных зон по преимущественному функциональному использованию территорий населенных пунктов : Прилож. к постановлению М-ва здравоохранения Респ. Беларусь № 125 : утв. М-вом здравоохранения Респ. Беларусь 19.11.2009 : введ. 11.12.2009. – Минск : Минздрав, 2009.

17. Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве : ГН 2.1.7.12–1–2004 : утв. постановлением Главного государственного санитарного врача Респ. Беларусь 25.02.04 : введ. 6.10.04. – Минск : Минздрав, 2004.

18. Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) подвижных форм цинка, хрома, кадмия в почвах (землях) различных функциональных зон населенных пунктов, промышленности, транспорта, связи, энергетики, обороны и иного назначения : утв. М-вом здравоохранения Респ. Беларусь 06.11.2008. : введ. 06.11.2008. – Минск : Минздрав, 2008.

19. Химия актиноидов : в 3 т / под ред. Дж. Каца [и др.]; пер. с англ. – М. : Мир, 1991. – 525 с. – 3 т.

20. Андруз, Дж. Введение в химию окружающей среды / Дж. Андруз [и др.]; пер. с англ. – М. : Мир, 1999. – 271 с.

21. Орлов, Д. С. Гумусовые кислоты почвы. Общая теория гумификации / Д. С. Орлов. – М. : МГУ, 1990. – 325 с.

22. Головатый, С. Е. Тяжелые металлы в агросистемах / С. Е. Головатый. – Минск : Ин-т почвоведения и агрохимии, 2002. – 239 с.

References

1. Chernykh N. A., Sidorenko S. N *Ecological monitoring of toxins in biosphere*. Moscow, Publ. Russian University of Peoples' Friendship, 2003. 430 p. (in Russian).

2. Vasiltsova A. V. (et. al.) The heavy metals in components of ecosystems. *Vuzovskaya nauka – regionu : materialy IV Vseros. nauchno-tekhn. konf., Vologda, 21 fevr. 2006 g.* [University science – to the region: materials of IV Vseros. scientific and technical. Conf., Vologda, Feb. 21. 2006]. Vologda, Vologda State Technical University, 2006, pp. 395–397 (in Russian).

3. Loginov V. F., Volchek A. A., Shpoka I. N. *Dangerous hydrometeorological phenomena at the territory of Belarus*. Minsk, Belorusskaya nauka Publ., 2010. 170 p. (in Russian).

4. Russian Academy of Science, Soil sci. soc *Tezisy dokladov II s"ezda Obshchestva pochvovedov (27–30 iyunya 1996 g., Sankt-Peterburg). T. 1* [Abstracts of II Conference of soil scientists' society, St. Petersburg, 27–30 June 1996. Vol. 1]. St. Petersburg, Publ. Saint Petersburg University, 1996. 453 p. (in Russian).

5. Ovcharenko M. M. Mobility of the heavy metals in soil and their availability for plants. *Agrarnaya nauka = Agricultural science,* 1996, no. 3, pp. 39–40 (in Russian).

6. Mansurov V. V., Meleshin A. A. Influence of the weather on the harvest. *Kartofel' i ovoshchi = Potato and vegetables,* 2000, no. 5, pp. 21–24 (in Russian).

7. Kovacheva P., Mitsiev S., Djingova R. Physicochemical fractionation of americium, thorium, and uranium in Chernozem soil after sharp temperature change and soil drought. *Chemical Papers*, 2014, vol. 68, no 3, pp. 336–341. Doi: 10.2478/s11696–013–0457–y

8. Milićević T., Relić D., Škrivanj S., Tešić Ž., Popović A. Assessment of major and trace element bioavailability in vineyard soil applying different single extraction procedures and pseudo-total digestion. *Chemosphere*, 2017, vol. 171, pp. 284–293. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.090

9. State Standard 26484–85. *Soils. Method for determination of exchangeable acidity.* Minsk, Statesdandard Publ., 1985. 3 p. (in Russian).

10. Vorobyova L. A. (ed.). *The theory and practice of chemical analysis of soils.* Moscow, GEOS Publ., 2006. 400 p. (in Russian).

11. MVI. *Procedures of uranium determination in soils and aerosol filters.* MN 1497–2001. Minsk, Belarusian State Institute of Metrology, 2001 (in Russian).

12. *Measurement of radionuclides in food and the environment: a guidebook*. Vienna, IAEA, 1989, Technical reports series, no. 295. 182 p.

13. Fedorov A. A. *Evaluation of content of the mineral supply elements available for plants. Agrokhimiya = Agricultural Chemistry*, 2002, no. 3, pp. 15–22 (in Russian).

14. Frid A. S. *Migration concept of substances availability for roots of plants. Agrokhimiya = Agricultural Chemistry*, 1996, no. 3, pp. 29–37 (in Russian).

15. Diemann C., Utermann J. *Uran in Boden und Wasser* [Uranium in soil and water]. Dessau–Roßlau, Umweltbundesamt, 2012. 24 p. (in German).

16. *Norms of maximum permissible concentrations of nickel and copper mobile forms and total content of lead in grounds (including soils) located within settlement's boundaries, for different types of the territory zones according to the prevalence functional use of the settlement's territories. Appendix to Resolution of Ministry of public health of the Republic of Belarus No 125 from 19.11.2009.* Minsk, Ministry of Health, 2009.

17. *The hygienic norms 2.1.7.12–1–2004 "List of maximum permissible concentrations (MPC) and approximate permissible concentrations (APC) of chemical substances in soil". Resolution of the Main state sanitary doctor of the Republic of Belarus No 28 from 25.02.2004.* Minsk, Ministry of Health, 2004.

18. *The hygienic norms "The maximum permissible concentrations (MPC) of mobile forms of chromium, zinc and cadmium in soils (grounds) of different functional zones of settlements, industry, transport, communication, energetics, defense and another purpose". Resolution of Ministry of public health of the Republic of Belarus No 187 from 06.11.2008.* Minsk, Ministry of Health, 2008.

19. Katz J. J., Seaborg G. T., Morss L. R. *Chemistry of the actinide elements*. Springer, Dordrecht, 1986. 1781. Doi: 10.1007/978-94-009-3155-8

20. Andrews J. E., Brimblecombe P., Jickells T. D, Liss P. S. *An Introduction to Environmental Chemistry.* Oxford (Blackwell), 1996. 209 p.

21. Orlov D. S. *The humus acids of soil. The general theory of humification.* Moscow, Lomonosov Moscow State University, 1990. 325 p. (in Russian).

22. Golovatyi S. E. *Heavy metals in agrosystems*. Minsk, Rep. unitary. Institute of Soil Science and Agrochemistry, 2002. 239 p. (in Russian).

Информация об авторах

Соколик Галина Андреевна – канд. хим. наук, зав. лаб. радиохимии, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sokolikga@mail.ru

Овсянникова Светлана Васильевна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svetlanaosv@mail.ru

Войникова Екатерина Викторовна – науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grehem @mail.ru

Попеня Марина Викторовна – науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: marine_p19 @mail.ru

Иванова Тамара Георгиевна – ст. науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ronnie200824@yandex.ru

Information about the authors

Galina A. Sokolik – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sokolikga@mail.ru

Svetlana V. Ovsiannikova – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetlanaosv@mail.ru

Katsiaryna V. Voinikava – Researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grehem @mail.ru

Marina V. Papenia – Researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marine_p19 @mail.ru

Tamara G. Ivanova – Senior researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ronnie200824@yandex.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 553.492

Поступила в редакцию 31.10.2016
Received 31.10.2016

Е. М. Дятлова, О. А. Сергиевич, Н. М. Бобкова

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ И ОБОГАЩЕННЫХ КАОЛИНОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Аннотация. Представлены результаты ИК-спектроскопического исследования первичных каолинов белорусских месторождений «Ситница» и «Дедовка» в природном состоянии и обогащенном гидравлическим ситовым способом. Выявлены структурные особенности каолинов Республики Беларусь по сравнению с известным высококачественным каолином украинского месторождения «Просяновское», определены значения индекса кристалличности. Анализ ИК-спектров в высокочастотной области позволил установить формы связи воды в природном и обогащенном каолинах, наличие ОН-групп в межслоевом пространстве, внутри и на поверхности октаэдрического слоя, а также адсорбированных молекул воды, что может оказать влияние на реологические свойства каолиновых суспензий. В низкочастотной области сосредоточены полосы поглощения силикатных структур каолинов, а также интенсивные пики деформацинных колебаний кварца, характерные для природных необогащенных каолинов белорусских месторождений. Исследование с помощью ИК-спектроскопии позволило установить структурные особенности природных каолинов, связанные с присутствием в первичных каолинах месторождений «Ситница» и «Дедовка» минерала каолинитовой группы диккита. Определены значения показателя индекса кристалличности (по Хинкли) для природных и обогащенных каолинов «Ситница» (0,94 и 1,11) и «Дедовка» (0,98 и 1,04) в сравнении с известным просяновским каолином (1,31).

Ключевые слова: каолин, месторождение «Ситница», месторождение «Дедовка», инфракрасная спектроскопия, пропускание, волновое число

Для цитирования. Дятлова, Е. М. Структурные особенности природных и обогащенных каолинов месторождений Республики Беларусь / Е. М. Дятлова, О. А. Сергиевич, Н. М. Бобкова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 96–102.

E. M. Dyatlova, O. A. Sergievich, N. M. Bobkova

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

INVESTIGATION OF STRUCTURAL FEATURES OF NATURAL AND ENRICHED KAOLINS OF THE REPUBLIC OF BELARUS

Abstract. IR-spectroscopic results of study of primary kaolins of the Belarusian deposits «Sitnica» and «Dedovka» in a natural state and enriched by hydraulic sieve method are presented. The structural features of Belarusian kaolins as compared with known high-quality kaolin of Ukrainian deposits «Prosyanovskoe» are revealed, the values of crystallinity index are determined. Analysis of IR-spectra in the high-frequency region allowed us to establish the water connection forms in natural and enriched kaolins, the presence of OH-groups in the interlayer space, inside and on the surface of the octahedral layer and adsorbed water molecules, which can affect the rheology of kaolin suspensions. Silicate absorption band of kaolin, as well as intense peaks of deformation vibrations of quartz, typical for unenriched natural kaolin of Belarusian deposits, are in the low-frequency region. Investigation using IR-spectroscopy made it possible to establish the structural features of natural kaolins related to the presence in the primary kaolin of the «Sitnitsa» and «Dedovka» deposits of the mineral of the kaolinite group of dikkite. The crystallinity index values (according to Hinckley) are established for natural and enriched kaolins «Sitnica» (0.94 and 1.11) and «Dedovka» (0.98 and 1.04) in comparison with kaolins of Prosyanovskoye deposit (1.31).

Keywords: kaolin, «Sitnica» deposit, «Dedovka» deposit, infrared spectroscopy, transmission, wave number

For citation. Dyatlova E. M., Sergievich O. A., Bobkova N. M. Investigation of structural features of natural and enriched kaolins of the Republic of Belarus by IR-spectroscopy. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk= Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 96–102 (In Russian).

© Дятлова Е. М., Сергиевич О. А., Бобкова Н. М., 2018

Введение. Каолины находят широкое применение в керамической отрасли в связи с тем, что введение их в керамические массы улучшает формовочные и реологические свойства, повышает механическую прочность изделий в воздушно-сухом и обожженном состоянии, термическую, химическую стойкость и белизну после обжига. Эти функции каолинового сырья обусловлены ценными особенностями их главного минерала каолинита и максимально проявляются при высокой однородности химического, минералогического и гранулометрического составов, что достигается его обогащением.

Известно, что каолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) является самым распространенным глинообразующим минералом, структура которого представляет собой пакет из тетра- и октаэдрических слоев открытого типа, что определяет высокую огнеупорность, химическую стойкость, белизну каолинов, и соответственно их широкое применение в строительной, медицинской, бумажной и других отраслях промышленности.

Материалы и методы исследования. На территории Беларуси имеются два наиболее значимых месторождения первичных каолинов: «Ситница» с суммарными запасами 2,53 млн т и «Дедовка» – 7,02 млн т.

Месторождение «Ситница» расположено в восточной части Лунинецкого района Брестской области. Каолины представляют собой кору выветривания гнейсов и гранитогнейсов, слагают пластообразную залежь, вытянутую с северо-запада на юго-восток на 2,5 км, а их мощность составляет 2,0–9,1 м (средняя 3,6 м). Залегают они под песчано-глинистыми отложениями мощностью 12,0–23,4 м. Макроскопически первичные каолины «Ситница» представляют собой глинистую породу серого цвета, жирную на ощупь, слабо хлоритизированную с крупными включениями полевошпатово-кварцевых обломков, чешуйками биотита, зернами кварца и полевого шпата. Восточная часть месторождения находится в пределах проектируемого карьера строительного камня, поэтому с целью попутной добычи каолина этот участок разведан достаточно детально [1].

Месторождение «Дедовка» расположено в западной части Житковичского района Гомельской области и представлено первичными и вторичными каолинами. Первичные каолины – кора выветривания гранитов Житковичского комплекса. Пластообразная залежь вытянута с юга на север на 620 м, ее мощность составляет 2,9–53,9 м, а глубина залегания – 29,7–37,4 м. Вскрыша представлена песчано-глинистыми отложениями. Вторичные каолины залегают в виде пласта среди глауконитокварцевых песков на глубине 28,3–33,0 м. Это породы желтовато-серой окраски с механическими примесями глауконитокварцевого песка, мусковита, полевого шпата и обломками кристаллических пород [1].

В результате комплексного исследования установлена взаимосвязь между химическим, минералогическим и гранулометрическим составами каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка», определены физико-химические и технологические характеристики в природном и обогащенном состоянии [2, 3].

Инфракрасные спектры поглощения образцов снимали на спектрофотометре Specord-IR-75 (Германия). Для проведения исследования готовили образцы в виде дисков, спрессованных из смеси порошкообразного бромида калия и тонкоизмельченного порошка исследуемого вещества при соотношении концентраций (300:1). Погрешность измерений составляет ± 0,2 %. Обычно принятый интервал инфракрасного излучения находится в пределах 100–10000 $см^{-1}$, тогда как область, представляющая интерес при изучении глин и каолинов, лежит между 400 и 4000 $см^{-1}$. Данные ИК-спектроскопии дают интересную информацию о внутренней структуре глинообразующих слоистых алюмосиликатов [4–6].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения в области 400–4000 $см^{-1}$ природного и обогащенного каолина «Ситница» (Республика Беларусь), а также известного просяновского каолина (Украина). При анализе ИК-спектров каолинов можно выделить две основные области. В первой высокочастотной (свыше 3000 $см^{-1}$) области находятся полосы валентных колебаний ОН-групп (*a*-полоса), связанных с октаэдрическими катионами, а также молекул воды, ассоциированных посредством водородных связей между слоями глинообразующих минералов. Во второй области (400–1400 $см^{-1}$) сосредоточены полосы поглощения силикатной структуры присутствующих минералов.

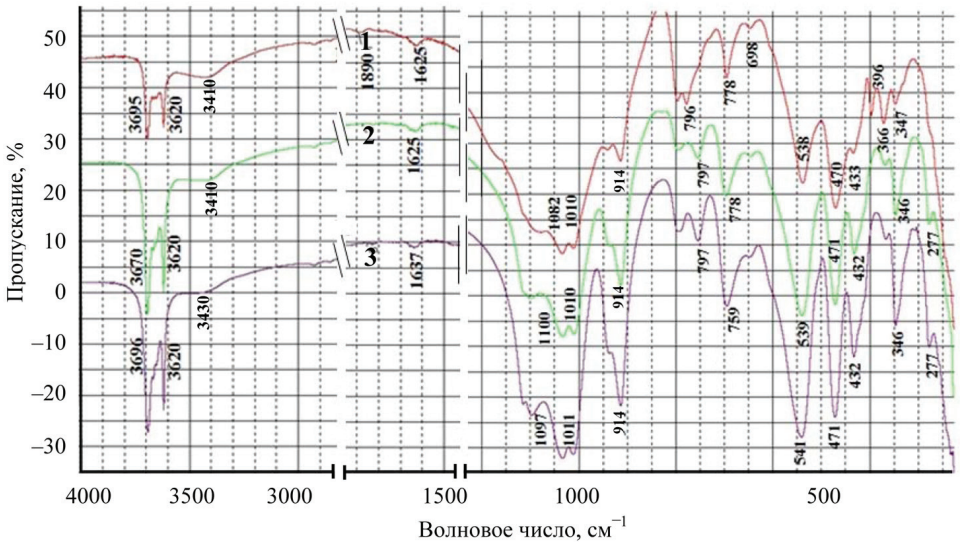


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения каолинов месторождений: «Ситница» – *1* (природный); *2* (обогащенный); *3* – Просяновское

Fig. 1. Infrared spectra of kaolin deposits of the «Sitnica» deposit – *1* (primary); *2* (enriched); *3* – Prosyanovskoye deposit

Как видно из рис. 1, на ИК-спектре просяновского каолина имеются четкие полосы поглощения при 3620 и 3695 см$^{-1}$. Внутренние ОН-группы, т. е. полностью окруженные атомами алюминия и кислорода внутри гиббситового (октаэдрического) слоя, имеют характеристические частоты валентных колебаний 3620 см$^{-1}$. Для групп OH^-, расположенных внутри, но у границы гиббситового слоя и способных образовывать водородные связи с прилегающим кремнеземистым (тетраэдрическим) слоем, характерны следующие частоты поглощения: 3695, 3670, 3650 см$^{-1}$. Именно эти полосы спектра чувствительны к возмущениям водородных связей, обусловленным смещениями в высокочастотной области, изоморфными замещениями в слое и другими факторами. В качестве количественного критерия для характеристики степени структурного совершенства каолинов (индекса Хинкли) используется отношение интенсивностей полос 3696 и 3620 см$^{-1}$, при этом было показано, что чем выше это отношение, тем совершеннее структура [7]. По экспериментальным данным индекс Хинкли для просяновского каолина составляет 1,31, относительно высокое значение которого свидетельствует о довольно совершенной кристаллической структуре этого каолина.

Деформационные колебания связей Al–OH обуславливают тени (*c*-полоса) поглощения в области меньших частот. Для просяновского каолина она проявляется при 914 см$^{-1}$ в виде единичного интенсивного пика. Адсорбированные молекулы воды в межпакетном пространстве слоистого минерала определяют поглощение в области 1637–1625 см$^{-1}$ (деформационные колебания). По сравнению с просяновским каолином ИК-спектр поглощения природного каолина «Ситница» в высокочастотной области отличается более низкой интенсивностью полос при 3695 и 3620 см$^{-1}$, а также размытой полосой при 3400–3500 см$^{-1}$. Это свидетельствует об уменьшении энергии связей ОН-групп с поверхностью каолинита. Индекс кристалличности для природного каолина «Ситница» составляет 0,94, кроме того, на ИК-спектре природного каолина имеется малоинтенсивная полоса поглощения при 1890 см$^{-1}$, идентификация которой затруднена, поскольку отсутствуют необходимые данные.

Деформационные колебания связей Al–O–H в природном каолине проявляются значительно слабее, что подтверждается уменьшением интенсивностей пиков в области низких частот (914 см$^{-1}$). Такие отличия ИК-спектров природного каолина «Ситница» обусловлены меньшей концентрацией Al_2O_3 и наличием в нем большого количества примесей, что оказывает влияние на характер связи ОН-групп как внутри октаэдрического слоя, так и на его поверхности, что проявляется в изменении соотношения гидроксильной и кислородной форм связей между слоями каолинита.

Анализируя ИК-спектр обогащенного каолина «Ситница», можно отметить, что в области высоких частот он практически идентичен спектру просяновского каолина, при этом отношения интенсивностей пиков при 3670 и 3620 $см^{-1}$ отличаются незначительно (1,31 – просяновский каолин, 1,11 – обогащенный каолин «Ситница»), что свидетельствует о близости показателей их степени кристалличности.

Как известно [5, 6, 8], полосы поглощения силикатной структуры каолинов сосредоточены в низкочастотной области с волновым числом в пределах 300–1400 $см^{-1}$. Валентные колебания вдоль связи Si–O вызывают поглощение в области 800–1300 $см^{-1}$, а деформационные – при 500–400 $см^{-1}$. Положение максимумов поглощения в области 800–1300 $см^{-1}$ зависит от степени полимеризации тетраэдров $[SiO_4]$. Чем больше степень связности тетраэдров друг с другом, тем в более высокочастотной области будет находиться основной максимум. В ряду по мере «конденсации» тетраэдров $[SiO_4]$, а именно изолированные $[SiO_4]$ → группы $[Si_2O_7]$ → цепи $[SiO_3]$ → слои $[Si_2O_5]$ → трехмерные каркасные структуры, максимумы поглощения смещаются в сторону более высоких частот [4].

Как видно из рис. 1, образцы вышеуказанных каолинов имеют широкую полосу поглощения в области 950–1150 $см^{-1}$ с пиками при 1010 и 1100 $см^{-1}$, что можно классифицировать как валентные колебания связей Si–O–Si в дисиликатных группах слоистой структуры. Для природного каолина «Ситница» полоса поглощения с дуплетом при 797 и 778 $см^{-1}$ более размыта и значительно шире вследствие наличия большого количества примесного кварца. На ИК-спектрах просяновского каолина и обогащенного каолина «Ситница» присутствует один пик при 797 $см^{-1}$, второй пик при 778 $см^{-1}$ сдвигается для просяновского каолина в низкочастотную область (759 $см^{-1}$), что, вероятно, можно объяснить наличием трехчленных колец из тетраэдров $[SiO_4]$, а также структурных группировок $[AlO_4]$, образующихся при замещениях в тетраэдрическом слое катиона кремния [6].

Полосы поглощения в низкочастотной области с хорошо выраженными пиками при 432, 470, 540 $см^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями связей Si–O–Si. Они присутствуют на ИК-спектрах всех исследованных каолинов, но для природного каолина «Ситница» эти пики менее интенсивны. Кроме того, следует отметить, что при замещении в октаэдрическом слое иона Al^{3+} на Me^{2+} полоса поглощения 541–538 $см^{-1}$ (Si–O–Al) будет претерпевать уменьшение по интенсивности и снижение по частоте за счет изменения расстояния Me–O–Si и уменьшения силы связи, что наблюдается на ИК-спектре для природного каолина «Ситница». Интенсивные полосы поглощения 396 и 366 $см^{-1}$ характерны только для природного каолина «Ситница» и связаны с O–Si–O деформационными колебаниями его примесной составляющей – кварца.

Как показали ранее проведенные исследования, каолин месторождения «Дедовка» отличается от каолина «Ситница» по химико-минералогическому и гранулометрическому составам, что обусловлено его структурными особенностями, которые могут быть исследованы с помощью ИК-спектроскопии. На рис. 2 представлены ИК-спектры поглощения природного и обогащенного каолина «Дедовка» (Республика Беларусь). Анализ ИК-спектров (рис. 2) и литературных данных [7] показывает, что каолин «Дедовка» как природный, так и обогащенный в области OH-валентных колебаний обнаруживает сильные полосы поглощения 3696 и 3620 $см^{-1}$, имеющие сходную интенсивность. Полоса 3696 $см^{-1}$ была отнесена к внутриповерхностным OH-группам, образующая межпакетные OH–O-связи; полоса 3620 $см^{-1}$, являющаяся общей, – к внутренним OH-группам. Эти группы менее доступны для OH-обмена, поскольку находятся в межслоевом пространстве двухформного пакета каолинита.

Для каолина «Дедовка» очевидно закономерное повышение отношения I_{3696}/I_{3620} (по Хинкли) от 0,98 до 1,04 при переходе от природного к обогащенному виду, для каолина «Ситница» – 0,94 и 1,11 соответственно, при этом показатель индекса кристалличности менее единицы говорит о несовершенности структуры природных каолинов белорусских месторождений и наличии других минералов каолинитовой группы. По литературным данным [7], ИК-спектр галлуазита, представляющего собой кристаллы удлиненной формы беспорядочной структуры со слоями, свернутыми в трубки, совершенно очевидно отличается от спектра каолинита. Его отсутствие подтверждается электронно-микроскопическими снимками каолинов Республики Бела-

русь. Наличие другого, более близкого по строению минерала каолинитовой группы диккита, отличающегося от каолинита взаимным расположением слоев в структуре с периодом в два слоя, в смеси может быть определено по отношению между глубиной полос поглощения гидроксильных групп (пики 3696 и 3620 $см^{-1}$). С учетом значений показателя степени кристалличности в каолинах «Ситница» и «Дедовка» по сравнению с просяновским каолином помимо каолинита может присутствовать диккит в небольших количествах; данные минералы каолинитовой группы отличаются между собой формой связи OH–O между пакетами диформной структуры. Для обогащенных каолинов характерна более совершенная структура, представленная в основном каолинитом с расположением слоев с периодом в один слой [9].

Деформационные колебания связей Al–O–OH при 914 $см^{-1}$ в природном каолине «Дедовка» обуславливают более слабое поглощение по сравнению с обогащенным каолином при 913 $см^{-1}$, что подтверждается уменьшением интенсивностей пиков. Наличие дуплета при 913–930 $см^{-1}$ типично для диккита, что также подтверждает его наличие в природных каолинах «Ситница» и «Дедовка» (рис. 1, 2). Гидроксильные OH-группы, связанные с октаэдрическим катионом Al^{3+} в структурные гидросиликаты, и которые могут иметь преобладающее влияние на свойства поверхности необогащенного каолина «Дедовка», характеризуются поглощением при 920–926 $см^{-1}$ (рис. 2).

Исследуемый каолин «Дедовка» в природном и обогащенном состоянии имеет широкую полосу поглощения в области 950–1150 $см^{-1}$ с пиками при 1009, 1033 и 1100 $см^{-1}$, что можно классифицировать как валентные колебания связей Si–O–Si в дисиликатных группах слоистой структуры. Кремнийкислородная связь существенно отличается от простой ионной связи между металлом и кислородом, поэтому тетраэдры [SiO_4] – это не только геометрическая картина пространственного окружения атома кремния четырьмя атомами кислорода, но и комплексный ион, структурная единица, упаковка которых вместе с атомами металлов определяет общее строение силикатов [7].

На ИК-спектрах обогащенного каолина «Дедовка» присутствуют два пика – 794 и 755 $см^{-1}$, которые можно объяснить наличием трехчленных колец из тетраэдров [SiO_4] и структурных группировок [AlO_4], образующихся при замещении катиона кремния. Сложность полос ИК-спектров объясняется тем, что объединение кремнийкислородных тетраэдров в кольцевые, цепочечные и другие радикалы приводит к частичному искажению тетраэдров и понижению

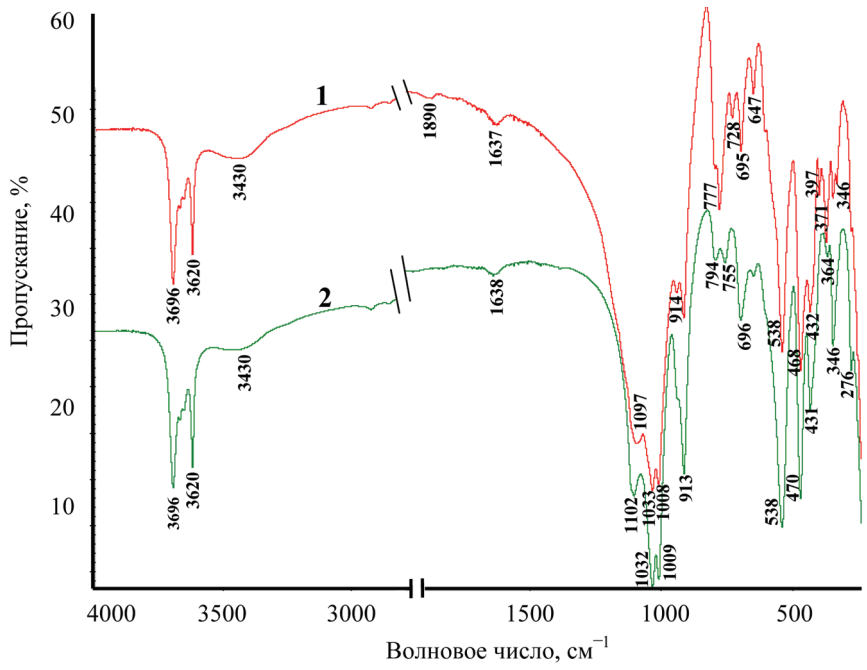


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения каолина месторождения «Дедовка»: *1* – природный; *2* – обогащенный

Fig. 2. Infrared spectra of kaolin deposits of «Dedovka» deposit: *1* – primary; *2* – enriched

их симметрии. Большая прочность кремнийкислородных радикалов не делает их жесткими, наоборот, они отличаются большой приспособляемостью к габитусно-минералогическим предпосылкам, создаваемым другими элементами структуры, что приводит к их значительному искажению. Для природного каолина «Дедовка» полосы поглощения при 728 и 777 $см^{-1}$ сдвинуты вправо и значительно интенсивнее вследствие фундаментальных колебаний связей Si–O–Si различного типа симметрии в кремнийкислородном тетраэдре.

Особый интерес представляют для каолина «Дедовка» полосы поглощения 538 и 470 $см^{-1}$, обусловленные разной длиной связи Me^{3+}– (O–Si) для $A1^{3+}$ и Fe^{3+}: их частота возрастает с увеличением радиуса трехвалентного катиона и более интенсивно они выражены для обогащенного каолина. В данном случае приходится иметь дело не с Me^{3+}– O-колебаниями, а с Me^{3+}– (O–Si), так как связь между ионом Si^{4+} и кислородом более сильная и ковалентная, чем связь Me^{3+}– O и Me^{2+}– O. При наличии примесных ионов Fe^{2+} и Mg^{2+} с близкими значениями ионных радиусов, благодаря низкой поляризующей силе этих ионов, образующиеся связи Me^{2+}– (O–Si) имеют большие расстояния, что проявляется полосами поглощения в низкочастотной области 430 и 346 $см^{-1}$ (рис. 2) [7]. Интенсивные полосы поглощения 695, 397 и 370 $см^{-1}$ характерны только для природного каолина «Дедовка» и связаны с O–Si–O деформационными колебаниями его примесной составляющей – кварца.

Заключение. ИК-спектроскопическое исследование природных и обогащенных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» позволило установить их отличительные особенности, заключающиеся в несовершенстве их кристаллических структур. Использование отечественных каолинов для получения керамических материалов различного назначения пониженной себестоимости является актуальным направлением в связи с расширением собственной сырьевой базы Республики Беларусь.

Список использованных источников

1. Каолины / В. А. Вечер [и др.] // Полезные ископаемые Белоруси : к 75-летию Белорус. науч.-исслед. геологоразведоч. ин-та / Л. Ф. Ажгиревич [и др.] ; редкол. : А. М. Синичка (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2002. – С. 323–327.

2. Особенности химико-минералогического состава и свойства каолинов белорусских месторождений / О. А. Сергиевич [и др.] // Стекло и керамика. – 2012. – № 3. – С. 25–31.

3. Сергиевич, О. А. Особенности гранулометрического и минералогического составов каолинов месторождений Республики Беларусь / О. А. Сергиевич // Строительные материалы. – 2012. – № 8. – С. 17–19.

4. Левицкий, И. А. ИК-спектры и кривые ДТА сырьевых и силикатных материалов: учеб. пособие / И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова, Е. М. Дятлова. – Минск : БГТУ, 1999. – 52 с.

5. Инфракрасная спектроскопия : текст лекций / Е. С. Бойчинова [и др.]. – Л. : ЛТИ, 1989. – 53 с.

6. Уорелл, У. Глины и керамическое сырье / У. Уорелл ; пер. с англ. П. П. Смолина ; под ред. В. П. Петрова. – М. : Мир, 1978. – 237 с.

7. Плюснина, И. И. Инфракрасные спектры силикатов / И. И. Плюснина. – М. : МГУ, 1967. – 189 с.

8. Оценка степени преобразования кварцитов методом инфракрасной спекторскопии / М. В. Коровкин [и др.] // Изв. Том. политехн. ун-та. – 2012. – Т. 320, № 1. – С. 16–18.

9. Брэгг, У. Л. Кристаллическая структура минералов / У. Л. Брэгг, Г. Ф. Кларингбулл ; предисл. В. А. Франк-Каменецкого. – Науки о Земле. Фундаментальные труды зарубежных ученых по геологии, геофизике и геохимии; т. 1. – М.: Мир, 1967. – 390 с.

References

1. Vecher V. A., Davydov M. N., Dashkevich V. P., Levyi M. G., Mokh O. P., Chuiko D. G., Nikitin E. A., Khomich P. Z., Linnik I. A., “Kaolins”, in Azhgirevich L. F., Bambalov N. N., Belen’kii S. G., Sinichka A. M., *Poleznye iskopaemye Belarusi : k 75-letiiu Belorus. nauch.-issled. geolograzvedoch. in-ta* [Mineral resources of Belarus: to the 75th anniversary of the Belarusian Scientific-Research Geological Prospecting Institute], in Sinichka A. M. (ed.), Adukatsyia i vykhavanne, Minsk, BY, 2002, pp. 323–327.

2. Sergievich O. A., Diatlova E. M., Malinovskii G. N., Barantseva S. E., Popov R. Iu., “Features of the chemical-mineralogical composition and properties of kaolins of Belarusian deposits”, *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2012, no. 3, pp. 25–31.

3. Sergievich O. A., “Features of the granulometric and mineralogical compositions of kaolin deposits of the Republic of Belarus”, *Stroitel’nye materialy* [Building materials], 2012, no. 8, pp. 17–19.

4. Levitskii I. A., Bobkova N. M., Diatlova E. M., *IK-spektry i krivye DTA syr’evykh i silikatnykh materialov: ucheb. posobie* [IR spectra and curves of DTA raw and silicate materials: textbook allowance], Belorusskii gosudarstvennyi tekhnologicheskii universitet, Minsk, BY, 1999.

5. Boichinova E. S., Brynzova E. D., Zorin B. Ia., Mokhov A. A., Smirnova V. I., Timofeeva V. N., *Infrakrasnaia spektroskopiia : tekst lektsii* [Infrared spectroscopy: the text of lectures], Leningradskii tekhnologicheskii institute, Leningrad, RU, 1989.

6. Worrall W. E., *Gliny i keramicheskoe syr'e* [Clays and ceramic raw materials], Translated by Smolin P. P., Mir, Moscow, RU, 1978.

7. Pliusnina I. I., *Infrakrasnye spektry silikatov* [Infrared spectra of silicates], Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta, Moscow, RU, 1967.

8. Korovkin M. V., Anan'eva L. G., Antsiferova A. A., "Estimation of the degree of conversion of quartzites by the method of infrared spectroscopy", *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* [Proceedings of Tomsk Polytechnic University. Engineering of geo-resources], 2012, vol. 320, no. 1, pp. 16–18.

9. Bragg W. L., Claringbull G. F., *Kristallicheskaia struktura mineralov* [Crystal structures of minerals], Translated by Aleksandrov V. B., Dmitrieva M. T., Drits V. A., Organova N. I., Soboleva S. V., Mir, Moscow, RU, 1967, Ser. Nauki o Zemle. Fundamental'nye trudy zarubezhnykh uchenykh po geologii, geofizike i geokhimii , t. 1 [Earth sciences. Fundamental works of foreign scientists on geology, geophysics and geochemistry, vol. 1].

Информация об авторах

Дятлова Евгения Михайловна – канд. техн. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: keramika@belstu.by

Сергиевич Ольга Александровна – канд. техн. наук, науч. сотрудник, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: topochka.83@mail.ru

Бобкова Ниннель Мироновна – д-р техн. наук, профессор, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: keramika@belstu.by

Information about authors

Evgenia M. Dyatlova – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: keramika@belstu.by

Olga A. Sergievich – Ph. D. (Engineering), Researcher, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: topochka.83@mail.ru

Ninnel M. Bobkova – D. Sc. (Engineering), Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: keramika@belstu.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 674.04

Поступила в редакцию 25.10.2016
Received 25.10.2016

В. С. Болтовский, О. В. Остроух, Ю. Н. Кардаш

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ДИАНОВОЙ СМОЛОЙ

Аннотация. Получена древесина, модифицированная термохимическим методом, который включает пропитку образцов древесины дианової смолой и последующую термообработку для отверждения смолы. Обоснован выбор пропиточного состава, изучено влияние условий термохимического модифицирования на изменение свойств древесины березы и сосны. Определены показатели эффективности процессов пропитки и термообработки древесины, а также массовая доля свободного формальдегида, водопоглощение, термоустойчивость и предел прочности при статическом изгибе. Установлено, что модифицированная полимером на основе дианової смолы древесина обладает комплексом улучшенных свойств по сравнению с натуральной: повышенной водостойкостью (водопоглощение модифицированной древесины березы уменьшилось на 43,3 %, сосны – на 37,7 %), большей термостойкостью, более высокими прочностными свойствами. Полученные результаты позволяют рекомендовать модифицированную древесину для применения в промышленности.

Ключевые слова: дианова смола, термохимическое модифицирование, модифицированная древесина, степень отверждения, содержание свободного формальдегида, прочность при статическом изгибе, водопоглощение, термоустойчивость

Для цитирования. Болтовский, В. С. Термохимическое модифицирование древесины дианової смолой / В. С. Болтовский, О. В. Остроух, Ю. Н. Кардаш // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 103–108.

V. S. Boltovsky, O. V. Ostroukh, Y. N. Kardash

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

THERMOCHEMICAL WOOD MODIFICATION WITH POLYMER BASED ON BISPHENOL PITCHES

Abstract. The wood modified with thermochemical method including impregnation of wood samples with diane resin and subsequent heat treatment to cure the resin was obtained. The choice of the impregnating composition is explained, and the effect of the thermochemical modification conditions on the change of properties of birch and pine was studied. The indices of efficiency of impregnation and heat treatment of wood, as well as the mass fraction of free formaldehyde, water absorption, thermal stability and tensile strength under static bending, were determined.

It is found that the wood modified with polymer based on diane resin has a number of improved properties as compared with natural timber: increased water resistance (the water absorption of modified birch wood decreased by 43.3 %, pine wood – by 37.7 %), higher heat resistance, higher strength properties. These results allow us to recommend modified wood for industrial applications.

Keywords: diane resin, thermochemical modification, modified wood, the degree of curing, the content of free formaldehyde, static bending strength, water absorption, thermal stability.

For citation. Boltovsky V. S., Ostroukh O. V., Kardash Y. N. Thermochemical wood modification with polymer based on bisphenol pitches. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 103–108 (In Russian).

Введение. Благодаря своим уникальным свойствам (возобновляемость, доступность, достаточно высокие физико-механические показатели, низкая теплопроводность, технологичность при использовании и др.) древесина широко используется во многих отраслях промышленности. Однако анизотропность, повышенная гигроскопичность, легкая возгораемость, низкая биостойкость и другие недостатки древесины ограничивают области ее применения. Комплексное улучшение свойств древесины достигается путем ее модифицирования различными методами. Модифицированная древесина обладает повышенной прочностью, долговечностью, биостойкостью, меньшей влаго- и водостойкостью, а также более высокой устойчивостью к воздействию агрессивных сред и другими улучшенными свойствами по сравнению с натуральной древеси-

© Болтовский В. С., Остроух О. В., Кардаш Ю. Н., 2018

ной [1–3]. Проблемой модификации древесины в той или иной степени занимаются практически все развитые страны [2]. Основными направлениями получения модифицированной древесины являются химическое, радиационно-химическое, термомеханическое и термохимическое [4, 5], а также термическое модифицирование [6].

Одним из перспективных методов комплексного улучшения свойств древесины является ее термохимическое модифицирование синтетическими полимерами, заключающееся в пропитке древесины мономерами и олигомерами и последующей термообработке для их отверждения путем гомополимеризации или привитой сополимеризации с высокомолекулярными компонентами древесины.

Термохимическое модифицирование древесины позволяет получать композиционные древесно-полимерные материалы с заданными свойствами: повышенной прочностью и твердостью, пониженной горючестью, истираемостью и водопоглощением, устойчивостью к агрессивным средам и т. д. При этом древесина сохраняет свои положительные качества: малую массу, высокую прочность, тепло- и звукоизолирующую способность и др., вследствие чего она может применяться в сложных климатических условиях и химически агрессивных средах [3]. Однако практически все применяемые в процессах модификации древесины мономеры, олигомеры и синтетические смолы токсичны. В частности, токсичность фенолоформальдегидных смол определяется наличием в них в свободном состоянии фенола и формальдегида. Применение для модификации древесины водостойких смол, не содержащих фенола, является актуальной задачей.

В качестве альтернативы возможно использование водорастворимой бесфенольной гидролитически устойчивой диановой смолы. Перспективность использования таких смол для получения экологически чистой модифицированной фанеры с высокими физико-механическими показателями показана в работе [7].

Методы исследования. В качестве пропиточного состава использовали бесфенольную водостойкую диановую смолу, полученную реакцией поликонденсации диана (дифенилолпропана) с формальдегидом в щелочной среде [7]. Для исследования брали образцы древесины березы и сосны различных размеров (20×20×10 мм, 10×10×150 мм, 20×20×300 мм), которые пропитывали диановой смолой. Пропитку образцов древесины смолой проводили в автоклаве методом «вакуум–давление» при следующих условиях: выдерживание под вакуумом 0,085 МПа в течение 15 мин, затем под давлением 1,0 МПа – 20–40 мин. После пропитки образцы древесины взвешивали и по разности масс до и после пропитки рассчитывали поглощение пропиточного состава в процентах относительно исходной массы образцов.

Отверждение проводили в сушильном шкафу при начальной температуре 80 °С с последующим постепенным подъемом температуры до 120 °С в течение 200 мин, при которой образцы выдерживали 30–40 мин. По разнице масс исходной и модифицированной древесины после термообработки и экстракции горячей водой определяли степень отверждения смолы в полученных образцах.

Массовую долю свободного формальдегида в полученных образцах модифицированной древесины определяли на pH-метре с хлорсеребряными электродами по ГОСТу 16704-71 «Смолы фенолоформальдегидные. Методы определения свободного формальдегида».

Определение водопоглощения модифицированной и натуральной древесины проводили в соответствии с ГОСТом 16483.20-72 «Древесина. Метод определения водопоглощения». Испытания проводили на образцах древесины размером 20×20×10 мм. Термоустойчивость модифицированной древесины определяли термогравиметрическим анализом на термоанализаторе TA-4000 METTLER TOLEDO (Швейцария). Использовали навеску образца массой 10 мг, скорость подъема температуры 5 °С/мин в интервале температур 25–550 °С с продувом воздуха 200 мл/мин.

Определение предела прочности при статическом изгибе проводили в соответствии с ГОСТом 16483.3-84 «Древесина. Метод определения предела прочности при статическом изгибе». Проводили испытания образцов натуральной и модифицированной древесины размером 10×10×150 мм и 20×20×300 мм.

Результаты и их обсуждение. Результаты определения содержания смолы в древесине после ее пропитки показали, что более эффективное поглощение пропиточного состава обеспечивается

при выдерживании после вакуумирования под давлением в течение 40 мин. Эффективность пропитки древесины дианової смолой и ее отверждения в древесине после термообработки приведена в таблице.

Относительная погрешность определения содержания полимера от исходной массы образца составила 1,1–1,5 % в зависимости от породы древесины. Количество веществ, экстрагируемых горячей водой, в модифицированной древесине составило 9,5 и 9,4 % для березы и сосны соответственно. Содержание свободного формальдегида в дианової смоле составило 4,26 %, в полимере после ее отверждения – 2,56 %, а в модифицированной древесине березы – 0,89 %, сосны – 0,38 %.

Влияние породы и размера образцов древесины на эффективность пропитки древесины смолой и ее отверждения в древесине

Influence of wood species and the size of wood samples on the efficiency of wood impregnation with resin and its curing in wood

Порода древесины	Размер образца, мм	Содержание в древесине, % от исходной массы образца	
		смолы после пропитки	полимера после отверждения
Береза	20×20×10	94,3	46,5
	10×10×150	72,1	34,8
	20×20×300	45,5	21,2
Сосна	20×20×10	109,5	52,2
	10×10×150	89,2	43,8
	20×20×300	32,3	16,1

При определении водостойкости образцов показателем являлось максимальное водопоглощение древесины, выдержанной до прекращения поглощения влаги, но не менее 30 сут. Зависимость водопоглощения древесины различных пород от продолжительности выдерживания образцов в воде приведены на рис. 1.

Древесина, модифицированная полимером на основе дианової смолы, приобретает в результате модификации значительную водостойкость. Водопоглощение модифицированной древесины березы уменьшилось на 43,3 %, сосны – на 37,7 % по сравнению с натуральной древесиной.

Оценку термической устойчивости натуральной и модифицированной полимером на основе дианової смолы древесины осуществляли путем термогравиметрического анализа по кривым потери массы (*TG*) и изменения скорости потери массы (*DTG*) (рис. 2 и 3).

Сравнение термостойкости образцов натуральной и модифицированной древесины осуществляли по температурам начала и окончания деструкции материала, максимальной скорости разложения, потере массы образцов и температурному интервалу разложения. Процесс термического разложения древесины протекает поэтапно: 25–150 °С – десорбция физически связанной

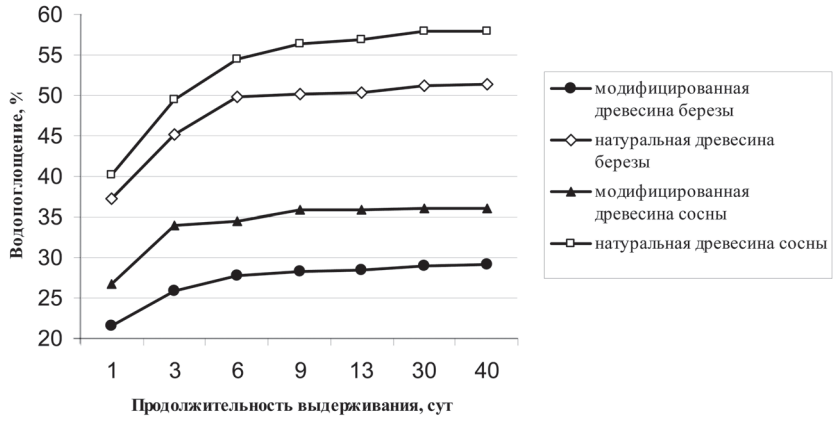


Рис. 1. Динамика изменения водопоглощения натуральной и модифицированной древесины

Fig. 1. Dynamics of water absorption of natural and modified wood

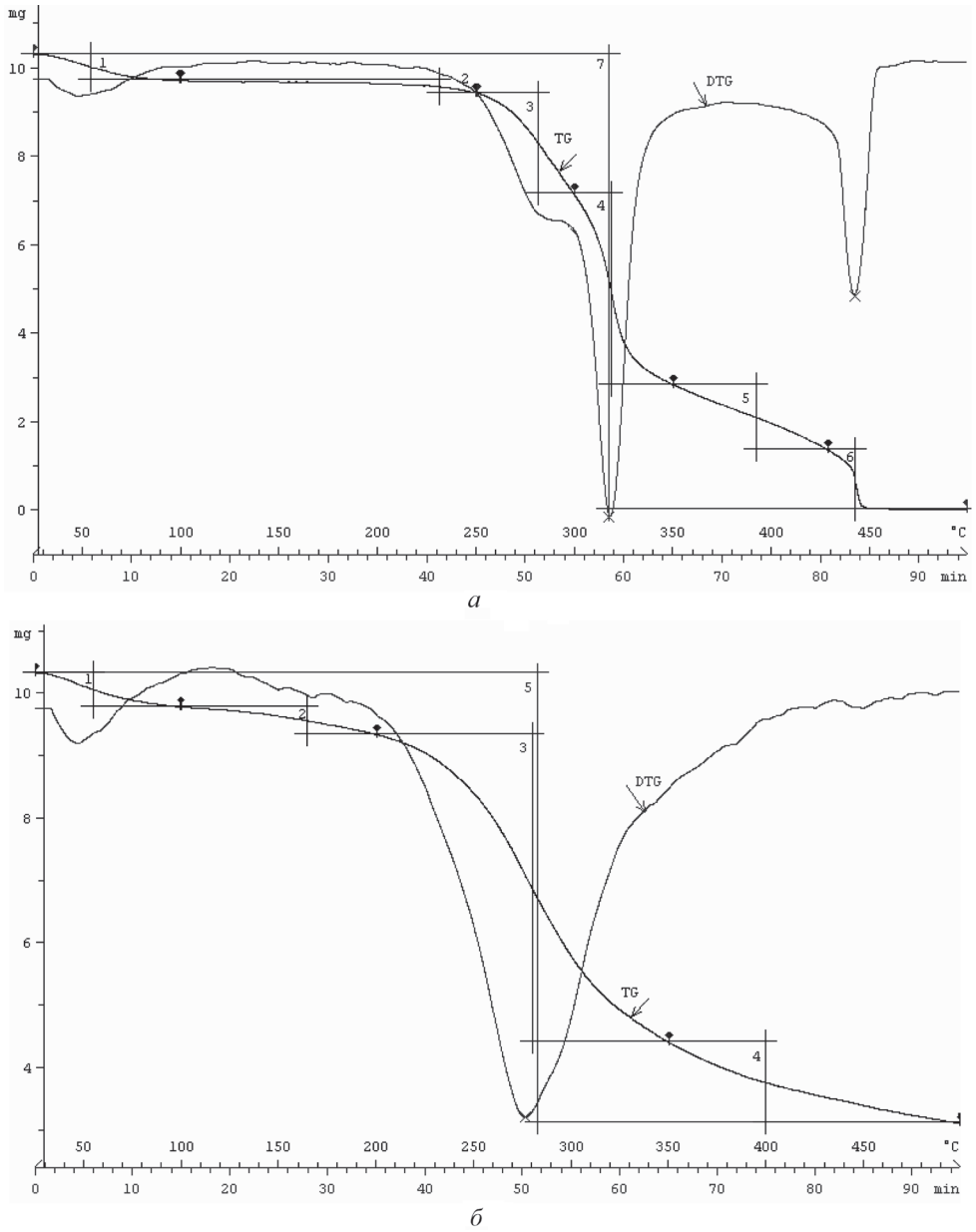


Рис. 2. Термограммы натуральной (*а*) и модифицированной (*б*) древесины березы
Fig. 2. Thermograms of natural (*а*) and modified (*б*) birch wood

воды; 150–250 °С – дегидратация и другие химические реакции; 250–350 °С – активный термораспад, сопровождающийся максимальной потерей массы. При термической обработке в интервале температур 350–500 °С протекают процессы деструкции, приводящие к карбонизации и образованию углистого остатка.

Как видно из термограмм, потеря массы модифицированной древесины при сжигании, в отличие от натуральной, происходит менее интенсивно и не полностью: для натуральной древесины березы и сосны при температуре 500 °С составляет почти 100 %, для модифицированной древесины березы – 70 %, сосны – 59 %. Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что древесина, модифицированная полимером на основе диановой смолы, обладает повышенной термической устойчивостью по сравнению с натуральной.

Определение предела прочности при статическом изгибе показало, что данный показатель выше для модифицированной древесины по сравнению с натуральной. Так, для модифицированной древесины березы он составляет 137 МПа, для натуральной – 123 МПа.

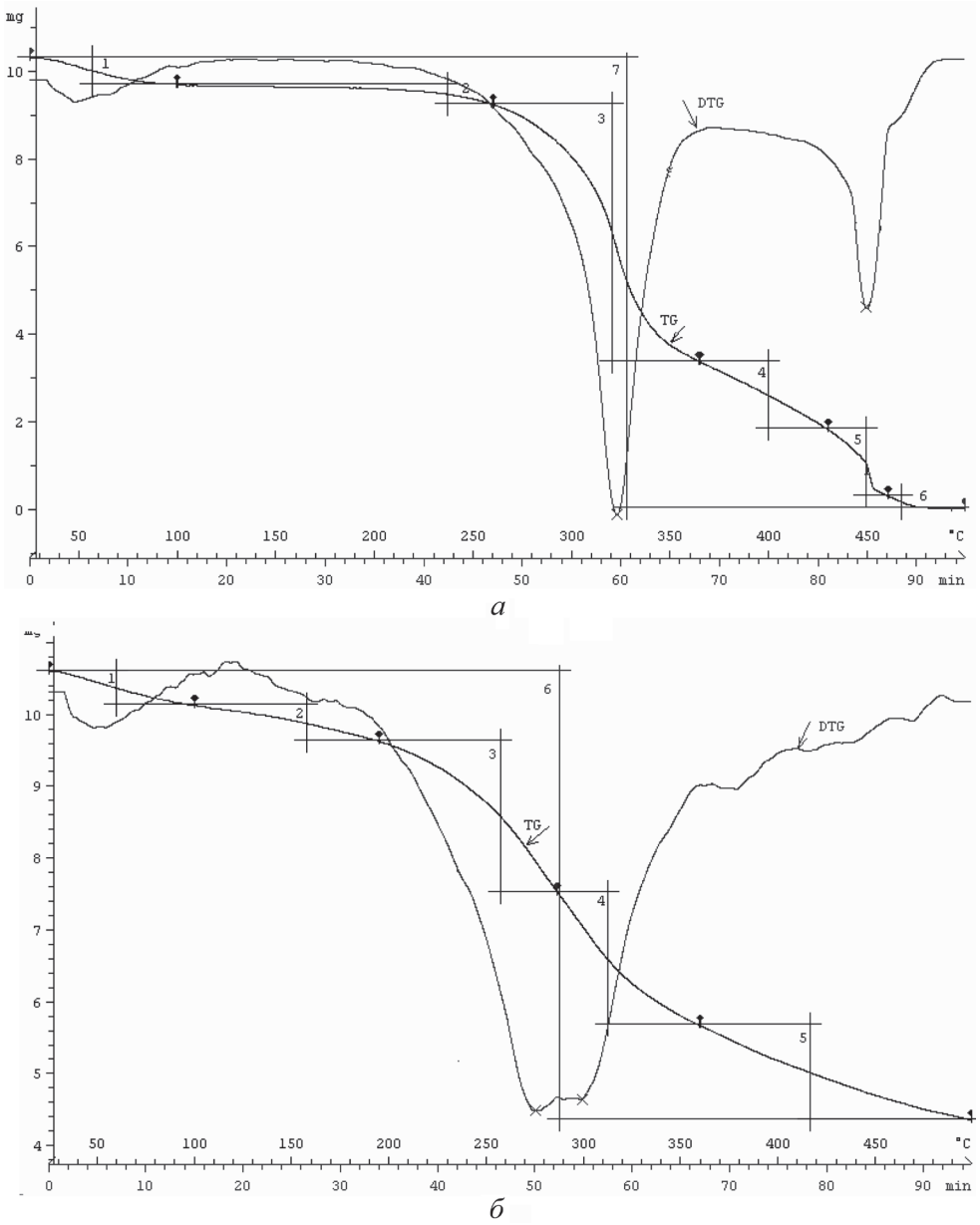


Рис. 3. Термограммы натуральной (*а*) и модифицированной (*б*) древесины сосны
Fig. 3. Thermograms of natural (*а*) and modified (*б*) pine wood

Заключение. Модифицированная полимером на основе дианової смолы древесина обладает улучшенными по сравнению с натуральной древесиной свойствами: повышенной водостойкостью (водопоглощение модифицированной древесины березы уменьшилось на 43,3 %, сосны – на 37,7 %), большей термостойкостью, более высокими прочностными свойствами. Таким образом, древесина, модифицированная полимером на основе дианової смолы, обладает комплексом улучшенных свойств по сравнению с натуральной, что позволяет рекомендовать ее для использования.

Список использованных источников

1. Роценс, К. А. Особенности свойств модифицированной древесины / К. А. Роценс, А. В. Берзон, Я. К. Гулбис; под ред. К. А. Роценс. – Рига: Зинатне, 1983. – 207 с.

2. Матюшенкова, Е. В. Модификация древесины. Зарубежный опыт [Электронный ресурс] / Е. В. Матюшенкова // ЛесПромИнформ. – 2009. – № 4(62). – Режим доступа: http://www.lesprominform.ru/jarchive/articles/itemshow/708. – Дата доступа: 01.10.2016.

3. Шамаев, В. А. Модификация древесины / В. А. Шамаев. – М.: Экология, 1990. – 126 с.

4. Древесина модифицированная. Термины и определения: ГОСТ 23944–80. – Введ. 1980–16–01. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1980 – 9 с.

5. Древесина модифицированная. Способы модифицирования: ГОСТ 24329–80. – Введ. 1980–29–07. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1980 – 16 с.

6. Налимов, Н. Термодревесина [Электронный ресурс] / Н. Налимов // ЛесПромИнформ. – 2008. – № 9(58). – Режим доступа: http://www.lesprominform.ru/jarchive/articles/itemshow/391. – Дата доступа 01.10.2016.

7. Безопасные технологии водостойкой дианово̆й смолы и древесной продукции с ее использованием / В. П. Кондратьев [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2002. – № 3. – С. 2–6.

References

1. Rocens K. A., Berzon A. V., Gulbis Ya. K. *Features of the properties of modified wood*. Riga, Zinatne Publ., 1983. 207 p. (in Russian).

2. Matyushenkova E. V. Modification of wood. Foreign experience. LesPromInform [*Forest Industry Information*], 2009, no. 4 (62). Available at: http://www.lesprominform.ru/jarchive/articles/itemshow/708 (accessed: 01october 2016) (in Russian).

3. Shamaev V. A. *Modification of wood*. Moscow, Ekologiya, 1990. 126 p. (in Russian).

4. *State Standard 23944–80. Wood modified. Terms and Definitions*. Moscow, Standartinform Publ., 1980. 9 p. (in Russian).

5. *State Standard 24329–80. Wood modified. Methods of modifying*. Moscow, Standartinform Publ., 1980. 16 p. (in Russian).

6. Nalimov, N. Thermowood. LesPromInform [Forest Industry Information], 2008, no. 9(58). Available at: http://www.lesprominform.ru/jarchive/articles/itemshow/391 (accessed 1 October 2016).

7. Kondrat'ev V. P., Doronin Yu. G., Kondrashchenko V. I., Aleksandrova N.D., Borodkina L. V. Safe technologies waterproof bisphenol resin and wood products with its use. *Derevoobrabativaushaya promishlennost' = Woodworking industry,* 2002, no. 3, pp. 2–6 (in Russian).

Сведения об авторах

Болтовский Валерий Станиславович – д-р техн. наук, профессор кафедры хим. переработки древесины, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Остроух Олег Владиславович – канд. техн. наук, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ostrouxx@mail.ru

*Кардаш Юлия Николаевн*а – канд. техн. наук, ст. преподаватель кафедры хим. переработки древесины, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yulyakardash@mail.ru

Information about the authors

Valery S. Boltovsky – D. Sc. (Engineering), Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Oleg V. Ostroukh – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ostrouxx@mail.ru

Yuliya N. Kardash – Ph. D. (Engineering), Senior Lecturer, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yulyakardash@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 544.014:544.016

Поступила в редакцию 03.01.2017
Received 03.01.2017

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

ПОЛУЧЕНИЕ ШЕНИТА ПРИ СИНТЕЗЕ СУЛЬФАТА КАЛИЯ

Аннотация. Исследован процесс синтеза шенита в одну и в две стадии. Синтез в две стадии позволяет получить шенит с меньшим содержанием примесей. Установлен состав шенитового щелока, эквивалент-индексы которого составляют: $x = 0{,}88$, $y = 0{,}25$. Для проведения синтеза шенита в ВКУ влажность суспензии должна составлять 60–62,7 % при степени выпаривания 5–12 %. Оптимальными условиями проведения выпаривания шенитового щелока являются: степень выпаривания – 30–31 %, перемешивание выпаренной горячей суспензии – 1 ч, температура фильтрации полученной суспензии – 80 °С. Эквивалент-индексы каинитового щелока составляют: $x = 0{,}97$, $y = 0{,}06$.

Ключевые слова: шенит, степень выпаривания, щелок, суспензия, хлорид магния, каинит

Для цитирования. Получение шенита при синтезе сульфата калия / В. В. Шевчук [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 109–117.

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, Russian

SHOENITE OBTAINING DURING THE POTASSIUM SULFATE SYNTHESIS

Abstract. Shoenite synthesis process in one and two stages was investigated. Two-stage process allows us to obtain shoenite with lower amount of impurities. A composition of shoenite lye with equivalent indices $x = 0.88$ and $y = 0.25$ was estimated. For the shoenite synthesis in VCD the suspension humidity should be 60–62.7 % under the evaporation degree of 5–12 %. The optimal conditions for shoenite lye evaporation are as follows: evaporation degree 30–31 %, mixing of the hot evaporated suspension for 1 hour, filtration temperature of obtained suspension 80 °C. The equivalent indices of kainite lye are $x = 0.97$ and $y = 0.06$.

Keywords: shoenite, evaporation degree, lye, suspension, magnesium chloride, kainite

For citation. Shauchuk V. V., Hotto Z. A., Smychnik A. D., Astapenka Y. K., Kaniok D. A. Shoenite obtaining during the potassium sulfate synthesis. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 109–117 (In Russian).

Введение. По известным технологиям [1, 2] синтез шенита осуществляют путем выделения калийных и сульфатных минералов при полном растворении руды и последующей реакции между ними. По такой технологии в шенит попадает значительное количество хлорида натрия, что приводит к снижению его выхода и качества. Если синтез шенита осуществляется из предварительно обогащенной руды, содержащей незначительное количество хлорида натрия, то выход его можно увеличить за счет повышения степени выпаривания шенитового щелока. Однако при осуществлении синтеза шенита в вакуум-кристаллизационной установке (ВКУ) степень выпаривания может составлять не более 12 % и в этом случае приходиться уменьшать количество воды в системе, что является не всегда возможным.

Цель данной работы – изучение стадии синтеза шенита из суспензии, содержащей около 70 % воды, и суспензии с заниженным содержанием воды, степень упаривания которой должна составить не более 12 %, а также изучение выпаривания шенитового щелока с получением искусственного каинита.

Материалы и методы. Синтез шенита, а также выпарку щелоков проводили на ВКУ, где поддержка и регулировка вакуума в системе производилась вакуумной станцией РС 3001 VARIO^{pro};

выпаривание – при 80 °С и перемешивание – 300 мин$^{-1}$ во всех опытах. Степень выпаривания определяли посредством изменения массы колбы до и после выпаривания.

Рентгенофазовый анализ осадков производили на дифрактометре D8 Advance (Bruker) с использованием Cu K_α-излучения. Исследования проводили на смеси из чистых солей, состав которой отвечает составу шенитововой суспензии перед шенитизацией. Шенит получали двумя способами.

По первому способу (опыт 1) синтез шенита проводили в две стадии. На первой стадии суспензию солей перемешивали (300 мин$^{-1}$) при 80 °С до однородного состава в течение 30 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры при перемешивании час для снятия пересыщения и фильтровали. На второй стадии шенит синтезировали путем выпаривания фильтрата (степень выпарки рассчитывали), полученного на первой стадии. Данную суспензию охлаждали при перемешивании час для снятия пересыщения и фильтровали.

Второй способ (опыт 2) состоял из одной стадии. Шенитовую суспензию выпаривали на расчетное количество воды и после охлаждения при перемешивании в течение часа и фильтрации полученной суспензии получали шенитовый щелок эталонного состава.

В обоих опытах после фильтрации отбирали на анализ шенитовый щелок и шенит. Для установленного нами состава эталонного шенитового щелока, точка которого на диаграмме KCl–K_2SO_4–$MgSO_4$–$MgCl_2$ лежит на границе областей кристаллизации шенита и леонита, эквивалент-индексы составляют $x \approx 0{,}88$, $y \approx 0{,}25$ [3].

Результаты и их обсуждение. Расчет степени выпарки (количества упариваемой воды) проводили следующим образом. Из заданного количества исходной суспензии поэлементно вычиталась масса шенита молекулярного состава до тех пор, пока получаемый состав шенитового щелока не стал соответствовать заданным эквивалент-индексам (в данном случае $x = 0{,}88$ (Mg^{2+}), $y = 0{,}25$ (SO_4^{2-})). Затем вычиталась масса воды до получения шенитового щелока, состав которого примерно соответствует эталонному.

В табл. 1 представлены результаты экспериментов. Анализы шенита представлены с учетом фильтрата.

Таблица 1. **Синтез шенита**

Table 1. **Shoenite synthesis**

Номер опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание, %						Выход шенита, %
			Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	вода	
1		Исходная суспензия	4,156	7,282	5,421	0,047	13,317	69,777	
	Без выпарки	Шенитовый щелок	3,893	8,586	3,441	0,093	8,370	75,617	
		Шенит	6,116	0,877	18,321	0,014	46,089	28,584	13,60
		Щелок на выпарку	3,893	8,586	3,441	0,093	8,370	75,617	
	Расчет 31,66	Эталонный щелок	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	
		Расчетный щелок	5,639	14,667	2,627	0,159	6,312	70,596	9,80
	Анализ 31,52	Шенитовый щелок	5,539	14,156	2,577	0,159	6,729	70,839	
		Шенит	6,088	2,690	16,401	0,052	41,933	32,836	11,05
2		Исходная суспензия	4,156	7,281	5,421	0,047	13,317	69,778	
	Расчет 28,7	Эталонный щелок	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	
		Расчетный щелок	5,742	14,519	2,620	0,093	6,435	70,591	21,15
	Анализ 28,47	Шенитовый щелок	5,579	14,242	2,502	0,162	6,172	71,343	
		Шенит	6,531	3,237	17,913	0,047	42,912	29,360	23,89

Как видно из таблицы аналитические составы шенитовых щелоков примерно совпадают с эталонным составом и расчетными составами щелоков, что свидетельствует о совпадении расчетных и экспериментальных степенях выпарок.

Составы полученных щелоков попадают в область кристаллизации шенита. Значит, осадки должны представлять собой только шенит. В опыте 1 на первой и второй стадиях шенит имеет разный состав. В первом осадке содержание Cl-иона составляет 0,877 %, а во втором – 2,69 %.

Фактический выход шенита на первой стадии чуть больше (13,6 %), чем на второй (11,05 %). Однако расчетный выход чистого шенита (без примесей) на второй стадии должен составлять 9,8 %. Отличие фактического выхода шенита от расчетного свидетельствует о наличии жидкой фазы в осадке, за счет чего и повысилось содержание Cl-иона. Во втором опыте фактический выход осадка, полученного в одну стадию, также больше расчетного и содержание Cl-иона составляет 3,237 %. Его повышение в осадке свидетельствует об увеличении плотности и вязкости щелоков при упаривании, из-за чего снижается качество фильтрации и осадки содержат больше фильтрата.

Таким образом, из суспензий, содержащих ≈70 % воды, можно получить дополнительный шенит двумя способами: 1) в две стадии, но степень выпарки на второй стадии составляет ≈31,5 % и только часть осадка будет содержать повышенное количество Cl-иона; 2) в одну стадию, степень выпаривания меньше и составляет ≈28,5 %, но весь осадок шенита содержит повышенное количество Cl-иона. Степени выпаривания соответствуют только данной исходной суспензии. При приготовлении или получении суспензии другого состава степень выпаривания будет меняться и в каждом случае ее необходимо рассчитывать.

Шенит, поступающий на разложение, должен содержать менее 1 % Cl-иона. Для его снижения проведены промывки полученных осадков. Как показали эксперименты, уже обработка осадка 10 % воды от массы осадка позволили снизить содержание Cl-иона до 1 % и повысить содержание SO_4-иона в нем. При повышении расхода воды на промывку на 15 % содержание Cl-иона становится ниже 1 %.

Экспериментально установлено, что степени выпарок составляют ~ 28,5 % для одностадийного синтеза и 31,5 % для двухстадийного. Осуществить на производстве этот процесс можно используя в комплексе вакуумвыпарную установку (ВВУ), в которой происходит выпаривание самой суспензии, а затем дополнительное выпаривание и охлаждение в ВКУ. Однако для упрощения технологического процесса синтез шенита желательно производить только в ВКУ и для этого необходимо снизить количество воды в выпариваемой системе.

С этой целью были приготовлены четыре смеси, отличающиеся только содержанием воды, которое составило: 69, 66, 63 и 60 % (табл. 2). Соотношение солей в смесях одинаковое. Исследования проводили следующим образом: в колбу помещали соли (NaCl, KCl, эпсомит, бишофит) в расчетном количестве и добавляли воду до определенной массы. Перемешивание проводили при 80 °С, скорость вращения мешалки 400 мин$^{-1}$ в течение 30 мин. Затем колбы охлаждали до комнатной температуры при перемешивании в течение часа для снятия пересыщения в суспензиях.

В опытах 1–4 (без выпарки) в осадок выпал шенит, и чем меньше воды в суспензии, тем больше иона хлора было в осадке: при содержании воды в смеси 69 % содержание иона хлора составило 0,823 %, а при 60 % воды – 2,492 % иона хлора. Но осадок с таким содержанием Cl-иона, согласно предыдущим опытам, можно промыть водой для повышения содержания шенита, а промывные воды направить на растворение солей. Осадки, полученные в опытах 1–3, содержат Cl-иона около 1 %. Поэтому их сразу можно подавать на стадию разложения шенита. Полученные шенитовые щелока не достигли эталонного состава. Однако, чем меньше воды в смеси, тем ближе шенитовый щелок к эталонному. Значения эквивалент-индексов (x, y) [3] полученных щелоков составили: 69,82 % – 0,78, 0,48; 66 % – 0,82, 0,39; 63 % – 0,85, 0,33; 60,05 % – 0,85, 0,32.

Поскольку получается достаточно удовлетворительный состав осадка при использовании смеси с содержанием воды 60 %, то можно выпарить полученный шенитовый щелок до эталонного, т. е. провести вторую стадию синтеза шенита и получить дополнительный шенит (опыт 4). Режим синтеза на второй стадии был выбран такой же, как и в предыдущих опытах. Расчетная степень выпаривания составила 12,7 %, экспериментальная – 12,69 %. После выпарки аналитический состав шенитового щелока почти совпал с расчетным. Осадок, как на первой стадии, так и на второй, также имел достаточно высокое содержание иона хлора.

В виду последнего обстоятельства проводить синтез шенита из суспензии с пониженным количеством воды в две стадии нецелесообразно и поэтому был проведен синтез шенита в одну стадию из смеси, содержащей 60 % воды и 40 % солей (опыт 5). По расчету степень выпаривания

должна составлять 5,11 %, что отвечает условиям работы в ВКУ. Фактическая степень выпаривания составила 5,03 %, и щелок по составу оказался чуть недовыпаренным, либо из него не полностью выпали соли (эквивалент-индексы составили: $x = 0{,}863$ и $y = 0{,}275$). По расчету содержание твердой фазы в выпаренной суспензии составляет 29,13 %. Это также удовлетворяет технологическим параметрам – содержание твердого вещества в суспензии не должно превышать 30 %. Содержание хлорид-иона в осадке составило 3,832 %, что потребовало дополнительной промывки осадка. Если же в ВКУ степень упаривания составила бы 12 %, то влажность суспензии должна быть не более 62,7 % по расчету (табл. 2, пункт 6) и выход 26,2 %. При упаривании суспензий других составов степень выпарки меняется. В каждом случае ее необходимо рассчитывать.

Таблица 2. **Синтез шенита из систем с уменьшенным количеством воды**

Table 2. **Shoenite synthesis from the systems with reduced water content**

Номер опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание, %						Выход шенита, %
			Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	вода	
1	–	Исходная суспензия	4,150	7,271	5,413	0,047	13,298	**69,821**	–
	Без выпарки	Шенитовый щелок	3,799	8,305	3,392	0,091	9,154	75,259	
		Шенит	5,935	0,823	18,065	0,012	45,020	30,144	12,39
2	–	Исходная суспензия	4,676	8,191	6,098	0,053	14,981	**66,001**	–
	Без выпарки	Шенитовый щелок	4,246	10,118	3,076	0,112	7,998	74,450	
		Шенит	6,023	1,287	17,358	0,018	42,759	32,555	19,66
3	–	Исходная суспензия	5,088	8,915	6,636	0,057	16,303	**63,000**	–
	Без выпарки	Шенитовый щелок	4,761	11,406	2,704	0,130	7,384	73,613	
		Шенит	5,909	1,056	18,212	0,017	45,400	29,406	24,13
4	–	Исходная суспензия	5,494	9,625	7,165	0,062	17,603	**60,052**	–
	Без выпарки	Жидкая	5,018	12,279	2,778	0,117	7,447	72,360	
		Твердая	6,349	2,492	18,241	0,079	44,690	28,149	27,27
	–	Щелок на выпарку	5,018	12,279	2,778	0,117	7,447	72,360	–
	Расчет 12,7	Эталонный щелок	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	
		Расчетный щелок	5,733	14,830	2,300	0,142	6,401	70,595	4,50
	Анализ 12,69	Шенито-вый щелок	5,622	14,931	2,401	0,160	6,126	70,761	
		Шенит	6,093	2,790	16,937	0,037	41,084	33,059	5,08
5	–	Исходная суспензия	5,500	9,636	7,173	0,062	17,624	**60,005**	–
	Расчет 5,11	Эталонный щелок	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	
		Расчетный щелок	5,698	14,329	2,686	0,092	6,599	70,596	27,64
	Анализ 5,03	Шенито-вый щелок	5,258	13,486	2,696	0,138	6,626	71,795	
		Шенит	6,294	3,832	16,404	0,094	39,164	34,212	33,56
6	–	Исходная суспензия	5,135	8,997	6,697	0,058	16,454	**62,659**	–
	Расчет 12	Эталонный щелок	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	
		Расчетный щелок	5,751	14,558	2,605	0,094	6,400	70,592	26,2

Таким образом, для удовлетворительной работы в ВКУ исходная шенитовая суспензия должна содержать 40 % солей и 60 % воды. При одностадийном способе синтеза шенита степень выпаривания должна составить ≈5 %, а при двухстадийном степень выпаривания щелока на второй стадии – 12,7 %, но полученные осадки после выпарок необходимо промывать.

Выпарка шенитового щелока. По известным технологиям избыточные шенитовые щелока утилизируют путем упаривания с получением искусственного каинита, возвращаемого на стадию синтеза шенита. Цель этой стадии заключается в максимальном выделении сульфатов в осадок и повышение извлечения сульфата калия из перерабатываемой породы.

Выпарку шенитового щелока проводили по аналогии с синтезом шенита. Расчет степени выпаривания осуществляли исходя из состава каинитового щелока, установленного экспериментальным путем (x = 0,92, y = 0,16). После выпаривания шенитовую суспензию перемешивали в течение часа при температуре 20–22 °С для снятия пересыщения, фильтровали и получали твердую фазу и каинитовый щелок. Результаты представлены в табл. 3 (опыт 1) и рис. 1.

Таблица 3. **Выпарка шенитового щелока**

Table 3. **Shoenite lye evaporation**

Номер опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание, %						Выход каинита, %
			Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	вода	
1	–	Исходный щелок	**5,579**	**14,242**	**2,502**	**0,162**	**6,172**	**71,343**	–
	Расчет 18,44	Эталонный щелок	6,596	17,773	1,837	0,186	4,604	69,004	7,19
		Расчетный щелок	6,558	17,773	1,846	0,217	4,568	69,037	
	Анализ 18,09	Каинитовый щелок	6,487	17,609	2,061	0,215	4,702	68,926	9,72
		Каинит	7,925	14,630	11,197	0,068	26,780	39,400	
	–	Исходный щелок	**6,487**	**17,609**	**2,061**	**0,215**	**4,702**	**68,926**	–
	Расчетный 18	Расчетный щелок	7,683	22,366	0,887	0,295	1,684	67,086	9
2	**20–22 °С** Анализ 20,77	Каинитовый щелок	7,943	22,416	0,231	0,261	2,634	66,516	18,79
		Каинит	8,772	22,433	9,698	0,266	18,922	39,908	
3	**35 °С** Анализ 18,15	Каинитовый щелок	8,191	23,781	0,879	0,299	2,746	64,104	16,31
		Каинит	8,959	19,679	8,498	0,180	20,021	42,664	
4	**80 °С** Анализ 17,85	Каинитовый щелок	7,859	22,558	0,952	0,269	3,046	65,316	13,39
		Каинит	9,234	20,069	9,072	0,181	22,239	39,206	

Согласно данным таблицы, состав полученного каинитового щелока совпадает с расчетным составом и находится на диаграмме в области кристаллизации каинита (рис. 1) [1]. Изменение состава каинитового щелока после выпарки смещается по линии шенит–хлорид магния в сторону хлорида магния. Согласно рентгенограмме, твердая фаза содержит примерно 1/3 каинита, а остальное хлорид калия и эпсомит. Таким образом, твердая фаза представлена каинитом и отдельными солями эпсомита и хлорида калия, что согласуется с литературными данными [1].

На диаграмме $KCl–K_2SO_4–MgSO_4–MgCl_2$ при 25 °С [1] линия взаимного насыщения солями хлоридом калия и сульфатом магния отклоняется от прямой шенит–хлорид магния в сторону оси сульфата магния при приближении к точке хлорида магния. При температуре 35 °С поле каинита значительно увеличивается. Поэтому с целью определения максимального выхода каинита проведены опыты по выпариванию каинитового щелока предыдущего опыта (табл. 3,

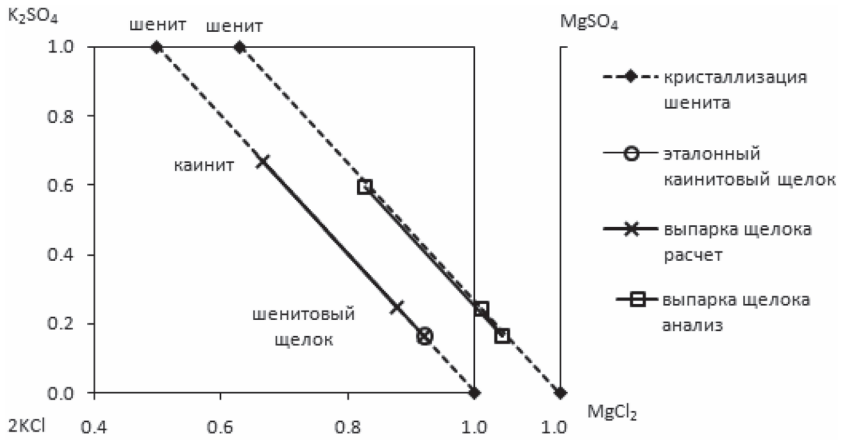


Рис. 1. Выпарка шенитового щелока

Fig. 1. Shoenite lye evaporation

опыт 1). Выпарку проводили при температуре 80 °С и частоте перемешивания 300 мин$^{-1}$. После выпаривания суспензию перемешивали в течение часа при разных температурах: 20–22 °С (комнатная), 35 и 80 °С. При повышенных температурах проводили горячее фильтрование полученной суспензии. После фильтрации анализировали жидкую и твердую фазы. Для расчета степени выпаривания ориентировочно определены эквивалент-индексы конечного щелока – x = 0,97, y = 0,06 – граница каинита и карналлита по линии шенит–хлорид магния на диаграмме при 35 °С. Расчетная степень выпаривания для всех трех опытов была одинаковой. Результаты представлены в табл. 3 (опыты 2, 3, 4) и рис. 2.

Как видно, после выпарки при охлаждении суспензии до температуры 20–22 °С точки составов щелока и осадка не попадают на линию шенит–хлорид магния (рис. 2). В щелоке остается больше сульфата магния, а в осадок выпадает больше хлорида калия и выход осадка максимальный, чем при более высоких температурах. В каинитовом щелоке (опыт 2) содержание иона калия значительно ниже, чем в опытах 3 и 4 (табл. 3) и составляет 0,231 % против 0,952 % (80 °С) и 0,879 % (35 °С). При 35 и 80 °С состав осадков и щелоков лежат на линии шенит–хлорид магния. Это, видимо, связано с тем, что составы конечных щелоков попадают в область кристаллизации каинита при повышенных температурах и в осадок выделяется каинит. Отклонение составов осадков от состава каинита свидетельствует о привнесении дополнительных солей с жидкой фазой. При высокой температуре часть солей остается в растворе и при 80 °С образовывается самый чистый осадок, однако с минимальным выходом – содержание сульфат-иона составило 22,239 % против 18,922 % (при температуре 20–22 °С) и 20,021 % (при температуре 35 °С). Состав осадка опыта 1 отличается от составов осадков в опытах 2, 3, 4. Последние содержат больше хлорида магния. Это позволяет увеличить выход каинита при повышении степени выпаривания шенитового щелока. Однако его качество будет снижаться из-за большего количества хлорида магния в системе.

Для проверки выбранных режимов синтеза шенита и выпаривания шенитового щелока проведен синтез шенита в две стадии и выпарка шенитового щелока с перемешиванием суспензии при разных температурах. Методика эксперимента такая же, как и в предыдущих опытах. Для расчета степеней выпарок использовали эталонные составы шенитового и каинитового щелоков по предыдущим опытам. За эталонный каинитовый щелок принят щелок с эквивалент-индексами x = 0,97, y = 0,06. Результаты экспериментов представлены в табл. 4 (опыт 1) и рис. 3.

Состав шенитового щелока после упаривания на второй стадии совпадает с расчетным составом. Результаты выполненных экспериментов воспроизводимы (сравнение с опытом 1 табл. 1). Как и в первом опыте (табл. 1), на первой стадии получается шенит с низким содержанием Cl-иона (0,596 %), а на второй – с повышенным (2,769 %). Шенитовый щелок второй стадии синтеза выпаривали. Расчетная степень выпаривания для всех трех опытов одинаковая. После выпарки суспензию перемешивали в течение часа при 20–22, 50 и 80 °С. Полученные суспензии фильтровали при соответствующих температурах. Результаты анализов жидких и твердых фаз представлены в табл. 4, опыты 2, 3, 4 и рис. 4.

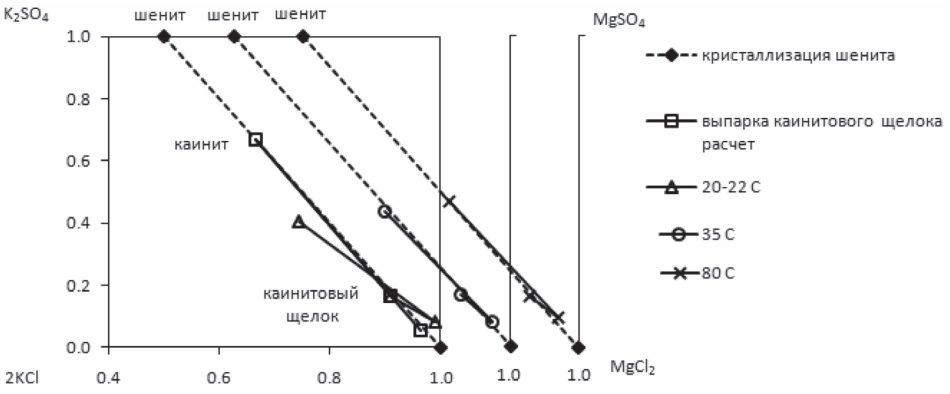


Рис. 2. Выпарка каинитового щелока

Fig. 2. Kainite lye evaporation

Таблица 4. **Синтез шенита и выпарка шенитового щелока**

Table 4. **Synthesis and evaporation of shoenite lye**

Номер опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание, %						Выход осадка, %
			Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	вода	
1	–	Исходная суспензия	4,156	7,282	5,421	0,047	13,318	69,777	–
	Без выпарки	Жидкая	3,794	8,329	3,396	0,095	8,359	76,027	12,32
		Твердая	5,967	0,596	18,853	0,011	45,832	28,742	
	–	Щелок на выпарку	3,794	8,329	3,396	0,095	8,359	76,027	–
	Расчет 33	Эталонный щелок	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	
		Расчетный щелок	5,599	14,535	2,640	0,166	6,513	70,547	9,70
	Анализ 32,94	Шенитовый щелок	5,632	14,194	2,716	0,150	6,871	70,436	
		Шенит	6,414	2,769	17,691	0,102	43,865	29,159	11,13
	–	Щелок на выпарку	5,632	14,194	2,716	0,150	6,871	70,436	–
	Расчет 31	Эталонный щелок	7,683	22,366	0,887	0,295	1,684	67,086	
		Расчетный щелок	7,698	22,406	0,527	0,281	1,665	67,423	15,5
2	**20–22 °C** Анализ 30,46	Каинитовый щелок	7,429	21,412	0,650	0,249	1,527	68,733	
		Каинит	8,856	18,192	9,716	0,117	22,997	40,123	23,64
4	**50 °C** Анализ 30,69	Каинитовый щелок	7,705	22,410	0,793	0,238	0,928	67,927	
		Каинит	9,283	17,971	10,055	0,112	26,735	35,845	19,39
3	**80 °C** Анализ 30,75	Каинитовый щелок	7,692	22,286	1,087	0,226	2,336	66,373	
		Каинит	9,459	17,462	11,682	0,100	29,121	32,177	17,34

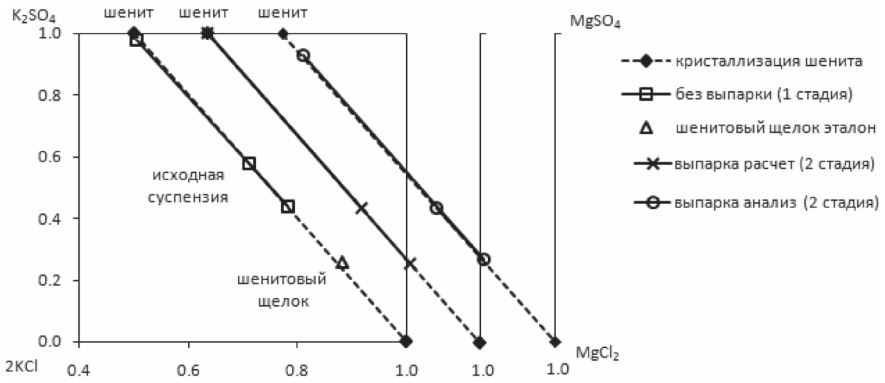


Рис. 3. Двухстадийный синтез шенита

Fig. 3. Two-stage synthesis of shoenite

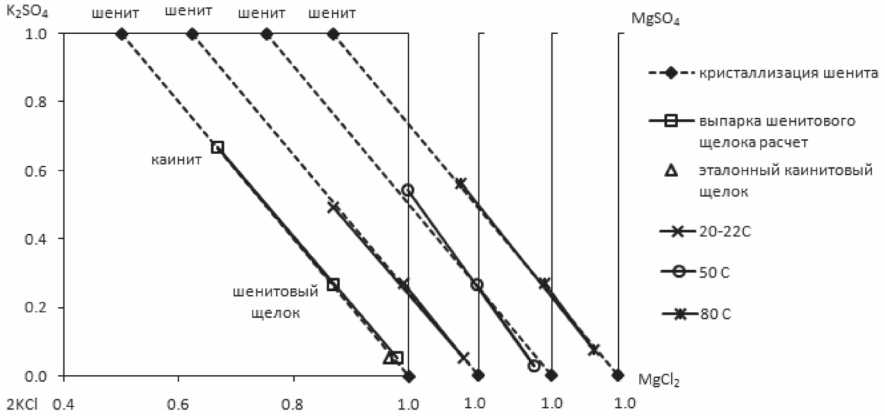


Рис. 4. Выпарка шенитового щелока, полученного после двухстадийного синтеза шенита

Fig. 4. Evaporation of shoenite lye obtained after the two-stage shoenite synthesis

Как видно, составы каинитовых щелоков близки, а также они и составы осадков практически лежат на линии шенит–хлорид магния. Однако содержание сульфат-иона максимально в щелоке, полученном при 80 °С. При более низких температурах содержание сульфат-иона в щелоке падает вследствие выделения сульфатов в осадок. Одновременно в осадок выделяются хлориды, загрязняя его. Максимальный выход осадка 23,64 %, как и в предыдущем опыте, наблюдается при охлаждении суспензии; самый низкий выход 17,34 % при 80 °С, но это выше расчетного количества 15,5 %. Меньше всего хлорида магния содержится в осадке, полученном при 80 °С, а больше всего – при охлаждении (соответственно 8,19 % при 80 °С, 9,86 % при 50 °С, 11,9 % при 20–22 °С). Согласно данным РФА, осадки, полученные при повышенных температурах, состоят только из каинита, а при комнатной температуре кроме каинита содержат карналлит. Качество осадков зависит и от вязкости фильтруемого щелока – при повышенной температуре этот показатель ниже, так как при высокой температуре фильтрация проходит быстрее, полнее и осадок содержит меньше фильтрата.

Осадки, полученные при разных температурах, отличаются структурой. Осадок, полученный при 20–22 °С, представляет собой влажную пластилиноподобную массу из-за присутствующего очень гигроскопичного карналлита, а осадки, полученные при повышенных температурах, представляют собой сыпучие материалы.

Таким образом, получать искусственный каинит при упаривании шенитового щелока желательно при высокой температуре (в данном случае 80 °С), поскольку осадок содержит меньше всего хлорида магния, тормозящего стадию синтеза шенита.

Выводы. 1. Определены степени выпаривания суспензии на стадии синтеза шенита до эталонного состава шенитового щелока в зависимости от способа получения шенита. Независимо от состава суспензии, поступающей на шенитизацию, состав шенитового щелока должен быть всегда примерно одинаковым (x = 0,88, y = 0,25). При содержании воды в суспензии 69–70 %, поступающей на синтез, степень выпаривания при одностадийном способе составляет 28–29 %; при двухстадийном степень выпарки на второй стадии – 31–33,0 %. Достигнута воспроизводимость опыта по двухстадийному синтезу шенита.

2. Установлена исходная влажность суспензии, поступающей на синтез шенита в ВКУ, которая составляет 60 %. В этом случае шенит целесообразнее получать в одну стадию и степень выпарки – около 5 %. Чтобы степень выпарки составила 12 %, влажность суспензии по расчету должна быть 62,7 %.

3. Найден состав каинитового щелока, в котором содержание иона калия около 1 % и сульфат-иона 2–3 %, и его эквивалент-индексы составляют: x = 0,97, y = 0,06.

Изучена стадия выпаривания шенитового щелока. Оптимальными условиями проведения выпаривания являются: степень выпаривания шенитового щелока 30–31 %, перемешивание горячей суспензии 1 ч, температура фильтрации полученной суспензии 80 °С.

Список использованных источников

1. Печковский, В. В. Технология калийных удобрений / В. В. Печковский, Х. М. Александрович, Г. Ф. Пинаев. – Минск: Выш. шк., 1968. – 264 с.

2. Лунькова, Ю. Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю. Н. Лунькова, Н. В. Хабер. – Киев: Техніка, 1980. – 160 с.

3. Грабовенко, В. А. Производство бесхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.

References

1. Pechkovskiy V. V., Alexandrovich H. M., Pinaev G. F. *Technology of the potassic fertilizers*. Minsk, Vysheishaya shkola Publ., 1968. 264 p. (in Russian).

2. Lunkova Yu. N., Haber N. V. *Production of concentrated potassic fertilizers from polymineral ores*. Kiev, Tehnika Publ., 1980. 160 p. (in Russian).

3. Grabovenko V. A. *Production of no chlorine potassic fertilizers*. Leningrad, Himiya Publ., 1980. 256 p. (in Russian).

Информация об авторах

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, 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 – член-корреспондент, д-р техн. наук, техн. директор, ООО «К-Поташ Сервис» (пр. 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 – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic 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, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zima.gotto@bk.ru

Anatoli D. Smychnik – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Professor, Engineering Director, OOO "K-Potasch Servis" (26, Kutuzov Ave., 2364010, Kaliningrad, Russian Federartion). E-mail: an.smy@k-potash.ru

Yuliya K. Astapenka – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, 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, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 37kon@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 666.962.2

Поступила в редакцию 10.01.2017
Received 10.01.2017

**Н. Х. Белоус, С. П. Родцевич, О. Н. Опанасенко,
Н. П. Крутько, А. Д. Смычник**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь*

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК НА ВОДО- И СОЛЕСТОЙКОСТЬ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Аннотация. Исследовано влияние аморфного кремнезема, пластификатора, гидрофобизатора и комплексных гидрофобно-пластифицирующих добавок на структурные характеристики, физико-механические, гидрофизические свойства и коррозионную стойкость магнезиальных вяжущих. Проведено сопоставление некоторых структурных параметров (средней, истинной плотности, коэффициента плотности, общей, открытой, закрытой пористости) с прочностью при сжатии, водо- и солепоглощением, водо- и солестойкостью материалов. Показано, что введение в них аморфного кремнезема способствует формированию водостойких магнезиально-кремнеземистых структур, кольматации порового пространства кремниевой кислотой и небольшому увеличению закрытой пористости, а использование пластификатора, гидрофобизатора и комплексных гидрофобно-пластифицирующих добавок – повышению плотности магнезиальных структур, существенному увеличению, в результате образования на поверхности твердых фаз мозаичных гидрофобных пленок, их закрытой пористости, оказывающей положительное влияние на технологические свойства магнезиальных материалов.

Ключевые слова: магнезиальные вяжущие, аморфный кремнезем, пластификатор, структурные характеристики, водостойкость, солестойкость, плотность, пористость

Для цитирования. Влияние структурообразующих добавок на водо- и солестойкость магнезиальных вяжущих / Н. Х. Белоус [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 118–125.

N. Ch. Belous, S. P. Rodtsevich, O. N. Opanasenko, N. P. Krutko, A. D. Smychnik

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

THE INFLUENCE OF THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF MAGNESIA BINDERS ON THEIR WATER AND SALT RESISTANCE

Abstract. The influence of amorphous silica, plasticizer, water-repelling agent and integrated hydrophobic plasticizing additives on structural characteristics, physico-mechanical, hydrophysical characteristics and salt resistance of magnesia binders was studied. Some of the structural parameters (average and true density; density coefficient; total, open and closed porosity) were matched to compressive strength, water and salt absorption, water and salt resistance of the materials. It is shown that the introduction of the amorphous silica contributes to the forming of water resistant magnesium-siliceous structures, clogging of the pore space of silicic acid and small increase of closed porosity, and the use of a plasticizer, water-repelling agent and integrated hydrophobic plasticizers - to increase of the density of magnesia structures, a substantial increase in closed porosity as the result of the forming of the solid mosaic hydrophobic films on the surface, which has a positive effect on many of the technological characteristics of magnesia materials.

Keywords: magnesia binders, amorphous silica, plasticizer, structural characteristics, water resistance, salt resistance, density, porosity

For citation. Belous N. Ch., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Smychnik A. D. The influence of the structural characteristics of magnesia binders on their water and salt resistance. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 118–125 (In Russian).

Введение. Магнезиальные вяжущие (МВ), как и другие виды минеральных систем, являются капиллярно-пористыми материалами, структура которых оказывает большое влияние на спектр их свойств. Основной недостаток МВ – низкая водостойкость, позволяющая использовать их лишь в условиях, исключающих попадание влаги. Этот недостаток снижает долговечность материалов и ограничивает области применения, уменьшая их экологическую привлекательность [1–3]. Для образцов МВ классического состава характерна гигроскопичность, достигающая 7–8 %, коэффициент размягчения, не превышающий 0,3–0,5, водопоглощение ~ 10–15 % и открытая пористость, составляющая 13–15 %.

С целью повышения водостойкости МВ их модифицируют добавками, оказывающими влияние на структуру, физико-механические и гидрофизические свойства. Многие характеристики МВ, такие, как прочность, теплопроводность, водопоглощение, водо-, соле-, морозостойкость, водонепроницаемость, существенно зависят от величины, вида, размера, формы пор, а также их распределения в объеме магнезиального камня. Так, известно о существовании корреляции между открытой пористостью, водопроницаемостью и водопоглощением МВ, а также закрытой пористостью и их долговечностью [2].

Цель данной работы – исследование влияния аморфного кремнезема, а также комбинированных полифункциональных добавок аморфного кремнезема с нафталинсульфоновым суперпластификатором или парафиновыми эмульсиями на характеристику пористой структуры и технологические свойства МВ.

Методика эксперимента. При выполнении исследований использовались следующие вещества: активный порошок – продукт обжига (ПО) гидроксида магния при 600 °С (2 ч), отсеянный на сите № 008 и хранившийся в герметичной таре; жидкость затворения (ЖЗ) – 32 %-ный раствор бишофита с добавками хлоридов натрия и калия, плотность – 1,24 г/см^3, pH 5,3, содержание $MgCl_2$ – 20,9 %, суммарное содержание NaCl + KC1 – 7,6 %; аморфный кремнезем (АК) Frem Silica-1, пылевидный побочный продукт производства ферросилиция, не требующий дополнительного помола (ТУBY 190669631.001-2011, ООО «Фрэймхаустрэйд», Минск), удельная поверхность ~ 20 м^2/г, насыпная плотность – 200 кг/м^3, массовая доля конденсированного кремнезема не менее 90 %; суперпластификатор (СП) С3 на основе сульфированных нафталинформальдегидных соединений, анионоактивное ПАВ (ТУ BY 190669631.009-2011, ООО Фрэймхаустрэйд, Минск); гидрофобизатор – 55 %-ная парафиновая эмульсия (ПЭ) «БелВакс» (ОАО «Завод горного воска», РБ), эмульсия первого рода, полученная на смешанном сырье (парафин+гач), характеризуется pH 9, динамической вязкостью 310 мПа с, средним размером частиц 0,5 мкм, ее гидрофобизирующая эффективность может быть оценена по показателю снижения водопоглощения МВ, модифицированных ПЭ.

Оценены структурные характеристики следующих составов, мас. ч :

1. ПО – 100 ч, ЖЗ – 140 ч;
2. ПО – 100 ч, АК – 20 ч, ЖЗ – 170 ч;
3. ПО – 100 ч, АК – 20 ч, С3 – 1ч, ЖЗ – 150 ч;
4. ПО – 100 ч, АК – 20 ч, ПЭ – 2 ч, ЖЗ – 170 ч;
5. ПО –100 ч, АК – 20 ч, ПЭ – 1 ч, С3 – 1 ч, ЖЗ – 140 ч.

При формировании составов АК добавляли к ПО, сухую смесь перед затворением тщательно перемешивали, ПЭ и С3 в рассчитанных количествах вводили в жидкости затворения, таким же образом в МВ вводили комплексную добавку (КД) ПЭ+С3 (состав 5). Изучали поведение при длительном хранении комплексной пастообразной добавки повышенной вязкости, полученной при смешивании ПЭ и С3 в массовом соотношении 1:1, а также ее разбавленных водных растворов. Установлено, что в течение года и та, и другая КД сохраняют внешний вид, гидрофобизирующую и пластифицирующую активность.

Перед проведением исследований, образцы МВ отверждали на воздухе в течение 28 сут при температуре 20 °С и влажности ≤ 60 %. Изучали следующие структурные параметры МВ: кажущуюся, истинную плотность, общую, открытую, закрытую пористость, коэффициент плотности.

1. Расчет кажущейся плотности образцов кубической формы проводили по формуле: $\rho_к = M/V$ [7], измеряя их грани и рассчитывая объем (V, см^3), затем образцы взвешивали, определяли массу (M, г). При отсутствии правильной формы образцов использовали метод гидростатического взвешивания [7], в соответствии с которым образцы взвешивали в насыщающей жидкости (нами использован этиловый спирт). Расчет вели по формуле: $\rho_к = M_1\rho_{э.с} / M_3 - M_2$, где M_1 – масса сухого образца, г; M_3 – масса насыщенного в спирте образца, г; M_2 – масса образца при его полном погружении в этиловый спирт; $\rho_{э.с.}$ – плотность этилового 95 %-ного спирта при 20 °С (0,81 г/см^3).

2. Истинную плотность ($\rho_и$) – массу единицы объема материала в отсутствие пор и пустот, зависящую от состава МВ, вида и содержания заполнителей и добавок, определяли пикнометрически по [6,8]. Согласно литературным данным, оксид магния (ч.) имеет истинную плотность ~ 3,0–3,1, каустический магнезит ~ 3,15–3,4, доломит ~ 2,78–2,85, аморфный кремнезем ~ 2,0–2,2 г/см^3 [5, 12].

Большинство методик определения истинной плотности несовершенно, а одним из существенных недостатков является неправильный выбор жидкости насыщения. В результате не все ее молекулы попадают в микропоры вяжущих, что приводит к занижению значений их истинной плотности. В качестве жидкости насыщения большинства видов минеральных вяжущих используют дистиллированную воду [6,8], однако однозначно говорить об индифферентности воды к МВ не представляется возможным. По этой причине для насыщения нами был использован этиловый спирт (95 %). МВ дробили, размалывали до порошка (прохождение через сито № 0063) и высушивали при температуре 105–110 °С до постоянной массы. Истинную плотность рассчитывали по формуле: $\rho_и = M\rho_{э.с}/(M + M_1 – M_2)$, где $\rho_и$ – истинная плотность МВ, г/см^3; $\rho_{э.с}$. – плотность этилового спирта (95 %), г/см^3; M – навеска порошка, высушенного до постоянной массы, г; M_1 – масса пикнометра с жидкостью, г; M_2 – масса пикнометра с навеской и жидкостью после удаления пузырьков воздуха, г.

3. Общая пористость МВ, представляющая собой суммарное содержание открытых и закрытых пор, изменяется при варьировании водоцементного отношения, введении наполнителей, пластифицирующих, гидрофобизирующих, воздухововлекающих добавок. В экспериментально-расчетном методе определения общей пористости (%) используются ранее представленные и вычисленные опытным путем значения плотностей: $П_{общ} = [1–(\rho_к/\rho_и)]\cdot100$ %, где: $П_{общ}$ – общая пористость материала, %; $\rho_и$ – истинная и $\rho_к$ – кажущаяся плотность материала, г/см^3 [7]. Расчет открытой пористости, % (отношение объема пор, насыщающихся этиловым спиртом до постоянной массы, к объему МВ, V), проводят по формуле: $П_{откр} = (M_3 – M_1)100/V\rho_{э.с}$ или $П_{откр} = (M_3 – M_1)100/(M_3 – M_2)$, где M_1 – масса сухого образца, г; M_3 – масса насыщенного спиртом образца, г; M_2 – масса образца, при его полном погружении в спирт; $\rho_{э.с}$. – плотность 95 %-ного этилового спирта при 20 °С (0,81 г/см^3). Закрытая пористость (%) рассчитана по формуле: $П_з = П_{общ} – П_{откр}$.

4. Коэффициент плотности (%) характеризует степень заполнения объема материала твердым веществом и вычисляется по формуле: $K_{пл} = \rho_{к\,/}\rho_и 100$.

Полученные структурные характеристики МВ представлены в таблице. Проведено их сопоставление с некоторыми свойствами МВ. Так, изучена кинетика набора прочности при сжатии образцов, твердевших 28 сут на воздухе при 20 °С и относительной влажности воздуха ≤ 60 % [10, 11], водопоглощение ($B_м$, мас.%) по методике [9] , солепоглощение ($C_м$) – контролем за изменением массы образцов после 28-суточного выдерживания в 10 %-ном растворе хлорида магния. Расчет $C_м$ проводили по формуле: $C_м = 100(m_с – m_{исх})/m_{исх,}$ где $m_{исх}$ – масса образца, твердевшего при естественной влажности, г; $m_с$ – масса образца, насыщенного в соли, г.

Результаты исследований и их обсуждение. Гидравлическая активность, удельная поверхность и гранулометрический состав АК определяют водопотребность магнезиальных кремнеземсодержащих систем и играют важную роль в механизме его взаимодействия с продуктами твердения МВ. Известным является факт увеличения водостойкости МВ в присутствии активных кремнеземистых наполнителей [4, 5], кольматирующих поровое пространство кремниевой кислотой и формирующих смешанные Mg–Si–Mg структуры. АК, используемый в работе, представляет собой конденсированный аэрозоль, содержащий ультрадисперсные частицы сферической формы со средним диаметром 0,1 мкм, такая его форма способствует повышению равномерности распределения в магнезиальных растворах, росту их удобоукладываемости и перекачиваемости, предотвращает расслоение и водоотделение, что приобретает большое значение, например, при их применении для тампонажа скважин.

В работе [5] с помощью микроскопических исследований показано, что в бездобавочном МВ формируются коагуляционная и кристаллизационная, а в составах, модифицированных кремнеземистыми наполнителями, еще и конденсационная структуры. Использование АК способствует небольшому снижению средней, истинной плотности и коэффициента плотности модифицированных систем, повышению их общей пористости, обусловленному высокой водопотребностью наполнителя и выбранным в связи с этим жидко-твердым соотношением. Благодаря кольматирующему эффекту кремниевой кислоты, содержание закрытых, водонепроницаемых пор немного возрастает (таблица), однако, несмотря на небольшие изменения структурных показателей водостойких структур при направленном формировании Si–O–Mg [14], их гидрофизические свойства изменяются более существенно.

Структурные характеристики и свойства магнезиальных вяжущих
Structural characteristics and properties of magnesia binders

Структурные характеристики и функциональные свойства МВ	Номера составов образцов				
	1	2	3	4	5
Жидко-твердое соотношение	1,4	1,7	1,6	1,7	1,4
Средняя плотность, г/см^3	1,57	1,45	1,66	1,4	1,37
Истинная плотность, г/см^3	2,27	2,15	2,16	2,14	2,15
Общая пористость, %	31	32,6	23,1	34,6	36,3
Открытая пористость, %	19,5	19,7	13,5	11,2	14,5
Закрытая пористость, %	11,5	12,9	9,6	23,4	21,8
Коэффициент плотности, %	69,2	67,4	76,9	65.4	63,7
Прочность при сжатии, 28 сут, твердение на воздухе, МПа	43,7	40,7	48,0	42,8	62
Прочность при сжатии в водонасыщенном состоянии, 28 сут, МПа	Разрушается через 3 сут	12	20	18	15
Водопоглощение, 28 сут, %	–7	2,6	1,4	1,1	4
Прочность при сжатии в соленасыщенном состоянии, 28 сут, МПа	Разрушается через 3 сут	14	25	20	21
Солепоглощение, 28 сут, %	1,5	3,5	2,9	1,2	5

Наиболее информативными являются показатели прочности при сжатии материалов после твердения в воздушно-сухих условиях (рис. 1), а также ее изменения после хранения образцов в воде и в растворе соли (рис. 2 и 3). Установлено, что в присутствии АК формируются продукты твердения, заполняющие крупные поры и залечивающие микротрещины в зоне контактов, при этом в работе [15, с. 559] констатируется снижение почти в 3 раза показателя среднего размера открытых капиллярных пор при введении АК. При оптимальном содержании кремнеземистого наполнителя показатель однородности увеличивается более чем в 2 раза, а показатель среднего размера пор снижается почти в 3 раза. Такие изменения поровой структуры, как следует из [4, 5, 12], способствуют повышению прочности, водо- и коррозионной стойкости МВ. Нами установлено, что введение 20 мас.% АК, не оказывая существенного влияния на прочность МВ при их воздушно-сухом отверждении (рис. 1, ст. *1*, *2*), существенно повышает их водо- и солестойкость (рис. 2 и 3, ст. *1* и *2*). Немодифицированные составы МВ подвергаются разрушению уже через 3 сут экспозиции в воде, в то время как присутствие в них АК позволяет сохранить высокую прочность (~ 12–14 МПа) и после 28 сут хранения в воде и в растворе соли. Химическое взаимодействие между основным и кислотным оксидом и образование магниево-кремнеземистых соединений типа сепиолита ($Mg_4(Si_6O_{15})(OH)$ [14]) обуславливают улучшение гидрофизических показателей и коррозионной стойкости магнезиального камня.

Решающим фактором улучшения технологических характеристик (повышения водонепроницаемости, стойкости в условиях капиллярного подсоса воды и растворов солей, уплотнения структуры) является комплексное введение в МВ наряду с АК суперпластифицирующих и гидро-

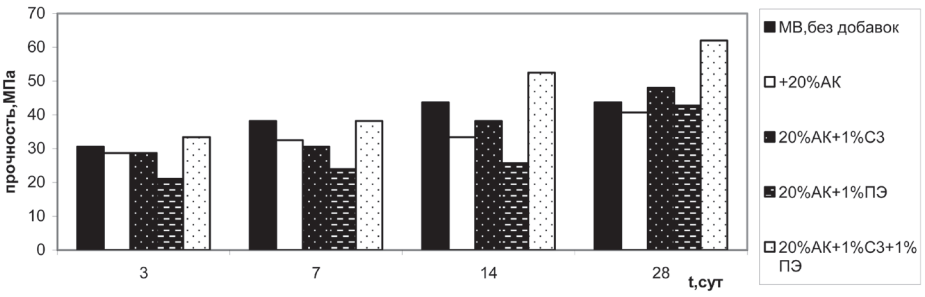


Рис. 1. Кинетика набора прочности МВ при твердении в воздушно-сухих условиях

Fig. 1. Kinetics of the strength gain of MB at hardening in air-dry conditions

фобизирующих добавок [5, 15]. Если при введении СП эффект достигается путем повышения плотности пластифицированных систем, то при использовании гидрофобизаторов – образованием на твердых поверхностях МВ мономолекулярных мозаичных пленок. В настоящее время в промышленных масштабах производится ряд комплексных модификаторов на основе кремнезема и СП, например модификатор МБ-01 [15, с. 549], представляющий собой гранулы микрокремнезема, покрытые адсорбционной пленкой СП С3, при его растворении в водных растворах происходит дезагрегация гранул, разрушение пленки и порционное поступление в жидкую фазу суперпластифицирующей добавки. Увеличение содержания жидкой фазы в МВ в результате введения АК компенсируется дополнительным использованием СП, а эффективность кремнезема в присутствии СП существенно возрастает.

Свойства СП связаны с их способностью адсорбироваться на поверхностях гидратных образований и образовывать пространственные коагуляционные структуры в объеме и в поверхностных слоях МВ. При введении С3, характеризующегося хорошей адсорбционной и пластифицирующей способностью, обусловленной присутствием нафталинового радикала большой молекулярной массы и функционально активных сульфоновых групп, наблюдается сильный диспергирующий эффект частиц магнезита и наполнителя. При этом ускоряется гелеобразование и кристаллизация МВ, наблюдается интенсификация набора прочности, на 12 % снижается водопотребность смесей, что позволяет уменьшить содержание жидкой составляющей в МВ и уплотнить капиллярно-пористую структуру пропорционально ее содержанию. Адсорбционные слои СП, образовавшиеся на поверхности твердых фаз МВ, сглаживают микрошероховатости частиц, уменьшают коэффициент трения между ними и затрудняют их коагуляцию до крупных блоков, что дает возможность получать плотные мелкозернистые магнезиальные структуры (таблица).

На развитие процессов разрушения МВ в воде и в растворах солей оказывают значительное влияние микро- и макроструктура магнезиального камня, взаимное расположение и абсолютные размеры его открытых и закрытых капилляров и пор, однородность структуры и степень гидрофобизации внутренней поверхности. Изучение структурных характеристик МВ, содержащих комбинированную добавку АК и С3 (состав 3), показало, что (в среднем) на ~ 14 % повышается средняя плотность и коэффициент плотности МВ, снижается на ~ 29 % их общая пористость, на 31 % – открытая пористость, на ~ 26 % – закрытая пористость материалов. Это оказывает влияние на кинетику набора прочности МВ при твердении на воздухе (таблица, рис. 1, ст. *3*) и сохранение прочностных характеристик после хранения в воде и в растворе соли (рис. 2 и 3, ст. *3*).

При использовании в МВ комбинированных добавок АК и парафиновых эмульсий (состав 4) общая пористость и коэффициент плотности существенно не изменяются, однако в результате кольматации капиллярно-пористой структуры парафиновыми пленками наблюдается снижение открытой пористости и увеличение закрытой пористости материалов в среднем в ~1,8 раза. В результате ориентации пленок радикалами в сторону внутрипоровой жидкости снижается интенсивность капиллярного подсоса, увеличивается жизнеспособность МВ и замедляется их гидратация. Получение стабильной системы гидрофобизированных условно замкнутых пор

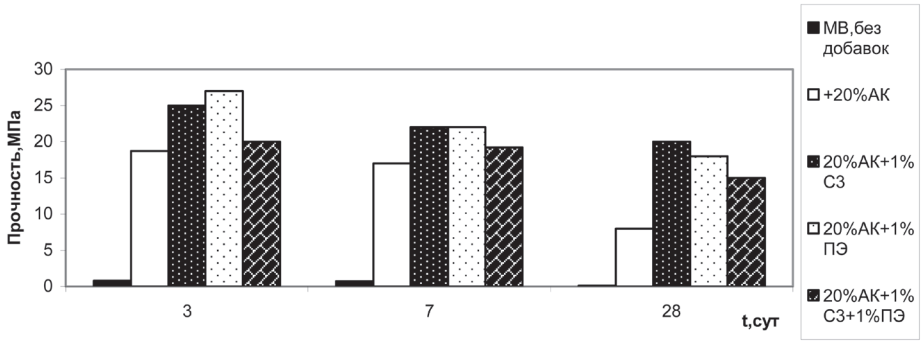


Рис. 2. Изменение прочности МВ при хранении в воде

Fig. 2. Changes in density of MB when stored in water

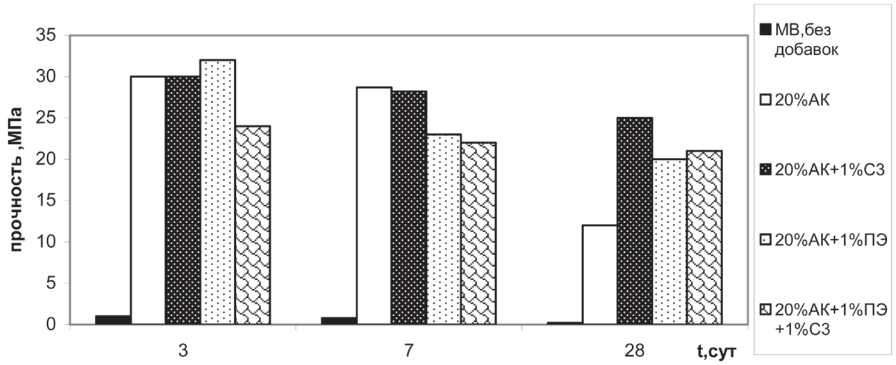


Рис. 3. Изменение прочности МВ при хранении в 10 %-ном растворе хлорида магния

Fig. 3. Changes in density of MB when stored in 10 % magnesium chloride solution

и капилляров сказывается и на гидрофизических свойствах и солестойкости МВ, содержащих ПЭ (таблица, рис. 2 и 3, ст. *4*). На начальных стадиях испытаний (3 сут) гидрофобизация стенок пор и капилляров имеет превалирующее влияние на технологические свойства материалов (рис. 2 и 3, ст. *4*), однако в условиях их длительного хранения в воде и в растворе соли (28 сут) наибольший вклад в улучшение свойств вносит образование мелкодисперсных плотных структур, таких как в образце 3 (рис. 2 и 3, ст. *3*), которые характеризуются наибольшей водо- и солестойкостью.

Одним из путей повышения эффективности модификации является создание специфической пористой структуры с системой мелких, равномерно распределенных, мозаично гидрофобизированных внутренних пор и капилляров [15]. Как показало использование комплексной добавки С3+ПЭ, сочетание ее компонентов с аморфным кремнеземом (состав 5) обеспечивает в результате их синергетического эффекта наиболее высокую прочность МВ при отверждении в воздушно-сухих условиях ($\sigma_{сж}$–62 МПа) (рис. 1, ст. *5*). Однако влияние комплекса АК+С3+ПЭ на водо- и солестойкость МВ не очень высокое ($\sigma_{сж}$ после 28-суточной экспозиции в воде и в растворе соли не превышает 21 МПа) (рис. 2 и 3, ст. *5*) .

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований установлена взаимосвязь пористой структуры магнезиальных вяжущих с их физико-механическими и гидрофизическими свойствами. Показано положительное влияние аморфного кремнезема Frem Silica-1, его комбинированных добавок с нафталинсульфоновым суперпластификатором, парафиновой эмульсией, а также комплексной добавкой, содержащей их смесь, на прочность при твердении в воздушно-сухих условиях полученных материалов. Установлено, что введение суперпластификатора С3 и парафиновой эмульсии дает возможность увеличить водо- и солестойкость магнезиальных структур в результате повышения их плотности или закрытой пористости, обусловленной формированием на поверхности твердых фаз мозаичных парафиновых пленок.

Список использованных источников

1. Устинова, Ю. В. Повышение водостойкости магнезиальных вяжущих / Ю. В. Устинова, А. Е. Насонова, В. В. Козлов // Вестник МГСУ. – 2010. – Т 3, № 4. – С. 123–127.

2. Насонова, А. Е. Экологически обоснованное модифицирование строительных материалов на примере изделий из каустического магнезита: автореф. дис. … канд. техн. наук: 03.02.08 / А. Е. Насонова. – М., 2014. – 24 с.

3. Зимич, В. В. Влияние различных видов затворителей на гигроскопичность магнезиального камня / В. В. Зимич, Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов // Вестник ЮУР ГУ. – 2008. – № 12. – С. 13–18.

4. Пустовгар, А. П. Эффективность добавок микрокремнезема при модификации бетона [Электронный ресурс] / А. П. Пустовгар // СтройПРОФИль. – 2005. – № 8. – Режим доступа: http// stroyprofile. com/archive/1980.

5. Крамар, Л. Я. Теоретические основы и технология магнезиальных вяжущих и материалов : дис. … д-ра техн. наук : 05.23.05 / Л. Я. Крамар. – Челябинск: ЮУРГУ, 2007. – 335 с.

6. ГОСТ 2211–65. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения плотности. – Введ.1966–07–01. – М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1966. – 11 с.

7. ГОСТ 2409–95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – Введ.1997–01–01. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1997. – 11 с.

8. ГОСТ 7025–91. Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости. – Введ. 1991–07–01.М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1991. – 12 с.

9. ГОСТ 12730.3–78. Бетоны. Методы определения водопоглощения. – Введ. 1980.01.01. –М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1980. – 7 с.

10. ГОСТ 10180–2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – Введ. 2012–12.27. – М.: Стандартинформ, 2013. – 36 с.

11. ГОСТ 53231–2008. Бетоны. Правила контроля и оценки прочности. – Введ. 2010.01.01. – М.: Стандартинформ, 2010. – 12 с.

12. Лохова, Н. А. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема / Н. А. Лохова, И. А. Макарова, С. В. Партаманская. – Братск: БрГТУ, 2002. – 163 с.

13. Хигерович, М. И. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов / М. И. Хигерович, В. Е. Байер. – М.: Стройиздат, 1979. – 125 с.

14. Комплексные фосфорсодержащие добавки, повышающие водо- и солестойкость магнезиальных материалов / Н. Х. Белоус [и др.] // Актуальные научно-технические и экологические проблемы сохранения среды обитания: сб. науч. ст. Междунар. науч.- практ. конф. – Брест: БрГТУ, 2016. – Ч. I. – С. 115–120.

15. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны: теория и практика / В. Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1998. – 748 с.

References

1. Ustinova Yu. V., Nasonova A. E., Kozlov V. V. Improvement of the magnesium binding materials Water resistance. *Vestnik MGSU = Proceedings of Moscow State University of Civil Engineer*, 2010, vol. 3, no. 4, pp. 123–127 (in Russian).

2. Nasonova A. E. *Environmentally sound modification of building materials in case of products made from caustic magnesite*. Moscow, 2014. 24 p. (in Russian).

3. Zimich V. V., Kramar L. Y., Trofimov B. I. Effect of different types of grouting fluids on a hygroscopicity of magnesia stone *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of the South Ural State University*, 2008, no. 12, pp. 13–18 (in Russian).

4. Pustovgar A. P. *The effectiveness of silica fume additives in concrete modification*. *Stroyprofile*. 2005, no. 8. Available at http:// stroyprofile.com/archive/1980/ (Accessed 30 December 2017) (in Russian).

5. Kramar L. Y. *Theoretical bases and technology of magnesia binders and materials*. Chelyabinsk, 2007. 335 p. (in Russian).

6. *State Standard 2211–65. Refractories and refractory raw materials. Methods for determining the density.* Moscow, Gosstandart of the USSR, 1966. 11p. (in Russian).

7. *State Standard 2409–95. Refractories. Method for determination of apparent density, open and total porosity, water absorption*. Moscow, Standartinform Publ., 1997. 11 p. (in Russian).

8. *State Standard 7025–91. Brick and stones, ceramic and silicate. Methods for determination of water absorption, density and frost resistance control*. Moscow, Gosstandart of the USSR, 1991. 12 p. (in Russian).

9. *State Standard 12730.3–78. Concretes. Methods for determination of water absorption*. Moscow, Gosstandart of the USSR, 1980. 7 p. (in Russian).

10. *State Standard 10180–2012. Concretes. Methods for determining the strength of control samples*. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 36 p. (in Russian).

11. *State Standard 53231–2008. Concretes. Monitoring and evaluation of the strength Regulation*s. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 12 p. (in Russian).

12. Lokhova N. A., Makarova I. A., Patamanska S. V. *Fired materials based on silica fume*. Bratsk, Bratsk State University, 2002. 163 p. (in Russian).

13. Higerovich M. I., Bayer V. E. *Hydrophobic plasticizing additives for cements, mortars and concretes*. Moscow, Stroyizdat Publ., 1979. 125 p. (in Russian).

14. Belous N. Ch., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Smychnik A. D. Complex phosphorus-containing additives, which increase water and salt resistance of magnesia materials. *Aktual'nyye nauchno-tekhnicheskiye i ekologicheskiye problemy sokhraneniya sredy obitaniya. Sb. nauchnykh statey Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Chast' I.* [Actual scientific-technical and environmental problems of preservation of the environmen. Coll. scientific articles of the International scientific-practical conference. Part I]. Brest, Brest State Technical University, 2016, pp. 115–120 (in Russian).

15. Batrakov V. G. *Modified concretes. Theory and practice*. Moscow, Stroyizdat Publ, 1998. 748 p. (in Russian).

Информация об авторах

Белоус Наталия Хасеньевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, к.1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

Родцевич София Павловна – науч. сотрудник, 220125, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, (ул. Сурганова, 9, к.1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

Information about the authors

Natalia Ch. Belous – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

Sofiya P. Rodtsevich – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

Опанасенко Ольга Николаевна – канд. хим. наук, зав. лаб. нефтяных и органоминеральных дисперсий, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, к.1, 220072 Минск, Республика Беларусь). E-mail: ionch@ igic.bas-net.by

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, зав. отделом композиционных материалов, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, к.1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas- net.by

Смычник Анатолий Данилович – член-корреспондент, д-р техн. наук, профессор, техн. директор, ООО «К-Поташ Сервис» (ул. Кутузова, 26, 236010, Калининград, Российская Федерация).

Olga N. Opanasenko – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ionch@ igic.bas-net.by

Nikolai P. Krutko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas- net.by

Anatoly D. Smychnik – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Professor, Engineering Director, OOO "K-Potasch Servis" (26, Kutuzov Str., 236010, Kaliningrad, Russian Federation). E-mail: an.smy@k-potash.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

SCIENTISTS OF BELARUS

ВЛАДИМИР СЕМЕНОВИЧ КОМАРОВ

(К 95-летию со дня рождения)



29 января 2018 г. исполнилось 95 лет со дня рождения крупного ученого в области коллоидной химии, академика НАН Беларуси, заслуженного деятеля науки и лауреата Государственной премии Республики Беларусь, доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника Института общей и неорганической химии НАН Беларуси Владимира Семеновича Комарова.

В. С. Комаров родился в семье крестьянина в деревне Княжицы Могилевского района. Там же накануне войны в 1941 г. окончил среднюю школу. В 1944 г. полевым военкоматом был мобилизован в действующую армию, где в качестве разведчика 94-й отдельной гвардейской роты 91-й дивизии 3-го Белорусского фронта принимал участие в боях с немецко-фашистскими захватчиками. После капитуляции Германии участвовал в боях с Японией в составе Забайкальского фронта. В 1947 г. демобилизовался, успешно сдав вступительные экзамены, становится студентом химического факультета Белорусского государственного университета.

В студенческие годы Владимир Семенович увлекся научно-исследовательской работой и после окончания университета поступает в аспирантуру Института химии АН Беларуси, где выполняет цикл работ по изучению термодинамики набухания высокомолекулярных веществ в бинарных растворах, явившихся основой его кандидатской диссертации, которую он защитил в 1956 г. Логическим обобщением этих исследований стала опубликованная в 1959 г. в соавторстве с Г. Л. Старобинцем монография «Каучукоподобные полимеры–сорбенты и хроматографические материалы» – это первая монография в области химии, изданная в Беларуси в послевоенное время.

После разделения Института химии АН БССР в конце 1958 г. В. С. Комаров переводится в Институт общей и неорганической химии, который с тех пор является неизменным местом его научной и научно-организационной деятельности. В 1964 г. В. С. Комаров назначается заместителем директора по научной работе, в 1966 г. – исполняющим обязанности директора, а в 1969 г. избирается директором этого института. Обладая большим научным кругозором, хорошими организаторскими способностями и деловыми качествами, он на протяжении 23 лет квалифицированно осуществлял руководство коллективом института, умело направляя работу на развитие перспективных для науки и практики исследований.

Под руководством В. С. Комарова в созданной им в 1966 г. лаборатории природных адсорбентов и катализаторов развернулись обширные исследования минералогического состава, физико-химических, адсорбционно-структурных и каталитических свойств глин Беларуси. Были теоретически обоснованы и экспериментально разработаны новые методы активации малоактивных глин, трудно поддающихся известным способам обработки, и на этой основе получены высокоактивные адсорбенты и катализаторы для непрерывной регенерации отработанных энергетических и других масел, термокаталитического десульфирования и крекинга нефтепродуктов. Важной отличительной чертой этих методов активации является то, что процесс сопровождается незначительными потерями активируемого материала, заметным повышением сорбци-

онной емкости и механической прочности получаемых адсорбентов и катализаторов, а также дает возможность регулировать их пористую структуру в необходимом направлении. Эти работы легли в основу докторской диссертации, которую В. С. Комаров успешно защитил в 1968 г., и монографии «Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии», опубликованной в 1970 г., позднее в 1972 г. Владимир Семенович был утвержден в звании профессора по специальности «коллоидная химия».

В. С. Комаровым предложен и научно обоснован новый метод выражения изотерм адсорбции в относительных координатах, который позволил уточнить структурную классификацию адсорбентов и катализаторов, дал возможность более детально описывать свойства адсорбентов, занимающих промежуточное положение между ярко выраженными представителями структурных типов, и тем самым предсказать их свойства и поведение при практическом использовании. Большой вклад внесен ученым в разработку теории и раскрытие механизма регулирования пористой структуры получаемых адсорбентов и катализаторов при действии на их гели различных факторов. Выполненные им оригинальные исследования позволили установить общие закономерности, характерные для ряда способов синтеза адсорбентов и катализаторов из солевых растворов, предварительно обработанных различными методами.

Глубокие исследования проведены В. С. Комаровым с сотрудниками в области синтеза новых алюмосиликатных катализаторов крекинга, цеолитнаполненных катализаторов изомеризации, окисления углеводородов и спиртов, синтеза аммиака, дожига выхлопных газов и др. Разработаны методы синтеза цеолитов типа А, Х, У и морденита на основе природных алюмосиликатов и установлены их сорбционные и каталитические характеристики. Владимиром Семеновичем разработаны «мягкие» методы декатионирования и деалюминирования цеолитов, количественного определения протонных и апротонных кислотных центров на их поверхности, предложены доступные высокоселективные сорбенты, обеспечивающие поглощение радионуклидов цезия и стронция из жидких сред.

Будучи руководителем института, В. С. Комаров одновременно проводит исследования в различных областях коллоидной химии и химии поверхностных явлений. Им детально разработаны теоретические основы и методы получения механически прочных пористых носителей для катализаторов высокотемпературных процессов, а также высокопористых катализаторов со шпинельной и перовскитовой структурой. Закономерности и механизм процессов, лежащих в основе методов управления структурообразованием пористых тел, раскрыты в монографиях «Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов» (1981 г.), «Структура и пористость адсорбентов и катализаторов» (1988 г.), «Адсорбенты – вопросы теории, синтеза и структуры» (1997 г.), «Синтез и регулирование пористой структуры адсорбентов» (2003 г.), «Адсорбенты: получение, структура, свойства» (2009 г.), «Научные основы синтеза адсорбентов» (2013 г.).

В работах, выполненных В. С. Комаровым в последние годы, представлены результаты исследований по синтезу новых пористых материалов с развитой структурой путем воздействия на гели гидроксидов металлов электролитов и физических воздействий, направленных на диспергирование и агрегацию частиц. Разработаны оригинальные методы синтеза бипористых адсорбентов и катализаторов с требуемым соотношением микро- и мезопор и заданной концентрацией Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров, предложен новый способ синтеза высокоактивных адсорбентов с использованием метода «структура в структуре». Разработаны эффективные и экономичные методы получения беззольных активных углей на основе органических сапропелей и торфа со свойствами, не уступающими активному углю БАУ, представлены результаты исследований по активации природных алюмосиликатов с использованием фосфорной и бинарных растворов минеральных кислот, методам их активирования и др.

Владимиром Семеновичем впервые в мировой практике разработаны методы получения би-, трех-, и четырехпористых адсорбентов и катализаторов, а также новые подходы к регулированию их структуры и свойств. Выполненные в последние годы исследования направлены на решение принципиально новых научных задач по установлению закономерностей процессов формирования пористой структуры адсорбентов на основе природных алюмосиликатов, что позволило

решить на более высоком уровне ряд прикладных проблем, связанных с очисткой различных жидких сред. В частности, разработан принципиально новый метод щелочной активации глинистых минералов и получения активных адсорбентов, изучен процесс регулирования их структурных параметров в зависимости от концентрации активационного раствора и температуры осаждения гидроксидов. Это позволило значительно увеличить емкость поглощения и удельную поверхность синтезируемых адсорбентов, т. е. те структурные параметры, которые ответственны за величину и избирательность сорбции. Данный метод активации позволяет получать органо- и углеминеральные адсорбенты с различной степенью гидрофобизации поверхности, что открывает возможность замены во многих сорбционных процессах дорогостоящего угля на более дешевые сорбционно-активные материалы.

Одновременно В. С. Комаровым разрабатывается принципиально новый низкотемпературный метод активации отходов деревообрабатывающей промышленности с целью получения активных углей, не уступающих по своим характеристикам известным промышленным углям, а также новые методы получения глинисто-оксидных и глинисто-гидроксидных адсорбентов, которые по своим адсорбционно-структурным показателям не уступают как активным углям, так и минеральным адсорбентам.

Широкий круг научных интересов академика В. С. Комарова, глубокое теоретическое обоснование новых представлений и концепций, создание научной школы в республике принесли ему заслуженное признание среди специалистов. Владимиром Семеновичем опубликовано более 840 научных работ, в том числе 9 монографий и 160 авторских свидетельств. Им подготовлены 3 доктора и 20 кандидатов наук. Исследования академика В. С. Комарова и его школы по вопросам синтеза, регулирования структуры, природы поверхности и изучению свойств адсорбентов и катализаторов творчески развили науку об адсорбентах. Передовые позиции школы подтверждены интересом известного научного издательства Elsevier (Голландия), выпустившего в 1996 г. книгу «Адсорбция на новых и модифицированных неорганических сорбентах», один из разделов которой предоставлен Владимиру Семеновичу для изложения развиваемых им концепций.

Плодотворная научная деятельность В. С. Комарова отмечена присвоением ему в 1978 г. почетного звания заслуженного деятеля науки БССР и присуждением в 1979 г. Государственной премии БССР. В 1970 г. он избирается членом-корреспондентом, в 1980 г. – академиком АН БССР. В 1982 г. Общим собранием академиков и членов-корреспондентов Отделения химических и геологических наук В. С. Комаров избирается академиком-секретарем Отделения и с присущими ему деловитостью, принципиальностью, умением правильного определения стратегически важных направлений работы руководит этим отделением в течение 10 лет.

Боевые и трудовые заслуги В. С. Комарова отмечены орденами Славы III степени (1944), Красной Звезды (1945), Трудового Красного Знамени (1976), Октябрьской Революции (1983), Отечественной войны I степени (1985), Франциска Скорины (1999) и шестнадцатью медалями.

Трудолюбие, целеустремленность и широта взглядов – неотъемлемые качества В. С. Комарова – ученого. А главным после науки для Владимира Семеновича является живопись, которую он любит, глубоко понимает и сам пишет прекрасные картины, репродукции которых изданы в виде четырех художественных альбомов, открывающих богатый внутренний мир автора и его любовь к родной Беларуси.

Коллеги, друзья и ученики от всего сердца поздравляют Владимира Семеновича с юбилеем и желают ему доброго здоровья, отличного настроения, новых идей и решений в плодотворной работе на благо белорусской науки.

С. А. Усанов, Н. П. Крутько, А. И. Кулак, В. Е. Агабеков,
А. В. Бильдюкевич, И. И. Лиштван, Ф. А. Лахвич, Д. В. Свиридов,
В. С. Солдатов, А. И. Иванец