

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2019. Том 55, № 1

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2019. Том 55, № 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. Калинин – 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. Шадьро – 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. 2019. Том 55, № 1.

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Я. В. Рощина*

Компьютерная вёрстка *Ю. А. Агейчик*

Подписано в печать 08.02.2019. Выход в свет 26.02.2019. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 56 экз. Заказ 22.

Цена: индивидуальная подписка – 11,74 руб., ведомственная подписка – 28,19 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, 2019

PROCEEDINGS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2019, vol. 55, 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)

Editor-in-Chief

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

Editorial board:

Alexandr V. Bilyukevich – 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

Editorial Council:

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, Warszawa, 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, 2019, vol. 55, no. 1.

Printed in Russian, Belarusian and English languages

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

It is sent of the press 08.02.2019. Appearance 26.02.2019. Format 60×84¹/₈. Offset paper.
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher's signatures 16,4. Circulation 56 copies. Order 22.
Price: individual subscription – 11,74 byn., departmental subscription – 28,19 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, 2019

ЗМЕСТ

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ

Косандрович Е. Г., Коршунова Т. А., Шаченкова Л. Н., Якубель О. Н., Вонсович Н. В. Получение новых ионитов на основе полиакрилонитрильного волокна Нитрон С.....	7
Хаминец С. Г., Абрамович Е. А., Панько Л. И. Влияние условий термической активации палладий–медь–железосодержащей каталитической системы на низкотемпературное окисление СО.....	18
Жигунова Л. Н., Ничипор Г. В., Маковская Н. А. Количественная модель радиационного синтеза триптофана в водно-спиртовом растворе аланина и индола.....	26

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

Кулак А. И., Матвейко Н. П., Брайкова А. М., Садовский В. В. Определение иода в поливитаминных препаратах методом катодной инверсионной вольтамперометрии.....	32
Лещев С. М., Генарова Т. Н., Грушевский В. В., Пенязьков О. Г., Чернова Т. А. Влияние природы полярного растворителя на экстракцию полициклических ароматических углеводов из гексана и гексановых растворов пиролизных продуктов.....	38
Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М. Пикриновая кислота: ее экстракционная очистка от динитрофенолов и аналитическое применение.....	46

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Бойко Д. П., Мартинкевич Д. С., Тарасевич В. А. Синтез халконов с изоксазольным фрагментом.....	53
Найденов В. Э., Куваева З. И., Лопатик Д. В., Маркович М. М., Микулич А. В. Препаративный синтез N-ацетил-3-индолинонов.....	58
Гайдукевич В. А., Руденкова И. В., Попова Л. А., Зубрейчук З. П., Николаевич Л. Н., Книжников В. А. Синтез 3-изобутилгексагидропироло[1,2- <i>a</i>]пирозин-1,4-диона.....	64

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Вашкевич И. И., Куприенко О. С., Горбачева И. В., Семенов Д. А., Перебора Н. П., Ястребова А. А., Корнилович Г. С., Сухенко Л. Н., Шибeko А. И., Свиридов О. В. Метод прямого конкурентного иммуноферментного анализа для определения охратоксина А в кормах и пищевых продуктах.....	69
--	----

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

Лулева Н. К., Езовитова Т. И., Шевчук В. В. Модификация лигнина фосфорно-карбамидной смесью и изучение его свойств.....	79
--	----

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Чердиченко Д. В., Воробьёв П. Д., Крутько Н. П., Шевчук В. В., Лаевская Е. В., Буча С. В. Кристаллизация шенита из насыщенных солевых растворов.....	86
Шевчук В. В., Дихтиевская Л. В., Позняк Н. И. Оптимизация условий очистки полигалитовой руды от галита.....	93
Андрюхова М. В., Флейшер В. Л., Черная Н. В. Новый азотсодержащий полимер с упрочняющим и гидрофобизирующим действием на бумагу и картон.....	99

АГЛЯДЫ

Дикусар Е. А., Поткин В. И., Книжников В. А., Ювченко А. П. Развитие элементоорганической химии в Беларуси: исторический экскурс, современное состояние и перспективы (К 100-летию со дня рождения Ю. А. Ольдекопа).....	107
---	-----

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

- Kosandrovich E. G., Korshunova T. A., Shachenkova L. N., Yakubel O. N., Vansovich N. B.** Synthesis of the new ion exchangers based on polyacrylonitrile fiber Nitron C 7
- Khaminets S. G., Abramovic E. A., Panko L. I.** Influence of thermal activation conditions of palladium-copper-iron-containing catalytic system on low-temperature CO oxidation 18
- Zhigunova L. N., Nichipor G. V., Makovskaya N. A.** Quantitative model of tryptophan radiation synthesis in water-ethanol indole-alanine solution 26

ANALYTICAL CHEMISTRY

- Kulak A. I., Matveiko N. P., Braikova A. M., Sadovsky V. V.** Determination of iodine in multivitamin preparations by cathodic stripping voltammetry 32
- Leschev S. M., Henarava T. M., Hrusheuski U. U., Peniazkov O. G., Chernova T. A.** Influence of the polar solvent nature on the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from hexane and hexane solutions of pyrolysis products 38
- Matveichuk Yu. V., Rakhman'ko E. M.** Picric acid: its extraction purification from dinitrophenols and analytical applications 46

ORGANIC CHEMISTRY

- Boiko D. P., Martsinkevich D. S., Tarasevich V. A.** The synthesis of chalcones containing isoxazole moiety 53
- Naidenov V. E., Kuvaeva Z. I., Lopatik D. V., Markovich M. M., Mikulich A. V.** Preparative synthesis of N-acetyl-3-indolinones 58
- Haidukevich V. A., Rudziankova I. V., Popova L. A., Zubreichuk Z. P., Nikalayevich L. N., Knizhnikov V. A.** Synthesis of 3-isobutylhexahydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazine-1,4-dione 64

BIOORGANIC CHEMISTRY

- Vashkevich I. I., Kuprienko O. S., Gorbachova I. V., Semenov D. A., Perebora N. P., Yastrebova A. A., Terentjeva T. V., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V.** Direct competitive enzyme immunoassay method for the determination of ochratoxin A in feed and foods 69

POLYMER CHEMISTRY

- Luneva N. K., Ezovitova T. I., Shevchuk V. V.** Modification of lignin with phosphoric-urea mixture and study of its properties 79

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

- Cherednichenko D. V., Varabyou P. D., Krutko N. P., Shevchuk V. V., Layeuskaya E. V., Bucha S. V.** Crystallization of schoenite from saturated salt solutions 86
- Shevchuk V. V., Dikhtievskaya L. V., Pozniak N. I.** Optimization of the conditions of washing halite from polyhalite ore 93
- Andrukhnova M. V., Fleisher V. L., Chernaya N. V.** New nitrogen-containing polymer with strengthening and hydrophobizing effect on paper and cardboard 99

REVIEWS

- Dikusar E. A., Potkin V. I., Knizhnikov V. A., Yuvchenko A. P.** Development of elementorganic chemistry in Belarus: historical flashback, modern status and perspectives (To the 100th anniversary of the birth of Yu. A. Ol'dekop) 107

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

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК: 541.183.12
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-7-17>

Поступила в редакцию 24.04.2018
Received 24.04.2018

**Е. Г. Косандрович, Т. А. Коршунова, Л. Н. Шаченкова,
О. Н. Якубель, Н. В. Вонсович**

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь*

**ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО
ВОЛОКНА НИТРОН С**

Аннотация. Получены новые волокнистые иониты путем каталитического аминирования нитрильных групп полиакрилонитрильного волокна тетраэтиленпентамином и пентаэтиленгексаамином. На их основе получены хелатные иониты с аминодиацетатными функциональными группами. Методом потенциометрического титрования определены кислотно-основные параметры функциональных групп ионитов, полученных в оптимальных условиях: исходные полиамфолиты имеют высокую анионообменную емкость ($E_b = 4,5\text{--}5,5$ м-экв/г), распределенную между тремя видами групп с pK_a равными 3,3, 6,2 и 9,2, и катионообменную емкость $E_a \approx 1$ м-экв/г с $pK_a \approx 10,7$; хелатные иониты на их основе содержат три вида кислотных групп с $pK_a \approx 3,5, 6,0, 10,5$ и два типа анионообменных групп с $pK_a = 2,0$ и 6,0. Показана эффективность исходных полиамфолитов при очистке воздуха от примесей кислотной природы (на примере диоксида серы), хелатных ионитов – при очистке воды от ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: волокнистый ионит, полиамфолит, полиакрилонитрил, потенциометрическое титрование, сорбция, очистка, воздух, вода, диоксид серы, тяжелые металлы

Для цитирования. Получение новых ионитов на основе полиакрилонитрильного волокна Нитрон С / Е. Г. Косандрович [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 7–17. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-7-17>

E. G. Kosandrovich, T. A. Korshunova, L. N. Shachenkova, O. N. Yakubel, N. B. Vansovich

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

**SYNTHESIS OF THE NEW ION EXCHANGERS BASED
ON POLYACRYLONITRILE FIBER NITRON C**

Abstract. New ion exchangers based on polyacrylonitrile fiber were obtained by catalytic amination of nitrile groups with tetraethylenepentamine and pentaethylenehexamine. Chelating ion exchangers with aminodiacetic functional groups were obtained on the base of these materials. The acid-base parameters of the functional groups of obtained ion exchangers were determined by potentiometric titration: initial polyampholytes have a high anion exchange capacity ($E_b = 4.5\text{--}5.5$ m-eq/g) distributed between three types of groups with pK_a equal to 3.3, 6.2 and 9.2, and a cation exchange capacity with $E_a \approx 1$ m-eq/g and $pK_a \approx 10.7$; chelating ion exchangers on their base contain three types of acid groups with pK_a approximately equal to 3.5, 6.0, 10.5 and two types of anion-exchange groups with pK_a equal to 2.0 and 6.0. Initial polyampholytes have a high efficiency in the processes of air purification from acidic impurities (experimental data for sulfur dioxide), chelating ion exchangers – in the processes of water purification from heavy metal ions.

Keywords: fibrous ion exchanger, polyampholite, polyacrylonitrile, potentiometric titration, sorption, purification, air, water, sulfur dioxide, heavy metals

For citation. Kosandrovich E. G., Korshunova T. A., Shachenkova L. N., Yakubel O. N., Vansovich N. B. Synthesis of the new ion exchangers based on polyacrylonitrile fiber Nitron C. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 7–17 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-7-17>

Введение. Устойчивый интерес к ионообменным волокнам, синтезируемым с использованием в качестве полимерной матрицы полиакрилонитрила (ПАН), обусловлен их высоким потенциалом при решении промышленных и экологических задач, в частности, в процессах сорбции различных компонентов из газовых и водных сред. Получаемые материалы относятся к группе полиамфолитов, содержащих в своем составе различные типы функциональных групп при их разном соотношении [1–11]. При этом волокнистые иониты обладают лучшими кинетическими характеристиками по сравнению с гранульными аналогами, что обусловлено их малым диаметром (десятки мкм) [3].

В серии работ [3, 12–16] представлены данные по изучению сорбционных свойств большой группы волокнистых ионитов с различными функциональными группами марки ФИБАН, полученными на основе ПАН волокна Нитрон С по отношению к ионам тяжелых металлов. Показано, что изученные иониты способны сорбировать ионы тяжелых металлов как по механизму катионного обмена, так и по механизму комплексообразования. Заполнение фазы ионита смесью катионов, их распределение по слою ионита одновременно зависят от нескольких факторов: концентрации ионов, ионной силы раствора, содержания ионов-комплексообразователей, количества и соотношения функциональных групп различной природы, а избирательность обмена может быть связана с коэффициентом поляризации, количественно характеризующим деформируемость катиона [3, 12, 13]. Проведенные в [3, 14–16] исследования показали, что самым эффективным является волокнистый сорбент ФИБАН X-1, обладающий высокой динамической емкостью, в особенности по ионам Pb^{2+} и Cu^{2+} . В работах [7, 17, 18] экспериментальные и теоретические исследования (с использованием квантово-химического моделирования) сорбции ионов переходных и тяжелых металлов ионитами ФИБАН К-4 и ФИБАН X-1 показали, что при одинаковом количестве связей «ион–функциональная группа» наиболее прочными являются комплексы с более ковалентными связями.

В предыдущих статьях [19, 20] нами были представлены данные по получению и исследованию физико-химических и сорбционных свойств волокнистых ионитов (анионитов и хелатных сорбентов на их основе) на основе ПАН волокна, содержащих в своей структуре функциональные группы с фрагментами этилендиамина (ЭДА), диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилтетраамин (ТЭТА). Данная статья является продолжением работ в области получения новых волокнистых ионитов и преследует цель получить новые волокнистые полиамфолиты и хелатообразующие иониты на их основе с использованием полиэтиленполиаминов с более высокой молекулярной массой (тетраэтиленпентаамин (ТЭПА) и пентаэтиленгексаамин (ПЭГА)), исследовать их кислотно-основные и сорбционные свойства.

Экспериментальная часть. Синтез ионитов. Иониты получали способом, предложенном в [21], путем аминирования ПАН волокна Нитрон С водными растворами аминов (ТЭПА или ПЭГА), содержащими катализатор – гидроксилламин гидрохлорид (ГАГ) (условия синтеза приведены в табл. 1). Хелатные иониты получали на основе образцов с высокой анионообменной емкостью (№ 8 и 17) путем их обработки водным раствором калиевой соли монохлоруксусной кислоты (условия: 95 °С, 6 ч, модуль 5). После синтеза волокно отмывали водой от избытка реакционного раствора и сушили на воздухе.

Определение параметров кислотности и набухания. Для изучения кислотно-основных свойств полученные образцы переводили в H^+ – Cl^- -форму обработкой в колоночных условиях 0,5 н. раствором соляной кислоты, после чего окончательно отмывали дистиллированной водой до pH 3,2–3,5. После отмывки полученные образцы сушили на воздухе при комнатных условиях до постоянной массы. Содержание воды в воздушно-сухом ионите определяли гравиметрически по потере массы после высушивания в течение 4 ч при температуре 105 ± 5 °С.

Обменную емкость (ОЕ) определяли титриметрически: навеску образца массой 0,2–0,3 г заливали 20 мл 0,1 н. раствора NaOH на фоне 1 н. NaCl (катионообменная емкость, E_a) или 0,1 н. раствора HCl на фоне 1 н. NaCl (анионообменная емкость, E_b) и выдерживали в течение времени, гарантирующего наступления равновесия (~16 ч) при периодическом перемешивании. Затем отбирали аликвоту раствора и титровали раствором кислоты или щелочи соответственно с фиксацией точки эквивалентности по кислотнo-основному индикатору (бромфеноловый синий, pH пере-

хода 3,0–4,6). В отдельном эксперименте определяли количество хлорид-ионов в образце, вытесняя его 0,1 н. раствором HNO_3 и в последующем титруя аликвоту полученного раствора 0,03 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии индикатора (дифенилкарбазон) [22]. Обменную емкость рассчитывали из количества титранта, израсходованного на нейтрализацию функциональных групп ионита с учетом количества хлорид-ионов в образце. Ошибка в определении E_a и E_b составляет $\pm 0,05$ м-экв.

Кислотно-основные свойства изучены методом потенциометрического титрования, изложенным в [23], с использованием многих навесок на фоне 1М KCl . В герметичные сосуды помещали отдельные навески ионита массой 0,5 г, заливали 30 мл 1М раствора KCl и определенное количество 1М раствора титранта – KOH или HCl . Сосуды плотно закрывали крышками, чтобы избежать попадания углекислого газа из воздуха. Равновесие устанавливалось в течение 5 ч при постоянном перемешивании. Затем ионит отделяли от раствора центрифугированием в течение 20 мин при 4000 об/мин. С помощью стеклянного электрода на рН-метре Hanna (модель рН 213) определяли рН раствора. Сорбированные ионитом ионы K^+ и Cl^- элюировали 0,1 н. раствором азотной кислоты. В собранном элюате содержание вытесненных ионов хлора определяли меркуриметрическим методом [22], а ионов калия – методом капиллярного электрофореза на приборе КАПЕЛЬ–104Т. Способ интерпретации полученных результатов и разделения функциональных групп на виды подробно изложен в работе [24].

Эксперименты по определению набухания проводили весовым методом: набухший в растворе ионит центрифугировали в лабораторной центрифуге (4000 об/мин) в течение 20 мин. Значение набухания ($W_{\text{H}_2\text{O}}$, г/г) рассчитывали как отношение массы воды к массе сухого ионита.

Сорбция ионов тяжелых металлов. Для исследования поглощения катионов тяжелых металлов из модельных растворов, содержащих Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} при концентрации каждого в растворе 4×10^{-2} м-экв/дм³, на фоне ионов Ca^{2+} с концентрацией 4 м-экв/дм³, использовали сорбционную установку, позволяющую проводить процесс в колоночных динамических условиях при различной толщине фильтрующего слоя и скорости пропускания потока жидкости. Детальное описание процедуры измерений, параметры экспериментальной установки и условия проведения процесса сорбции приведены в [25].

Сорбция диоксида серы. Для изучения сорбционных свойств в процессах очистки воздуха от диоксида серы образцы переводили в гидрокарбонатную форму обработкой 0,5 н. раствором гидрокарбоната калия и окончательной отмывкой 0,001 н. раствором KHCO_3 до рН 8. Исследование поглощения SO_2 проводили на сорбционной установке, позволяющей проводить процесс в динамических условиях, при различной относительной влажности очищаемого воздуха. Методическое описание процедуры измерений и схема экспериментальной установки представлены в работе [26].

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены данные о свойствах полученных полиамфолитов при различных концентрациях реагентов. Из представленных данных видно, что при отсутствии ГАГ в реакционной смеси невозможно получить иониты с использованием в качестве аминирующего агента таких высокомолекулярных аминов, как ТЭПА и ПЭГА. Добавляемый к реакционной смеси ГАГ действует как катализатор (каталитическое действие гидроксил-амин на реакцию взаимодействия нитрильных групп полиакрилонитрила с аминами также подтверждается авторами [27]) и даже при невысоком его содержании (1 мас.%) в результате синтеза можно получить иониты с достаточно хорошей обменной емкостью (около 2 м-экв/г по аминогруппам). Увеличение концентрации катализатора в сочетании с увеличением концентрации полиэтиленполиаминов приводит к получению сорбентов с высокой анионообменной емкостью, превышающей 5 м-экв/г.

Практический интерес представляло исследование динамики накопления обменной емкости (в качестве примера выбран состав реакционной смеси образца № 8 из табл. 1). Полученные результаты представлены в табл. 2. Видно, что после первоначального резкого увеличения (1–4 ч) емкостей наблюдается снижение скорости накопления E_a и E_b , что подтверждается практически одинаковыми характеристиками образцов после синтеза в течение 6 и 8 ч.

Т а б л и ц а 1. Состав реакционной смеси и свойства полученных ионитов

Table 1. The composition of the reaction mixture and properties of the obtained ion exchangers (Synthesis conditions: temperature 95 °C, duration 8 h, reactor module 5)

Номер образца	Концентрация амина, мас. %	Концентрация ГАГ, мас. %	E_a , м-экв/г	E_b , м-экв/г	W_{H_2O} , г/г
Амин – ТЭПА					
1	10	0	0,0	0,0	–
2	30	0	0,0	0,0	–
3	50	0	0,0	0,0	–
4	10	1	0,7	1,9	0,38
5	30	1	0,6	2,5	0,39
6	50	1	1,9	2,6	0,37
7	10	3	1,5	3,8	0,60
8	30	3	1,1	4,7	0,68
9	50	3	1,2	5,1	0,65
Амин – ПЭГА					
10	10	0	0,0	0,0	–
11	30	0	0,0	0,0	–
12	50	0	0,0	0,0	–
13	10	1	0,9	1,9	0,36
14	30	1	0,9	2,5	0,42
15	50	1	0,8	2,0	0,37
16	10	3	1,8	3,8	0,58
17	30	3	1,1	4,9	0,71
18	50	3	1,4	5,4	0,65

Пр и м е ч а н и е. Условия синтеза: температура 95 °C, продолжительность 8 ч, модуль реактора 5.

Т а б л и ц а 2. Зависимость обменной емкости и величины набухания от времени при получении ионита на основе ПАН волокна: аминирование раствором ТЭПА 30 % с добавлением 3 % ГАГ при 95 °C, модуль 5

Table 2. The dependence of the exchange capacity and the swelling on time under obtaining ion exchanger based on PAN fiber: amination with 30 % TEPA solution with the addition of 3 % HAH at 95 °C, module 5

Номер образца	Время, ч	E_a , м-экв/г	E_b , м-экв/г	W_{H_2O} , г/г
19	1,5	0,7	1,9	0,36
20	4	1,1	3,7	0,60
21	6	1,2	4,6	0,62
22	8	1,1	4,7	0,68

Для последующего алкилирования калиевой солью монохлоруксусной кислоты (взятой в количестве двукратного избытка по отношению к анионообменной емкости обрабатываемого ионита) выбраны образцы № 8 и 17 (табл. 1), что обусловлено их высокой обменной емкостью по аминогруппам и неплохими механическими характеристиками. В результате проведения модификации получены новые хелатные иониты, содержащие в своей структуре аминодиацетатные функциональные группы. Данным материалам присвоены численные коды № 23 ($E_a = 3,9$ м-экв/г, $E_b = 1,9$ м-экв/г) и № 24 ($E_a = 3,8$ м-экв/г, $E_b = 2,0$ м-экв/г). Катионообменная емкость (E_a) образцов увеличилась в ~ 3,5 раза, а анионообменная (E_b) – уменьшилась в 2,5 раза по сравнению с исходными полиамфолитами. Катионная емкость хелатных ионитов примерно вдвое больше анионной емкости, что согласуется со структурой аминодиацетатных групп и может свидетельствовать о том, что азот этой группы, образованный на стадии аминирования, являлся первичным.

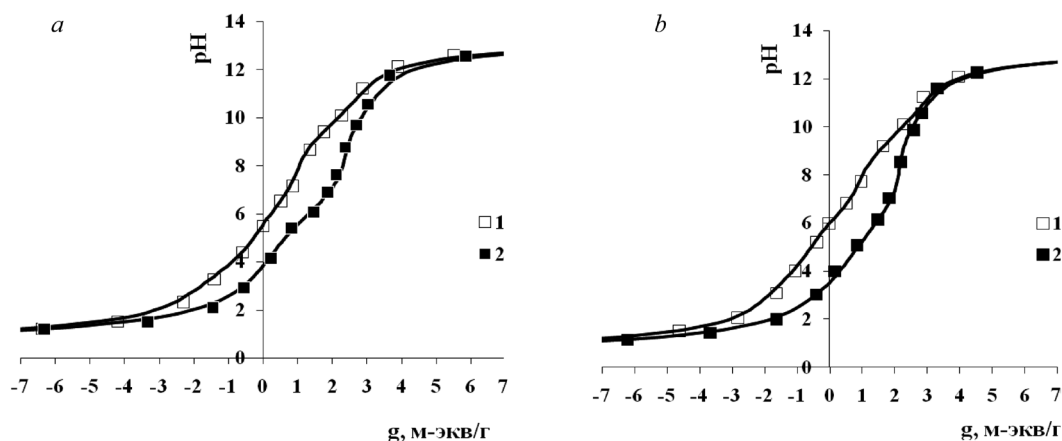


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования полиамфолитов № 8 (1, *a*) и № 17 (1, *b*), а также хелатных ионитов на их основе № 23 (2, *a*) и № 24 (2, *b*). Символы – экспериментальные точки; линии – расчетные кривые с параметрами, указанными в табл. 3

Fig. 1. Potentiometric titration curves of the polyampholytes № 8 (1, *a*) and № 17 (1, *b*) and the chelating ion exchangers based on them № 23 (2, *a*) and № 24 (2, *b*). Symbols are experimental points; lines are calculated curves with parameters in Table 3

Для характеристики кислотно-основных свойств полученных ионитов мы исследовали эти образцы методом потенциметрического титрования. На рис. 1 представлены кривые потенциметрического титрования (КПТ) полиамфолитов № 8 и 17, а также хелатных ионитов на их основе № 23 и 24.

Во всех случаях КПТ характеризуются малым числом точек перегиба, что не позволяет определить области нейтрализации для каждого индивидуального вида групп и соответственно найти количество таких групп и их кислотную силу. Поэтому наряду с измерением pH равновесного раствора в каждой точке титрования было определено содержание ионов титранта (K^+ и Cl^-) в фазе ионита. Зависимость количества сорбированных ионов хлора от pH равновесного раствора отражает процесс нейтрализации анионообменных групп, а ионов калия – катионообменных групп. С помощью компьютерной программы проанализирована каждая из зависимостей (на рис. 2 в качестве иллюстрации представлены данные для полиамфолита № 8 и хелатного ионита на его основе № 23, так как для пары ионитов № 17 и 24 они практически идентичны) и определены кислотно-основные свойства (количество, тип и кислотность функциональных групп) каждого ионита (табл. 3).

Таким образом, для полиамфолитов № 8 и 17 выявлено по три типа анионообменных групп с pK_a приблизительно равными 3,3, 6,2 и 9,2 и по одному виду катионообменных групп с $pK_a \approx 10,7$. В результате алкилирования в фазе ионита идентифицируются новые катионообменные группы с pK_a равными 3,5 и 6,0, а количество видов аминокроп уменьшилось.

Полученные новые волокнистые иониты перспективны для очистки воздушных и водных сред. В связи с этим нами проведены эксперименты по сорбции диоксида серы из воздуха и извлечению ионов тяжелых металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} при концентрации каждого $4 \cdot 10^{-2}$ м-экв/дм³ на фоне ионов Ca^{2+} с концентрацией 4 м-экв/дм³) из воды.

На рис. 3 представлены данные по сорбции SO_2 полиамфолитами № 8 и 17. Хелатные иониты № 23 и 24 не исследовались в газосорбционных процессах, так как ранее нами было установлено [19], что такого рода иониты, содержащие в своей структуре аминодиацетатные функциональные группы, непригодны для использования в процессах очистки воздуха, что обусловлено более сильным взаимодействием их функциональных групп с молекулами воды.

Анализ результатов по сорбции SO_2 позволяет сделать вывод о том, что полученные полиамфолиты эффективно сорбируют диоксид серы из воздуха в широком диапазоне относительной влажности, при этом характер сорбционных кривых и реализуемая емкость по диоксиду серы практически совпадают, независимо от типа аминирующего агента (ТЭПА или ПЭГА). Критической влажностью, с которой полученные материалы проявляют сорбционную активность по отношению к SO_2 , является 60–65 %, что хорошо коррелирует с полученными ранее данными

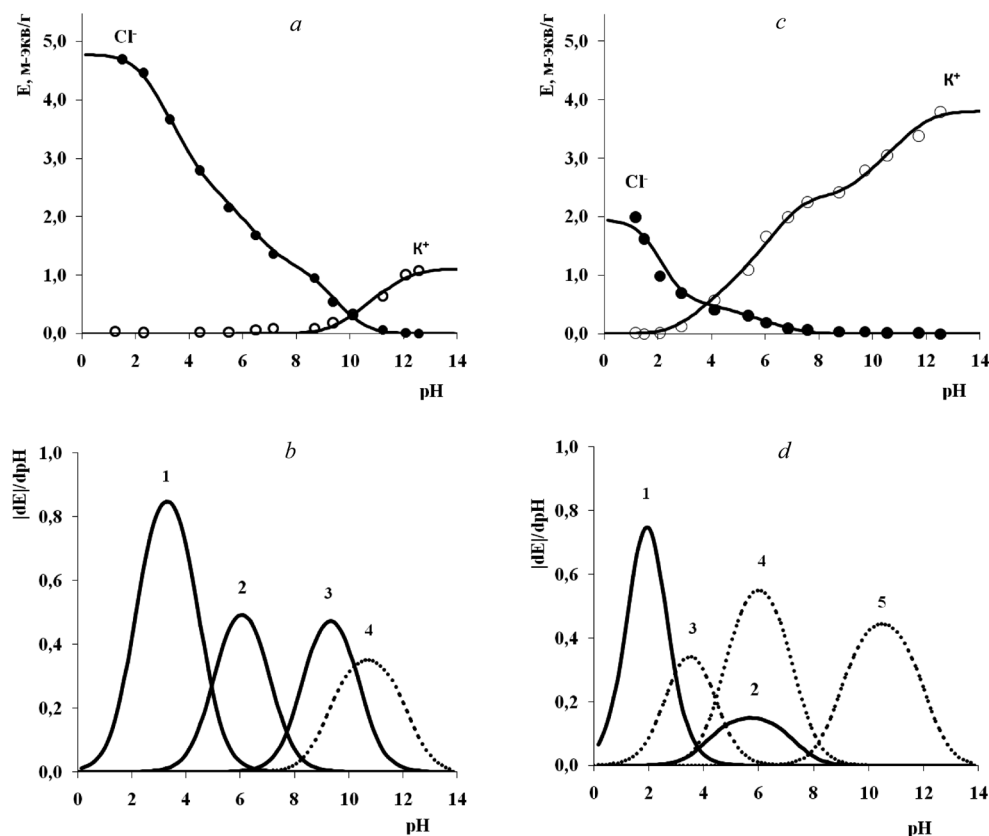


Рис. 2. Зависимость количества поглощенных ионов фонового электролита от pH равновесного раствора для полиамфолита № 8 (a) и хелатного ионита на его основе № 23 (c), а также дифференциальные кривые титрования с идентификацией отдельных функциональных групп (образец № 8 – b; образец № 23 – d; сплошная линия – анионообменные группы; пунктирная линия – катионообменные группы)

Fig. 2. Dependence of the amount of absorbed ions of background electrolyte on pH of the equilibrium solution for the polyampholyte № 8 (a) and the chelating ion exchanger № 23 (c); differential titration curves with the identification of individual functional groups are presented (sample № 8 – b, sample № 23 – d; firm line – anion exchange groups, dotted line – cation exchange groups)

для ионитов на основе этилендиамина (ЭДА) [28], также содержащие в своей структуре функциональные группы с первичным и вторичным азотом. Это обусловлено одинаковой способностью поглощать пары воды ионитами (одинаковый вид изоэнтальпических кривых) с однотипным строением функциональных групп. Так, для ионита с ЭДА установлено, что при критической влажности 60–65 % в полимере находится около 2 молекул воды на одну функциональную группу и именно с этого значения в фазе ионита начинает в значительных количествах появляться свободная вода (т.е. вода, не входящая в состав гидратных структур), что и обуславливает начало активного поглощения диоксида серы из воздуха. Очевидно, что такие же закономерности наблюдаются и для ионитов с ТЭПА и ПЭГА.

Т а б л и ц а 3. Параметры кислотности полиамфолитов № 8 и 17 (табл.1) и хелатных ионитов на их основе № 23 ($E_a = 3,9$ м-экв/г, $E_b = 1,9$ м-экв/г) и № 24 ($E_a = 3,8$ м-экв/г, $E_b = 2,0$ м-экв/г)

Table 3. Acidity parameters of polyampholytes № 8 and 17 (Table 1) and chelating ion exchangers based on them № 23 ($E_a = 3.9$ m-eq/g, $E_b = 1.9$ m-eq/g) and № 24 ($E_a = 3.8$ m-eq/g, $E_b = 2.0$ m-eq/g)

Номер образца	Номер группы	Тип группы	E^* , м-экв/г	pK_a	ΔpK^{**}
8	1	An	2,32	3,3	1,0
	2	An	1,25	6,2	0,8
	3	An	1,20	9,3	0,8
	4	Kt	1,10	10,7	1,4

Номер образца	Номер группы	Тип группы	E^* , м-экв/г	pK_a	ΔpK^{**}
23	1	An	1,44	2,1	0,2
	2	An	0,50	5,7	1,6
	3	Kt	0,80	3,5	0,6
	4	Kt	1,56	6,0	1,1
	5	Kt	1,44	10,5	1,5
17	1	An	2,10	3,3	1,4
	2	An	1,40	6,2	0,5
	3	An	1,41	9,2	1,0
	4	Kt	1,02	10,6	1,5
24	1	An	1,80	2,1	0,9
	2	An	0,22	6,0	1,2
	3	Kt	1,00	3,8	0,9
	4	Kt	1,14	6,0	1,0
	5	Kt	1,63	10,9	1,9

* В зависимости от типа группы, ее обменная емкость (E , м-экв/г) является E_a (тип группы «Kt») или E_b (тип группы «An»).

** ΔpK – разность pK_a при полной и нулевой степени нейтрализации ионита.

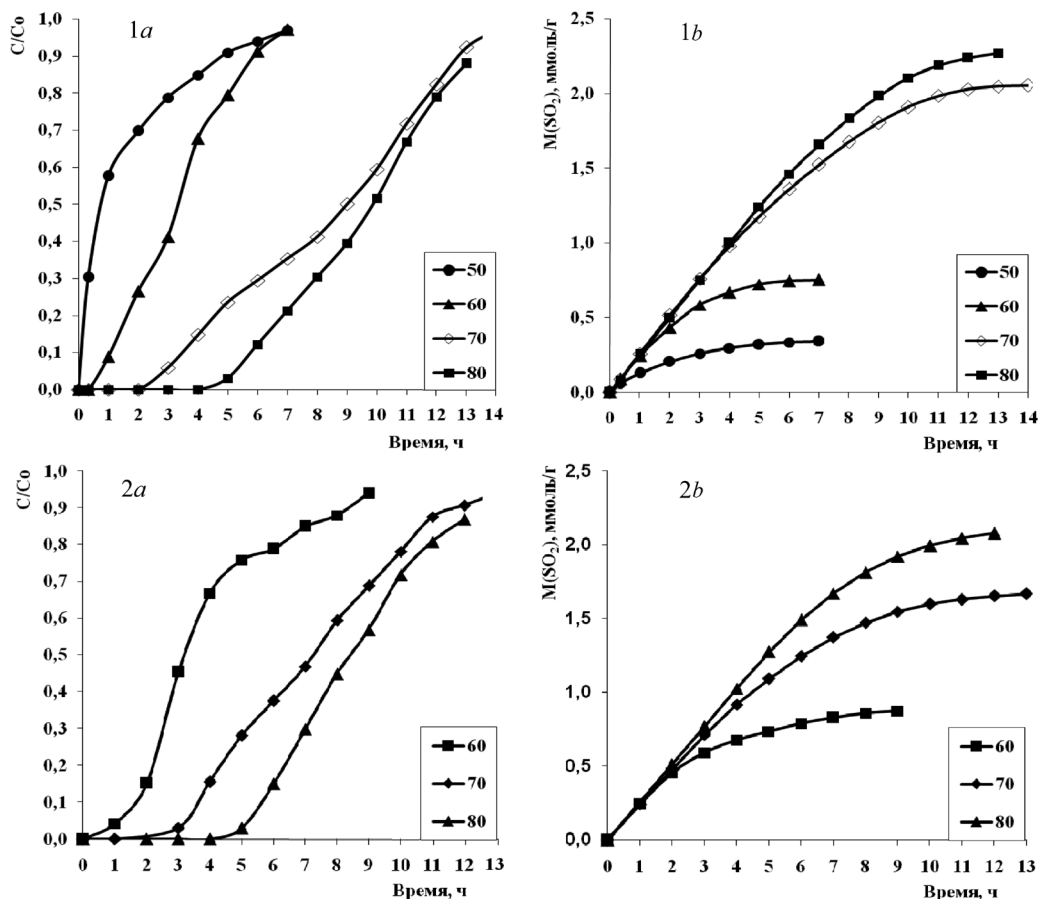


Рис. 3. Кривые проскока (a) и сорбции (b) диоксида серы на волокнистых полиамфолитах № 8 (1; аминирующий агент ТЭПА; $E_a = 1,1$ м-экв/г, $E_b = 4,7$ м-экв/г) и № 17 (2; аминирующий агент ПЭГА; $E_a = 1,1$ м-экв/г, $E_b = 4,9$ м-экв/г) при различной относительной влажности воздуха. Условия эксперимента: температура – 20–22 °С, скорость фильтрации – 0,08 м/с; исходная концентрация SO_2 – 34–36 мг/м³; толщина фильтрационного слоя – 6 мм

Fig. 3. Sulfur dioxide breakthrough (a) and sorption (b) curves on fibrous polyampholites № 8 (1; TEPA is aminating agent; $E_a = 1.1$ m-eq/g, $E_b = 4.7$ m-eq/g) and № 17 (2; PEHA is aminating agent; $E_a = 1.1$ m-eq/g, $E_b = 4.9$ m-eq/g) at different relative air humidity. Experiment conditions: temperature – 20–22 °C, air flow velocity – 0.08 m/s; initial SO_2 concentration – 34–36 mg/m³; filtration layer thickness – 6 mm

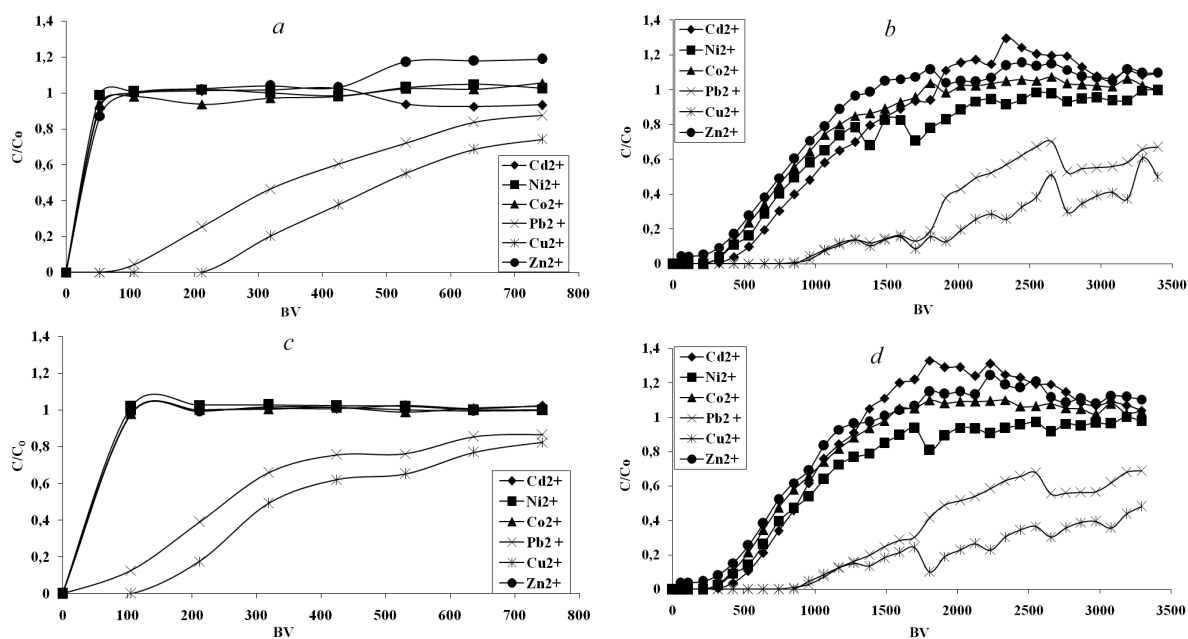


Рис. 4. Кривые проскока ионов тяжелых металлов через слой полиамфолитов № 17 (a) и № 8 (c), и хелатных ионитов на их основе № 24 (b) и № 23 (d) как функция пропущенного объема раствора: BV – объем фильтрационного слоя (объем слоя ионита – $9,4 \text{ cm}^3$); волны на кривых связаны с остановкой эксперимента на ночь или выходные дни

Fig. 4. Curves of heavy-metal ions breakthrough through the layer of the polyampholytes № 17 (a) and № 8 (c), and the chelating ion exchangers № 24 (b) and № 23 (d) as a function of the passed volume of the solution: BV – Bed Volume (volume of filtration layer – 9.4 cm^3); waves on the curves are dealing with stopping of the experiment for the night or the weekend

Полученные полиамфолиты практически полностью реализует свою обменную емкость по аминок группам при относительной влажности 80 % и более, что свидетельствует о их практической применимости в процессах очистки воздуха от кислотных загрязнений в качестве активной насадки промышленных воздухоочистных установок или в средствах индивидуальной защиты органов дыхания человека, где требуются материалы, работающие при повышенных влажностях очищаемого воздуха.

Из данных по сорбции ионов тяжелых металлов (рис. 4, a и c) видно, что ПАН, аминированный раствором ТЭПА или ПЭГА, обладает некоторой селективностью по отношению к ионам Pb^{2+} и Cu^{2+} , остальные металлы этими полиамфолитами практически не поглощаются. При переходе к алкилированным образцам вид выходных кривых сорбции ионов тяжелых металлов претерпевает значительные изменения (рис. 4, b и d). Зависимости $C/C_0 = f(BV)$ для обоих образцов имеют схожий характер, обусловленный практически одинаковой обменной емкостью и одинаковым строением функциональных групп. Видно, что кривые сорбции имеют хорошо сформированные участки, соответствующие полному удалению ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} из раствора, проскок которых наступает после пропускания ~ 8 л раствора (соответствует ~ 900 объемам фильтрующего слоя), что свидетельствует о значительно большей прочности комплексов Pb^{2+} и Cu^{2+} с функциональными группами в фазе ионита. Для остальных ионов указанные величины составляют от 2 до 3 л (200–300 объемов). Исключением являются ионы Zn^{2+} , проскок которых наблюдается уже в первой порции выходящего раствора.

Основываясь на полученных данных, можно построить следующий ряд селективности для изученных катионов: $\text{Pb}^{2+} \cong \text{Cu}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+}$. Обращает на себя внимание тот факт (рис. 4, b и d), что для ряда катионов (Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) наблюдается максимум на кривых $C/C_0 = f(BV)$, C/C_0 становится больше 1, что означает превышение концентрации этих ионов в выходящем растворе по сравнению с исходным раствором. Это обусловлено частичным вытеснением поглощенных катионов более селективно сорбирующимися в соответствии с предложенным ранее рядом селективности. Анализируя имеющиеся в литературе данные [29, 30], можно сказать, что полученные хелатные иониты не уступают по сорбционным характеристикам в процессах очистки воды от ионов тяжелых металлов имеющимся на рынке продуктам.

Заклучение. Синтезированы новые иониты на основе полиакрилонитрильного волокна путем каталитического аминирования нитрильных групп ТЭПА и ПЭГА. Подобраны оптимальные соотношения исходного амина и катализатора (30 и 3 мас.%). На основе образцов с высокой анионообменной емкостью (4,7 и 4,9 м-экв/г) получены хелатные иониты с аминодиацетатными функциональными группами. Исследованы их кислотно-основные и сорбционные характеристики. На основании данных по поглощению диоксида серы показана практическая применимость полиамфолитов, содержащих в своей структуре функциональные группы с фрагментами ПЭГА и ТЭПА, для очистки воздуха от примесей кислотной природы. Полученные на их основе хелатные иониты способны эффективно очищать воду от ионов тяжелых металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} при концентрации каждого $4 \cdot 10^{-2}$ м-экв/дм³ на фоне ионов Ca^{2+} с концентрацией 4 м-экв/дм³).

Список использованных источников

1. Зверев, М. П. Хемосорбционные волокна / М. П. Зверев. – М.: Химия, 1981. – 192 с.
2. Волокна с особыми свойствами / под общ. ред. Л. А. Вольфа. – М.: Химия, 1980. – 240 с.
3. Chemically active textile materials as efficient means for water purification / V. S. Soldatov [et al.] // *Desalination*. – 1999. – Vol. 124, № 1–3. – P. 181–192. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(99\)00103-4](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(99)00103-4)
4. Soldatov, V. S. Syntheses and the main properties of FIBAN fibrous ion exchangers / V. S. Soldatov // *Solvent extraction and ion exchange*. – 2008. – Vol. 26, № 5. – P. 457–513. <https://doi.org/10.1080/07366290802301358>
5. Kosandrovich, E. G. Fibrous ion exchangers / E. G. Kosandrovich, V. S. Soldatov // *Ion exchange technology I: theory and materials* / ed. by Inamuddin [et al.]. – London, 2012. – P. 299–371. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9
6. Egava, Hiroaki. Syntheses of acid cation exchangers fibrous with carboxylic groups / Hiroaki Egava // *Chem. Soc. Jap. Ind. Chem.* – 1966. – Vol. 68, № 7. – P. 1304–1306.
7. Синтез аминокарбоксильных ионитов на основе полиакрилонитрильного волокна / И. О. Мельников [и др.] // *Вода: Химия и экология*. – 2015. – № 6. – С. 29–38.
8. Мясоедова, Г. В. Хелатообразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. – М.: Наука, 1984. – 171 с.
9. Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers / R. Koivula [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2000. – Vol. 56, № 1. – P. 93–108. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(00\)00077-3](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(00)00077-3)
10. Yoshioko, T. Studies of polystyrene-based ion exchange fiber III. A novel Fiber-form chelating exchanger and its adsorption properties for heavy-metal ions / T. Yoshioko, M. Shimamura // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1985. – Vol. 58, № 9. – P. 2618–2625. <https://doi.org/10.1246/bcsj.58.2618>
11. Дятлова, Н. И. Комплексы и комплексонаты металлов / Н. И. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
12. Сравнительная оценка волокнистых карбоксильных ионитов как средств очистки воды от ионов тяжелых металлов / А. А. Шункевич [и др.] // *ЖПХ*. – 2004. – Т. 77, № 2. – С. 253–258.
13. Сорбция ионов тяжелых металлов ионообменными волокнистыми материалами ФИБАН / Т. Н. Омельченко [и др.] // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 1999. – № 3. – С. 63–67.
14. Хелатные сорбенты для очистки воды / В. И. Грачек [и др.] // *Экология и промышленность России*. – 2005. – № 1. – С. 25–27.
15. Сорбционное концентрирование тяжелых металлов из растворов их солей волокнистым хелатообразующим сорбентом ФИБАН X-1 / Л. А. Орловская [и др.] // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2002. – № 4. – С. 22–26.
16. Орловская, Л. А. Аналитические свойства сорбента ФИБАН X-1 и его применение для сорбционного концентрирования ионов переходных металлов при анализе водопроводной воды / Л. А. Орловская, В. С. Солдатов, А. А. Шункевич // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2004. – № 4. – С. 100–104.
17. Взаимосвязь селективности сорбции ионов тяжелых металлов иминодиацетатными группами ионитов и структуры ион-полимерных комплексов / В. М. Зеленковский [и др.] // *Докл. Нац. акад. наук Беларусі*. – 2007. – Т. 51, № 6. – С. 63–67.
18. Зеленковский, В. М. Квантово-химическое моделирование сорбции ионов свинца, никеля и кальция привитым сополимером полиакриловой кислоты и полипропилена / В. М. Зеленковский, Т. В. Безъязычная, В. С. Солдатов // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2009. – № 4. – С. 10–14.
19. Хелатные иониты на основе полиакрилонитрильного волокна с аминодиацетатными функциональными группами / Е. Г. Косандрович [и др.] // *Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. тр. Вып. 4. / Ин-т физ.-орг. химии НАН Беларусі; ред. кол. В. С. Солдатов [и др.]*. – Минск, 2014. – С. 262–281.
20. Каталитический способ получения полиамфолитов на основе полиакрилонитрильного волокна / П. В. Нестеронко [и др.] // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2014. – № 4. – С. 80–87.
21. Способ получения волокнистого полиамфолита: пат. 15904 Респ. Беларусі: МПК С 08 J 5/20 (2006.01), D 01 F 11/06 (2006.01) / В. С. Солдатов, Е. Г. Косандрович, Д. Е. Мицкевич, А. В. Жилинская, Е. М. Полховский, дата публ.: 30.06.2012.
22. Бабко, А. К. Количественный анализ / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – М.: ГНТИ хим. лит-ры, 1956. – 736 с.

23. Soldatov, V. S. Potentiometric titration of ion exchangers / V. S. Soldatov // *React. and Funct. Polym.* – 1998. – № 38. – P. 73–112. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00018-2](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00018-2)
24. Нестеронок, П. В. Метод определения параметров кислотности полиамфолитов / П. В. Нестеронок, В. С. Солдатов // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2013. – № 2. – С. 31–36.
25. Железосодержащий волокнистый сорбент для очистки питьевой воды от арсенит- и арсенат-ионов / Д. Е. Мицкевич [и др.] // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2009. – № 4. – С. 21–29.
26. Косандрович, Е. Г. Сорбция аммиака из воздуха волокнистым сульфокатионитом ФИБАН К-1 / Е. Г. Косандрович, В. С. Солдатов // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2004. – №3. – С. 95–98.
27. Механизм каталитического влияния гидроксилamina на реакцию полиакрилонитрила с азотсодержащими основаниями / Д. А. Гафурова [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 2014. – Т. 886, № 11. – С. 1851–1854. <https://doi.org/10.7868/s0044453714110089>.
28. Косандрович, Е. Г. Волокнистый аминокарбоксильный сорбент для очистки воздуха от примесей диоксида серы / Е. Г. Косандрович, О. Н. Дорошкевич // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2014. – № 1. – С. 91–95.
29. Сорбция никеля (II) и кобальта (II) из аммонийных растворов волокнистым ионитом с иминодиацетатными группами / В. С. Солдатов [и др.] // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2010. – № 3. – С. 64–69.
30. Yavorava, V. Evaluation of different adsorbents for copper removal from cobalt electrolyte / V. Yavorava, M. Kotze, D. Auerswald // *Base Metals Conference 2013 / The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.* – Johannesburg, 2013. – P. 283–297.

References

1. Zverev M. P. *Chemisorption fibers*. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 192 p. (in Russian).
2. Vol'f L. A., Emets L. V., Kostrov Yu. A. [et al.]. *Fibers with special properties*. Moscow, Khimiya Publ., 1980. – 240 p. (in Russian).
3. Soldatov V. S., Shunkevich A. A., Elinson I. S., Johann J., Iraushek H. Chemically active textile materials as efficient means for water purification. *Desalination*, 1999, vol. 124, no. 1–3, pp. 181–192. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(99\)00103-4](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(99)00103-4)
4. Soldatov V. S. Synthesis and the main properties of FIBAN fibrous ion exchangers. *Solvent extraction and ion exchange*, 2008, vol. 26, no. 5, pp. 457–513. <https://doi.org/10.1080/07366290802301358>
5. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. Fibrous ion exchangers. *Ion exchange technology I: theory and materials*. London, GB, 2012, pp. 299–371. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9
6. Egava Hiroaki. Syntheses of acid cation exchangers fibrous with carboxylic groups. *Journal of the Chemical Society of Japan: Industrial chemistry section*, 1966, vol. 68, no. 7, pp. 1304–1306.
7. Melnikov I. O., Podobedov R. E., Kosandrovich E. G., Korshunova T. A., Soldatov V. S. Synthesis of aminocarboxylic ion exchangers based on polyacrylonitrile fiber. *Voda: Khimiya i ekologiya = Water: Chemistry and Ecology*, 2015, no. 6, pp. 29–38 (in Russian).
8. Myasoedova G. V., Savvin S. B. *Chelate-forming sorbents*. Moscow, Nauka Publ., 1984. 171 p. (in Russian).
9. Koivula R., Lehto J., Pajo L., Gale T. and Leinonen H. Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers. *Hydrometallurgy*, 2000, vol. 56, no. 1, pp. 93–108. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(00\)00077-3](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(00)00077-3)
10. Yoshioko T., Shimamura M. Studies of polystyrene-based ion exchange fiber III. A novel Fiber-form chelating exchanger and its adsorption properties for heavy-metal ions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1985, vol. 58, no. 9, pp. 2618–2625. <https://doi.org/10.1246/bcsj.58.2618>
11. Dyatlova N. I., Temkina V. Ya., Popov K. I. *Complexes and complexonates of metals*. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 544 p. (in Russian).
12. Shunkevich A. A., Martsinkevich R. V., Medyak G. V., Sokol V. P., Filanchuk L. P., Soldatov V. S. Comparison of fibrous carboxylic ion exchangers in water treatment to remove heavy metal ions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004. vol. 77, no. 2, pp. 249–253. <https://doi.org/10.1023/b:rjac.0000030360.94615.a7>
13. Omelchenko T. N., Elinson I. S., Martinovich V. I., Soldatov V. S., Tsygankov V. I. Sorption of heavy metals ions by ion-exchange fibrous materials FIBAN. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 1999, no. 3, pp. 63–67 (in Russian).
14. Grachek V. I., Shunkevich A. A., Martsinkevich R. V., Soldatov V. S. New Chelate Sorbents for Water Purification. *Ekologiya i promyshlennost Rossii = Ecology and industry of Russia*, 2005, no. 1, pp. 25–27 (in Russian).
15. Orlovskaya L. A., Kremko L. M., Shunkevich A. A., Soldatov V. S. Sorption concentrating of heavy metals from their salt solutions by the fibrous chelating sorbent FIBAN X-1. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2002, no. 4, pp. 22–26 (in Russian).
16. Orlovskaya L. A., Soldatov V. S., Shunkevich A. A. Analytical properties of FIBAN X-1 sorbent and its application for concentrating sorption of transitional metal ions in tap water analysis. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2004, no. 4, pp. 100–104 (in Russian).
17. Zelenkovskii V. M., Orlovskaya L. A., Soldatov V. S., Vasong G. Correlation of the selectivity sorption of heavy metal ions by iminodiacetate groups of ion-exchanges and the structure of ion-polymer complexes. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2007, vol. 51, no. 6, pp. 63–67 (in Russian).

18. Zelenkovskii V. M., Bezyazychnaya T. V., Soldatov V. S. Quantum-chemical modeling of the sorption of lead, nickel and calcium ions by the graft copolymer of polyacrylic acid and polypropylene. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2009, no. 4, pp. 10–14 (in Russian).
19. Kosandrovich E. G., Korshunova T. A., Doroshkevich O. N., Kashinsky A. V., Shachenkova L. N., Leshkevich A. O., Zelenkovskii V. M., Soldatov V. S. Chelate ion exchangers based on polyacrylonitrile fibers with aminodiacetate functional groups. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sbornik nauchnykh trudov = Chemistry and technology of new substances and materials: collection of scientific works*, Minsk, 2014, iss. 4, pp. 262–281 (in Russian).
20. Nesteronok P. V., Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Korshunova T. A. Catalytic method for synthesis of polyampholytes from polyacrylonitrile fiber. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, no. 4, pp. 80–87 (in Russian).
21. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G., Mitskevich D. E., Zhilinskaya A. V., Polkhovskii E. M. *Method for preparation of fibrous polyampholyte*. Patent no. 15904 BY, 2012 (in Russian).
22. Babko A. K., Pyatnitskii I. V. *Qualitative analysis*. Moscow, State scientific and technical publishing the chemical literature, 1956. 736 p. (in Russian).
23. Soldatov V. S. Potentiometric titration of ion exchangers. *Reactive and Functional Polymers*, 1998, no. 38, pp. 73–112. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00018-2](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00018-2)
24. Nesteronok P. V., Soldatov V. S. A method for determination of polyampholytes acidity parameters. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2013, no. 2, pp. 31–36 (in Russian).
25. Mitskevich D. E., Soldatov V. S., Sokol V. P., Mazol O. L. Iron-containing fibrous sorbent for purification of drinking water from arsenite and arsenate ions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2009, no. 4, pp. 21–29 (in Russian).
26. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. Ammonia sorption from air by FIBAN K-1 fibrous sulphonic cation exchanger. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2004, no. 3, pp. 95–98 (in Russian).
27. Gafurova D. A., Shakhidova D. N., Mukhamediev M. G., Mukhamedov G. I. Mechanism of catalytic influence of hydroxylamine on the reaction of polyacrylonitrile with nitrogen-containing bases. *Zhurnal fizicheskoy khimii = Russian Journal of Physical Chemistry*, 2014, vol. 88, no. 11, pp. 1851–1854. <https://doi.org/10.7868/S0044453714110089> (in Russian).
28. Kosandrovich E. G., Doroshkevich O. N. Fibrous amino carboxylic sorbent for air purification from sulfur dioxide. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, no. 1, pp. 91–95 (in Russian).
29. Soldatov V. S., Zelenkovsky V. M., Mosunova N. V., Sosinovich Z. I. Sorption of nickel (II) and cobalt (II) from ammonium solutions by fibrous ion exchanger with iminodiacetate groups. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2010, no. 3, pp. 64–69 (in Russian).
30. Yahorava V., Kotze M., Auerswald D. Evaluation of different adsorbents for copper removal from cobalt electrolyte. *Base Metals Conference 2013*. Johannesburg, ZA, 2013, pp. 283–297.

Информация об авторах

Косандрович Евгений Генрихович – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб., Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by

Коршунова Татьяна Александровна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

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

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

Вонсович Наталия Васильевна – мл. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: natasha_ya_vonsovich@tut.by

Information about the authors

Evgeni G. Kasandrovich – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by

Tatiana A. Korshunova – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Larisa N. Shachenkova – 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: sln13102005@mail.ru

Volga N. Yakubel – Junior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: niolda69@yandex.ru

Nataliya V. Vansovich – Junior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natasha_ya_vonsovich@tut.by

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК: 661.183.2.047.76+66.097.3:546

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-18-25>

Поступила в редакцию 31.05.2018

Received 31.05.2018

С. Г. Хаминец¹, Е. А. Абрамович², Л. И. Панько²¹*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*²*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПАЛЛАДИЙ–МЕДЬ–ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО

Аннотация. Методами ДСК и ТГ исследован процесс термической активации палладий–медь–железосодержащей каталитической системы на основе углеволокнистого материала на воздухе и в азоте. Установлено наличие экзоэффекта при прокаливании вследствие взаимодействия продуктов разложения нитрата меди (II) с углеродным носителем, что приводит к спонтанному разогреву и сгоранию образца на воздухе. Метод РФЭС и каталитические эксперименты показали, что прокалывание катализатора в азоте приводит к образованию малоактивных реакционных центров. Кислород играет важную роль в формировании активной фазы, поэтому процедура термической активации катализатора должна проводиться на воздухе.

Ключевые слова: катализ, ДСК, ТГ, РФЭС, низкотемпературное окисление СО

Для цитирования. Хаминец, С. Г. Влияние условий термической активации палладий–медь–железосодержащей каталитической системы на низкотемпературное окисление СО / С. Г. Хаминец, Е. А. Абрамович, Л. И. Панько // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 18–25. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-18-25>

S. G. Khaminets¹, E. A. Abramovich², L. I. Panko²¹*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*²*Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus*

INFLUENCE OF THERMAL ACTIVATION CONDITIONS OF PALLADIUM-COPPER-IRON-CONTAINING CATALYTIC SYSTEM ON LOW-TEMPERATURE CO OXIDATION

Abstract. The process of thermal activation of a carbon fiber supported with palladium-copper-iron-containing catalysts has been studied by means of DSC and TGA in air and in nitrogen. The presence of the exoeffect during calcination due to the interaction of the copper (II) nitrate decomposition products with the carbon carrier was detected. Aforementioned exoeffect leads to spontaneous heating and combustion of the sample in air. The XPS and catalytic experiments showed that calcination of the catalyst in nitrogen leads to the formation of low-activity reaction centers. Oxygen plays an important role in the formation of the active phase, so the thermal activation of catalyst should be carried out in the air.

Keywords: catalysis, DSC, TG, XPS, low-temperature CO oxidation

For citation. Khaminets S. G., Abramovich E. A., Panko L. I. Influence of thermal activation conditions of palladium-copper-iron-containing catalytic system on low-temperature CO oxidation. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 18–25 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-18-25>

Введение. Разработка каталитических систем для окисления монооксида углерода при относительно низких температурах (15–35 °С) в условиях высокой влажности – это прямой путь к решению проблемы создания эффективно действующих респираторных устройств для защиты органов дыхания от СО. Для защиты от отравления монооксидом углерода при пожарах, а также в производственных помещениях, если содержание СО в воздухе превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) 20 мг/м³ или 0,0016 % необходимо создание таких респираторных защитных устройств, которые обеспечивали бы эффективное удаление СО в широком диапазоне его концентраций в воздухе (0,01–0,5 %) и сами не отравлялись парами воды. Единственный эффективный способ удаления монооксида углерода из воздуха при температуре окружающей среды – это его каталитическое окисление кислородом.

Каталитическая система, эффективно удаляющая СО в широком диапазоне его концентраций, разработана нами при использовании в качестве носителя активированной углеродной волокнистой ткани бусофит [1, 2]. Установлено, что катализатор, приготовленный пропиткой электрохимически обработанного бусофита раствором солей PdCl_2 , FeCl_3 , CuBr_2 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и активированный в оптимальных условиях при непрерывной подаче очищаемого воздуха в проточном режиме (V_0 –13000 ч⁻¹) и его высокой влажности (70–85 %), обеспечивает 100 %-ную конверсию СО как при малом (0,03 об.%), так и при высоком (0,5 об.%) содержании монооксида углерода.

Подтверждена эффективность разработанной системы в условиях функционирования в качестве фильтроматериала в средствах индивидуальной защиты на установке, имитирующей дыхание человека [3]. Однако при переходе от лабораторных опытов к полупромышленному производству и увеличению количества катализатора в зоне термической активации происходит спонтанный разогрев образца, результатом которого является его полное сгорание.

Цель настоящей работы – исследование процессов, происходящих на катализаторе в ходе термической активации и приводящих к наблюдаемому эффекту, а также, если возможно, нахождение способа избежать термической деградации фильтроматериала.

Экспериментальная часть. В качестве носителя для каталитических систем использовали активированную углеродную ткань бусофит Т-055 (СПО «Химволокно», Беларусь), обработанную электрохимически при скорости подачи материала 20 м/ч и силе тока 15 А (в дальнейшем бусофит ЭХО). Перед нанесением активного компонента углеродный носитель отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при 120 °С до постоянства массы.

Катализатор на основе бусофита ЭХО готовили путем пропитки углеволокнутой ткани водным раствором хлоридов палладия (II) и железа (III), бромиды и нитрата меди (II). Использовали пропиточную систему PdCl_2 , FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuBr_2 с мольным соотношением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{CuBr}_2$, равным 1,8. Объем пропиточного раствора составлял 5 мл на 1 г воздушно-сухого углеродного носителя, содержание рН пропиточного раствора – 2,0. Концентрация палладия в пропиточных растворах равнялась 3,75 мг/мл, а атомные отношения Cu/Pd и Fe/Pd составляли соответственно 10,5 и 0,68.

Носитель выдерживали в пропиточном растворе в течение 2 ч при комнатной температуре, а затем сушили при 70 °С до удаления избытка воды. После сушки катализатор активировали на воздухе или в азоте в течение 3 ч при 170 °С. Содержание компонентов катализатора относили к единице массы сухого носителя. Для палладия оно составляло 0,176 ммоль/г бусофита, для меди и железа соответственно 1,85 и 0,12 ммоль/г бусофита.

Определение каталитической активности проводили в лабораторном реакторе. Две пластины катализатора цилиндрической формы (диаметром 5 см) помещали между двумя фиксирующими сеточками, двумя резиновыми прокладками и уплотняли кольцом толщиной 8 мм. Диаметр и высота слоя катализатора при этом в рабочей зоне составляли 3,7 и 0,2 см соответственно, а объем катализатора – 2,2 см³; масса загрузки катализатора в рабочей зоне – 0,6–0,7 г; скорость подачи газа – 1 л/мин, объемная скорость – 25000 ч⁻¹; содержание монооксида в смеси с воздухом 0,03 об.%. Концентрацию СО на входе и выходе из реактора определяли газохроматографическим методом на колонке длиной 2,5 м, заполненной активированным углем марки АГ-2, при расходе газа-носителя (воздуха) 100 мл/мин. Конверсию СО рассчитывали по разности его содержания в одинаковых по объему пробах газа до и после реактора. Влажность газовой смеси определяли измерителем влажности Testo 605- H1 (“Testo GmbH”, Германия).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) снимали на спектрометре Kratos Axis His, используя источник рентгеновских лучей AlK_α (1486,6 эВ) мощностью 169 Вт с анализатором проходящей энергии 40 эВ. Спектры были получены при нормальной эмиссии с применением нейтрализатора заряда. Все энергии связи корректировали относительно линии C1s с энергией 284,5 эВ. Погрешность определения интенсивности составляла $\pm 0,5$ %, доверительный интервал – 0,95. Спектры разлагали на компоненты по программе Casa XPS. Атомное содержание металлов в катализаторе (%) определяли относительно стандартных РФЭС спектров фольги соответствующих металлов. Термическое поведение катализатора Бусофита ЭХО изучали с помощью синхронного термического анализа (СТА, термоанализатор NETZSCH STA 449 Jupiter, Германия, скорость подъема температуры – 5 К/мин, атмосфера N₂ и воздух).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 и 2 представлены ТГ и ДСК образцов углеродных материалов, пропитанных солями палладия, меди и железа в азоте и на воздухе.

На ДСК кривой 2 (рис. 1) в среде азота виден заметный пик экзоэффекта с максимумом при 167 °С, сопровождающийся выделением энергии 78,3 Дж/г. Этот экзоэффект обусловлен взаимодействием выделяющихся при разложении нитратного прекурсора диоксида азота и кислорода с углеродом носителя. Факт выделения диоксида азота был зафиксирован визуально. В азоте эта реакция прекращается вместе с окончательным разложением нитратов (выделение энергии падает после 167 °С). В воздушной среде (рис. 2, кривая 2) окисление углерода матрицы носителя продуктами разложения нитрата меди (II) является триггером, разогревающим образец, и тем самым запускающим экзотермический процесс каталитического окисления углерода кислородом воздуха, который заканчивается сгоранием образца. На рис. 2 (кривая 2) видно постепенное нарастание экзоэффекта от 100 °С и резкий взлет с 171 °С – начало горения.

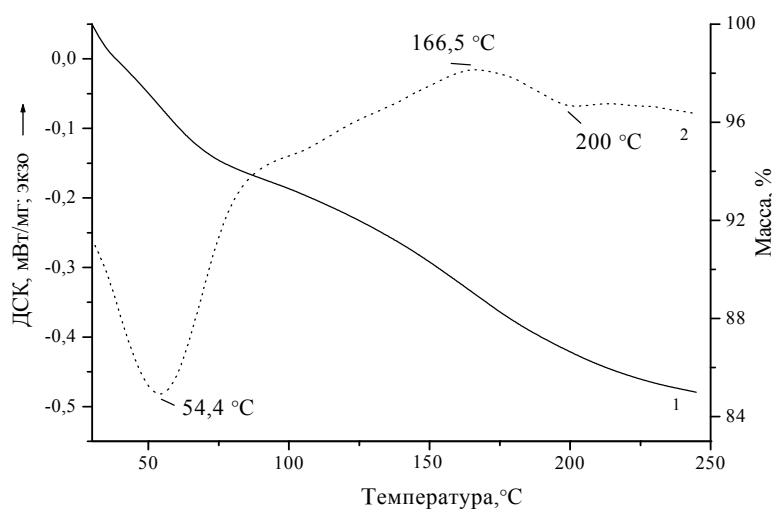


Рис. 1. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) образца бусофита ЭХО, пропитанного раствором солей $\text{PdCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-CuBr}_2\text{-Cu(NO}_3)_2$ при мольном соотношении $\text{Cu(NO}_3)_2/\text{CuBr}_2 = 1,8$ (в N_2)

Fig. 1. TGA (1) and DSC (2) curves for busophite ECHO sample impregnated with $\text{PdCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-CuBr}_2\text{-Cu(NO}_3)_2$ solution at $\text{Cu(NO}_3)_2/\text{CuBr}_2$ ratio 1.8 (in N_2)

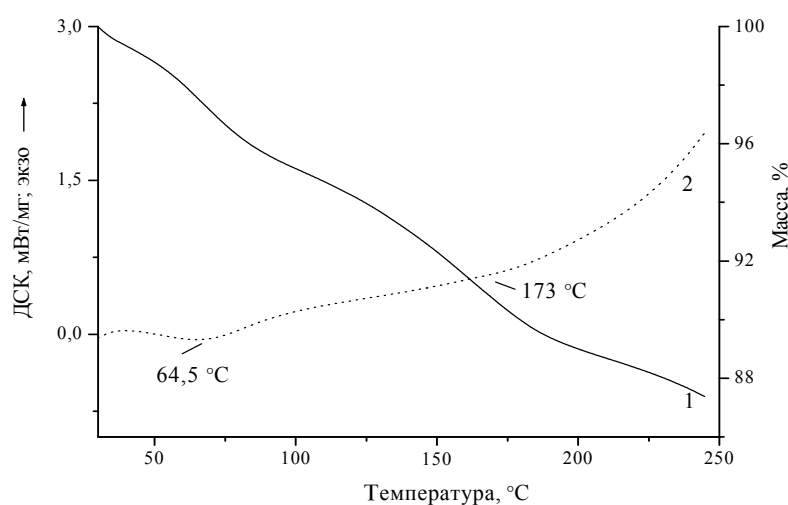


Рис. 2. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) образца бусофита ЭХО, пропитанного раствором солей $\text{PdCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-CuBr}_2\text{-Cu(NO}_3)_2$ при мольном соотношении $\text{Cu(NO}_3)_2/\text{CuBr}_2 = 1,8$ (на воздухе)

Fig. 2. TGA (1) and DSC (2) curves for busophite ECHO sample impregnated with $\text{PdCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-CuBr}_2\text{-Cu(NO}_3)_2$ solution at $\text{Cu(NO}_3)_2/\text{CuBr}_2$ ratio 1.8 (in air)

Согласно справочным данным, разложение нитрата меди (II) начинается при 170 °С и заканчивается при 270 °С [4]. Но этот температурный интервал верен для индивидуальной соли, при нанесении на носитель ее разложение начинается уже при 130 °С [5]. В нашем случае использовали раствор солей меди, железа и палладия, нанесенный на волокнистый углеродный материал, вследствие чего было зафиксировано выделение диоксида азота при 100 °С.

С целью установления отличий в состоянии нанесенных металлов образцы катализаторов, активированные в течение 3 ч при температуре 170 °С, один на воздухе (спектры рис. 3), другой – в токе азота, были исследованы методом РФЭС. Полученные данные свидетельствуют, что в спектре как прокаленного на воздухе, так и активированного в азоте образцов присутствуют компоненты с энергиями связи $Pd3d_{5/2}$ 337,0 (компонента I), 337,3 (компонента II) и 339,1 эВ (компонента III) и соответствующими им энергиями связи $Pd3d_{3/2}$ 342,3, 342,5 и 344,3 эВ соответственно.

Компоненте I соответствует палладий в виде Pd(I) в Pd_2Hal_2 и PdO [6–8]; компоненте II – $PdCl_2$ или $Pd(OH)Hal$, которые координационно связаны с основными участками углеродного носителя, образуя π -комплексы с фрагментами C=C углеродных сеток [9, 10]; компоненте III – $[PdCl_4]^{2-}$ на электрон-дефицитных участках активированного углеродного носителя [11].

РФЭС-спектры исследованных катализаторов характеризуются наличием пяти компонентов (I–V) с энергиями связи $Cu2p_{3/2}$ 931,9, 932,7, 934,1, 935,2 и 937,2 эВ соответственно. Энергии связи 934,1 (III) и 935,2 эВ (IV) отвечают меди в состоянии Cu(II). Энергия связи ~ 934,1 эВ (III) соответствует Cu(II) в объемном оксиде или в свободном соединении (в виде $CuBr_2$ или $Cu(NO_3)_2$

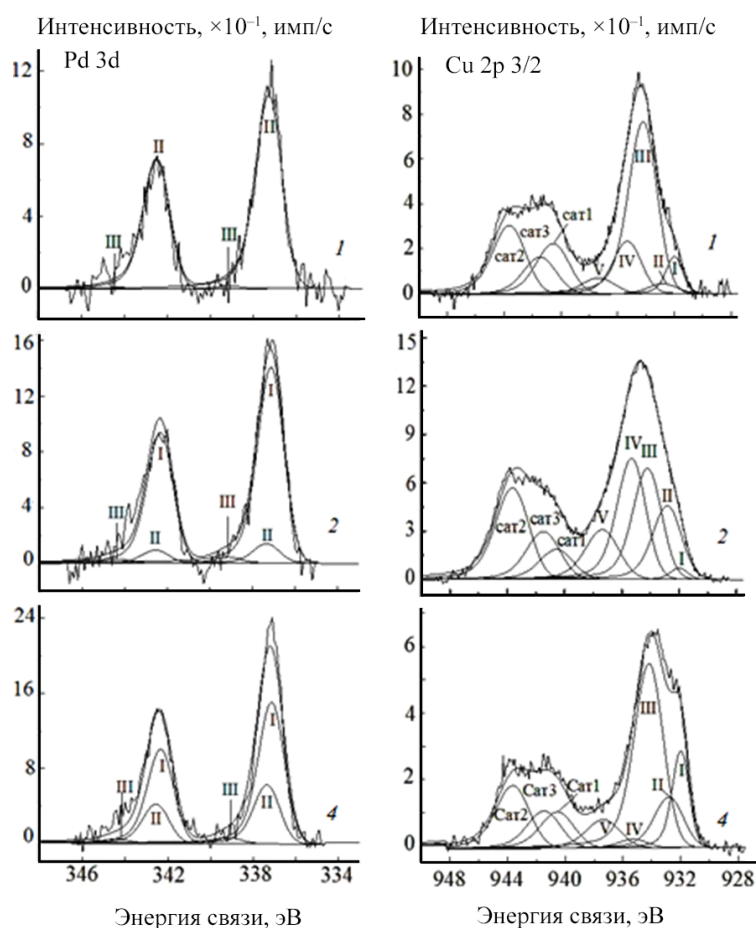


Рис. 3. РФЭС-спектры $Pd3d$ и $Cu2p$ с разложением на компоненты образцов 1, 2 и 4 (табл. 1) в каталитической системе, приготовленной пропиткой бусофита ЭХО раствором $PdCl_2-FeCl_3-CuBr_2-Cu(NO_3)_2$ при мольном соотношении $Cu(NO_3)_2/CuBr_2 = 1,8$

Fig. 3. XPS $Pd3d$ and $Cu2p$ spectra with factorization into components of busophite ECHO samples 1, 2 and 4 (table 1) impregnated with $PdCl_2-FeCl_3-CuBr_2-Cu(NO_3)_2$ solution at $Cu(NO_3)_2/CuBr_2$ ratio 1,8

[12]. Двухвалентная медь $\text{Cu}2p_{3/2}$, нанесенная на активированный уголь, с $E_{\text{св}} = 935,2$ эВ (IV) представляет собой фазу высокодисперсного $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ [13]. Компонента $\text{Cu}2p_{3/2}$ с наибольшей величиной $E_{\text{св}} = 937,2$ эВ (V) связана с присутствием в образцах меди, закрепленной в результате ионного обмена на карбоксильных или гидроксильных группах [14, 15]. Энергия связи $\sim 932,7$ эВ (II) отвечает меди в состоянии Cu(I)/Cu(0) [16]. В РФЭ-спектре $\text{Cu}2p_{3/2}$ для компоненты I $E_{\text{св}} = 931,9$ эВ, что заметно меньше $E_{\text{св}}$ для состояния Cu(I)/Cu(0) , и это подтверждает взаимодействие Cu(I) с Pd(I) [6].

Результаты обработки РФЭ-спектров, собранные в табл. 1 показывают, что термическая обработка в азоте по сравнению с прокаливанием на воздухе приводит к большему увеличению содержания на поверхности катализатора Pd (I) (Pd, компонента I), но почти полному отсутствию высокодисперсного атакамита $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Cu, компонента IV), который наряду с Pd (I) отвечает за начальную активность каталитической системы и формирование активного центра Cu(I)-Pd(I) .

Анализ поверхностного содержания металлов в каталитической системе (табл. 2) показал более низкое содержание палладия на поверхности катализатора, активированного в азоте (0,15 ат.%) по сравнению с образцом, прокаленным на воздухе (0,19 ат.%).

Таблица 1. Расшифровки РФЭ-спектров палладий–медь–железосодержащих катализаторов на основе бусофита ЭХО

Table 1. Decoding of X-ray spectra of palladium-copper-iron-containing catalysts based on busophite ECHO

Номер образца	Условия обработки	Спектр и его отнесение				
		Pd, мас.%			Атомное отношение Cu(I)/Pd(I) в совместном активном центре	
		I	II	III		
1	Сушка при 70 °С на воздухе, 1 ч	0	98,6	1,4		
2	Активация при 170 °С на воздухе, 3 ч	88,7	8,7	2,6	0,43	
3	Активация при 170 °С в азоте, 3 ч	93,3	4,5	2,2	0,41	
4	Обработка реакционной смесью после активации на воздухе	68,6	28,6	2,8	1,25	
5	Обработка реакционной смесью после активации в азоте	56,1	41,3	2,6	1,70	
		Cu, мас.%				
		I	II	III	IV	V
1	Сушка при 70 °С на воздухе, 1 ч	8,1	0,8	64,3	19,7	7,0
2	Активация при 170 °С на воздухе, 3 ч	2,1	5,0	35,6	38,8	18,5
3	Активация при 170 °С в азоте, 3 ч	8,4	36,2	30,1	4,6	20,7
4	Обработка реакционной смесью после активации на воздухе	19,3	3,6	62,8	2,9	11,4
5	Обработка реакционной смесью после активации в азоте	24,2	4,5	60,1	1,2	10,0

Таблица 2. Поверхностное содержание палладия и меди в палладий–медь–железосодержащих катализаторах на основе бусофита ЭХО

Table 2. Surface content of palladium and copper in palladium-copper-iron-containing catalysts based on busophite ECHO

Номер образца	Условия обработки	Содержание, ат.%	
		Pd	Cu
1	Сушка при 70 °С на воздухе, 1 ч	0,11	2,10
2	Активация при 170 °С на воздухе, 3 ч	0,19	4,23
3	Активация при 170 °С в азоте, 3 ч	0,15	4,43
4	Обработка реакционной смесью после активации на воздухе	0,21	1,41
5	Обработка реакционной смесью после активации в азоте	0,16	2,03

Результаты каталитических экспериментов, приведенные в табл. 3, полностью коррелируют с данными анализа РФЭ-спектров. Начальная конверсия монооксида углерода на катализаторах, прокаленных в азоте (образец 2), не превышает 50 об.%, что обусловлено более низким поверхностным содержанием Pd (I). С ходом эксперимента степень превращения CO доходит до 80 об.% и быстро падает. На образце катализатора, активированного на воздухе (образец 2), начальная конверсия составляет 89 об.%, в течение 5 мин доходит до 100 об.% и сохраняет её на протяжении всего эксперимента (2 ч).

Таблица 3. Конверсии CO на палладий–медь–железосодержащих катализаторах, прокаленных в азоте (1) и на воздухе (2)

Table 3. CO conversions on palladium-copper-iron-containing catalysts calcined in nitrogen (1) and in air (2)

Номер образца	Конверсия CO (об.% через мин)							
	1	5	10	15	30	45	60	120
1	44	80	79	77	77	70	67	38
2	89	100	100	100	100	98	98	97

РФЭС исследования образца катализатора, подвергнутого термической активации в азоте после каталитических экспериментов, показали соотношение Cu(I)/Pd(I) в поверхностном активном центре Cu(I)–Pd(I), равное 1,7 (табл. 1, образец 4). Каталитическая активность такого центра изначально невелика и быстро падает вследствие избытка медного компонента. На поверхности прокаленного на воздухе катализатора в условиях реакции окисления монооксида углерода формируется совместный активный центр с атомным отношением Cu(I)/Pd(I) = 1,25 (табл. 1, образец 3), которое является оптимальным для рассматриваемого процесса [2].

Заключение. Результаты исследования показали, что процедура термической активации палладий–медь–железосодержащей каталитической системы на основе углеволокнистого материала бусофит ЭХО в азоте приводит к образованию малоактивных реакционных центров. Кислород играет важную роль в формировании активной фазы, поэтому процедура активации должна проводиться на воздухе. Для исключения спонтанного разогрева и, как результат, сгорания образца процесс должен осуществляться в термостатированных условиях.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО «СветлогорскХимволокно» (договор № 3009 – 10/15). Выражаем благодарность кандидату химических наук В. З. Радкевич за помощь в анализе РФЭ спектров.

Acknowledgements. This work has been performed with financial support of ОАО «SvetlogorskKhimvolokno» (grant № 3009 – 10/15). We express our gratitude to Ph. D. (Chemistry) V. Z. Radkevich for the help with the analysis of XPS spectra.

Список использованных источников

1. Каталитические системы на основе углеродных носителей для низкотемпературного окисления CO / В. З. Радкевич [и др.] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 4. – С. 570–576.
2. Влияние условий приготовления на формирование активной фазы углеволокнистых каталитических систем низкотемпературного окисления CO / В. З. Радкевич [и др.] // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55, № 2. – С. 263–278.
3. Исследование углеволокнистых каталитических систем низкотемпературного окисления CO в условиях имитации дыхания / С. Г. Хаминец [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 4. – С. 37–43.
4. Лидин, Р. А. Константы неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко; под ред. Р. А. Лидина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
5. L'vov, B. V. Mechanism of thermal decomposition of anhydrous metal nitrates / B. V. L'vov, A. V. Novichikhin // Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy. – 1995 – Vol. 50, № 12. – P. 1427–1448. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01401-2](https://doi.org/10.1016/0584-8547(95)01401-2)
6. Gustafson, B. L. XPS and XRD studies of supported Pd-Cu bimetallics / B. L. Gustafson, P. S. Wehner // Appl. Surf. Sci. – 1991. – Vol. 42, № 4. – P. 261–270. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01401-2](https://doi.org/10.1016/0584-8547(95)01401-2)
7. Миначев, Х. М. Применение рентгенофотозлектронной спектроскопии для исследования гетерогенного катализа / Х. М. Миначев, Г. В. Антошин, Е. С. Шапиро // Проблемы кинетики и катализа. – 1975. – Т. 16. – С. 189–211.
8. Темкин, О. Н. Комплексы Pd(I) в координационной химии и катализе / О. Н. Темкин, Л. Г. Брук // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – С. 206–243.
9. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: the effect of copper nanoparticles / N. Barrabes [et al.] // Appl. Catal. B: Environmental. – 2006. – Vol. 62, № 1–2. – P. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.015>

10. Симонов, П. А. Приготовление катализаторов Pd/C: исследование процессов формирования активных центров на молекулярном уровне / П. А. Симонов, С. Ю. Троицкий, В. А. Лихолобов // *Кинетика и катализ* – 2000. – Т. 41, № 2. – С. 281–297.
11. Палладиевые катализаторы на углеродных носителях. Сообщ. 1. Общие закономерности адсорбции H_2PdCl_4 / П. А. Симонов [и др.] // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1988. – Т. 12. – С. 2719–2724.
12. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник / В. И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 256 С.
13. Direct synthesis of dimethyl carbonate over activated carbon supported Cu-based catalysts / J. Bian [et al.] // *J. Chem. Eng.* – 2010. – Vol. 165, № 2. – P. 686–692. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.002>
14. Garbowski, E. Copper (II) supported on alumina: interaction of copper ions with hydroxyl groups of alumina / E. Grobowski, M. Primet // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1991. – № 1. – P. 11–12. <https://doi.org/10.1039/c39910000011>
15. Hwang, I. C. *In situ* X-ray photoelectron spectroscopy study of Cu/ZSM-5 in the selective catalytic reduction of NO by propene / I. C. Hwang, S. I. Woo // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101, № 20. – P. 4055–4059. <https://doi.org/10.1021/jp963380c>
16. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn / M. C. Biesinger [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 257, № 3. – P. 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>

References

1. Radkevich V. Z., Sen'ko N. L., Khaminets S. G., Wilson K., Egiazarov Yu. G. Catalytic systems based on carbon supports for the low-temperature oxidation of carbon monoxide. *Kinetics and Catalysis*, 2008, vol. 49, no. 4, pp 545–551. <https://doi.org/10.1134/s0023158408040149>
2. Radkevich V. Z., Wilson K., Khaminets S. G., Sen'ko N. L. Effect of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for the low-temperature oxidation of carbon monoxide. *Kinetics and Catalysis*, 2014, vol. 55, no. 2, pp 252–267. <https://doi.org/10.1134/s0023158414020086>
3. Khaminets S. G., Radkevich V. Z., Wilson K., Sen'ko N. L. Study of fibrous carbon catalytic systems for low temperature CO oxidation under human breath imitation conditions. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, no. 4, pp. 37–43 (in Russian).
4. Lidin R. A., Andreeva L. L., Molochko V. A. *Constants of inorganic substances*. 2nd ed. Moscow, Drofa Publ., 2006. 685 p. (in Russian).
5. L'vov B. V., Novichikhin A. V. Mechanism of thermal decomposition of anhydrous metal nitrates. *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, 1995, vol. 50, no. 12, pp. 1427–1448. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01401-2](https://doi.org/10.1016/0584-8547(95)01401-2)
6. Gustafson B. L., Wehner P. S. XPS and XRD studies of supported Pd-Cu bimetallics. *Applied Surface Science*, 1991, vol. 42, no. 4, pp. 261–270. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01401-2](https://doi.org/10.1016/0584-8547(95)01401-2)
7. Minachev H. M., Antoshin G. V., Shapiro E. S. XPS use for heterogeneous catalysis study. *Problemy kinetiki i kataliza [Kinetics and catalysis problems]*, 1975, vol. 16, pp. 189–211 (in Russian).
8. Temkin O. N., Bruk L. G., Pd(I) complexes in coordination chemistry and catalysis. *Russian Chemical Reviews*, 1983, vol. 52, pp. 206–243. <https://doi.org/10.1070/rc1983v052n02abeh002802>
9. Barrabes N., Just J., Dafinov A., Medina F., Fierro J. L. G., Sueiras J. E., Salagre P., Cesteros Y. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: the effect of copper nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, vol. 62, no. 1–2, pp. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.015>
10. Simonov P. A., Troitskii S. Yu., Likhobov V. A. Preparation of the Pd/C catalysts: A molecular-level study of active site formation. *Kinetics and Catalysis*, 2000, vol. 41, № 2, pp 255–269. <https://doi.org/10.1007/bf02771428>
11. Simonov P. A., Semikolenov V. A., Likhobov V. A., Voronin A. I., Ermakov Yu. I. Palladium catalysts on carbon supports. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 1988, vol. 37, no. 12, pp. 2447–2451. <https://doi.org/10.1007/bf00952615>
12. Nefedov V. I. *XPS of chemical compounds*. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 256 p. (in Russian).
13. Bian J., Wei X. W., Jin Y. R., Wang L., Luan D. C., Guan Z. P. Direct synthesis of dimethyl carbonate over activated carbon supported Cu-based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 165, no. 2, pp. 686–692. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.002>
14. Garbowski E., Primet M. Copper (II) supported on alumina: interaction of copper ions with hydroxyl groups of alumina. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1991, vol. 1, pp. 11–12. <https://doi.org/10.1039/c39910000011>
15. Hwang I. C., Woo S. I. *In situ* X-ray photoelectron spectroscopy study of Cu/ZSM-5 in the selective catalytic reduction of NO by propene. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, vol. 101, no. 20, pp. 4055–4059. <https://doi.org/10.1021/jp963380c>
16. Biesinger M. C., Lau L. W. M., Gerson A., Smart R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 257, no. 3, pp. 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>

Информация об авторах

Хаминец Сергей Георгиевич – канд. хим. наук, науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: holyfreezer@gmail.com

Абрамович Екатерина Александровна – мл. науч. сотрудник, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nortlight@mail.ru

Панько Любовь Ивановна – ведущий химик-инженер, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nortlight@mail.ru

Information about the authors

Siarhei G. Khaminets – Ph. D. (Chemistry), Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Sorganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: holyfreezer@gmail.com

Ekaterina A. Abramovich – Junior Researcher, Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nortlight@mail.ru

Lubov I. Panko – Leading Chemist-Engineer, Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nortlight@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
 ISSN 2524-2342 (Online)
 УДК 544.542.1
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-26-31>

Поступила в редакцию 27.09.2018
 Received 27.09.2018

Л. Н. Жигунова, Г. В. Ничипор, Н. А. Маковская

*Объединенный институт энергетических и ядерных исследований –
 Сосны Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ РАДИАЦИОННОГО СИНТЕЗА ТРИПТОФАНА В ВОДНО-СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ АЛАНИНА И ИНДОЛА

Аннотация. Изучение радиационно-химического карбоксилирования системы индол–аланин связано с возможностью его использования для получения незаменимой аминокислоты – триптофана. В предыдущей работе исследовано влияние акцепторов заряда – дифенила и перекиси водорода на кинетику радиолитического распада системы: вода, спирт, индол, серин [1]. Установлено, что сольватированный электрон оказывает определяющую роль в механизме образования триптофана. Целью настоящей работы является формулирование количественной модели радиационного синтеза триптофана на примере водно-спиртового раствора индола и аланина. Радиолитический распад осуществляли γ -лучами радиоактивного изотопа ^{60}Co на γ -установке УГУ-420А в статических условиях при мощности дозы 1,2 Гр/с. Изучаемую систему, состоящую из 0,1М спиртового раствора индола и 0,1 М водного раствора аланина в соотношении 1:1, насыщенную углекислым газом и подвергшуюся радиационной обработке, исследовали методом тонкослойной хроматографии для определения аминокислот. Погрешность определения составила $\pm 5\%$. В облученном растворе методом восходящей бумажной хроматографии с последующим количественным определением обнаружен триптофан. Представлена зависимость концентрации триптофана от дозы при радиационно-химическом карбоксилировании в системе индол–аланин. На основании полученных экспериментальных и расчетных значений радиационно-химического выхода β -индолил-аминопропионовой кислоты установлено, что теоретическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Ключевые слова: математическая модель, радиационно-химический синтез, аминокислоты, триптофан, индол, аланин

Для цитирования. Жигунова, Л. Н. Количественная модель радиационного синтеза триптофана в водно-спиртовом растворе аланина и индола / Л. Н. Жигунова, Г. В. Ничипор, Н. А. Маковская // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 26–31. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-26-31>

L. N. Zhigunova, G. V. Nichipor, N. A. Makovskaya

Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

QUANTITATIVE MODEL OF TRYPTOPHAN RADIATION SYNTHESIS IN WATER-ALCOHOL INDOLE-ALANINE SOLUTION

Abstract. Besides the theoretical value, the study of radiation-chemical carboxylation of the indole-alanine system is caused by the possibility of its use for obtaining an essential amino acid – tryptophan. In the previous paper an impact of the acceptors of charge – diphenyl and hydrogen peroxide – on the kinetics of radiolysis of the system: water, alcohol, indole, serine was studied. [1]. It was determined, that the solvated electron plays a decisive role in a mechanism of tryptophan formation. The purpose of this paper is to formulate a quantitative model of tryptophan radiation synthesis by the example of water-alcohol solution of the indole and alanine. The radiolysis was performed by γ -rays of the radioactive isotope ^{60}Co at the UGU-420A facility under static conditions at the dose rate 1.2 Gy/s. The system in question, which consists of 0.1M of the alcoholic solution of indole and 0.1M of aqueous solution of alanine at the ratio 1:1, saturated with carbon and exposed to radiation treatment, was investigated by means of thin-layer chromatography for amino acids determining.

The error of determination was $\pm 5\%$. By the method of ascending paper chromatography with subsequent quantitative determination, tryptophan was detected in the irradiated solution. The dependence of tryptophan concentration on a dose during radiation-chemical carboxylation in the indole-alanine system was demonstrated. Based on the obtained experimental and calculated values of radiation-chemical output of β -indolylmaleimide acid (tryptophan), theoretical model that satisfactorily describes the experimental data was established.

Keywords: Radiation-chemical synthesis, aminoacids, tryptophan, indole-alanine

For citation. Zhigunova L. N., Nichipor G. V., Makovskaya N. A. Quantitative model of tryptophan radiation synthesis in water-alcohol indole-alanine solution. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 26–31 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-26-31>

Введение. Развиваемая модель радиационного синтеза триптофана в водно-спиртовом растворе аланина и индола основана на результатах работы [1], где установлено, что сольватированный электрон оказывает определяющую роль в механизме образования триптофана. Рассматриваемая нами модель включает количественную модель радиолитической жидкой воды [2, 3] и адаптирована для описания процессов, протекающих на завершающем гомогенном этапе радиолитического синтеза после расплывания треков ионизирующих частиц, когда индуцированные излучением продукты радиолитического синтеза заполняют собой весь объем облучаемой жидкости.

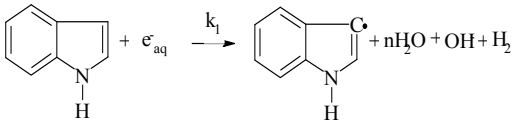
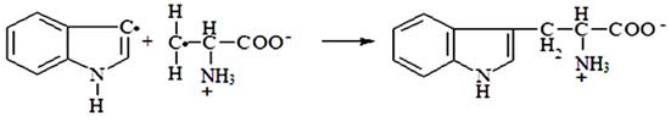
При радиолитическом синтезе замкнутого объема жидкости с одинаковой мощностью дозы во всех его точках и в отсутствие газовой фазы модель может быть сформулирована в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений химической кинетики, дополненных членами $G_i I$, описывающими генерацию частиц излучением:

$$dY_i/dt = G_i I + W_i, \quad i = 1, \dots, M.$$

Здесь M – число химически активных частиц Y_i в системе; I – мощность дозы ионизирующего излучения, выраженная в единицах $100 N_a \text{ эВ}/(\text{л}\cdot\text{с})$ (N_a – число Авогадро); G_i – радиационно-химический выход частицы Y_i , частица/100эВ; W_i – скорость накопления частицы Y_i в химических реакциях, моль/(л·с).

В рассматриваемую математическую модель включены все надежно идентифицированные продукты радиолитического синтеза воды – e_{aq}^- , H , OH , H_2O_2 и др., спирта – e_{s}^- , H , CH_3CHOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ и известные реакции между ними (табл. 1). Свойства этих частиц, методы идентификации, реакции с их участием подробно описаны в литературе [4–9] по радиационной химии. Приведенные в табл. 1 константы скорости реакций и их энергии активации взяты в основном из работ [4, 5]. Преимущество отдавалось работе [4], в которой предпринята попытка оценить надежность определения констант скорости.

Таблица 1. Химические реакции, включенные в модель радиолитического синтеза [3]
Table 1. Chemical reactions included in the radiolysis model [3]

Реакции	Константы скорости
$e_{\text{aq}}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}$	$k_1 = 2,30 \cdot 10^{10}$
$\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CHOH}$	$k_2 = 2,8 \cdot 10^7$
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHOH}$	$k_3 = 1,6 \cdot 10^9$
$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{CH}_3\text{CHOH} = (\text{CH}_3\text{CHOH})_2$	$k_4 = 5,9 \cdot 10^8$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHOH}$	$k_5 = 1,1 \cdot 10^6$
	$k_6 = 1,9 \cdot 10^8$
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^- + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COO}^-$	$k_7 = 1,2 \cdot 10^7$
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \cdot\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^-$	$k_8 = 1 \cdot 10^9^*$
$\text{RCH}_2\text{O} + \text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCHOH} + \text{RCH}_2\text{OH}$	
	$K_9 = 5,9 \cdot 10^8^{**}$

*Константа скорости этой реакции не была известна, предметом статьи было ее определение из сравнения экспериментальной и теоретической кинетических кривых для образования триптофана.

**Константа скорости этой реакции задавалась по аналогии с реакцией (5).

Составной частью модели радиационного синтеза триптофана в водно-спиртовом растворе аланина и индола являются первичные выходы активных частиц и первичные выходы продуктов при радиолитическом синтезе воды, а также первичные выходы активных частиц при радиолитическом синтезе спирта [5]. Они представлены в табл. 2, 3.

Таблица 2. Радиационно-химические выходы в воде, частица/100эВ

Table 2. Radiation-chemical yields in water, particle/100eV

Частица	G
e_{aq}^-	2,7
H	0,61
H ₂	0,43
OH	2,71
H ₂ O ₂	0,7
O ₂ ⁻	0,02
H ⁺	3,42
OH ⁻	0,7

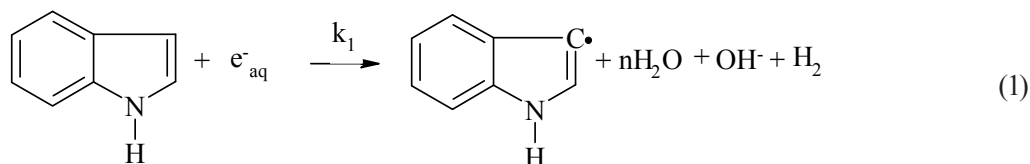
Таблица 3. Радиационно-химические выходы в спирте, частица/100эВ [6]

Table 3. Radiation-chemical yields in alcohol, particle/100eV [6]

Частица	G
e_s	1,6
H	2,7
$e_s + \text{CH}_3\text{CHOH}$	6,15
CH ₃ CH ₂ O	1,6
CH ₃ CH ₂ OH ₂ ⁺	1,6

Механизм образования триптофана в водно-спиртовом растворе аланина и индола имеет вид, представленный ниже.

Предположим, что сольватированный электрон, взаимодействуя с индолом, может отрывать Н-атом (либо через образование анион-аддукта, либо непосредственно) при этом будет образовываться молекулярный водород и OH⁻:



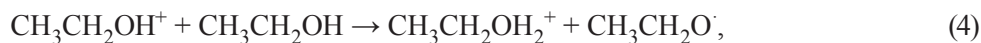
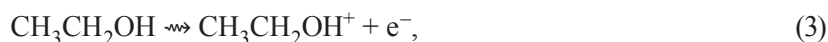
$$k_1 = 1,9 \cdot 10^8.$$

Реакция сольватированного электрона с аланином протекает с дезаминированием без образования радикала, необходимого для синтеза триптофана



$$k_2 = 1,2 \cdot 10^7.$$

Поэтому мы предположили, что радикал аланина, необходимый для образования триптофана в результате рекомбинации с радикалом индола, образуется в реакции (5) через образование этоксильного радикала (реакции 3, 4):



Реакции индола и аланина с другими продуктами радиолиза воды (Н-атомы и OH-радикалы) не учитываются, так как известно, что Н-атомы и OH-радикалы в водно-спиртовом растворе взаимодействуют преимущественно со спиртом. Известно [5], что при отсутствии растворенных веществ радикалы RCH₂O быстро трансформируются в RCHOH [7]:

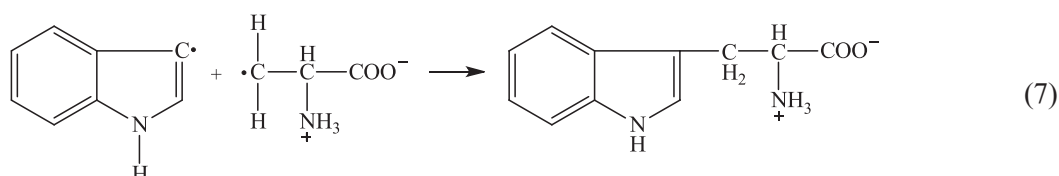


Из значений констант скорости этих реакций (например, $1,1 \cdot 10^6$ для радикала CH₃CH₂O; $2,6 \cdot 10^5$ для CH₃O) следует [5], что периоды полупревращения CH₃O и CH₃CH₂O в метаноле и этаноле в результате данного процесса равны соответственно $1,1 \cdot 10^{-7}$ и $3,7 \cdot 10^{-8}$ с. Поэтому скорость взаимодействия CH₃O и CH₃CH₂O с растворенным веществом S становится сопоставимой со скоростью реакции такого типа при [S] > 10⁻³ М, даже в том случае, когда S – сильный восстановитель (константы скорости его реакции с этими радикалами – более 10⁹ л/(моль·с)).

В нашей системе концентрация аланина составляет 0,05 М, поэтому этоксирадикал не будет преобразовываться в α -гидроксиэтильный радикал, а будет реагировать с аланином. Реакции α -гидроксиэтильного радикала с индолом и аланином также не могут давать радикалы индола и аланина, необходимые для синтеза триптофана.

Константа скорости реакции [5] неизвестна. Мы предполагаем, что это основной канал расходования частицы $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$.

В результате реакция образования триптофана в водно-спиртовом растворе аланина и индола имеет следующий вид:



Методика эксперимента. Радиолитз осуществляли γ -лучами радиоактивного изотопа ^{60}Co на γ -установке УГУ-420А в статических условиях при мощности дозы 1,2 Гр/с.

Изучаемую систему, состоящую из 0,1М спиртового раствора индола и 0,1М водного раствора аланина в соотношении 1:1, насыщенную углекислым газом и подвергшуюся радиационной обработке, исследовали методом тонкослойной хроматографии для определения аминокислот. Погрешность определения составила $\pm 5\%$. В облученном растворе методом восходящей бумажной хроматографии с последующим количественным определением обнаружен триптофан.

Результаты исследований и их обсуждение. Зависимость концентрации триптофана от дозы при радиационно-химическом карбоксилировании в системе индол–аланин представлена на рис. 1.

Экспериментально полученный радиационно-химический выход триптофана на линейном участке равен 0,9 молекул/100эв. Стационарная концентрация триптофана в водно-спиртовой системе, рассчитанная методом стационарных концентраций, равна 5,2 мг/см³.

На основании полной модели радиационно-химического синтеза триптофана в водно-спиртовых растворах индола и аланина была получена расчетная кривая зависимости концентрации триптофана от дозы с помощью программы «Кинетик» и установлена константа скорости реакции этоксильного радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ с аланином, равная $k = 1 \cdot 10^9$.

Из совокупности реакций, приведенных в табл. 1 и математически описывающих количественную модель радиолитза воды и спирта, рассчитан теоретический радиационно-химический выход триптофана на линейном участке, равный 0,7 молекул/100эв. Стационарная концентрация триптофана, рассчитанная методом стационарных концентраций, равна 5,0 мг/см³.

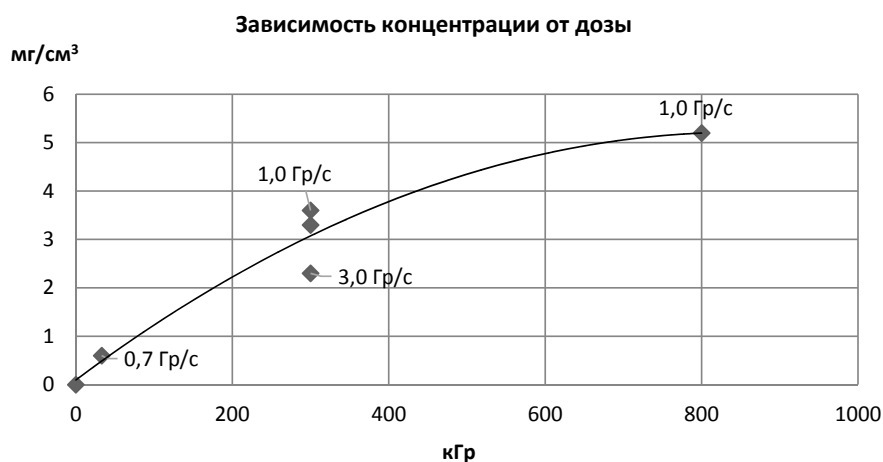


Рис. 1. Изменение концентрации триптофана от дозы облучения

Fig. 1. Change in tryptophan concentration versus the dose of irradiation

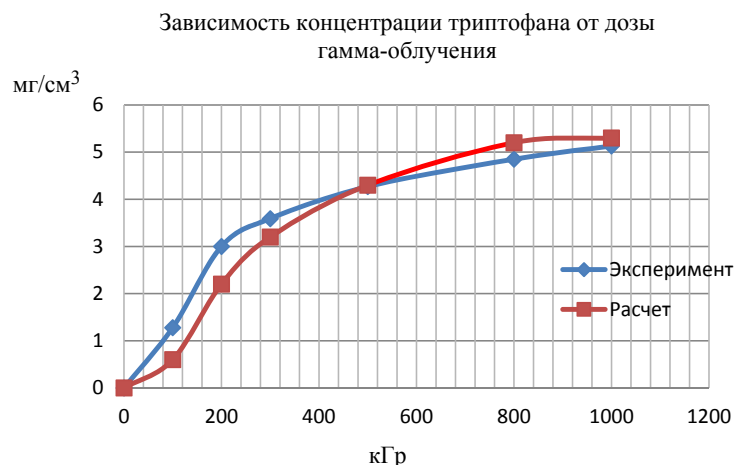


Рис. 2. Зависимости теоретического и экспериментального радиационно-химического выхода триптофана от дозы γ -облучения

Fig. 2. Dependence of the theoretical and experimental radiation-chemical yield of tryptophan on the dose of γ -irradiation

На рис. 2 представлены кривые теоретического и экспериментального радиационно-химического выхода триптофана от дозы γ -облучения в водно-спиртовых растворах индола и аланина.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных и расчетных значений радиационно-химического выхода β -индолиламинопропионовой кислоты (триптофана) установлено, что теоретическая модель находится в удовлетворительном количественном согласии с экспериментальными данными.

Благодарность. Авторы благодарны доктору химических наук, профессору О. И. Шадыро за обсуждение механизма образования триптофана при γ -радиолизе водно-спиртового раствора индола и аланина.

Acknowledgements. Authors are grateful to D.Sc. (Chemistry), Prof. O. I. Shadyro for the discussion of tryptophan formation mechanism during γ -radiolysis of water-alcohol indole-alanine solution.

Список использованных источников

1. Изучение влияния акцепторов заряда на процесс радиационно-химического арбоксирования системы индол-серин / Л. Н. Жигунова [и др.] // Химия высоких энергий. – 2015. – Т. 49, № 5. – С. 349–353.
2. Кеба, В. В. Математическая модель радиолиза воды и водных растворов / В. В. Кеба, Н. А. Семиколёнова // Математические структуры и моделирование. – 2000. – Вып. 6. – С. 72–77.
3. Бугаенко, В. Л. Количественная модель радиолиза жидкой воды и разбавленных водных растворов водорода, кислорода и перекиси водорода. I. Формулировка модели / В. Л. Бугаенко, В. М. Бяков // Химия высоких энергий. – 1998. – Т. 32, № 6. – С. 407–414.
4. Пикаев, А. К. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды / А. К. Пикаев, С. А. Кабакчи: Спр. – М.: Энергоиздат, 1982. – 200 с.
5. Пикаев, А. К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей / А. К. Пикаев. – М.: Наука, 1986. – 440 с.
6. Chemical Kinetics Database [Electronic resource] / National Institute of Standards and Technology. – 2013. – Mode of access: <http://kinetics.nist.gov/index.php>. – Date of access: 18.05.2016.
7. Сазонов, А. Б. Гамма-радиолиз бинарной системы «этанол–вода» в присутствии кислорода / А. Б. Сазонов, Н. В. Марченко, А. В. Никитин // Химия высоких энергий. – 2015. – Т. 49, № 4. – С. 253–264.
8. Гордеев, А. В. Моделирование радиационно-химических выходов H_2 и H_2O_2 в концентрированных растворах / А. В. Гордеев, Б. Г. Ершов, А. В. Сафонов // Химия высоких энергий. – 2014. – Т. 48, № 4. – С. 272–280.
9. Радиационно-индуцированная деструкция гидроксилсодержащих аминокислот в водных растворах / А. А. Сладкова [и др.] // Химия высоких энергий. – 2012. – Т. 46, № 4. – С. 283–288.

References

1. Zhigunova L. N., Nichipor G. V., Shevtsova O. V. Effect of charge scavengers on the radiation-chemical carboxylation of the indole – serine system. *High energy chemistry*, 2015, vol.49, no. 5, pp. 311–315. <https://doi.org/10.1134/s0018143915050185>
2. Keba V. V., Semikolenova N. A. Mathematical model of radiolysis of water and aqueous solutions. *Matematicheskie struktury i modelirovanie = Mathematical structures and modeling*, 2000, vol. 6, pp. 72–77 (in Russian).

3. Bugaenko V. L., Byakov V. M. Quantitative model of the radiolysis of liquid water, and dilute aqueous solutions of hydrogen, oxygen and hydrogen peroxide. I. The formulation of the model. *Khimiya vysokikh energii = High energy chemistry*, 1998, vol. 32, no. 6, pp. 407–414 (in Russian).
4. Pikaev A. K., Kabakchi S. A. *Reactivity of primary products of water radiolysis*. Moscow, Energoizdat Publ., 1982. 200 p. (in Russian).
5. Pikaev A. K. *Modern radiation chemistry. Radiolysis of gases and liquids*. Moscow, Nauka Publ., 1986. 440 p. (in Russian).
6. Chemical Kinetics Database. *National Institute of Standards and Technology*. 2013. Available at: <http://kinetics.nist.gov/index.php>. (accessed 18 May 2016).
7. Sazonov A. B., Marchenko N. V., Nikitin A. V. Gamma-radiolysis of the binary ethanol-water system in the presence of oxygen. *High Energy Chemistry*, 2015, vol. 49, no. 4, pp. 223–233. <https://doi.org/10.1134/s0018143915040153>
8. Gordeev A. V., Ershov B. G., Safonov A. V. Modeling of radiation-chemical yields of H₂ and H₂O₂ in concentrated solutions. *High Energy Chemistry*, 2014, vol. 48, no. 4, pp. 230–238. <https://doi.org/10.1134/s0018143914040055>
9. Sladkova A. A., Sosnovskaya A. A., Edimecheva I. P., Knizhnikov V. A., Shadyro O. I. Radiation-induced degradation of hydroxyl-containing amino acids in aqueous solutions. *High Energy Chemistry*, 2012, vol. 46, no. 4, pp. 235–240. <https://doi.org/10.1134/s0018143912040169>

Информация об авторах

Жигунова Лариса Николаевна – д-р техн. наук. E-mail: lara.zhigunova@mail.ru

Ничипор Генриэтта Валентиновна – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник, Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны, Национальная академия наук Беларуси (Минск, а/я 119, 220109, Республика Беларусь). E-mail: hnichipor@sosny.bas-net.by

Маковская Наталья Александровна – канд. биол. наук, зав. лаб. реабилитации загрязненных территорий, Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны, Национальная академия наук Беларуси (Минск, а/я 119, 220109, Республика Беларусь). E-mail: ferapontova@tut.by

Information about the authors

Larisa N. Zhigunova – D. Sc. (Technology). E-mail: lara.zhigunova@mail.ru

Henrietta V. Nichipor – D. Sc. (Chemistry), Senior Researcher, Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny, National Academy of Sciences of Belarus (Minsk, POB 119, 220109, Republic of Belarus). E-mail: hnichipor@sosny.bas-net.by

Natalia A. Makovskaya – Ph. D. (Biology), Head of the Laboratory of Rehabilitation of contaminated areas, Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny, National Academy of Sciences of Belarus (Minsk, POB 119, 220109, Republic of Belarus). E-mail: ferapontova@tut.by

АНАЛИТИЧНАЯ ХІМІЯ
ANALYTICAL CHEMISTRY

УДК 543.25
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-32-37>

Поступила в редакцию 09.10.2018
Received 09.10.2018

А. И. Кулак¹, Н. П. Матвейко², А. М. Брайкова², В. В. Садовский²

¹*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*
²*Белорусский государственный экономический университет, Минск, Беларусь*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДА В ПОЛИВИТАМИННЫХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ
КАТОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Аннотация. Показана возможность определения иодид-ионов методом инверсионной вольтамперометрии в поливитаминных препаратах, на фоне редокс-активных компонентов с концентрацией, превышающей содержание иодида в 600–1000 (аскорбиновая кислота), 8–20 (тиамин, рибофлавин), 20–40 (ионы железа), 10–12 (ионы марганца), 4–6 (ионы меди) раз. Метод основан на анодном концентрировании иодида в форме иодида ртути Hg_2I_2 на амальгмированном серебряном индикаторном электроде при потенциале 0,0 В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения) с последующей регистрацией пика катодного тока на потенциодинамической вольтамперограмме в водном растворе 0,4 моль/дм³ муравьиной кислоты в интервале потенциалов +0,1 ÷ –0,7 В. Метод применим для определения иодид-ионов в растворе с концентрацией 0,5–100 мкг/дм³; относительное стандартное отклонение (при доверительной вероятности 95 %) снижается с 6,1 до 3,2 % при повышении концентрации иодида от 0,5 до 5,0 мкг/дм³, а в интервале 10–100 мкг/дм³ составляет 2,4–3 %.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, определение иодида, поливитаминные препараты, амальгамный электрод

Для цитирования. Определение иода в поливитаминных препаратах методом катодной инверсионной вольтамперометрии / А. И. Кулак [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 32–37. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-32-37>

A. I. Kulak¹, N. P. Matveiko², A. M. Braikova², V. V. Sadovsky²

¹*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
²*Belarusian State Economic University, Minsk, Belarus*

**DETERMINATION OF IODINE IN MULTIVITAMIN PREPARATIONS
BY CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY**

Abstract. The possibility to determine iodide ions by stripping voltammetry has been demonstrated in multivitamin preparations against the background of redox active components with a concentration exceeding the iodide content of 600–1000 (ascorbic acid), 8–20 (thiamine, riboflavin), 20–40 (iron ions), 10–12 (manganese ions), 4–6 (copper ions) times. The method is based on the anodic concentration of iodide in the form of mercury iodide Hg_2I_2 on an amalgamated silver indicator electrode at a potential of 0.0 V (vs. Ag/AgCl reference electrode), followed by recording the cathode current peak in a potentiodynamic voltammogram in 0.4 mol/dm³ formic acid aqueous solution in the range of electrode potential from +0.1 to –0.7 V. The method is applicable for the determination of iodide ions in a solution with 0.5–100 µg/dm³ concentration; the relative standard deviation decreases from 6.1 to 3.2 % with an increase in the concentration of iodide from 0.5 to 5.0 µg/dm³, and in the range of 10–100 µg/dm³ is 2.4–3 %.

Keywords: stripping voltammetry, determination of iodide, multivitamin preparations, amalgam electrode

For citation. Kulak A. I., Matveiko N. P., Braikova A. M., Sadovsky V. V. Determination of iodine in multivitamin preparations by cathodic stripping voltammetry. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 32–37 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-32-37>

Введение. Для определения микроколичеств иода в продуктах питания, лекарственных средствах и объектах окружающей среды применяются методы атомно-абсорбционной спектроскопии, ионной хроматографии, масс-спектрометрии, фотометрии, титриметрии, а также электрохимические методы потенциометрического и вольтамперометрического анализов. Инверсионно-вольтамперометрический анализ (ИВА) является одним из наиболее чувствительных методов определения иода [1–6], отличающийся экспрессностью (по сравнению с традиционной титриметрией), высокой селективностью, относительной простотой методик подготовки образцов и проведения измерений. Метод ИВА с использованием угольного пастового электрода обеспечивает предел обнаружения иода в поваренной соли на уровне 1–2 мг/кг [1]; капельный ртутный электрод применялся для определения иода в морской воде [2, 3] и продуктах питания [4], стеклоуглеродный электрод – для определения иода в продуктах питания, поваренной соли [5, 6], в фармацевтических препаратах и водорослях [6]. В большинстве работ, посвященных определению иода методом ИВА, состав электродного материала и рабочих растворов адаптировался к наличию мешающих элементов, обеспечивая высокую селективность анализа.

Цель данной работы – установление возможности применения метода ИВА для определения иода (в форме иодид-ионов) в поливитаминных препаратах, содержащих редокс-активные компоненты – рибофлавин, пиридоксин, тиамин, ретинол, ионы железа, меди и марганца, селенит- и молибдат-анионы и др., в концентрациях, существенно превышающих содержание иодид-ионов. В частности, концентрация водорастворимых активных в электрохимическом отношении компонентов, а именно, аскорбиновой кислоты в 600–1000, тиамина и рибофлавина в 8–20, ионов железа в 20–40, марганца в 10–12, меди в 4–6 раз выше, чем концентрация иодид-ионов в исследованных поливитаминных препаратах. Кроме того, в состав данных препаратов входят и другие, в принципе способные участвовать в электродных процессах, компоненты, содержание которых в 200 (никотинамид), 60–70 (токоферол), 50 (цианкоболамин) раз превышает содержание иодид-ионов.

Методы исследования. Образцы поливитаминных препаратов были приобретены в аптечной сети и представляли собой таблетки массой 4 г. Для определения иодид-ионов титриметрическим методом навеску пробы витаминного комплекса массой 8 г в кварцевом стакане смачивали 1 см³ раствора КОН (1 моль/дм³) при перемешивании, затем подсушивали при 170 °С до образования темно-коричневой массы и озоляли при 550 °С в течение 10 ч. Зола смачивали водой, затем воду выпаривали и смесь прокаливали при 550 °С в течение 6 ч. Указанный цикл повторяли 3–4 раза до образования золы белого цвета, которую растворяли в горячей воде с добавлением 3 капель концентрированной серной кислоты. Раствор отфильтровывали, остаток на фильтре промывали водой. Фильтрат и промывные воды для перевода иодид- в иодат-ионы обрабатывали 0,5 см³ насыщенной бромной воды и выдерживали при кипении для удаления избытка брома, что определяли по обесцвечиванию раствора; для удаления следов брома добавляли несколько капель 3 %-ного раствора фенола. Затем в раствор добавляли 2 см³ 10 %-ного раствора KI. Выделившийся иод оттитровывали раствором 0,0005 моль/дм³ тиосульфата натрия до светло-желтого цвета, затем добавляли 2–3 капли 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжали титровать до обесцвечивания раствора.

В методе ИВА в качестве фоновых электролитов были апробированы водные растворы муравьиной кислоты, нитрата калия, азотной кислоты, а также смеси нитрата калия с азотной, серной, уксусной кислотами. Установлено, что наилучшая воспроизводимость вольтамперных кривых достигается в электролите, содержащем муравьиную кислоту, поэтому дальнейшую разработку методики ИВА определения иодид-ионов проводили с использованием водного раствора муравьиной кислоты в качестве фонового электролита. Рабочие растворы приготавливали с использованием реактивов марки «х. ч.» на бидистилляте. Растворы иодида калия известной концентрации готовили из государственных стандартных образцов (ГСО 7620–99 иодид-ион).

Вольтамперометрические кривые получали на анализаторе ТА-4 (Томьаналит, г. Томск, Россия) с использованием стандартной трехэлектродной ячейки из кварцевого стекла. Индикаторным электродом служила амальгамированная серебряная проволока. В качестве вспомогательного электрода использовали проволоку из сплава золота 583 пробы. Потенциалы индикаторного электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения в водном растворе хлорида

калия концентрацией 1 моль/дм³. Для дезактивации растворенного кислорода применяли ультрафиолетовое облучение анализируемого раствора двумя встроенными в анализатор ртутно-кварцевыми лампами ДКБУ-11 общей мощностью 22 Вт.

Содержание иодида в исследуемых растворах рассчитывали, применяя метод добавок, с помощью компьютерной программы «VALabTx» по разности токов на вольтамперных кривых раствора иодида калия и фона, и по разности токов на вольтамперных кривых раствора иодида калия с добавкой стандартного раствора этой соли и фона.

Результаты и их обсуждение. С целью извлечения иода и концентрирования его в виде малорастворимого иодида ртути (Hg₂I₂ [7]) на индикаторном амальгамном электроде осуществляли его анодную поляризацию в потенциостатических условиях при потенциале 0,0 В в течение 20 с в анализируемом растворе, содержащем в качестве фона 0,4 моль/дм³ муравьиной кислоты. Время накопления, значение электродного потенциала индикаторного электрода и состав фонового электролита были оптимизированы на стадии предварительного исследования. Затем при катодной поляризации с линейной разверткой потенциала (скорость развертки 0,1 В/с) в интервале потенциалов от 0,1В до –0,7 В на потенциодинамической кривой регистрировали пик катодного тока. Из рис. 1 видно, что значение электродного потенциала, соответствующее максимуму тока восстановления иодида ртути, накопленного на индикаторном электроде, практически не зависит от содержания иодида калия и составляет –0,25 В. С возрастанием концентрации иодид-ионов в растворе высота пика пропорционально увеличивается (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что в интервале концентраций иодид-ионов от 10 до 100 мкг/дм³ имеет место близкая к линейной зависимость пиковых значений тока восстановления Hg₂I₂ от содержания

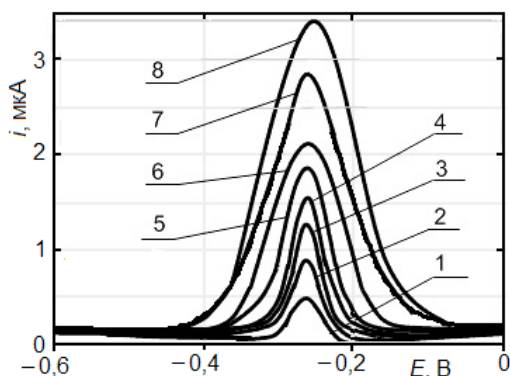


Рис. 1. Катодные вольтамперные кривые, полученные при линейной развертке потенциала со скоростью 0,1 В/с в водном растворе 0,4 моль/дм³ муравьиной кислоты, содержащем йодид-ионы в концентрации (мкг/дм³): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 80; 8 – 100. Концентрирование иода на пленочном амальгамном электроде проводилось при потенциале 0,0 В в течение 20 с

Fig. 1. Cathodic voltammograms recorded with 0.1 V/s linear potential sweep in aqueous 0.4 mol/dm³ formic acid solution containing iodide ions in concentration (μg/dm³): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 80; 8 – 100. Accumulation of iodine at amalgam film electrode was performed at electrode potential of 0.0 V for 20 s

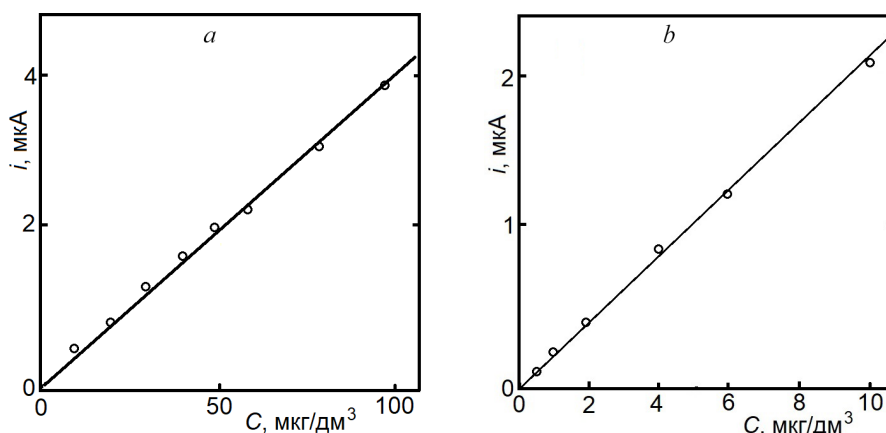


Рис. 2. Зависимость высоты пика катодного тока от содержания иодид-ионов в интервале концентраций 10–100 мкг/дм³ (построена по вольтамперным кривым рис. 1 (а) и 0,5–10 мкг/дм³ (b)

Fig. 2. Dependence of the peak height of the cathode current on the iodide ions content in the concentration range of 10–100 μg / dm³ (constructed from the voltammetry curves of Fig. 1 (a) and 0.5–10 μg/dm³ (b)

иодид-ионов в электролите, описываемая уравнением $i_p = bc$, где i_p – высота пика катодного тока, мкА; c – концентрация иодид-ионов, мкг/дм³, $b = 0,0354$. При концентрации иодид-ионов, превышающей 110–130 мкг/дм³, происходит искажение формы вольтамперных кривых и нарушается линейность зависимости пиковых значений тока катодного восстановления Hg₂I₂ от концентрации иодид-ионов.

Для определения иода в растворах с концентрацией иодид-ионов менее 10 мкг/дм³ время концентрирования иода было увеличено до 80 с при сохранении всех остальных условий проведения анализа. Как установлено из вольтамперных кривых, полученных в интервале концентраций иодид-ионов от 0,5 до 10 мкг/дм³, зависимость пиковых значений катодного тока от концентрации иодид-ионов также является линейной (рис. 2), характеризуясь коэффициентом пропорциональности $b = 0,191$.

Для проверки правильности методики определения иода использовали метод «введено-найдено». Содержание иода для всех использовавшихся концентраций иодид-ионов в ячейке рассчитывали по результатам четырех параллельных анализов модельного раствора, приготовленного введением в ячейку стандартного (ГСО) раствора иодида. Интервальные значения содержания иода в модельных растворах $X_{cp} \pm \Delta X$ и относительные стандартные отклонения S_r рассчитывали при доверительной вероятности 95 %.

На рис. 3 в качестве примера представлены вольтамперные кривые, полученные в модельном растворе, содержащем 7 мкг/дм³ иодид-ионов. Откуда видно, что в фоновом электролите величина катодного тока находится на уровне флуктуаций ввиду отсутствия иодид-ионов в электролите. В модельном растворе иодида фиксируется пик тока при потенциале –0,26 В, связанный с восстановлением Hg₂I₂. При увеличении концентрации иодид-ионов добавлением в раствор стандартного раствора иодида высота пика тока восстановления Hg₂I₂ возрастает. Аналогичная процедура осуществлялась для всех использовавшихся концентраций модельных растворов иодида. На основании проведенных исследований найдено содержание иода в модельных растворах (табл. 1).

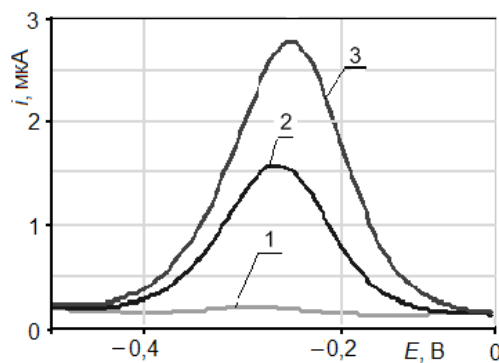


Рис. 3. Катодные вольтамперные кривые, полученные в фоновом электролите, содержащем 0,4 моль/дм³ муравьиной кислоты (1), в модельном растворе, содержащем 7 мкг/дм³ иодид-ионов (2), в модельном растворе с добавкой 0,03 см³ стандартного раствора, с концентрацией I⁻-ионов 2 мг/дм³ (3)

Fig. 3. Cathodic voltammograms recorded in a background electrolyte containing 0.4 mol/dm³ of formic acid (1), in a model solution containing 7 µg/dm³ of iodide ions (2), in a model solution with the addition of 0.03 cm³ of the standard solution with a concentration of I⁻ ions of 2 mg/dm³ (3)

Т а б л и ц а 1. Результаты проверки методики определения иода методом «введено–найдено»

Table 1. Results of testing the procedure for determining iodine by the «introduced–found» method

Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³ , $X_{cp} \pm \Delta X$	S_r , %	Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³ , $X_{cp} \pm \Delta X$	S_r , %
0,5	0,48±0,04	6,1	20	21,15±0,82	2,8
1	1,03±0,08	5,6	30	31,45±1,22	2,8
3	2,85±0,16	4,0	50	47,77±1,79	2,7
5	4,76±0,21	3,2	60	62,43±2,34	2,7
7	7,34±0,31	3,2	80	77,68±2,69	2,5
10	9,65±0,40	3,0	100	96,75±3,22	2,4

Из табл. 1 видно, что инверсионно-вольтамперметрическая методика определения иода может быть применена в интервале концентраций иодид-ионов от 0,5 до 100 мкг/дм³, причем относительное стандартное отклонение при доверительной вероятности 95 % для малых концентраций иодид-ионов не превышает 6,1 %, а для концентраций свыше 10 мкг/дм³ – 3 %.

Для определения иода в водорастворимых иодосодержащих поливитаминных препаратах в ячейку, содержащую 10 см³ фоновое электролита (0,4 моль/дм³ муравьиной кислоты), вводили аликвоту объемом 0,1 см³, отобранную из раствора 0,3–0,4 г витаминного препарата в 10 см³ бидистиллата. Вначале регистрировали вольтамперную кривую в фоновом электролите, затем в электролите с введенной аликвотой раствора витаминного препарата, и после добавления

в ячейку $0,05 \text{ см}^3$ стандартного (ГСО) раствора иодид-ионов концентрацией 2 мг/дм^3 . Содержание иода в витаминных препаратах рассчитывали по разности токов на вольтамперных кривых пробы и фона, а также пробы с добавкой стандартного раствора и фона. Параллельно определяли содержание иода в витаминных препаратах титриметрическим методом [8], основанным на удалении органических веществ, экстракции иодида, окислении иодида в иодат с выделением свободного иода, который оттитровывали тиосульфатом натрия.

Т а б л и ц а 2. Результаты определения иода на фоне редокс-активных ингредиентов, содержащихся в одной таблетке (масса 4 г) поливитаминных препаратов

Table 2. Results of the determination of iodine against the background of redox active ingredients contained in 1 tablet (weight 4 g) of multivitamin preparations

№ п/п	Содержание редокс-активных компонентов, мг							Содержание иода, мкг		
	С	В ₁	В ₂	В ₆	Сu	Mn	Fe	Регл	ИВА	Титр
1	75	2	2	2	0,4	1,2	2	100	53,6	50,4
2	65	0,9	0,85	1,14	0,4	1	4	100	64,8	62,0
3	60	0,8	1,2	1,07	0,4	1	4	100	50,1	48,4
4	75	1,6	2	1,64	0,4	1,2	2	100	59,2	60,8

Пр и м е ч а н и е. Регл – регламентировано предприятием-изготовителем препарата; ИВА – определено методом инверсионно-вольтамперметрического анализа; Титр – определено методом титрования.

Из табл. 2 следует, что результаты определения иода методами ИВА и титриметрии в поливитаминных препаратах близки между собой. Этот факт представляется нетривиальным, поскольку использовавшиеся поливитаминные препараты содержат значительные количества редокс-активных ингредиентов, в принципе способных участвовать как в анодном (формирование осадка Hg_2I_2), так и в катодном (восстановление осадка) процессах. Трудно объяснимым выглядит значительное отклонение в количественном содержании иода, регламентированного предприятиями-изготовителями препарата, и определенного методами ИВА и титриметрического анализа. Поскольку технология изготовления данных препаратов предполагает обеспечение заданного содержания иода путем введения расчетного количества иодида калия, можно предположить, что понижение его содержания в таблетках препарата вызвано окислением иодида до элементарного иода с его последующей сублимацией на одной из конечных стадий производства либо при последующем хранении. Процесс окисления иодида, вероятно, происходит с участием редокс-активных компонентов препарата, в том числе и в результате катализируемой ими реакции взаимодействия с кислородом воздуха. Отметим, что данный вопрос, а также изучение соответствия между регламентируемым и действительным содержанием иода у различных производителей и динамики его потери во время хранения выходит за рамки настоящего исследования.

З а к л ю ч е н и е. Показана возможность определения иодид-ионов в поливитаминных препаратах методом инверсионной вольтамперметрии с использованием амальгамированного серебряного индикаторного электрода и фонового электролита на основе $0,4 \text{ моль/дм}^3$ водного раствора муравьиной кислоты при наличии в определяемом образце редокс-активных компонентов с концентрацией, превышающей содержание иодида в 600–1000 (аскорбиновая кислота), 8–20 (тиамин, рибофлавин), 20–40 (ионы железа), 10–12 (ионы марганца), 4–6 (ионы меди) раз. Анодное концентрирование иодида в форме иодида ртути Hg_2I_2 на индикаторном электроде осуществляется при потенциале 0,0 В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения) в течение 20 с при определении иода в водных растворах с концентраций иодид-ионов $10\text{--}100 \text{ мкг/дм}^3$ и в течение 60 с в растворах с концентрацией $0,5\text{--}10 \text{ мкг/дм}^3$. Регистрация на потенциодинамической вольтамперограмме пика катодного тока, характеризующего количество осажденного иодида ртути на индикаторном электроде, осуществляется в интервале потенциалов от +0,1 до –0,7 В с максимумом при –0,26 В. Методом «введено–найдено» проведена проверка правильности определения иода. Установлено, что относительное стандартное отклонение (при доверительной вероятности 95 %) снижается с 6,1 до 3,2 % при повышении концентрации иодида от $0,5$ до $5,0 \text{ мкг/дм}^3$ и составляет 2,4–3 % в интервале концентраций $10\text{--}100 \text{ мкг/дм}^3$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Simple and rapid determination of iodide in table salt by stripping potentiometry at a carbon-paste electrode / I. Švancara [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2002. – Vol. 372, N 7–8. – P. 795–800. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1263-5>
2. Campos, M. L. New approach to evaluating dissolved iodine speciation in natural waters using cathodic stripping voltammetry and a storage study for preserving iodine species / M. L. Campos // *Marine Chem.* – 1997 – Vol. 57, N 1–2. – P. 107–117. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(96\)00093-X](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(96)00093-X)
3. Luther, G.W. Direct determination of iodide in seawater by cathodic stripping square wave voltammetry / G. W. Luther, C. B. Swartz, W. J. Ullman // *Anal. Chem.* – 1988. – Vol. 60, N 17. – P. 1721–1724. doi: 10.1021/ac00168a017
4. Holak, W. Determination of iodine in foods by cathodic stripping voltammetry / W. Holak // *Anal. Chem.* – 1987. – Vol. 59, N 17. – P. 2218–2221. <https://doi.org/10.1021/ac00144a047>
5. Yang, S. Determination of trace iodine in food and biological samples by cathodic stripping voltammetry / S. Yang, S. Fu, M. Wang // *Anal. Chem.* – 1991. – Vol. 63, N 24. – P. 2970–2973. <https://doi.org/10.1021/ac00024a031>
6. Yang, L. Simple and rapid determination of trace iodide by cathodic stripping voltammetry / L. Yang, L. Zou, G. Li, B. Ye // *Talanta.* – 2016. Vol. 147, N 1. – P. 634–640. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.048>
7. Boulton, E. H. The structure of anodic films formed on mercury in halide solutions / E. H. Boulton, H. R. Thirsk // *Trans. Faraday Soc.* – 1954. – Vol. 50. – P. 404–412. <https://doi.org/10.1039/TF9545000404>
8. Методические указания МУК 4.1.1106-02. Определение массовой доли йода в пищевых продуктах и сырье титриметрическим методом. – М.: Минздрав России, 2002. – 21 с.

References

1. Švancara I., Ogorevc B., Nović M., Vytřas K. Simple and rapid determination of iodide in table salt by stripping potentiometry at a carbon-paste electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, vol. 372, no. 7-8, pp. 795–800. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1263-5>
2. Campos M. L. New approach to evaluating dissolved iodine speciation in natural waters using cathodic stripping voltammetry and a storage study for preserving iodine species. *Marine Chemistry*, 1997, vol. 57, no. 1–2, pp. 107–117. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(96\)00093-X](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(96)00093-X)
3. Luther G. W., Swartz C. B., Ullman W. J. Direct determination of iodide in seawater by cathodic stripping square wave voltammetry. *Analytical Chemistry*, 1988, vol. 60, no. 17, pp. 1721–1724. <https://doi.org/10.1021/ac00168a017>
4. Holak W. Determination of iodine in foods by cathodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 1987, vol. 59, no. 17, pp. 2218–2221. <https://doi.org/10.1021/ac00144a047>
5. Yang S., Fu S., Wang M. Determination of trace iodine in food and biological samples by cathodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 1991, vol. 63, no. 24, pp. 2970–2973. <https://doi.org/10.1021/ac00024a031>
6. Yang L., Zou L., Li G., Ye B. Simple and rapid determination of trace iodide by cathodic stripping voltammetry. *Talanta*, 2016, vol. 147, no. 1, pp. 634–640. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.048>
7. Boulton E. H., Thirsk H. R. The structure of anodic films formed on mercury in halide solutions. *Transactions of the Faraday Society*, 1954, vol. 50, pp. 404–412. <https://doi.org/10.1039/TF9545000404>
8. Metodicheskiye ukazaniya IUK 4.1.1106-02. *Methodical instructions of the IUK 4.1.1106-02. Determination of the mass fraction of iodine in food products and raw materials by the titrimetric method.* Moscow, Ministry of Health, 2002. 21 p. (in Russian).

Информация об авторах

Анатолий Иосифович Кулак – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, директор Института общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@igic.bas-net.by

Николай Петрович Матвейко – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физикохимии материалов и производственных технологий, Белорусский государственный экономический университет (ул. Свердлова, 7/5, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: matveiko np@mail.ru

Алла Мечиславовна Брайкова – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный экономический университет (ул. Свердлова, 7/5, 220030, Минск, Республика Беларусь).

Виктор Васильевич Садовский – д-р техн. наук, профессор, Белорусский государственный экономический университет (пр. Партизанский, 26, 220070, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sadovski v@bseu.by

Information about the authors

Anatoly I. Kulak – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director of the Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@igic.bas-net.by

Nikolai P. Matveiko – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry of Materials and Manufacturing Technologies, Belarusian State Economic University (7/5, Sverdlov Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: matveiko np@mail.ru

Alla M. Braikova – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State Economic University (7/5, Sverdlov Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus).

Viktor V. Sadovskiy – D. Sc. (Chemistry), Professor, Belarusian State Economic University (26, Partizanski Ave., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sadovski v@bseu.by

ISSN 1561-8331 (Print)
 ISSN 2524-2342 (Online)
 УДК 542.61
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-38-45>

Поступила в редакцию 26.06.2018
 Received 26.06.2018

С. М. Лещев¹, Т. Н. Генарова^{1,2}, В. В. Грушевский², О. Г. Пенязков², Т. А. Чернова³

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

³Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛЯРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭКСТРАКЦИЮ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ГЕКСАНА И ГЕКСАНОВЫХ РАСТВОРОВ ПИРОЛИЗНЫХ ПРОДУКТОВ

Аннотация. Изучена экстракция полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), содержащих от двух до шести циклов в молекуле, как сращенных, так и изолированных, ранее не исследованными системами *n*-гексан – полярный органический растворитель: пропиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, сульфолан и смеси диметилформамида с водой. Исследована экстракция некоторых ранее не изученных ароматических углеводородов, часто встречающихся в пиролизных смесях: инден, 2-метилнафталин, бифенил, 2-этилнафталин, 2-этилнафталин, бифенилен, дифенилметан системами *n*-гексан–полярный органический растворитель. Найдено, что зависимости констант распределения от строения молекул ПАУ и природы полярного растворителя имеют общий характер и дополняют установленные ранее закономерности. Предложены наиболее эффективные и селективные растворители для извлечения ПАУ из пиролизных смесей.

Ключевые слова: экстракция, полициклические ароматические углеводороды, гликоли, полярный растворитель

Для цитирования. Влияние природы полярного растворителя на экстракцию полициклических ароматических углеводородов из гексана и гексановых растворов пиролизных продуктов / С. М. Лещев [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 38–45. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-38-45>

S. M. Leschev¹, T. M. Henarava^{1,2}, U. U. Hrusheuski², O. G. Peniazkov², T. A. Chernova³

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus

²A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

³Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

INFLUENCE OF THE POLAR SOLVENT NATURE ON THE EXTRACTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM HEXANE AND HEXANE SOLUTIONS OF PYROLYSIS PRODUCTS

Abstract. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) containing from two till six cycles in the molecule, both sequestered and isolated, with previously unexplored *n*-hexane – polar organic solvent systems: propylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, sulfolane and mixtures of dimethylformamide with water has been studied. Extraction of some previously unexplored aromatic hydrocarbons often presented in pyrolysis mixtures (indene, 2-methylnaphthalene, biphenyl, 2-ethylnaphthalene, 2-ethylnaphthalene, biphenylene, diphenylmethane) in *n*-hexane-polar organic solvent systems has been studied as well. The dependences of the distribution constants on the structure of PAH molecules and the nature of the polar solvent were found to complement the previously established patterns. The most effective and selective solvents for PAHs extraction from pyrolysis mixtures have been suggested.

Keywords: extraction, polycyclic aromatic hydrocarbons, glycols, polar solvent

For citation. Leschev S. M., Henarava T. M., Hrusheuski U. U., Peniazkov O. G., Chernova T. A. Influence of the polar solvent nature on the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from hexane and hexane solutions of pyrolysis products. *Vestsi Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 38–45 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-38-45>

Введение. Ароматические углеводороды – исходное сырье для промышленного получения различных органических веществ [1]. Полициклические ароматические углеводороды образуются в результате многих высокотемпературных процессов, в частности при пиролизных процессах и неполном сгорании органических веществ и обладают высокой токсичностью [2–5]. Изучение их экстракции полярными растворителями из разных пиролизных объектов является весьма актуальным, поскольку результаты исследования позволят определить наиболее перспективные растворители для концентрирования и извлечения ПАУ из пиролизных смесей, а также для

очистки различных объектов от токсичных полиароматических углеводородов. Кроме того, предлагаемые в статье результаты исследования экстракции ПАУ полярными органическими растворителями позволят внести дополнения в существующий банк данных по их константам распределения.

Цель данной работы – исследование закономерностей экстракции ПАУ ранее не исследованными полярными растворителями и выяснение возможности селективного и эффективного извлечения аренов из модельных гексановых растворов, а также пиролизных смесей.

Материалы и методы исследования. В системах *n*-гексан–полярный растворитель определены константы распределения 23 полициклических ароматических углеводородов как модельных, так и содержащихся в пиролизных смесях. В качестве полярной фазы использовали изученные ранее этиленгликоль (ЭГ), ацетонитрил (АН), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА); и ранее не исследованные диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТрЭГ), пропиленгликоль (ПГ), тетраэтиленгликоль (ТЭГ), сульфолан (Сульф), смесь диметилформамида с 5 и 10 об.% воды (ДМФА_5, ДМФА_10).

В качестве объекта исследования использовали многокомпонентный стандартный раствор ПАУ (аценафтен, аценафтилен, антрацен, бенз(а)антрацен, бенз(г,х,и)перилен, бензо(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, дибенз(а,х)антрацен, индено(1,2,3-с,д)пирен, нафталин, пирен, фенантрен, флуорантен, флуорен, хризен), состоящий из смеси бензол : дихлорметан (50:50), который упаривали досуха и затем растворяли в гексане. Из продуктов пиролиза низкотемпературного каталитического разложения пропан-бутановой смеси на стадии синтеза углеродных наноматериалов [6] была исследована экстракция следующих ароматических соединений: инден, 2-метилнафталин, бифенил, 2-этилнафталин, 2-этиленнафталин, бифенилен, дифенилметан. Вещества из пиролизных смесей поглощали *n*-гексаном. Гексановые растворы углеводородов экстрагировали полярным органическим растворителем и рассчитывали константы распределения веществ (*P*) согласно методике, описанной в работе [7].

Температура экстракции – 20 ± 1 °С, за исключением системы с использованием сульфолана, где температура была 30 ± 1 °С. Время достижения экстракционного равновесия для АН, сульфолана, ДМФА, ДМСО, смеси ДМФА с 5 и 10 об.% воды составляло 3–5 мин; для более вязких жидкостей ЭГ, ПГ, ДЭГ, ТрЭГ, ТЭГ – 10–15 мин. Погрешности результатов в величинах константы распределения не превышали ± 20 %, а сами величины *P* для изученных ранее веществ хорошо согласовывались с литературными данными [7, 8]. Инкременты метиленовой и винильной групп взяты из работы [9].

Идентификацию и количественное определение ПАУ в гексановых растворах проводили с использованием газового хромато-масс-спектрометра Agilent Technologies 7890A/5975C (США) с капиллярной колонкой DB-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Газ-носитель: гелий (скорость потока – 1 мл/мин). Объем вводимой пробы – 1 мкл. Условия хроматографирования: температура термостата с момента ввода пробы повышалась от 80 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, затем выдерживалась в течение 20 мин. Параметры масс-селективного детектора: ионизация электронным ударом, энергия ионизации – 70 эВ, температура ионного источника – 230 °С; температура квадруполя – 150 °С. В случае анализа ПАУ, содержащихся в пиролизных смесях, идентификацию соединений проводили по временам удерживания веществ с помощью библиотеки масс-спектров NIST98 в режиме полного сканирования масс-детектора. Для повышения избирательности и чувствительности метода при анализе модельных ПАУ хроматографирование экстрактов проводили при работе масс-селективного детектора в режиме мониторинга выбранных ионов [10, 11].

Результаты и их обсуждение. *Экстракция модельных ПАУ.* Достаточно хорошо изучена экстракция ПАУ диметилформамидом (ДМФА), диметилсульфоксидом (ДМСО), этиленгликолем (ЭГ) и ацетонитрилом (АН) [7, 8]. В настоящей работе мы дополнили данные и провели экстракцию модельных ПАУ ранее не исследованными полярными растворителями.

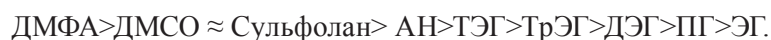
Из табл. 1 видно, что величина константы распределения существенным образом зависит и от природы ароматического углеводорода, и от типа полярного растворителя. Исходя из величин констант распределения, можно составить следующий ряд роста сродства углеводорода к полярной фазе:

Таблица 1. Значения констант распределения модельных ароматических соединений в экстракционных системах *n*-гексан – полярная фаза

Table 1. Distribution constants of model aromatic compounds in hexane – polar phase extraction systems

Вещество I_{CH_2}	ЭГ*	ПГ	ДЭГ	ТрЭГ	ТЭГ	АН*	ДМФА*	ДМФА_5	ДМФА_10	ДМСО*	Сульф
	0,30	0,25	0,23	0,21	0,18	0,13	0,11	0,15	0,19	0,20	0,21
Нафталин	9,5	6,33	1,81	1,51	1,21	0,67	0,29	0,61	0,89	0,50	0,54
Аценафтилен	4,8	3,20	0,91	0,76	0,61	0,29	0,17	0,39	0,58	0,24	0,28
Аценафтен	16	10,7	3,05	2,54	2,03	0,56	0,46	1,07	1,63	0,61	0,74
Флуорен	6,9	4,60	1,31	1,10	0,88	0,52	0,18	0,60	0,94	0,45	0,24
Фенантрен	11	7,33	2,10	1,75	1,40	0,8	0,11	0,31	0,49	0,31	0,29
Антрацен	15	10,0	2,86	2,38	1,90	1,0	0,17	0,65	0,88	0,40	0,25
Флуорантен	15	10,0	2,86	2,38	1,90	0,49	0,18	0,47	0,64	0,29	0,33
Пирен	14	9,33	2,67	2,22	1,78	0,52	0,11	0,44	0,59	0,27	0,17
Бенз(а) антрацен	10	6,67	1,90	1,59	1,27	0,62	0,09	0,29	0,39	0,18	0,19
Хризен	7,6	5,07	1,45	1,21	0,97	0,53	0,06	0,18	0,24	0,11	0,12
Бенз(б) флуорантен	8,6	5,73	1,64	1,37	1,09	0,24	0,09	0,26	0,35	0,16	0,17
Бенз(к) флуорантен	8,7	5,80	1,66	1,38	1,10	0,26	0,10	0,31	0,42	0,19	0,20
Бенз(а)пирен	8,4	5,60	1,60	1,33	1,07	0,24	0,08	0,16	0,22	0,10	0,12
Индено(1,2,3- с, d) пирен	8,2	5,47	1,56	1,30	1,04	0,26	0,08	0,23	0,31	0,14	0,15
Дибенз(а, h) антрацен	8,9	5,93	1,70	1,41	1,13	0,26	0,10	0,18	0,24	0,11	0,15
Бенз(г, h, i) перилен	8,5	5,67	1,62	1,35	1,08	0,31	0,10	0,24	0,33	0,15	0,17

Примечание. *Данные из работы [1].



Изученные растворители в соответствии с результатами работы [7] можно разделить на следующие группы: гликоли без эфирной группы – ЭГ и ПГ; гликоли с эфирной группой – ДЭГ, ТрЭГ и ТЭГ; апротонный растворитель – АН; полярные растворители с ярко выраженными электронодонорными и одновременно электроноакцепторными свойствами – ДМФА, ДМСО, сульфолан, смесь ДМФА с 5 и 10 об.% воды.

Величина константы распределения аренов в первом приближении является функцией инкремента метиленовой группы I_{CH_2} (сольвофобного эффекта растворителя [9, 12]), особенно в группе подобных растворителей. Рассмотрим системы с участием диолов (ЭГ и ПГ), у которых при переходе от первого растворителя ко второму инкремент метиленовой группы по понятным причинам уменьшается, что ведет к падению величин P . Однако значения P остаются достаточно высокими и не существует однозначной зависимости изменения величины P от числа циклов в молекуле арена. ЭГ, ПГ – растворители, наименее активно сольватирующие ароматические соединения, ввиду их сильной самоассоциации и отсутствием в их молекулах способных к π -комплексобразованию участков с молекулами ароматических соединений. Для данной группы растворителей характерно максимальное значение констант распределения, т. е. ЭГ и ПГ являются наименее эффективными растворителями для извлечения ПАУ.

Для второй ранее не изученной группы растворителей – ДЭГ, ТрЭГ и ТЭГ – характерно заметное падение величины P . Видно, что появление эфирного кислорода в молекуле гликоля приводит к заметному падению P по сравнению с ЭГ и ПГ. С ростом числа циклов в молекуле ароматического соединения здесь также нет четкой зависимости константы распределения от числа циклов в молекуле ПАУ. Для ТЭГ по сравнению с ДЭГ наблюдается падение величины P , которое является ощутимым в силу заметного падения I_{CH_2} . У данной группы растворителей эффективность

извлечения гораздо выше, чем у ЭГ и ПГ, но величина P больше 1, поэтому они недостаточно эффективны для извлечения ПАУ.

Таким образом, для группового извлечения ПАУ из углеводородных растворов гликоли использовать нерационально, поскольку их константы распределения намного выше ДМСО, ДМФА и сульфолана. В случае полярного апротонного растворителя – ацетонитрила также нет четкой зависимости между значением P и числом циклов в молекуле арена, хотя P достаточно низки в силу небольшой величины I_{CH_2} .

К четвертой группе растворителей с так называемым «обращенным» рядом экстрагируемости [8, 13, 14] относятся сульфолан, ДМСО и ДМФА, для которых P уменьшается в зависимости от числа циклов в молекуле ароматического соединения, у которых P от нафталина к бензо(g,h,i) перилену уменьшается в 3 раза. Это объясняется ярко выраженными электронодонорными и одновременно электроакцепторными свойствами растворителей, вследствие чего с участием этих растворителей могут протекать реакции π -комплексобразования с молекулами аренов. При этом электроакцепторные центры имеют большой размер и легко поляризуемы, что способствует π -комплексобразованию с π -электронной плотностью ПАУ. Интересно, что введение небольшого количества воды 5 и 10 об.% в ДМФА вызывает существенный рост инкремента метиленовой группы и определенное увеличение величины константы распределения, но зависимость P от числа циклов в молекуле арена остается прежней. Таким образом, система *n*-гексан – смесь ДМФА с 10 об.% воды по величинам I_{CH_2} является приближенной моделью ДМСО, хотя и заметно уступает ему по величинам P . Следует отметить, что ДМСО, сульфолан и смесь ДМФА с 10 об.% воды характеризуются высокой селективностью разделения аренов от алифатических углеводородов исходя из их I_{CH_2} [9].

Известно, что конденсированные ароматические соединения с линейным типом сочленения сольватируются полярными органическими растворителями несколько хуже, чем арены с угловым типом сочленения колец в молекуле арена. Влияние типа сочленения циклов в молекулах ароматического соединения на значение P описано в работе [8]. Данное явление согласуется с полученными данными (см. хризен – бенз(а)антрацен; нафталин – антрацен – фенантрен – бензо(а)антрацен – хризен).

Таким образом, закономерности экстракции ПАУ, установленные с применением метода газовой хроматографии, находятся в полном согласии с результатами работ [7, 8, 12], которые были получены методами фотометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектором. Поэтому они дополняют и подтверждают их.

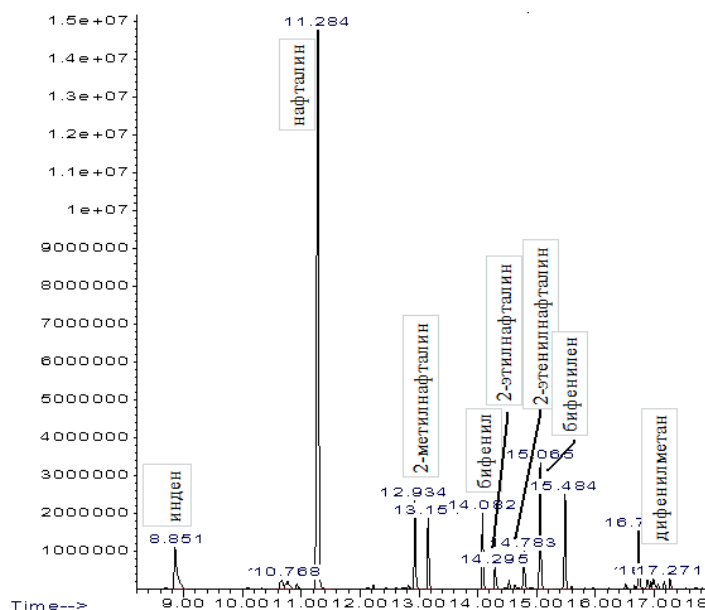


Рис. 1. Хроматограмма гексанового раствора пиролизной смеси до экстракции полярным растворителем

Fig. 1. Chromatogram of hexane solution of pyrolysis mixture before extraction with polar solvent

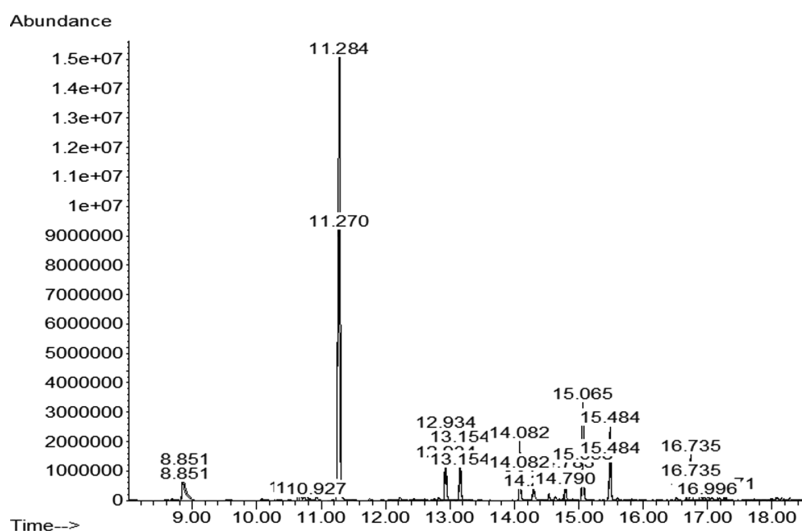


Рис. 2. Отрезок наложенных хроматограмм гексановых растворов пиролизной смеси до и после экстракции ДМСО
 Fig. 2. Segment of superposed chromatograms of hexane solutions of pyrolysis mixture before and after extraction with dimethylsulfoxide

Экстракция гексановых растворов пиролизных продуктов. Рассмотрим результаты экстракции ранее не изученных углеводов из пиролизных смесей указанными выше полярными органическими растворителями. Пиролизная смесь содержит 16 упомянутых выше углеводов и относительное содержание данных ПАУ в смеси составляет ~ 11 % от общего числа интегрированных площадей пиков веществ хроматограммы. Состав пиролизной смеси (рис. 1) следующий (%): инден (6,9), нафталин (47,2), 2-метилнафталин (10,3), бифенил (5,1), 2-этилнафталин (1,8), 2-этилнафталин (3,2), бифенилен (7,28), дифенилметан (1,9). Типичные хроматограммы гексановых растворов продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси до и после экстракции ДМСО показаны на рис. 2. Вещества с относительным содержанием в пиролизной смеси менее 1 % нами не рассматривались.

Из рис. 2 видно, что после экстракции полярным растворителем убыль площадей пиков веществ находится в соответствии с их величинами констант распределения. Достоинством экстракции является то, что в спорных случаях при идентификации соединений в сложных и многокомпонентных пиролизных смесях применение экстракции позволяет по убыли вещества в углеводородной фазе в соответствии с *P* определить природу соединения и более достоверно идентифицировать вещества при близких временах удерживания. Эта пиролизная смесь состоит из небольшого числа соединений (табл. 2), поэтому данной проблемы не возникает. Значения в таблице представляют собой отношение (в %) площади пика вещества к общей площади интегрированных компонентов хроматограммы.

Таблица 2. Значения констант распределения основных соединений, содержащихся в гексановых растворах пиролизных смесей в экстракционных системах *n*-гексан – полярная фаза

Table 2. Distribution constants of basic compounds present in hexane solutions of pyrolysis mixture in hexane – polar phase extraction systems

Вещество	ЭГ	ПГ	ДЭГ	ТрЭГ	ТЭГ	АН	ДМФА	ДМФА_5	ДМФА_10	ДМСО	Сульф
Инден	5,91	3,94	1,31	1,64	1,97	0,80	0,53	0,65	0,88	0,43	0,64
2-метилнафталин	7,02	4,68	1,56	1,95	2,34	0,89	0,44	0,63	0,95	0,43	0,58
Бифенил	14	3,36	1,12	1,40	1,68	0,68	0,31	0,46	0,73	0,59	0,58
2-этилнафталин	9,72	6,48	2,16	2,70	3,24	1,13	0,52	0,85	1,47	0,55	0,76
2-этилнафталин	3,84	2,56	0,85	1,07	1,28	0,66	0,22	0,37	0,61	0,23	0,32
Бифенилен	1,53	1,02	0,34	0,43	0,51	0,56	0,19	0,27	0,41	0,18	0,22
Дифенилметан	10,1	6,74	2,25	2,81	3,37	1,75	0,68	0,90	1,08	0,53	1,23

Характер изменения P замещенных нафталинов при появлении в них заместителей находится в полном соответствии с принципом аддитивности энергии Гиббса распределения [9]. В соответствии с ним мы обнаружили, что введение заместителя в молекулу арена приводит к росту величины $\lg P$ на значение логарифма инкремента соответствующей группы: метиленовой, этильной и винильной групп (см. нафталин – 2-метилнафталин – 2-этилнафталин – 2-этилнафталин). Таким образом, в случае замещенных аренов можно с удовлетворительной точностью прогнозировать константы распределения соединений с несколькими функциональными группами. В результате полученных данных можно сделать вывод о перспективности использования экстракционных систем на основе ДМФА, ДМСО, сульфолана, смеси ДМФА с 10 об.% воды для извлечения ароматических углеводородов и их углеводородных растворов из пиролизных смесей.

Заключение. Показано, что экстракция ПАУ полярным растворителем является удобным и эффективным способом селективного извлечения токсичных многокольчатых аренов из различных объектов.

Изучен новый класс растворителей – гликоли с эфирной группой – ДЭГ, ТрЭГ и ТЭГ и выявлены закономерности экстракции ароматических углеводородов этими растворителями. В целом степень извлечения аренов ДЭГ, ТрЭГ и ТЭГ гораздо выше, чем у ЭГ и ПГ, но они остаются недостаточно эффективными для извлечения ПАУ, так как значение константы распределения выше единицы. Наиболее селективные и эффективные растворители – ДМФА, ДМСО, сульфолан можно использовать для очистки пиролизных смесей от канцерогенных ароматических углеводородов. Кроме того, ДМСО ввиду дороговизны и нестабильности можно заменить на сульфолан, смесь ДМФА с 10 об.% воды.

Список использованных источников

1. Химическая энциклопедия: в 5 т. / редкол.: М. Кнунянц. – М.: Сов. Энцикл. – 1988. – Т. 1. – 519 с.
2. Ровинский, Ф. Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф. Я. Ровинский, Т. Я. Теплицкая, Т. А. Алексеева. – Л.: Гидрометеоиздат. – 1988 – 224 с.
3. Комплексный характер влияния полициклических ароматических углеводородов на метаболические процессы как важный фактор, определяющий особенности их канцерогенной активации / А. Г. Сыса [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 1. – С. 53–56.
4. Benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, and dibenzo(a, h)anthracene emissions from coal and waste tire energy generation at atmospheric fluidized bed combustion (AFBC) / A. Mastral [et al.] // *Env. Sci. & Tech.* – 2001. – Vol. 35, N 13. – P. 2645–2649. <https://doi.org/10.1021/es0015850>
5. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods / D. Poster [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2006. – Vol. 386, N 4. – P. 859–881. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0771-0>
6. Состав отходящих газов при каталитическом синтезе углеродных наноматериалов при пиролизном разложении пропан-бутановой смеси / Т. Н. Генарова [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 6. – С. 685–693. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-6-685-693>
7. Экстракция полициклических ароматических углеводородов полярными органическими растворителями и ионными жидкостями / С. М. Лещев [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 3. – С. 45–49.
8. Лещев, С. М. Сравнительная оценка сольватирующей способности растворителей различной природы по отношению к конденсированным ароматическим углеводородам / С. М. Лещев, А. В. Синькевич // Журн. прикл. хим. – 2003. – Т. 76. – С. 1522–1527.
9. Лещев С. М. О количественном критерии прочности пространственной структуры растворителей / С. М. Лещев, Е. М. Рахманько // ЖСХ. – 1990. – Т. 31, № 6. – С. 136–138.
10. Охрана окружающей среды и природопользование. Мониторинг окружающей среды. Выбросы от стационарных источников. «Определение полициклических ароматических углеводородов в газах и на частицах»: СТБ 17.13.05-04-2008 / ISO 11338-2:2003 – Минск : Стандарт-информ, 2008. – 19 с.
11. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) / N. E. Sánchez [et al.] // *Fuel.* – 2013. – Vol. 107. – P. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.065>
12. Экстракционные системы на основе полярных неводных растворителей и их применение для разделения, концентрирования и последующего определения органических соединений / С. М. Лещев [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, № 7. – С. 1286–1292.

13. Лещев, С. М. Сравнительная оценка эффективностей структурообразования и дисперсионных взаимодействий в органических растворителях различной природы и полярности / С. М. Лещев, Н. П. Новик // Журн. структур. химии. – 1999. – Т. 40, № 3. – С. 514–519.

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

References

1. Knunyanc M. (ed.). *Encyclopedia of chemistry. Vol. 1.* Moscow, Sovetskaya Encyclopedia Publ., 1988. 519 p. (in Russian).
2. Rovinskii F. Ya., Teplitskaya T. Ya., Alekseeva T. A. *Background monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons.* Leningrad, Gidrometioizdat Publ., 1988. 224 p. (in Russian).
3. Sysa A. G., Panibrat O. V., Babenko A. S., Shabunya P. S. The complex nature of the polycyclic aromatic hydrocarbon influence on metabolic processes as an important factor determining the characteristics of their carcinogenic activation. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2014, vol. 58, no. 1, pp. 53–56 (in Russian).
4. Mastral A., Callén M., García T., Lopez M. Benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, and dibenzo(a, h)anthracene emissions from coal and waste tire energy generation at atmospheric fluidized bed combustion (AFBC). *Environmental Science & Technology*, 2001, vol. 35, no. 13, pp. 2645–2649. <https://doi.org/10.1021/es0015850>
5. Poster D. L., Schantz M. M., Sander L. C., Wise S. A. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, vol. 386, no. 4, pp. 859–881. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0771-0>
6. Henarava T. M., Hrusheuski U. U., Krivosheev P. M., Penyazkov O. G., Buiakov I. F., Dmitrenko Yu. M., Zhdanok S. A., Chernukho A. P. The composition of the exhaust gases in catalytic synthesis during pyrolytic decomposition of propane-butane mixture. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 6, pp. 685–693 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-6-685-693>
7. Leshchev S. M., Antonchik V. V., Okaev E. B., Furs S. F. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons by polar organic solvents and ionic liquids. *Vestsi Natsyonal'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2013, no. 3, pp. 45–49 (in Russian).
8. Leshchev S. M., Sin'kevich A. V. Comparative evaluation of solvating ability of solvents of different nature with respect to condensed aromatic hydrocarbons. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, vol. 76, pp. 1483–1488. <https://doi.org/10.1023/b:rjac.0000012672.20129.30>
9. Leshchev S. M., Rahman'ko E. M. Quantitative criterion for the strength of a three-dimensional structure, in solvents. *Journal of Structural Chemistry*, 1990, vol. 31, no. 6, pp. 970–972. <https://doi.org/10.1007/bf00752176>
10. STB 17.13.05-04-2008 / ISO 11338-2:2003. *Environmental protection and nature management. Environmental monitoring. Emissions from stationary sources. "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in gases and on particles"*. Minsk, Standart-inform Publ. 2008. 19 p. (in Russian).
11. Sánchez N. E., Salafrañca J., Callejas A., Millera A., Bilbao R., Alzueta M. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). *Fuel*, 2013, vol. 107, pp. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.065>
12. Leshchev S. M., Rahman'ko E. M., Furs S. F., Romyancev I. Yu. Extraction systems based on polar non-aqueous solvents and their application for separation, concentration and subsequent determination of organic compounds. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 1991, vol. 46, no. 7, pp. 1286–1292 (in Russian).
13. Leshchev S. M., Novik N. P. Comparative estimation of the efficiency of structure formation and dispersion interactions in organic solvents of varying nature and polarity. *Journal of structural chemistry*, 1999, vol. 40, no. 3, pp. 424–427. <https://doi.org/10.1007/bf02700639>
14. Leschev S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances. *Ion exchange and solvent extraction*, 2001, vol. 15, pp. 295–330.

Информация об авторах

Лещев Сергей Михайлович – д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Leschev.sergey54@gmail.com

Генарова Татьяна Николаевна – науч. сотрудник, Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, Национальная академия наук Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

Information about the authors

Sergey M. Leschev – D. Sc. (Chemistry), Professor, Belarusian State University (4, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Leschev.sergey54@gmail.com

Tatsiana M. Henarava – Researcher, A. V. Luitkov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Science of Belarus (15, Brovki Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

Грушевский Владимир Владиславович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, ул. П. Бровки, 15, г. Минск, Республика Беларусь).

Пенязьков Олег Глебович – академик, д-р физ.-мат. наук, директор Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, Национальная академия наук Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Чернова Татьяна Андреевна – канд. биол. наук, вед. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь).

Uladzimir U. Hrusheuski – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Science of Belarus (15, Brovki Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Oleg G. Penyazkov – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Director of the A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Science of Belarus (15, Brovki Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Tatiana A. Chernova – Ph. D. (Biology), Leading Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 547.564.33:577.21:616-074

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-46-52>

Поступила в редакцию 03.09.2018

Received 03.09.2018

Ю. В. Матвейчук, **Е. М. Рахманько**

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ПИКРИНОВАЯ КИСЛОТА: ЕЕ ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОТ ДИНИТРОФЕНОЛОВ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Аннотация. Разработана методика экстракционной очистки пикриновой кислоты от примесей динитрофенолов с помощью диэтилового эфира при pH 3. Очищенную пикриновую кислоту применяли для определения креатинина по реакции Яффе на модельных системах и экстракционно-фотометрического определения основного вещества в высших четвертичных аммониевых солях (ЧАС) и примесей аминного характера в них. Показано, что на чувствительность определения креатинина влияет как чистота, так и концентрация пикриновой кислоты. Установлено, что для определения креатинина необходимо использовать раствор HPic с концентрацией 0,035 моль/л. Определение аминов в ЧАС и основного вещества также необходимо проводить только очищенной пикриновой кислотой во избежание искажения результатов.

Ключевые слова: пикриновая кислота, динитрофенол, креатинин, четвертичная аммониевая соль

Для цитирования. Матвейчук, Ю. В. Пикриновая кислота: ее экстракционная очистка от динитрофенолов и аналитическое применение / Ю. В. Матвейчук, Е. М. Рахманько // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 46–52. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-46-52>

Yu. V. Matveichuk, **E. M. Rakhman'ko**

Belarusian State University, Minsk, Belarus

PICRIC ACID: ITS EXTRACTION PURIFICATION FROM DINITROPHENOLS AND ANALYTICAL APPLICATIONS

Abstract. A procedure of extraction purification of picric acid from impurities of dinitrophenols with diethyl ether at pH = 3 has been developed. Purified picric acid was used to determine the creatinine by the Jaffe reaction on model systems and the extraction-photometric determination of the basic substance in higher quaternary ammonium (QAS) and amine impurities in them. It was shown that both the purity and the concentration of picric acid affect the sensitivity of the creatinine quantification. It was found that to determine creatinine, a solution of HPic with a concentration of 0,035 mol/l should be used. The determination of amines in the QAS and basic substance is also necessary to be carried out only with purified picric acid to avoid distortion of the results.

Keywords: picric acid, dinitrophenol, creatinine, quaternary ammonium salt

For citation. Matveichuk Yu. V., Rakhman'ko E. M. Picric acid: its extraction purification from dinitrophenols and analytical applications. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 46–52 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-46-52>

Введение. Достаточно широкое применение пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол, HPic) находит в аналитической химии. В работе [1] изучалась анионообменная экстракция пикрат-ионов с помощью четвертичных аммониевых солей (ЧАС), которые являются гидрофобными органическими ионами и имеют высокое сродство к органической фазе ионообменника. Пикриновая кислота применяется для фотометрического определения лекарственных средств, например производных фенотиазина, которые образуют с HPic оранжевые кристаллические соединения [2].

В работе [3] предлагается использовать HPic в качестве катализатора фотодеградации сульфадиазина, использующегося в качестве антибактериального средства. Кроме того, важной областью применения HPic является лабораторная клиническая диагностика, в частности, определение креатинина фотометрическим методом, основанное на реакции Яффе [4]. Креатинин, взаимодействуя с хиноидной формой HPic, образует пикрат креатинина, который в щелочной среде превращается в свою таутомерную форму, имеющую оранжево-красный цвет (интенсивность

окраски пропорциональна концентрации креатинина). Также пикриновая кислота (точнее, ее соль – пикрат натрия) находит применение для определения аминов ЧАС [5, 6].

Одним из основных способов синтеза НРіс является последовательная обработка фенола серной и азотной кислотами. На первой стадии происходит сульфирование фенола до моно- и дисульфокислот, на второй – идет нитрование фенолсульфокислот с отщеплением сульфогрупп и образованием тринитрофенола. Основными примесями в НРіс являются нитрофенолы, главным образом динитрофенолы. Очевидно, что качество НРіс играет важную роль при определении креатинина, особенно примесей аминов в ЧАС и основного вещества.

Чистота ЧАС – одно из основных условий их эффективного применения для изготовления мембран ионоселективных электродов и анионообменных (экстракционных) систем. В конечном продукте синтеза ЧАС всегда содержится значительное количество аминов: первичных, вторичных, третичных. В данной работе разработана методика экстракционной очистки пикриновой кислоты от динитрофенолов. Очищенную НРіс применяли для определения креатинина в модельных растворах и содержания основного вещества в ЧАС, а также примесей аминного характера в них.

Материалы и методы исследования. Используемые реактивы: гексан (ч.д.а.), диэтиловый эфир (ч.д.а.), 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ) (ч.д.а.), серная кислота (х.ч.), изопропиловый спирт (х.ч.), нитрат серебра (ч.), иодид калия (фиксанал), гидроксид натрия (ч.д.а.), пикриновая кислота (ч.) (ЗАО «Вектон») и синтезированная пикриновая кислота.

Растворы: 0,1 моль/л НРіс, а также 0,035; 0,0175; 0,00875 моль/л НРіс, приготовленные из очищенной пикриновой кислоты (ЗАО «Вектон» и синтезированной), 0,1 моль/л 2,4-ДНФ, 0,1 моль/л NaOH, 0,32 моль/л NaOH, H₂SO₄ (1:3), 177 мкмоль/л креатинин.

Использованные ЧАС: R-триоктадециламмоний (ТОД), R-трицетиламмоний (ТЦ), R-трилауриламмоний (ТЛ), триниооктадециламмоний (ТНОДА), R-трибутиламмоний (ТБ), R-триэтиламмоний (ТЭ), R-триметиламмоний (ТМ), 4(3,4-дихлороксибензил)бутилтриметиламмоний (ДЦФБТМ), 5(1,2,3-трилаурилокси)(оксиэтил)_nбензилтриметиламмоний ((оксиэтил)_nТМ), где R-3,4,5-трис(додецилокси)бензил-радикал.

Экстракционно-фотометрическое определение основного вещества в ЧАС и примесей аминов проводили при температуре 23±1 °С; оптическую плотность измеряли на спектрофотометре Solar PB 2201 при длине волны 410 нм, кювета 1 см.

В качестве референтного метода определения основного вещества в ЧАС использовали осадительное потенциометрическое титрование с помощью стандартного раствора нитрата серебра (стандартизировали потенциометрически по иодиду калия). Потенциал измеряли с помощью иономера М-160.1 МП, в качестве измерительного использовали серебряный электрод, в качестве вспомогательного – хлоридсеребряный ЭВЛ-1М3.1; для измерения рН – стеклянный электрод ЭСЛ-43–07СР.

Методика экстракционной очистки пикриновой кислоты. Поскольку пикриновая кислота хранится под слоем воды, то перед работой сушили ее между листами фильтровальной бумаги. Обычно пикриновая кислота содержит около 25 % влаги, содержание которой учитывали при взятии навески. Точную концентрацию НРіс и 2,4-ДНФ устанавливали по результатам потенциометрического титрования с помощью иономера И-160.1МП (в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1, для определения рН – стеклянный электрод ЭСЛ-43–07СР).

Спектры поглощения растворов НРіс и 2,4-ДНФ записывали на спектрофотометре Solar PB 2201 (кювета 1 см) в диапазоне длин волн от 280 до 450 нм.

Из исходных 0,1 моль/л растворов НРіс и 2,4-ДНФ готовили 0,0001 моль/л растворы, в которых создавали рН, приблизительно равный 9–10. Одним из самых важных условий проведения экстракционной очистки является подбор оптимального рН, для чего отбирали по 10 мл полученных растворов и создавали в них различные значения рН (с помощью раствора NaOH или H₂SO₄). Затем вносили полученный раствор в делительную воронку и добавляли 10 мл экстрагента (гексан или диэтиловый эфир), встряхивали в течение минуты. После расслаивания отбирали 8 мл органической фазы, которую обрабатывали 8 мл 0,01 моль/л раствора NaOH (рН ≈ 11–11,5)

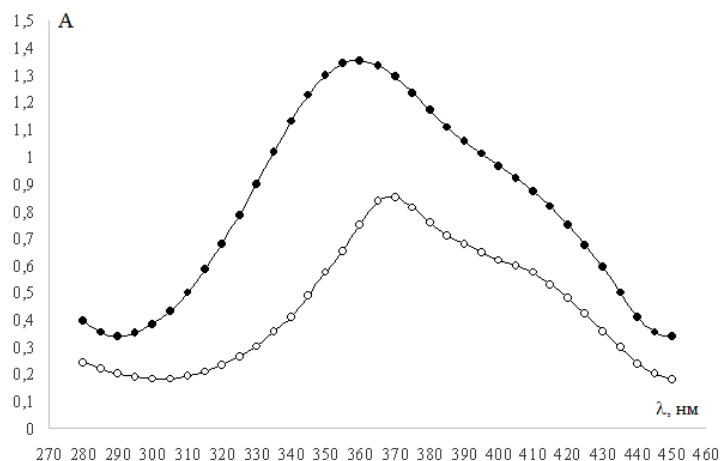


Рис. 1. Спектры поглощения (0,0001 моль/л): 1 – пикрат-ионов, 2 – 2,4-динитрофенолят-ионов в водных растворах
 Fig. 1. Absorption spectra (0.0001 mol/L) of 1 – picrate ions, 2 – 2,4-dinitrophenolate ions in aqueous solutions

с целью реэкстракции перешедших в органическую фазу динитрофенолов. Измеряли оптическую плотность в водной фазе как оставшейся после экстракции ($A_{\text{после экстр}}$), так и в полученном щелочном реэкстракте ($A_{\text{реэкстр}}$). Водную фазу, оставшуюся после экстракции, также подщелачивали до $\text{pH} \approx 11$. Коэффициент распределения (D) рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{A_{\text{реэкстр}}}{A_{\text{после экстр}}} \cdot n,$$

где n учитывает разбавление водной фазы гидроксидом натрия после экстракции.

Методика изучения влияния пикриновой кислоты на реакцию Яффе. Данный блок исследований связан с проверкой качества очищенной пикриновой кислоты по приведенной выше методике и проводился согласно ТУ ВУ 100117887.084–2008 «Набор реактивов для определения креатинина в биологических жидкостях».

Растворы пикриновой кислоты (0,035; 0,0175; 0,00875 моль/л) и гидроксида натрия (0,32 моль/л) прогревали до температуры измерения оптической плотности в помещении лаборатории (23 °С). В емкости из темного стекла смешивали пикриновую кислоту (каждой концентрации в отдельности) и гидроксид натрия в соотношении 1:1. Полученный раствор использовали не раньше, чем через 20 мин после приготовления и хранили не более 5 ч в плотно закупоренной склянке. В табл. 1 представлены анализируемые системы.

Таблица 1. Анализируемые системы
 Table 1. Analyzed systems

Объем креатинина, мл	Объем рабочего раствора, мл
0,1	1,9
0,2	1,8
0,3	1,7
0,4	1,6
0,5	1,5
1	1
1,5	0,5

Перед измерением оптической плотности смешивали поочередно соответствующий объем креатинина и рабочего раствора. Измерения оптической плотности (A) проводили через 50 и 150 с при длине волны 500 нм. По результатам измерений строили график зависимости ΔA ($\Delta A = A(150 \text{ с}) - A(50 \text{ с})$) от V (креатинина), мл. В качестве стандарта использовали 0,035 моль/л раствор пикриновой кислоты из диагностического набора реагентов для определения креатинина в биологических жидкостях (производитель НТПК «Анализ Х», г. Минск).

Методика потенциометрического определения содержания основного вещества в ЧАС. По точной навеске готовили 0,01 моль/л растворы ЧАС в изопропиловом спирте. Отбирали аликвоты растворов ЧАС объемом 10,0 мл, которые титровали 0,0102 моль/л раствором нитрата серебра. Определив объем нитрата серебра в точке эквивалентности, рассчитывали содержание основного вещества.

Методика экстракционно-фотометрического определения содержания основного вещества в ЧАС. Сущность методики заключается в том, что амины в щелочной среде гидролизуются и не переходят в пикратную форму, тогда как высшие ЧАС, независимо от среды, образуют ассоциаты $\text{ЧАС}^+\text{Pic}^-$.

По точной навеске готовили $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л растворы ЧАС в толуоле в мерных колбах объемом 25,0 мл (при необходимости растворы нагревали для увеличения растворимости ЧАС) и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворы пикрата натрия с рН 5,5–5,6 и рН 11–11,2 (раствор пикрата натрия получали путем кислотно-основного потенциометрического титрования HPic гидроксидом натрия до соответствующего значения рН с помощью иономера М-160.1 МП; в качестве измерительного использовали стеклянный электрод ЭСЛ-43–07СР, в качестве вспомогательного – хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1). Затем в делительные воронки отбирали по 10,0 мл растворов ЧАС и обрабатывали дважды 10 мл пикрата натрия с рН 5,5–5,6, встряхивая содержимое в течение 5 мин (аналогично проводили обработку ЧАС пикратом натрия с рН 11–11,2). После встряхивания и расслоения водной и органической фаз определяли оптическую плотность (A) органической фазы на спектрофотометре Solar РВ 2201 при длине волны 410 нм (кювета 10 мм). При рН 11–11,2 в пикратную форму переходят только катионы высших ЧАС, тогда как при рН 5,5–5,6 – как ЧАС, так и амины. Таким образом, в щелочной среде возможно определение содержания основного вещества в ЧАС (мас.%) по формуле:

$$\omega = \frac{CMV}{m}, \quad (3.1)$$

где C – концентрация ЧАС в толуоле после обработки толуольной фазы пикратом натрия с рН 11–11,2, моль/л; M – молярная масса ЧАС, г/моль; V – объем изначально приготовленного раствора ЧАС по навеске, мл; m – масса ЧАС, растворенной в толуоле, г.

Массовую долю аминов (мас.%) определяли по разности концентраций ЧАС, полученной после обработки пикратом натрия при рН 5,5–5,6 и 11–11,2. Молярный коэффициент поглощения раствора пикрата ТНОДА в гексане равен 8070 (по результатам потенциометрического осадительного титрования иодид ТНОДА содержит не менее 99,6 % основного вещества, в связи с чем ТНОДА был выбран в качестве «стандарта» для определения молярного коэффициента поглощения) [65–А].

Результаты и их обсуждение. Диссоциативная экстракция – один из лучших методов разделения веществ по способности их к диссоциации. Зависимость коэффициента распределения D кислот (HPic и 2,4-ДНФ) от рН ($[\text{H}^+]$) описывается уравнением:

$$D = \frac{P}{1 + \frac{K_d}{[\text{H}^+]}} \quad (1)$$

где P – константа распределения; K_d – константа диссоциации кислоты.

При условии, когда $\text{pH} \gg \text{p}K_d$, уравнение (1) преобразуется в следующее уравнение:

$$D = P \frac{[\text{H}^+]}{K_d} \quad (2)$$

если же $\text{pH} \ll \text{p}K_d$, то уравнение (2) имеет вид: $D = P$.

В нашем случае для разделения HPic и 2,4-ДНФ можно воспользоваться тем, что они заметно различаются по силе. Согласно [7], $\text{p}K_d$ (HPic) составляет 0,3, тогда как $\text{p}K_d$ (2,4-ДНФ) равно 4,02. В качестве экстрагентов применяли гексан и диэтиловый эфир, отличающиеся низкой темпера-

турой кипения. В табл. 2 обобщенно представлены данные значения коэффициентов распределения D для НРiс и 2,4-ДНФ, как основной примеси в экстракционных системах гексан–вода и диэтиловый эфир–вода. Из табл. 2 видно, что экстракцию динитрофенолов предпочтительнее проводить с помощью диэтилового эфира при pH 3.

Значение константы распределения P для НРiс в системе гексан–вода составляет $0,31 \pm 0,03$, для 2,4-ДНФ – $1,8 \pm 0,4$; для НРiс в системе диэтиловый эфир–вода составляет 30 ± 4 , для 2,4-ДНФ – 6 ± 1 .

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения D НРiс и 2,4-динитрофенола в системах гексан–вода и диэтиловый эфир–вода

Table 2. Distribution coefficients of D НРiс and 2,4-dinitrophenol in the hexane-water and diethyl ether-water systems

Гексан – экстрагент					
Значение pH					
Вещество, значение D	2	3	3,5	4	4,5
НРiс, $D_{\text{эксп}}$	$(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	–	–	–	–
НРiс, $D_{\text{расчет}}$	$(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(6,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(6,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
2,4-ДНФ, $D_{\text{эксп}}$	$1,81 \pm 0,32$	$1,20 \pm 0,35$	$0,91 \pm 0,23$	–	$0,14 \pm 0,03$
2,4-ДНФ, $D_{\text{расчет}}$	$1,7 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	$0,58 \pm 0,10$	$0,12 \pm 0,03$
Диэтиловый эфир – экстрагент					
Значение pH					
Вещество, значение D	2	3	3,5	4	4,5
НРiс, $D_{\text{эксп}}$	$0,75 \pm 0,10$	$0,10 \pm 0,02$	–	–	–
НРiс, $D_{\text{расчет}}$	$0,059 \pm 0,1$	$0,06 \pm 0,03$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(6,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
2,4-ДНФ, $D_{\text{эксп}}$	–	$5,5 \pm 1,1$	$3,5 \pm 1,2$	$3,0 \pm 1,2$	$0,9 \pm 0,2$
2,4-ДНФ, $D_{\text{расчет}}$	6 ± 1	$5,45 \pm 1,10$	$3,0 \pm 0,8$	$2,9 \pm 1,0$	$1,3 \pm 0,3$

Гексан значительно слабее экстрагирует НРiс, чем 2,4-ДНФ, так как в случае гексана NO_2 -группа вносит отрицательный вклад в величину P , а также OH -группа пикриновой кислоты значительно более полярна, чем у 2,4-ДНФ, поэтому и ее вклад более отрицательный. В связи с этим $P(\text{НРiс})$ для системы гексан–вода в 6 раз меньше, чем 2,4-ДНФ.

Из табл. 2 видно, наиболее селективно отделение 2,4-ДНФ осуществляется в системе гексан–вода, однако значение D для 2,4-ДНФ невысокое. Что потребует многократной экстракции. Поэтому предпочтительнее использовать экстракционную систему диэтиловый эфир–вода, для которой за однократную экстракцию при pH 3 можно извлечь до 90 % 2,4-ДНФ (двукратная экстракция позволит извлечь до 99 %), что достаточно для отделения его небольших количеств.

Диэтиловый эфир обладает лучшей экстракционной способностью по сравнению с гексаном, так как содержит атом кислорода, который способен усиливать сольватацию по атому водорода кислот (НРiс и 2,4-ДНФ), причем НРiс экстрагируется сильнее (D в 7 раз больше, чем для 2,4-ДНФ), так как НРiс более сильная кислота.

Для получения больших количеств очищенной пикриновой кислоты готовили 0,1 моль/л исходные растворы пикрата натрия, в которых создавали pH $3 \pm 0,1$. Затем отбирали по 250 мл полученного раствора и добавляли 250 мл диэтилового эфира, также встряхивали в течение минуты. После расслаивания промывали органическую фазу 0,01 моль/л NaOH. Оставшийся водный раствор после экстракции обрабатывали серной кислотой (1:3) до pH $\approx 0,5$, при этом выпадали кристаллы НРiс, которые переносили на бумажный фильтр.

Очищенную НРiс применяли для определения креатинина. На рис. 2 представлена зависимость ΔA от V (креатинина). Видно, что очищенная НРiс (рис. 2, зависимости 1, 2) и НРiс из диагностического набора (рис. 2, зависимость 3) дают очень близкие значения A (ΔA). Также наблюдается зависимость A от концентрации креатинина (в широком диапазоне) при различных концентрациях НРiс. Повышение концентрации НРiс в 2 и 4 раза не приводит к увеличению наклона кривых (рис. 2, зависимости 4–7), тогда как уменьшение концентрации НРiс в 2 раза (рис. 2, зависимости 9 и 10) приводит к уменьшению крутизны прямых и, как следствие, снижению

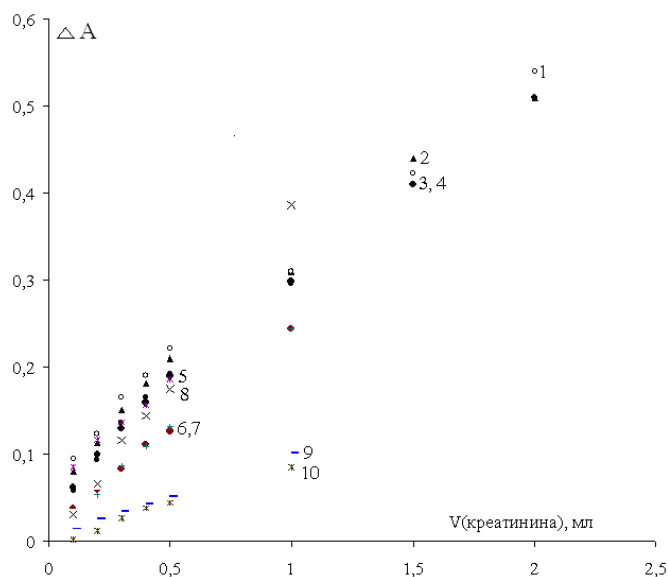


Рис. 2. Зависимость ΔA от $V(\text{креатинина})$, мл при использовании: 1 – очищенной HPic 0,035 моль/л («Вектон»), 2 – очищенной синтезированной HPic 0,035 моль/л, 3 – 0,035 моль/л HPic из диагностического набора реагентов, 4 – очищенной HPic 0,07 моль/л («Вектон»), 5 – очищенной синтезированной HPic 0,07 моль/л, 6 – очищенной синтезированной HPic 0,0175 моль/л, 7 – очищенной HPic 0,0175 моль/л («Вектон»), 8 – неочищенной HPic 0,035 моль/л, 9 – очищенной синтезированной HPic 0,00875 моль/л, 10 – очищенной HPic 0,00875 моль/л («Вектон»)

Fig. 2. The dependence of ΔA on $V(\text{creatinine})$, ml when using: 1 – purified HPic 0.035 mol / l («Vecton»), 2 – purified synthesized HPic 0.035 mol / l, 3 – 0.035 mol / l HPic from the diagnostic reagent kit, 4 – purified HPic 0.07 mol / l («Vecton»), 5 – purified synthesized HPic 0.07 mol / l, 6 – purified synthesized HPic 0.0175 mol / l, 7 – purified HPic 0.0175 mol / l («Vecton»), 8 – crude HPic 0.035 mol / l, 9 – purified synthesized HPic 0.00875 mol / l, 10 – purified HPic 0.00875 mol / l («Vecton»)

чувствительности определения креатинина. Применение неочищенной HPic также снижает крутизну прямой (рис. 2, зависимость 8), что нежелательно.

В табл. 3 обобщены результаты экстракционно-фотометрического определения содержания основного вещества в ЧАС и аминов с помощью очищенной HPic, а также результаты референтного потенциометрического осадительного титрования. Результаты экстракционно-фотометрического и титриметрического определения основного вещества в ЧАС согласуются между собой.

Таблица 3. Результаты по определению примесей аминов и основного вещества в высших ЧАС
Table 3. Results for the determination of amine impurities and the main substance in higher QAS

ЧАС	Содержание ЧАС, мас.%		Содержание аминов, мас.%
	экстракционно-фотометрическое определение	осадительное титрование	
ТОД	73,3	72,5	0,8
ТЦ	53,0	48,8	0,4
ТЛ	97,1	99,0	0,5
ТНОДА	–	99,6	0,4
ТБ	95,8	96,1	2,6
ТЭ	93,0	91,7	1,3
ТМ	75,5	76,1	1,6
ДЦФБТМ	17,7	21,1	2,4
(оксиэтил) ₂ ТМ	72,8	74,2	0,9
(оксиэтил) ₃ ТМ	65,8	68,2	1,2
(оксиэтил) ₄ ТМ	68,2	66,9	1,4

Выводы. Разработана методика экстракционной очистки HPic от примесей динитрофенолов. Подобран экстрагент – диэтиловый эфир и условия экстракции – pH 3. Очищенную HPic применяли для определения креатинина по реакции Яффе на модельных системах. Показано, что на чувствительность определения креатинина влияет концентрация HPic. Установили, что

для определения креатинина необходимо использовать раствор НРіс с концентрацией не менее 0,035 моль/л, более высокая концентрация НРіс не влияет на чувствительность определения. Применение неочищенной НРіс приводит к уменьшению чувствительности определения. Кроме того, очищенную НРіс применяли для экстракционно-фотометрического определения примесей аминов и основного вещества в ЧАС, находящихся в хлоридной, бромидной или иодидной формах. Для оценки достоверности полученных результатов использовали потенциометрическое осадительное титрование с нитратом серебра. Результаты обоих методик согласуются между собой.

Список использованных источников

1. Полищук, С. В. Применение анионообменных экстракционных систем для оценки параметров гидратации анионов / С. В. Полищук, Е. М. Рахманько // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 7. – С. 1891–1896.
2. Tarasiewicz M. Application of picric acid to the extraction colorimetric determination of phenothiazine derivatives / M. Tarasiewicz, H. Puzanowska-Tarasiewicz // *Microchim. Acta.* – 1973. – Vol. 61, № 5. – P. 721–728. <https://doi.org/10.1007/bf01218131>
3. Photodegradation of sulfadiazine catalyzed by p-benzoquinones and picric acid: application to charge transfer complexes / A. M. Mansour [et al.] // *RSC Adv.* – 2017. – Vol. 63, № 7. – P. 39989–39996. <https://doi.org/10.1039/c7ra05433e>
4. Креатинин. Методы определения и возможные ошибки / Л. М. Александрова [и др.] // *Лабораторна діагностика.* – 2011. – Т. 55, № 1. – С. 49–53.
5. Рахманько, Е. М. Применение кислотных красителей для определения микроколичеств высших четвертичных аммониевых солей в присутствии макроколичеств первичных, вторичных и третичных аминов / Е. М. Рахманько, Г. Л. Старобинец, Ж. С. Сорока // *Журн. аналит. химии.* – 1978. – Т. 33, № 11. – С. 2213–2217.
6. Рахманько, Е. М. Определение микропримесей высших аминов в высших четвертичных аммониевых солях / Е. М. Рахманько, Г. Л. Старобинец, С. М. Лещёв // *Журн. аналит. химии.* – 1979. – Т. 34, № 11. – С. 2244–2249.
7. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

References

1. Polishchuk S. V., Rakhman'ko E.M. Use of anion-exchange extraction systems for the evaluation of anion hydration parameters. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Russian Journal of Physical chemistry*, 1991, vol. 65, no. 7, pp. 1891–1896 (in Russian).
2. Tarasiewicz M., Puzanowska-Tarasiewicz H. Application of picric acid to the extraction colorimetric determination of phenothiazine derivatives // *Mikrochimica Acta*, 1973, vol. 61, no. 5, pp. 721–728. <https://doi.org/10.1007/bf01218131>
3. Mansour A. M., Soliman F. A., Shehab O. R., Abdel-Ghani N. T. Photodegradation of sulfadiazine catalyzed by p-benzoquinones and picric acid: application to charge transfer complexes. *RSC Advances*, 2017, vol. 63, no. 7, pp. 39989–39996. <https://doi.org/10.1039/c7ra05433e>
4. Aleksandrova L. M., Bilenets S. I., Habur T. A., Aristova Ye. Yu., Gavrilyuk L. S., Drobina A. L., Buzyrevskii V. O. Creatinine. Methods of detection and possible errors. *Laboratorna diagnostika [Laboratory diagnostics]*, 2011, vol. 55, no. 1, pp. 49–53 (in Russian).
5. Rakhman'ko E. M., Starobinets G. L., Soroka Z. S. Application of acidic dyes for determining micro amounts of higher quaternary ammonium salts in the presence of macro amounts of secondary or tertiary amines. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 1978, vol. 33, no. 11, pp. 2213–2217 (in Russian).
6. Rakhman'ko E. M., Starobinets G. L., Leshchev S. M. Determination of high amines as microimpurities in high quaternary ammonium salts. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 1979, vol. 34, no. 11, pp. 2244–2249 (in Russian).
7. Lurye Yu. Yu. *Handbook of Analytical Chemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 448 p. (in Russian).

Информация об авторах

Матвейчук Юлия Владимировна – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Рахманько Евгений Михайлович – д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Yulya V. Matveychuk – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Evgenii M. Rakhman'ko – D. Sc. (Chemistry), Professor, Belorussian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus).

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

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.638.1, 547.786.1
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-53-57>

Поступила в редакцию 20.03.2018
Received 20.03.2018

Д. П. Бойко, Д. С. Мартинкевич, В. А. Тарасевич

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

СИНТЕЗ ХАЛКОНОВ С ИЗОКСАЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

Аннотация. Проведен синтез новых халконов с потенциальной биологической активностью, включающий реакции хлорметилирования, N-алкилирования, конденсацию Кляйзена–Шмидта. Полученные соединения содержат в своей структуре изоксазольный фрагмент.

Ключевые слова: халконы, α , β -ненасыщенный кетонный мостик, хлорметилирование, конденсация Кляйзена–Шмидта

Для цитирования. Бойко, Д. П. Синтез халконов с изоксазольным фрагментом / Д. П. Бойко, Д. С. Мартинкевич, В. А. Тарасевич // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 53–57. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-53-57>

D. P. Boiko, D. S. Martsinkevich, V. A. Tarasevich

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

THE SYNTHESIS OF CHALCONES CONTAINING ISOXAZOLE MOIETY

Abstract. The synthesis of new chalcones with potential biological activity, including the reactions of chloromethylation, N-alkylation, Claisen-Schmidt condensation, was carried out. The compounds obtained contain an isoxazole moiety in their structure.

Keywords: chalcones, α , β -unsaturated ketone bridge, chloromethylation, Claisen-Schmidt condensation

For citation. Boiko D. P., Martsinkevich D. S., Tarasevich V. A. The synthesis of chalcones containing isoxazole moiety. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 53–57 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-53-57>

Получение новых биологически активных соединений и композиций на их основе в качестве потенциальных действующих веществ лекарственных препаратов и усилителей антимикробных средств – актуальное направление современной органической химии и фармакологии.

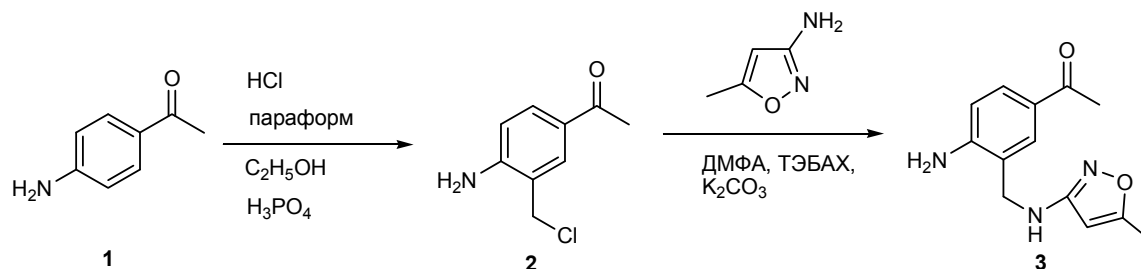
Халконы относятся к важной группе вторичных метаболитов, которые широко распространены в растительном мире. Их первичная структура включает два фенильных кольца соединенных α , β -ненасыщенным кетонным мостиком, который является ключевым компонентом, обуславливающим биологическую активность, и реакционным центром в синтезе различных гетероциклических соединений, включая флавоноиды [1], ауруны, пиразолины, пиримидины [2] и бензодиазепины [3]. Данный класс соединений обладает широким спектром фармакологической активности: противомикробной, противовоспалительной, болеутоляющей, противомаларийной, противоопухолевой, противовирусной, противотуберкулезной [4]. Производные халконов, в структуре которых имеются азотсодержащие гетероциклы, в последние годы вызвали повышенный интерес из-за доступности их синтеза. Ожидается, что эти продукты могут обладать новыми свойствами.

Цель работы – синтез новых производных халконов, содержащих фрагменты биологически активных аминов ряда изоксазола и установление их строения.

Синтез халконов проводили по схемам 1–5.

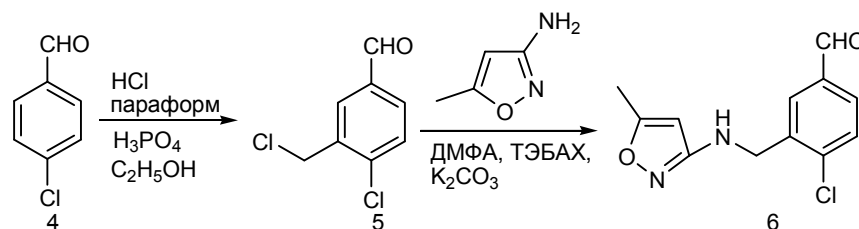
Ключевые промежуточные соединения были получены из 4-аминоацетофенона **1**. На первой стадии 4-аминоацетофенон подвергали реакции хлорметилирования по Блану [5] с образованием 4-амино-3-хлорметилацетофенона **2**. На второй стадии при взаимодействии хлорметильного производного **2** с 3-амино-5-метилизоксазолом был получен 1-(4-амино-3-((5-метилизоксазол-3-ил)метил)фенил)-этанон **3** (схема 1). Выходы соединений **2** и **3** соответственно 60 и 40 %.

Схема 1



Для проведения конденсации Кляйзена–Шмидта был получен альдегид **6** хлорметилированием 4-хлорбензальдегида **4** по методике [5] с последующим взаимодействием хлорметильного производного **5** с 3-амино-5-метилизоксазолом (схема 2). Выход соединения **6** составил 39 %.

Схема 2



Халконы **7** и **8**, содержащие фрагменты изоксазола, синтезированы по методике [6] (схемы 3, 4) конденсацией продуктов **3** и **6** с соединениями **4** и **1** соответственно. Реакции проводили при комнатной температуре. Выходы халконов **7** и **8** составили 43 и 44 % соответственно.

Схема 3

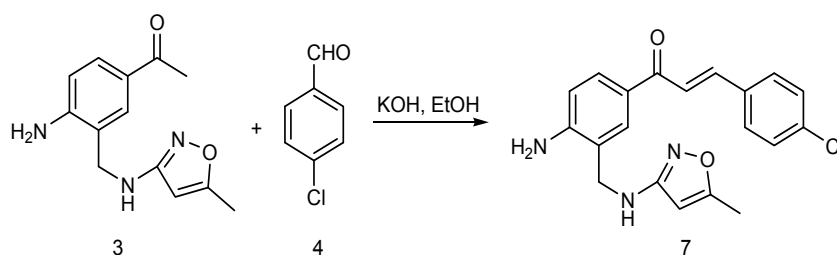
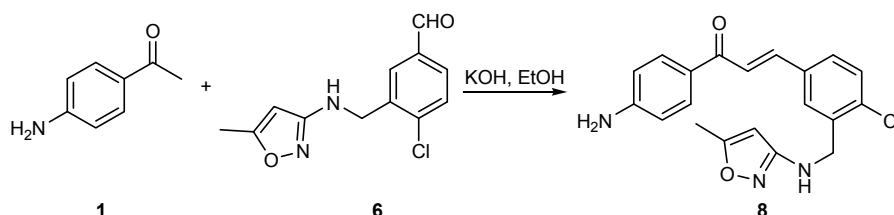
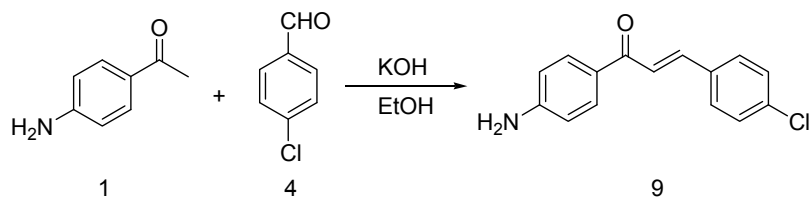


Схема 4



Для проведения биоиспытания в качестве стандарта был синтезирован (E)-1-(4-аминофенил)-3-(4-хлорфенил)проп-2-ен-1-он **9** по методике, предложенной в работе [7] (схема 5). Исходные соединения **1** и **4** вступали в реакцию конденсации Кляйзена–Шмидта. Выход халкона **9** составил 43 %.

Схема 5



Таким образом, осуществлен синтез халконов, содержащих фрагмент изоксазола, из них (Е)-1-(4-амино-3-((5-метилизоксазол-3-иламино)метил)фенил)-3-(4-хлорфенил)проп-2-ен-1-он **7** и (Е)-1-(4-аминофенил)-3-(4-хлор-3-((5-метилизоксазол-3-иламино)метил)фенил)проп-2-ен-1-он **8**, которые получены впервые. Строение синтезированных соединений установлено с применением спектроскопии ЯМР.

Экспериментальная часть. Используемые в работе реактивы и растворители имели квалификацию «ч.» и «ч.д.а.». Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance – 500 в CDCl_3 , DMSO-d_6 , внутренний стандарт – ТМС, рабочая частота 500 МГц для ^1H и 125 МГц для ^{13}C . Температуры плавления соединений определяли на блоке Кофлера. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Kieselgel 60F₂₅₄ (Merck) в системе этилацетат : гексан=1:6.

4-Амино-3-хлорметилацетофенон 2. К раствору 4-аминоацетофенона **1** (2 г, 15 ммоль) в этаноле (23 мл) добавляли концентрированную HCl (36,5 мл), параформальдегид (0,6 г, 20 ммоль), ортофосфорную кислоту (2 мл). Смесь перемешивали при температуре 35 °С в течение 8 ч, разбавляли водой и экстрагировали дихлорметаном (3×60 мл). Органический слой отделяли, сушили над безводным сульфатом натрия и перегоняли в вакууме. Полученный 4-амино-3-хлорметилацетофенон **2** (1,62 г, 60 %) использовали для следующего этапа синтеза без очистки. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 (δ , м.д.): 2,55 с (3H, Me), 4,55 с (2H, CH_2), 4,9 с (2H, NH_2), 7,41–7,45 д (1H, CH), 7,6 с (1H, CH), 7,81–7,87 д (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 (δ , м.д.): 26,4 (Me), 58 (CH_2Cl), 66,5, 124,8, 127,5, 128,4, 196,5 (C=O).

1-(4-Амино-3-((5-метилизоксазол-3-ил)метил)фенил)этанон 3. Смесь 3-амино-5-метилизоксазола (0,3 г, 3,06 ммоль), K_2CO_3 (0,5 г, 3,74 ммоль), 4-амино-3-хлорметилацетофенона **2** (0,5 г, 2,72 ммоль) в сухом диметилформамиде (9 мл) интенсивно перемешивали при температуре 90 °С в течение 8 ч. Смесь разбавляли хлороформом (50 мл) и экстрагировали дистиллированной водой (3×10 мл). Органическую фазу отделяли, сушили над безводным сульфатом натрия и перегоняли в вакууме. Выход 0,24 г (40 %). Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 (δ , м.д.): 2,10–2,12 д (3H, Me), 2,73 с (3H, Me), 2,92 д (2H, CH_2NH), 3,12–3,17 м (1H, NH), 4,36 д (1H, CH), 4,4 с (2H, NH_2), 5,47 с (1H, CH), 7,3 с (1H, CH), 7,86 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 (δ , м.д.): 7,6 (Me), 12,0 (Me), 36 (CH_2NH), 94 (CH), 110,2 (CH), 126,6 ($\text{C}(\text{O})$), 129 (CH), 129,8 (CCH_2NH), 130,4 (CH), 131,8 (CNH_2), 162,3 (C=N), 163,5 (CO), 168,3 (C=O).

4-Хлор-3-хлорметилбензальдегид 5. Смесь 4-хлорбензальдегида **4** (2 г, 14,2 ммоль), параформа (1,14 г, 3,8 моль), HCl (10 мл), этанола (8 мл) и ортофосфорной кислоты (2 мл) интенсивно перемешивали в течение 8 ч. при 50 °С. После охлаждения удаляли водный слой, органический слой разбавляли хлороформом (20 мл), промывали 10 %-ным водным раствором NaOH и водой до нейтральной среды, сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли в вакууме, продукт перекристаллизовывали из *n*-гексана. Выход 1,85 г, (69 %); т. пл. 62–64 °С. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 (δ , м.д.): 4,78 с (2H, CH_2), 7,52 д (1H, CH), 7,81–7,84 м (2H, 2CH), 9,98 с (1H, C(O)H). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 (δ , м.д.): 61,7 (CH_2Cl), 128,9 (CH), 129,3 (CH), 129,5 (CH), 131,6 ($\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 134,7 ($\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$), 140,9 (C-Cl), 190,8 (C(O)H).

4-Хлор-3-((5-метилизоксазол-3-иламино)метил)бензальдегид 6. Смесь 3-амино-5-метилизоксазола (0,8 г, 8,16 ммоль), K_2CO_3 (1,5 г, 10,87 ммоль), 4-хлор-3-хлорметилбензальдегида **5** (1,5 г, 7,94 ммоль) в сухом диметилформамиде (25 мл) интенсивно перемешивали при температуре 90 °С в течение 8 ч. Смесь разбавляли хлороформом (100 мл) и экстрагировали дистиллированной водой (3×100 мл). Органическую фазу отделяли, сушили над безводным сульфатом натрия и перегоняли в вакууме. Продукт перекристаллизовывали из *n*-гексана. Выход 0,77 г (39 %). Спектр

ЯМР ^1H , CDCl_3 (δ , м.д.): 1,23 т (2H, CH_2NH), 2,44 с (3H, CH_3), 2,9 д (1H, NH), 6,09 с (1H, CH), 7,26с (1H, CH), 7,51–7,53 дд (1H, CH), 7,82–7,88 дд (1H, CH), 9,98 с (1H, C(O)H). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 (δ , м.д.): 13,02 (Me), 61,26 (CH_2NH), 96,58, 128,23, 129,46, 133,76 (C-CHO), 138,75 (C-Cl), 140,96 (C- CH_2), 163,89 (C=N), 190,90 (C(O)H).

(E)-1-(4-амино-3-((5-метилизоксазол-3-иламино)метил)фенил)-3-(4-хлорфенил)проп-2-ен-1-она 7. К смеси 1-(4-амино-3-((5-метилизоксазол-3-ил)метил)фенил)этанона **3** (0,2 г, 0,816 ммоль) и 4-хлорбензальдегида **4** (0,11г, 0,816 ммоль) в абсолютном этаноле (12 мл) добавляли KOH (0,2 г, 3,65 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученную смесь разбавляли водой, нейтрализовали 10 %-ным раствором HCl и экстрагировали EtOAc (3×50 мл). Объединенный экстракт сушили над безводным сульфатом натрия и удаляли растворитель. Выход 0,12 г (43 %). Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 (δ , м.д.): 1,25 м (2H, CH_2), 2,03 с (3H, CH_3), 2,29 с (1H, NH), 4,11–4,15 т (2H, NH), 4,66 д (1H, CH), 5,54 с (1H, CH), 6,08 д (1H, CH), 7,261с (1H, CH), 7,29–7,31д (2H, 2CH), 7,45д (2H, 2CH), 7,87д (2H, 2CH). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 (δ , м.д.): 14,2 (CH_3), 60,6(CH_2NH), 94,4 (C=C-O), 96,6, 128,2, 128,4, 128,8, 129,4 (C=C), 130,8 (C=C), 163,9 (C-NH $_2$), 169,4 (C-O), 171,2 (C=O).

(E)-1-(4-аминофенил)-3-(4-хлор-3-((5-метилизоксазол-3-иламино)-метил)фенил)проп-2-ен-1-он 8. К смеси 4-хлор-3-((5-метилизоксазол-3-иламино)метил)бензальдегида **6** (0,77 г, 3,07 ммоль) и 4-аминоацетофенона **1** (0,41 г, 3,07 ммоль) в абсолютном этаноле (45 мл) добавляли KOH (0,77 г, 13,75 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученную смесь разбавляли водой, нейтрализовали 10 %-ным раствором HCl и экстрагировали EtOAc (3×50 мл). Объединенный экстракт сушили над безводным сульфатом натрия и удаляли растворитель. Выход 0,5 г (44 %). Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 (δ , м.д.): 2,28 с (3H, CH_3), 4,09–4,13 т (1H, NH), 4,66 д (2H, CH_2), 5,47 с (2H, NH $_2$), 5,53 с (1H, CH), 6,08–6,09 дд (2H, 2CH), 7,28–7,31 дд (2H, 2CH), 7,32–7,33 д (1H, CH), 7,39–7,46 дд (2H, 2CH), 7,51–7,52 д (1H, CH), 7,86–7,87 д (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 (δ , м.д.): 12,8 (CH_3), 60,4 (CH_2NH), 96,5 (C=C-O), 100,8, 128,1, 128,2, 128,3, 128,6 (C=C), 129,2, 129,4, 130,6 (C=C), 163,4 (C-NH $_2$), 163,8 (C-O), 171,1 (C=O).

(E)-1-(4-аминофенил)-3-(4-хлорфенил)проп-2-ен-1-он 9. К смеси 4-хлорбензальдегида **4** (1,4 г, 9,96 ммоль) и 4-аминоацетофенона **1** (1 г, 7,41 ммоль) в абсолютном этаноле (40 мл) добавляли KOH (1,5 г, 26,8 ммоль). Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и этиловым спиртом. Перекристаллизовывали из этанола. Выход 0,824 г (43 %); т. пл. 174,8–178,3 °C. Спектр ЯМР ^1H , DMSO- d_6 (δ , м.д.): 6,17 с (2H, NH $_2$), 6,60–6,62 дд (2H, 2CH), 7,47–7,48 дд (2H, 2CH), 7,54–7,57 дд (2H, 2CH), 7,62–7,63 дд (2H, 2CH), 7,73 д (1H, CH), 7,97 д (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , DMSO- d_6 (δ , м.д.): 121,2, 122,7 (C=C), 128,8, 130,0, 130,1, 130,5, 134,4, 134,9 (C-Cl), 142,2 (C=C), 155,3 (C-NH $_2$), 187,8 (C=O).

Список использованных источников

1. Synthesis and PGE $_2$ inhibitory activity of 5,7-dihydroxyflavones and their *o*-methylated flavone analogs / T. T. Dao [et al.] // Archives of Pharmacal Research. – 2003. – Vol. 26, № 5. – P. 345–350. <https://doi.org/10.1007/bf02976690>
2. Aitmambetov, A. Interaction of synthetic analogues of natural chalcones and flavones with guanidine / A. Aitmambetov, Z. Menlimuratova // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2003. – Vol. 29, № 2. – P. 175–176. <https://doi.org/10.1023/a:1023216600889>
3. Enantioselective synthesis of 2-substituted-1,5-benzodiazepines through Domino reaction of *o*-phenylenediamine and chalcone derivatives / X. Fu [et al.] // European Journal of Organic Chemistry. – 2011. – № 27. – P. 5233–5236. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201100938>
4. Chalcone as a versatile moiety for diverse pharmacological activities / H. Prashar [et al.] // International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research. – 2012. – Vol. 3, № 7. – P. 1913–1927.
5. Fuson, R. C. Chloromethylation of aromatic compounds / R. C. Fuson, C. H. McKeever // Organic reactions. – JohnWiley&Sons, Inc., 2011. – P. 63–90. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or001.03>
6. Синтез и противомикробная активность халконов с бензотриазолилметильными и имидазолилметильными заместителями / Л. В. Тинь [и др.] // Журн. орган. химии. – 2014. – Т. 50, № 12. – С. 1786–1793.
7. Cheng, M. A solid phase synthesis of chalcones by Claisen-Schmidt condensations / M. Cheng, R. S. Li, G. Kenyon // Chinese Chemistry Letters. – 2000. – Vol. 11, № 10. – P. 851–854.

References

1. Dao T. T., Chi Y. S., Kim J., Kim H.P., Kim S., Park H. Synthesis and PGE₂ inhibitory activity of 5,7-dihydroxyflavones and their *o*-methylated flavone analogs. *Archives of Pharmacal Research*, 2003, vol. 26, no. 5, pp. 345–350. <https://doi.org/10.1007/bf02976690>
2. Aitmambetov A., Menlimuratova Z. Interaction of synthetic analogues of natural chalcones and flavones with guanidine. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2003, vol. 29, no. 2, pp. 175–176. <https://doi.org/10.1023/a:1023216600889>
3. Fu X., Feng J., Dong Z., Lin L., Liu X., Feng X. Enantioselective synthesis of 2-substituted-1,5-benzodiazepines through Domino reaction of *o*-phenylenediamine and chalcone derivatives. *European Journal of Organic Chemistry*, 2011, no. 27, pp. 5233–5236. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201100938>
4. Prashar H., Chawla A., Sharma A.K., Kharb R. Chalcone as a versatile moiety for diverse pharmacological activities. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 2012, vol. 3, no. 7, pp. 1913–1927.
5. Fuson R. C., McKeever C.H. Chloromethylation of aromatic compounds. *Organic reactions*. JohnWiley&Sons, Inc., 2011, pp. 63–90. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or001.03>
6. Chinh L. V., Hung T. N., Nga N. T., Hang T. T. N., Mai T. T. N., Tarasevich V.A. Synthesis and antimicrobial activity of chalcones containing benzotriazolylmethyl and imidazolylmethyl substituents. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2014, vol. 50, no. 12, pp. 1767–1774. <https://doi.org/10.1134/s1070428014120094>
7. Cheng M. A., Li R. S., Kenyon G. A solid phase synthesis of chalcones by Claisen-Schmidt condensations. *Chinese Chemistry Letters*, 2000, vol. 11, no. 10, pp. 851–854.

Информация об авторах

Бойко Дарья Павловна – мл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dashik92_1992@mail.ru

Мартинкевич Денис Сергеевич – стажер мл. науч. сотрудника, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: den13martinkevich@gmail.com

Тарасевич Владимир Александрович – д-р хим. наук, зав. лаб. полимерных биоактивных веществ, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tar@ichnm.basnet.by

Information about the authors

Daria P. Boiko – Junior Researcher, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36; F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashik92_1992@mail.ru

Denis S. Martinskevich – trainee of Junior Researcher, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36; F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: den13martinkevich@gmail.com

Vladimir A. Tarasevich – D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory of Polymer Bioactive Substances, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36; F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tar@ichnm.basnet.by

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 547.288. 3:547.759.32

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-58-63>

Поступила в редакцию 20.03.2018

Received 20.03.2018

В. Э. Найдёнов, З. И. Куваева, Д. В. Лопатик, М. М. Маркович, А. В. Микулич*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***ПРЕПАРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ N-АЦЕТИЛ-3-ИНДОЛИНОНОВ**

Аннотация. Соединения, содержащие в своей структуре индольный цикл, обладают биологической активностью и являются источником для разработки новых лекарственных средств. Для их органического синтеза активно используются в качестве исходных веществ N-ацетил-3-индолиноны. Разработаны препаративные методики получения N-ацетил-3-индолинонов, применяемых в качестве исходных соединений для синтеза конденсированных производных индола, обладающих высокой терапевтической активностью. Синтез N-ацетил-3-индолинонов осуществляли путем диацетилирования и циклизации N-(2-карбоксифенил)глицина и его 4-бромпроизводного с образованием N,O-диацетилиндоксидов с последующим гидролизом полученных соединений до целевых индолинонов. Установлено, что бромзамещенные производные обладают повышенной стабильностью по сравнению с аналогами, не содержащими брома в бензольном кольце индольного ядра, в результате чего при их использовании в реакции повышается выход целевых продуктов.

Ключевые слова: N-(2-карбоксифенил)глицин, N,O-диацетилиндоксил, 5-бром-N,O-диацетилиндоксил, уксусный ангидрид, натрия сульфит, N-ацетил-3-индолинон, N-ацетил-5-бром-3-индолинон

Для цитирования. Препаративный синтез N-ацетил-3-индолинонов / В. Э. Найдёнов [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 58–63. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-58-63>

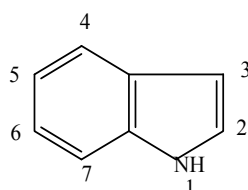
V. E. Naidenov, Z. I. Kuvaeva, D. V. Lopatik, M. M. Markovich, A. V. Mikulich*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***PREPARATIVE SYNTHESIS OF N-ACETYL-3-INDOLINONES**

Abstract. Compounds that contain an indole cycle in their structure have biological activity and are a source for the development of new medicinal products. N-acetyl-3-indolinones are actively used as incoming substance for their organic synthesis. Preparative methods for the obtaining of N-acetyl-3-indolinones, used as incoming substances for the synthesis of condensed indole derivatives with high therapeutic activity, have been developed. Synthesis of N-acetyl-3-indolinone was performed by deacetylation and cyclization of N-(2-carboxyphenyl) glycine and its 4-bromo-derivative to form N,O-diacetylindoxyls followed by hydrolysis of the obtained compounds to target indolinones. It was established that brominated derivatives have increased stability as compared with the analogues which do not contain bromine on the benzene ring of the indole nucleus, resulting in the increase in the yield of desired products in the reaction.

Keywords: N-(2-carboxyphenyl) glycine, N,O-diacetylindoxyl, 5-bromo-N,O-diacetylindoxyl, acetic anhydride, sodium sulfite, N-acetyl-3-indolinone, N-acetyl-5-bromo-3-indolinone

For citation. Naidenov V. E., Kuvaeva Z. I., Lopatik D. V., Markovich M. M., Mikulich A. V. Preparative synthesis of N-acetyl-3-indolinones. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 58–63 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-58-63>

Введение. Большая часть биологически активных веществ и лекарственных средств имеют структуру полициклического строения, при этом некоторые из них являются гетероциклическими соединениями, содержащими индольный фрагмент:



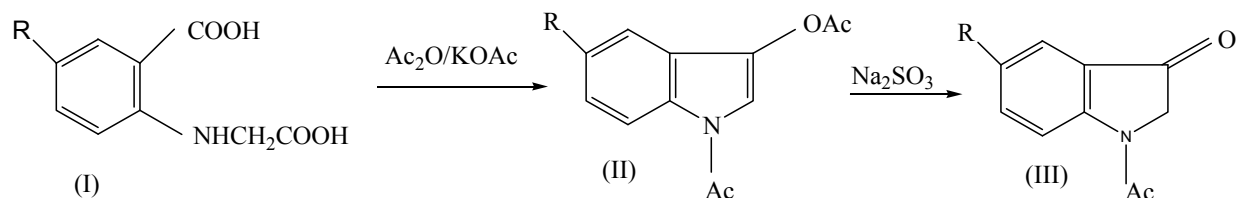
Поэтому естественно, что в последнее время высокими темпами развивается направление в области синтеза и исследования свойств производных индола. В результате появляются новые эффективные лекарственные средства широкого профиля действия [1, 2].

Среди разнообразных методов органического синтеза соединений, содержащих индольный фрагмент, активно применяется синтез с использованием в качестве исходных соединений N-ацетил-3-индолинон и N-ацетил-5-бром-3-индолинон. Эти вещества существуют в двух таутомерных формах: кетонной и енольной. Более устойчивым является кетонный таутомер, который обладает очень перспективной с точки зрения органического синтеза структурой, обеспечивающей возможность получения на ее основе целого ряда производных. Кроме кетогруппы, реакционная способность определяется также наличием вторичной аминогруппы, активного 2-метилевого звена и способностью к введению заместителей в бензольный цикл [2]. Ацилирование вторичной аминогруппы 3-индолинона способствует повышению устойчивости этого соединения к окислению. Все это является основой для использования 3-индолинона в синтезах биологически активных веществ [3–11].

Работы российских ученых по изучению фармакологической активности конденсированных производных индола показали, что эти соединения обладают антигипоксическим, гепатопротекторным, противоотечным и актопротекторным действием [3–8]. Известны работы в этой области и японских исследователей [9–11].

Производные индолинона, содержащие активную оксогруппу, до сих пор являются труднодоступными и дорогостоящими соединениями. Это сдерживает дальнейшее развитие исследований при разработке синтеза перспективных биологически активных веществ и новых лекарственных средств.

Для получения производных 3-индолинона чаще всего применяется реакция циклизации N-(2-карбоксифенил)глицина (I) путем его обработки кипящим уксусным ангидридом до получения N,O-диацетилиндоксила (II) Выделенные N,O-диацетилиндоксилы подвергают селективному гидролизу по ацетильной группе в положении 3 при действии сульфита натрия в водной среде до образования N-ацетил-3-индолинона (III) [4, 15].



Ia, IIa, IIIa: R = H; **Ib, IIb, IIIb:** R = Br

Цель работы – разработка условий препаративного синтеза N-ацетил-3-индолинона и N-ацетил-5-бром-3-индолинона с использованием лабораторного реактора с последующим гидролизом соответствующих N,O-диацетилиндоксидов, а также выяснение влияния наличия брома в бензольном кольце на реакционную способность и стабильность получаемых соединений и определение их физико-химических характеристик.

Результаты исследований и их обсуждение. Синтез N-(2-карбоксифенил)глицина (соединение **Ia**), с последующим его бромированием до N-(4-бром-2-карбоксифенил)глицина (соединение **Ib**) описан нами ранее [16]. Имеются публикации об использовании указанных соединений в качестве интермедиатов для получения N,O-диацетилиндоксидов (соединения **IIa,б**) [12, 13] и N-ацетил-3-индолинонов (соединения **IIIa,б**) [14, 15]. Проведенные экспериментальные проверки указанных методик показали, что для масштабирования они нуждаются в доработке.

При проведении экспериментальной работы синтеза осуществляли в лабораторном металлическом реакторе. В таблице приведены характеристики синтезированных соединений. Полученные N,O-диацетилиндоксилы растворимы в низших спиртах и обычных органических растворителях за исключением углеводов. Синтезированные индолиноны также растворимы в указанных растворителях за исключением диэтилового эфира. Следует отметить, что бром-

содержащие производные индола имеют более высокую температуру плавления и хуже растворяются по сравнению с их аналогами, не содержащими в качестве заместителя брома.

Из данных таблицы видно, что бромсодержащие производные в реакциях превращения образуют продукты с более высоким выходом. Вероятно, наличие в молекуле брома оказывает стабилизирующее действие по отношению к окислению в процессах ацетилирования и гидролиза указанных соединений. При этом в случае использования в реакциях незамещенных аналогов можно наблюдать появление окраски продуктов реакции и повышенное образование смолообразных побочных веществ.

Описано получение N-ацетил-3-индолинонов при гидролизе N,O-дицетилиндоксилов с использованием сульфита натрия [4,14] и металлического натрия [15]. Отличительной особенностью сульфита натрия является то, что он обладает сильными восстановительными свойствами. Предпринятые нами попытки проведения гидролиза с применением ряда других восстановителей щелочной природы (натрия сульфида, натрия нитрита) не привели к успеху. Целевой индолинон не образовывался вообще или происходило осмоление продуктов реакции. Положительный результат был получен только при использовании бикарбоната аммония. В результате было показано, что сульфит натрия и бикарбонат аммония являются наиболее подходящими агентами для получения 3-индолинона при гидролизе N,O-диацетилиндоксила.

Следует отметить, что при гидролизе соединения **IIa** образуется два вида осадков с различной температурой плавления и различающихся по цвету: нижний светло-бежевого цвета и голубоватый верхний. Полученные результаты элементного анализа и ИК-спектроскопии выделенных продуктов полностью идентичны.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Physicochemical characteristics of the synthesized compounds

Наименование	T _{пл} , °C	Брутто-формула	Найдено, %				Вычислено, %			Выход, %
			C	H	Br	N	C	H	N	
N-(2-карбокси-фенил)глицин (Ia)	219	C ₉ H ₉ NO ₄	55,38	4,63	–	6,75	55,38	–	7,18	89
N-(4-бром- 2-карбокси-фенил)глицин (Ib)	230 с разложением	C ₉ H ₈ BrNO ₄	39,64	3,21	28,96	5,03	39,44	29,16	5,11	77
N,O-диацетил-индоксил (IIa)	78,5–79,5	C ₁₂ H ₁₁ NO ₃	66,58	5,08	–	6,37	66,35	–	6,45	38
5-бром- N,O-ди-ацетилиндоксил (IIb)	124–125	C ₁₂ H ₁₀ BrNO ₃	49,02	3,39	27,62	4,06	48,67	26,99	4,73	70
N-ацетил-3-индолинон (IIIa)	120–128 130–137	C ₁₀ H ₉ NO ₂	68,42	5,17	–	7,75	68,56	–	8,00	87
N-ацетил-5-бром-3-индолинон (IIIb)	184–185	C ₁₀ H ₈ BrNO ₂	47,07	5,13	31,50	4,86	47,27	31,45	5,51	97

Экспериментальная часть. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре «Nicolet Protégé-460» в таблетках, запрессованных с KBr; спектры ЯМР ¹H – на спектрометре Bruker «Avance-400» в дейтерохлороформе. Чистоту продуктов контролировали методом ТСХ на пластинках с силикагелем Merck 60 F₂₅₄. В качестве растворителя образцов применяли метанол, элюэнта – смесь хлороформа и ледяной уксусной кислоты (19:1 по объему). Температуру плавления определяли на столике Бюэтиуса.

Синтезы осуществляли в лабораторном металлическом реакторе объемом 10 л, который представляет собой цилиндрический эмалированный сосуд диаметром 250 мм и сферическим дном с отверстием для выгрузки, со съемной крышкой, рубашкой и якорной мешалкой. В крышке реактора имеются четыре отверстия: для загрузки исходного сырья, установки обратного холодильника, мешалки и датчика температуры. Для реактора используется верхнеприводная мешалка модели IKA RW20 с регулируемой скоростью вращения. Теплоноситель для обогрева рубашки – силиконовое масло ПС-100, диапазон рабочих температур: от +25 до +170°C. Подача

и нагрев теплоносителя осуществляется при помощи циркуляционного ультратермостата U-10. Для охлаждения рубашки реактора применяли 30 %-ный раствор этилового спирта в воде. Минимальная температура охлаждения $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Подачу охлаждающего раствора осуществляли через циркуляционный рефрижератор WCR-P8.

N-(2-карбоксифенил)глицин (Ia) и **N-(4-бром-2-карбоксифенил)глицин (Iб)** – синтез описан в работе [16].

N,O-диацетилиндоксил (IIa). Смесь 1587 мл (16,8 моль) уксусного ангидрида и 362 г (3,69 моль) высушенного ацетата калия загружали в лабораторный реактор и нагревали до кипения при перемешивании. Затем добавляли в 6 приемов суспензию 362 г (1,85 моль) соединения **Ia** в 780 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь кипятили 20 мин, быстро охлаждали до $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и вводили при перемешивании 2610 мл воды, охлажденной до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Перемешивали до образования суспензии и дополнительно выдерживали 10–15 мин при постоянном охлаждении рубашки реактора. Полученную суспензию выгружали из реактора, отфильтровывали образовавшийся осадок, промывали дважды по 290 мл 50 %-ной уксусной кислоты и трижды по 290 мл 50 %-ного этилового спирта. Получили после сушки в вакууме 154 г (38 %) продукта, который кристаллизовали из этилового спирта с активированным углем. После сушки в вакууме выделяли 120 г соединения **IIa** в виде кристаллов желтоватого цвета. R_f составляет 0,56.

ИК-спектр (cm^{-1}): 3468 (NH), 1741 (COO), 1698 (-C(O)- N), 1211 (C-N).

Спектр ЯМР¹ H (δ , м.д.): 8,46д(7), 7,71 (2), 7,54д (4), 7,40т (6), 7,31т (5), 2,61с (CH₃COO), 2,39с (CH₃CO).

5-бром-N,O-диацетилиндоксил (IIб) получали по приведенной выше методике с использованием при загрузке 2420 мл (25,65 моль) уксусного ангидрида, 307 г (3,13 моль) калия ацетата и 307 г (1,12 моля) соединения **Iб** в 650 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь по окончании реакции разбавляли 2560 мл воды. Полученный осадок отфильтровывали и промывали дважды по 250 мл 50 %-ной уксусной кислоты и дважды по 150 мл 50 %-ного этилового спирта. После сушки при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ получили 233 г (70,2 %) продукта, который кристаллизовали из этилового спирта с активированным углем. Сушили при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выделяли 200 г соединения **IIб** в виде желтоватых кристаллов. R_f составляет 0,65.

ИК-спектр (cm^{-1}): 3420 (NH), 1756 (COO), 1715(-C(O)- N), 1210 (C-N).

Спектр ЯМР¹ H (δ , м.д.): 8,34д (7), 7,71с (2), 7,67д (4), 7,46д (6), 2,60с (CH₃COO), 2,38с (CH₃CO).

N-ацетил-3-индолинон (IIIa). В лабораторный реактор заливали 1460 мл воды и нагревали до температуры $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, загружали и растворяли при перемешивании 94,58 г (0,75 моль) натрия сульфита безводного, затем вводили 68,2 г (0,314 моль) продукта **IIa** и перемешивали при температуре $70\text{--}75\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5 ч. Реакционную смесь охлаждали до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, выгружали и оставляли на несколько часов при указанной температуре. Выпавшие 2 слоя осадка, отличающихся по окраске, отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили при комнатной температуре на воздухе, а затем в вакууме до постоянной массы. Суммарный выход **IIIa** 47,78 г (86,86 %). Перекристаллизация из воды и изопропилового спирта с активированным углем. R_f составляет 0,46.

ИК-спектр (cm^{-1}): 3412 (NH), 1716 (C=O), 1676 (-C(O)- N), 1284 (C-N).

Спектр ЯМР¹ H (δ , м.д.): 8,55д (7), 7,74д (4), 7,66т (6), 7,22т (5), 4,29с (2), 2,32с (CH₃CO).

N-ацетил-5-бром-3-индолинон (IIIб). Синтез осуществляли аналогично синтезу продукта **IIIa**. В 1525 мл воды, нагретой до $70\text{--}72\text{ }^{\circ}\text{C}$, вводили 97,83 г (0,78 моль) натрия сульфита безводного, после растворения добавляли 96,2 г (0,325 моль) продукта **IIб** и перемешивали при указанной температуре 4,5 ч. Реакционную смесь охлаждали до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, осадок отделяли фильтрацией, промывали трижды водой по 160 мл и сушили при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Получили 74,5 г (97,8 %) вещества **IIIб** желтого цвета. Перекристаллизация из 70 % спирта (по объему). R_f составляет 0,43.

ИК-спектр (cm^{-1}): 3412 (NH), 1716 (C=O), 1672 (-C(O)- N).

Спектр ЯМР¹ H (δ , м.д.): 8,43д (7), 7,81с (4), 7,71д (6), 4,30с (2), 2,30с (CH₃CO).

Заключение. Разработаны препаративные методики синтеза N-ацетил-3-индолинона и N-ацетил-5-бром-3-индолинона при проведении процесса с использованием лабораторного реактора. Определены физико-химические характеристики синтезированных N-ацетилиндолинонов. На основании полученных результатов установлено, что присутствие брома в 5-бензольном

кольце индольного ядра повышает стабильность и тем самым выход бромпроизводных индола в реакциях превращения по пиррольному кольцу. Синтезированные N-ацетил-3-индолиноны пригодны для применения в качестве исходных веществ при получении биологически активных производных индола, проявляющих терапевтическую активность и перспективных в качестве лекарственных средств.

Список использованных источников

1. Граник, В. Г. Гетероциклизация производных индоксила и оксииндола / В. Г. Граник, С. Ю. Рябова, Т. В. Головки // Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов / под ред. В. Г. Карцева. – М.: IBS PRESS, 2003. – Т. 1. – С. 91–117.
2. Рябова, С. Ю. Успехи химии индоксила (Обзор) / С. Ю. Рябова, В. Г. Граник // Хим.-фарм. журн. – 1995. – Т. 29, № 12. – С. 3–32.
3. Вележева, В. С. 1-Ацетил-2-бром-3-индолинон в синтезе тиазоло[4,4-б]индолов, их дигидропроизводные и гексагидроимидазо{4,5-б}индол-2-онов / В. С. Вележева, А. Ю. Лепешкин, А. Ю. Федотова // Хим.-фарм. журн. – 1996. – Т. 20, № 10 – С. 37–41.
4. Вележева, В. С. Строения, превращения и фармакологическая активность. V. Имидазо[4,5-б]индолы / В. С. Вележева, А. Б. Томчин, А. И. Мельман, В. В. Марышева // ЖОрХ. – 1998. – Т. 34, № 4. – С. 604–617.
5. Антигипоксическая и противоотечная активность новых конденсированных производных индола / В. В. Марышева [и др.] // Экспериментальная и клиническая фармакология. – 2002. – Т. 65, № 4. – С. 51–55.
6. Синтез и фармакологическая активность производных тиазоло[4,4-б]индола / В. В. Марышева [и др.] // Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии. – 2007. – Т. 5, № 2. – С. 2–19.
7. Производные тиомочевины и тиосемикарбазида. Строение, превращения, фармакологическая активность. 10. Синтез, фармакологические и фармакокинетические свойства новых антигипоксанта и антисурдитанта томпазина / А. Б. Томчин [и др.] // Хим.-фарм. журн. – 2008. – Т. 42, № 5. – С. 15–23.
8. Марышева, В. В. Гепатопротекторное действие производных тиазоло[5,4-б]индола / В. В. Марышева, А. И. Гаврев, П. Д. Шабанов // Психофармакология и биол. наркологи. – 2006. – Т. 6, № 4. – С. 1351–1354.
9. Michael additions of 1,2-dihydro-3H-indol-3-ones and some reactions of Michael adducts with ammonium acetate / T. Kawasaki [et al.] // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. – 1999. – № 3. – P. 327–331. <https://doi.org/10.1039/a807895e>
10. Synthesis 2-flyl-2,3-dihydro-1-indol-3-ones *in situ* Claisen rearrangement of 2,3-dihydro-1H-indol-3-ones with allyl alcohol / T. Kawasaki [et al.] // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. – 1996. – № 7. – P. 729. <https://doi.org/10.1039/p19960000729>
11. Addition-cyclisation of 2-hydroxy-2,3-dihydroindol-3-ones with acetylenecarboxylate: preparation of Furo(2,3) indols / M. Sakamoto [et al.] // Heterocycles. – 1998. – Vol. 48, № 5. – P. 975–977. <https://doi.org/10.3987/com-98-8134>
12. Островская, В. М. O,N-диацетилиндоксил / В. М. Островская, И. А. Горкер // Методы получения химических реактивов и препаратов. – М.: ИРЕА, 1969. – Вып. 17. – С. 36–38.
13. Островская, В. М. 5-бром- O,N-диацетилиндоксил / В. М. Островская, И. А. Горкер // Методы получения химических реактивов и препаратов. – М.: Химия, 1969. – Вып. 18. – С. 44–46.
14. Improved preparatory method for N,O-diacetylinodoxyl and N-acetylinodoxyl / D. Baileanu [et al.] // Rev. Roum de Chimie. – 1967. – Vol. 12, № 2. – P. 105–108.
15. Жунгиету, Г. И. Индоксил, его аналоги и производные / Г. И. Жунгиету. – Кишинёв: Штиница, 1979. – С. 24–25.
16. Синтез N-(4-бром-2-карбоксивенил)глицина / Д. В. Юшкин [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 4. – С. 62–65.

References

1. Granik V. G., Ryabova S. Y., Golovko T. V. Heterocyclization of derivatives of indoxyl and oxyindole. *Selected methods for the synthesis and modification of heterocycles. Vol. 1.* Moscow, IBS PRESS Publ., 2003, pp. 91–117 (in Russian).
2. Ryabova S. Y., Granik V. G. Advances in chemistry of indoxyl (A Review). *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*, 1995, vol. 29, no. 12, pp. 3–32 (in Russian).
3. Velezheva V. S., Lepeshkin A. Y., Fedotova A. Y., 1-Acetyl-2-bromo-3-indolinone in the synthesis of thiazolo [4,4-b] indoles, their dihydroderivatives and hexahydroimidazo{4,5-b} indol-2-ones. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*, 1996, vol. 20, no. 10, pp. 37–41 (in Russian).
4. Velezheva V. S., Tomchin A. B., Melman A. I., Marysheva V. V. Structures, transformations and pharmacological activity. V. Imidazo[4,5-b] indoles. *Zhurnal organicheskoi khimii = Russian journal of organic chemistry*, 1998, vol. 34, no. 4, pp. 604–617 (in Russian).
5. Marysheva V. V., Torkunov P. A., Varlashova M. B., Zemlyanoi A. V., Shabanov P. D. Antihypoxic and decongesting activity of new condensed indole derivatives. *Ekspierimetal'naya i klinicheskaya farmakologiya = Experimental and Clinical Pharmacology*, 2002. vol. 65, no.4. pp. 51–55 (in Russian).
6. Marysheva V. V., Gavrev A. I., Torkunov P. A., Grigoriev S. G., Shabanov P. D. Synthesis and pharmacological activity of the derivatives of thiazolo[4,4-b] indole. *Obzory po klinicheskoi farmakologii i lekarstvennoi terapii = Reviews of clinical pharmacology and drug therapy*, 2007. vol. 5, no. 2, pp. 2–19 (in Russian).

7. Tomchin A. B., Pastushenkov L. V., Pastushenkov A. L., Linkov V. I., Belicheva E. G., Ivanov V. E. Derivatives of thiourea and thiosemicarbazide. Structure, transformations, pharmacological activity. 10. Synthesis, pharmacological and pharmacokinetic properties of the new antihypoxant and antisourditant tompasline. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2008, vol. 42, no. 5, pp. 245–254. <https://doi.org/10.1007/s11094-008-0099-5>
8. Marysheva V. V., Gavrev A. I., Shabanov P. D. Hepatoprotective action of thiazolo [5,4-b] indole derivatives. *Psikhofarmakologiya i biologicheskaya narkologiya = Psychopharmacology and Biological Narcology*, 2006, vol. 6, no. 4, pp. 1351–1354 (in Russian).
9. Kawasaki T., Tang C.-Y., Nakanishi N., Hirai S., Ohshita T., Tanizawa M., Himori M., Satoh H., Sakamoto M., Miura K., Nakano F. Michael additions of 1, 2-dihydro-3 # -indol-3-ones and some reactions of Michael adducts with ammonium acetate. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I*, 1999, no. 3, pp. 327–331. <https://doi.org/10.1039/a807895e>
10. Kawasaki T., Masuda K., Baba Y., Terashima R., Takada K., Sakamoto M. 2Synthesis 2-fllyl-2,3-dihydro-1-indol-3-onens in situ Claisen rearrangement of 2,3-dihydro-1 # -indol-3-ones with allyl alcohol. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I*, 1996, no. 7, pp. 729. <https://doi.org/10.1039/p19960000729>
11. Sakamoto M., Kawasaki T., Tang C.-Y., Koizumi F. Addition-cyclisation of 2-hydroxy-2,3-dihydroindol-3-ones with acetylcabox- ylate: preparation of Furo (2,3) indols. *Heterocycles*, 1998, vol. 48, no. 5, pp. 975–977. <https://doi.org/10.3987/com-98-8134>
12. Ostrovskaya V. M., Gorker I. A. O,N-diacetylxindoxyl. *Methods of obtaining chemical reagents and preparations*. Moscow, IREA Publ., 1969, is. 17, pp. 36–38 (in Russian).
13. Ostrovskaya V. M., Gorker I. A. 5-bromo-O,N-diacetylxindoxyl. *Methods for the preparation of chemical reagents and preparations*, Moscow, Khimiya Publ., 1969, is. 18, pp. 44–46 (in Russian).
14. Baileanu D., Constantinescu-Simon O., Mosanu E., Nenitzescu C. D. Improoved preparatory method for N. O-diacetylxindoxyl and N-acetylxindoxyl. *Revue Roumaine de Chimie*, 1967, vol. 12, no. 2, pp. 105–108.
15. Zhungiyet G. I. *Indoxyl, its analogs and derivatives*. Kishinev, Shtinitsa Publ., 1979, pp. 24–25 (in Russian).
16. Yushkin D. V., Naidenov V. E., Knizhnikov V. A., Lopatik D. V. Synthesis of N-(4-bromo-2-caboxyphenyl)-glycine. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, no 4, pp.62–65 (in Russian).

Информация об авторах

Найдёнов Владимир Эдгарович – науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Куваева Зоя Ивановна – д-р хим. наук, профессор, зав. отделом, Институт физико- органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: extract@ifoch.bas-net.by

Лопатик Дина Владимировна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aminoacid@ifoch.bas-net.by

Маркович Марина Михайловна – науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Микулич Авенерий Васильевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Vladimir E. Naidenov – Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Zoya I. Kuvaeva – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: extract@ifoch.bas-net.by

Dina V. Lopatik – 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: aminoacid@ifoch.bas-net.by

Marina M. Markovich – Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Aveniri V. Mikulich – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

ISSN 1561-8331 (Print)
 ISSN 2524-2342 (Online)
 УДК 547.466
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-64-68>

Поступила в редакцию 12.06.2018
 Received 12.06.2018

В. А. Гайдукевич¹, И. В. Руденкова², Л. А. Попова¹, З. П. Зубрейчук¹,
 Л. Н. Николаевич², В. А. Книжников¹

¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

²Институт физиологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ 3-ИЗОБУТИЛГЕКСАГИДРОПИРРОЛО[1,2-*a*]ПИРАЗИН-1,4-ДИОНА

Аннотация. 3-Изобутилгексагидропирроло[1,2-*a*]пиразин-1,4-дион, [цикло(пролил-лейцил)], обладающий широким спектром биологического действия, получен термоллизом как метилового эфира L-пролил-L-лейцина, так и метилового эфира L-лейцил-L-пролина, для синтеза которых были использованы удаление *tert*-бутилоксикарбонильных аминоксипролинных групп в *tert*-бутилоксикарбонилпролилметоксипролин и *tert*-бутилоксикарбониллейцилметоксипролин под действием метанольного раствора хлористого водорода и обработка образующихся при этом гидрохлоридов метиловых эфиров L-пролил-L-лейцина и L-лейцил-L-пролина эквимольным количеством триэтиламина. Исходный *tert*-бутилоксикарбониллейцилметоксипролин был получен, как и синтезированный ранее *tert*-бутилоксикарбонилпролилметоксипролин, карбодимидным методом. Установлено, что циклизация метилового эфира L-лейцил-L-пролина в целевой дикетопиперазин протекает при более низкой температуре, чем циклизация метилового эфира L-пролил-L-лейцина.

Ключевые слова: цикло(пролил-лейцил), 2,5-дикетопиперазины, метиловые эфиры дипептидов, *tert*-бутилоксикарбонильные производные дипептидов

Для цитирования. Синтез 3-изобутилгексагидропирроло[1,2-*a*]пиразин-1,4-диона / В. А. Гайдукевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 64–68. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-64-68>

V. A. Haidukevich¹, I. V. Rudziankova², L. A. Popova¹, Z. P. Zubreichuk¹, L. N. Nikalayevich², V. A. Knizhnikov¹

¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

²Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS OF 3-ISOBUTYLHEXAHYDROPYRROLO[1,2-*a*]PYRAZINE-1,4-DIONE

Abstract. 3-Isobutylhexahydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazine-1,4-dione, [cyclo(prolyl-leucyl)], which has a wide range of biological effects, was obtained by thermolysis both the L-prolyl-L-leucine methyl ester and the methyl ester L-leucyl-L-proline, for the synthesis of which the removal of *tert*-butyloxycarbonyl amino protecting groups in *tert*-butyloxycarbonylprolyl-leucine methyl ester and *tert*-butyloxycarbonylleucyl-proline methyl ester under the action of a methanolic solution of hydrogen chloride and the treatment of the resulting of methyl esters hydrochlorides L-prolyl-L-leucine and L-leucyl-L-proline with an equimolar amount of triethylamine were used. The starting *tert*-butyloxycarbonylleucyl-proline methyl ester was prepared like the previously synthesized *tert*-butyloxycarbonylprolyl-leucine methyl ester by the carbodiimide method. It was found that the cyclization of the methyl ester of L-leucyl-L-proline into the desired diketopiperazine proceeds at a lower temperature than the cyclization of the methyl ester of L-prolyl-L-leucine.

Keywords: cyclo(prolyl-leucyl), 2,5-diketopiperazines, methyl esters of dipeptides, *tert*-butyloxycarbonyl derivatives of dipeptides

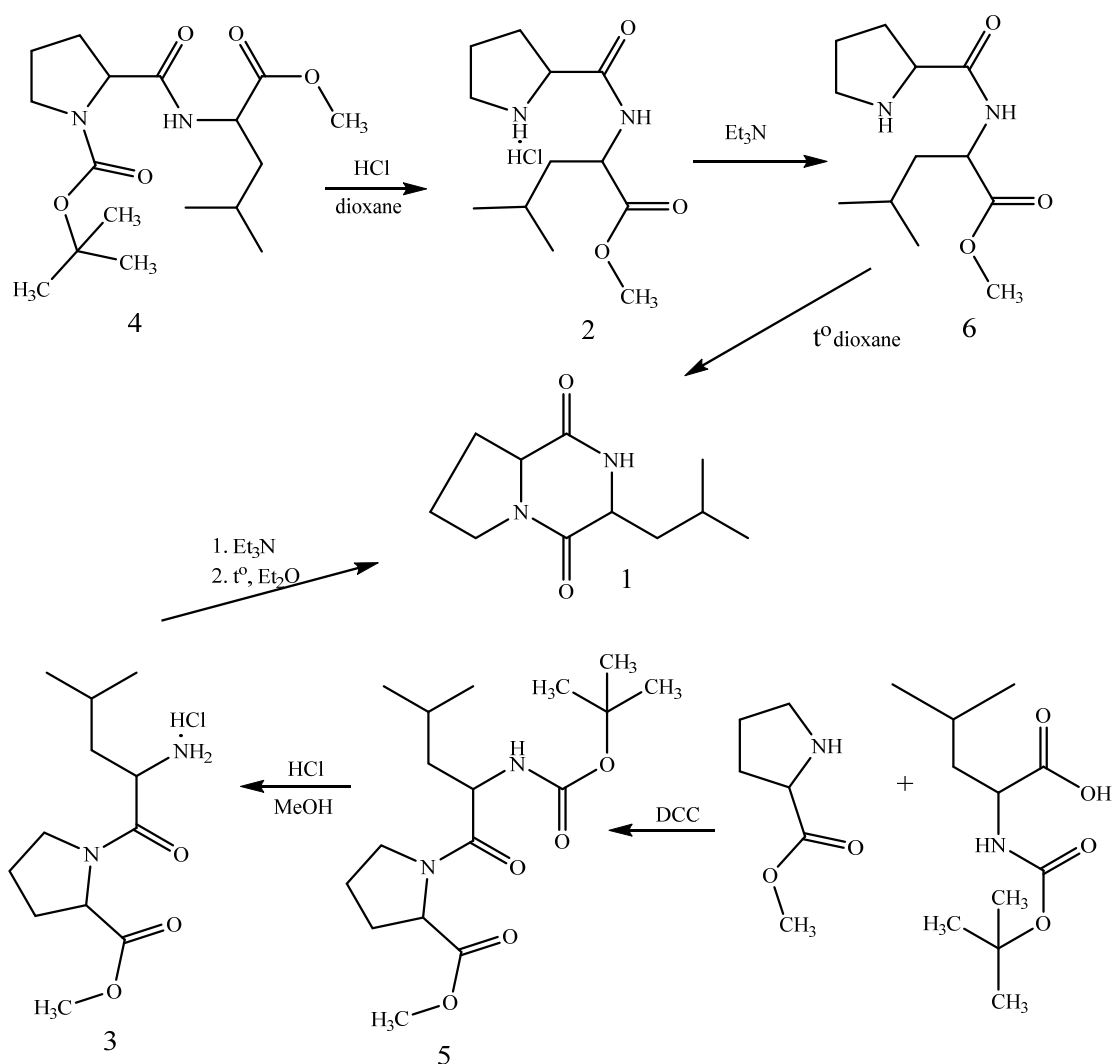
For citation. Haidukevich V. A., Rudziankova I. V., Popova L. A., Zubreichuk Z. P., Nikalayevich L. N., Knizhnikov V. A. Synthesis of 3-isobutylhexahydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazine-1,4-dione *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol.55, no. 1, pp. 64–68 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-64-68>

Циклические дипептиды (также известные как 2,5-дикетопиперазины) являются низкомолекулярными соединениями, проявляющими разнообразную биологическую активность, в том числе противоопухолевую, противовирусную и антигипергликемическую, действуют как ингибиторы гликозидазы, нейропротективные и нейромодуляционные агенты, противогрибковые и антибактериальные соединения и могут быть использованы для создания новых лекарственных средств [1, 2]. Известно, что 3-изобутилгексагидропирроло[1,2-*a*]пиразин-1,4-дион [цикло(L-Pro-L-Leu)] заметно ингибирует выработку высокотоксичных канцерогенных и тератогенных афлотоксинов грибами *Aspergillus parasiticus* [3], выступает как противогрибковый агент против

рисового гриба *P. oryzae* и ряда других грибов [4], является потенциальным антилейкемическим агентом, активен против 12 штаммов ванкомицин-резистентных энтерококков [5] и может найти применение в медицине и сельском хозяйстве.

В литературе описаны как хроматографическое выделение соединения **1** из природных источников [2], так и его твердофазный химический синтез с использованием бензилоксикарбонильной аминокзащитной группы [6, 7]. Цель данной работы – определение оптимального пути синтеза цикло(L-пролил-L-лейцила) с использованием *tert*-бутилоксикарбонильной аминокзащитной группы.

Одним из методов синтеза 2,5-дикетопиперазинов является термоллиз эфиров дипептидов. В настоящей работе для синтеза цикло(L-Pro-L-Leu) использовали как гидрохлорид метилового эфира L-пролил-L-лейцина (**2**), так и гидрохлорид метилового эфира L-лейцил-L-пролина (**3**), полученные по приведенной ниже схеме. *N-tert*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-метоксилейцин (**4**) синтезирован по разработанной ранее методике [8], а *N-tert*-бутилоксикарбонил-L-лейцил-L-метоксипролин (**5**) получен конденсацией *N-tert*-бутилоксикарбонил-L-лейцина с метиловым эфиром L-пролина под действием дициклогексилкарбодиимида. Удаление *tert*-бутилоксикарбонильных защитных групп в соединениях (**4**) и (**5**) под действием метанольного раствора хлористого водорода привело к образованию гидрохлоридов (**2**) и (**3**). Следует отметить, что при использовании для удаления *tert*-бутилоксикарбонильных защитных групп диоксанового раствора хлористого водорода образцы гидрохлоридов (**2**) и (**3**) содержали незначительное количество диоксана, для полного удаления которого требовалось длительное выдерживание соединений в вакууме при температуре 55±60 °С.



Кипячение диоксанового раствора метилового эфира L-пролил-L-лейцина, полученного обработкой гидрохлорида (2) триэтиламино, приводило к целевому циклодипептиду (1).

Выделить в индивидуальном виде образующийся при взаимодействии гидрохлорида (3) с триэтиламино метиловый эфир L-лейцил-L-пролина не удалось, так как уже при комнатной температуре он медленно превращается в циклодипептид 1. Для ускорения образования целевого циклодипептида из метилового эфира L-лейцил-L-пролина, вводимого в дальнейшее превращение без дополнительной очистки, достаточно кипячения в растворе диэтилового эфира.

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

Экспериментальная часть. Все операции проведены с использованием безводных органических растворителей. Гидрохлорид метилового эфира L-пролина [9] и *трет*-бутилоксикарбонил-L-лейцин [10] получали по стандартным методикам. ИК-спектры соединений записаны на ИК Фурье спектрофотометре Protégé-460 с приготовлением образцов в виде таблеток с KBr. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker «Avance-500», химические сдвиги протонов измерены относительно сигналов остаточных протонов растворителей. Оптическая активность соединений измерена на поляриметре АТАГО AP-300.

Метиловый эфир *трет*-бутилоксикарбонил-L-лейцил-L-пролина (5). К охлажденному до 0 °С раствору 23,13 г (100 ммоль) *трет*-бутилоксикарбонил-L-лейцина в 150 мл тетрагидрофурана при интенсивном перемешивании последовательно добавляли растворы 20,63 г (100 ммоль) дициклогексилкарбодиимида в 200 мл тетрагидрофурана и 12,91 г (100 ммоль) метилового эфира L-пролина в 100 мл тетрагидрофурана. Температуру реакционной смеси доводили до комнатной и перемешивание продолжали в течение 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, растворитель удаляли при пониженном давлении, продукт реакции экстрагировали из остатка ацетоном, полученный раствор фильтровали и растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток промывали гексаном и переосаждали из хлористого метилена гексаном. Выпавший маслообразный продукт отделяли от растворителя и сушили в вакууме до постоянной массы. Получали 29,45 г (86 %) вещества, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -56,9^\circ$ ($c = 2,3$, MeOH). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1749, 1709, 1650 (C=O), 1523 (N–H_{амид}). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м.д.: 0.94–1.93 м (6H); 1.42 с (9H); 1.46–1.53 м (1H); 1.72–1.85 м (2H); 1.91–1.96 м (1H); 1.98–2.08 м (2H); 2.22–2.30 м (1H); 3.59–3.64 м (1H); 3.68 с (3H); 3.83–3.88 м (1H); 4.37–4.42 м (1H); 4.45–4.50 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD), δ , м.д.: 22.07 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 23.68 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 25.60 [–CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$]; 25.83 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ –); 28.74 [(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3\text{C}$ –]; 29.84 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ –); 41.40 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ –); 47.99 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ –); 51.67 (–CH–CO–); 52.59 (CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ –O–); 60.14 (–CH–CO–); 80.17 [(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3\text{C}$ –]; 154.87 (–C=O); 157.63 (–C=O); 173.71 (–C=O). Найдено, %: С 59.92; Н 8.64; N 8.09. $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 59.63; Н 8.83; N 8.18.

Гидрохлорид метилового эфира L-пролил-L-лейцина (2). К раствору 20,33 г (59,4 ммоль) метилового эфира *трет*-бутилоксикарбонил-L-пролил-L-лейцина в 50 мл метанола добавляли 45 мл 4,2 н. раствора хлористого водорода в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч, фильтровали и концентрировали отгонкой растворителя при пониженном давлении до объема 30 мл. Выпавший после добавления 150 мл эфира осадок отделяли от маточного раствора, промывали эфиром и сушили в вакууме. После переосаждения из метанола эфиром получали 13,25 г (80 %), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -67,7^\circ$ ($c = 2,3$, H_2O). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1746, 1681 (C=O), 1556 (N–H_{амид}). Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м.д.: 0.92 д (3H, J 6.5 Гц); 0.97 д (3H, J 6.5 Гц); 1.59–1.77 м (3H); 1.97–2.16 м (3H); 2.46–2.55 м (1H); 3.35–3.46 м (2H); 3.71 с (3H); 4.39–4.45 м (1H); 4.45–4.49 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ , м.д.: 21.68 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 23.28 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 24.88 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ –); 25.84 [–CH(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2$]; 31.04 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ –); 40.94 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ –); 47.49 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ –); 52.49 (–CH–CO–); 52.82 (CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ –O–); 60.76 (–CH–CO–); 169.92 (–C=O); 173.93 (–C=O). Найдено, %: С 51.48; Н 8.59; Cl 12.55; N 9.87. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 51.70; Н 8.32; Cl 12.72; N 10.05.

Аналогичным образом из 29,45 г (86 ммоль) метилового эфира *трет*-бутилоксикарбонил-L-лейцил-L-пролина и 40 мл 6,3 н. раствора хлористого водорода в метаноле получали 17,74 г (74 %) гидрохлорида метилового эфира L-лейцил-L-пролина 3, т. пл. 157–160 °С, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -77,8^\circ$ ($c = 2,3$, H_2O). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1753, 1665 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м.д.: 1.01 д (6H, J 6.5 Гц); 1.72–1.81 м (3H); 1.97–2.09 м (3H); 2.32–2.39 м (1H); 3.60–3.67 м (1H); 3.75 с (3H); 3.76–3.82 м (1H); 4.34 т (1H, J 6.8 Гц); 4.53–4.57 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ , м.д.: 20.80 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 22.42 (–CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$);

23.86 [$-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$]; 24.73($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 28.77 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 39.02 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 47.74 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 50.50 ($-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-$); 53.07 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{O}-$); 59.71 ($-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-$); 169.11 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$); 174.13 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$). Найдено, %: С 51.53; Н 8.61; Cl 12.94; N 9.77. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 51.70; Н 8.32; Cl 12.72; N 10.05.

Метилловый эфир L-пролил-L-лейцина (6). К раствору 13,94 г (50 ммоль) гидрохлорида метилового эфира L-пролил-L-лейцина в 100 мл хлористого метилена при интенсивном перемешивании по каплям добавляли 5,05 г (50 ммоль) триэтиламина. Выпавший осадок отфильтровывали, растворитель удаляли при пониженном давлении, продукт реакции экстрагировали из остатка диэтиловым эфиром, полученный раствор фильтровали и растворитель удаляли при пониженном давлении, маслообразный остаток промывали гексаном и сушили в вакууме. После переосаждения из эфира гексаном получали 9,21 г (76%) соединения **6**, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -72,1^\circ$ ($c = 2,6$, метанол). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1745, 1664 ($\text{C}=\text{O}$), 1516 ($\text{N}-\text{H}_{\text{амид}}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.82 т (6H, J 7.0 Гц); 1.45–1.58 м (3H); 1.59–1.68 м (2H); 1.77–1.84 м (1H); 2.03–2.11 м (1H); 2.83–2.90 м (1H); 2.93–3.01 м (1H); 3.60 с (3H); 3.72–3.80 м (1H); 4.40–4.47 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.70 ($-\underline{\text{C}}\text{H}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 22.81 ($-\underline{\text{C}}\text{H}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 24.89 [$-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$]; 25.89 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 30.77 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 41.11 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 47.14 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 50.27 ($-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-$); 52.09 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{O}-$); 60.24 ($-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-$); 173.30 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$); 174.30 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$). Найдено, %: С 59.66; Н 9.36; N 11.27. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 59.48; Н 9.15; N 11.56.

3-Изобутилгексагидропирроло[1,2-а]пиазин-1,4-дион (1).

а). Раствор 7,27 г (30 ммоль) метилового эфира L-пролил-L-лейцина в 100 мл диоксана кипятили при интенсивном перемешивании в течение 24 ч, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток последовательно промывали эфиром и гексаном и сушили в вакууме. После переосаждения из метанола эфиром получали 4,48 г (71 %) соединения **(1)**, т. пл. 156–158 °С, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -130^\circ$ ($c = 2,3$, CHCl_3) {т. пл. 158–159 °С, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -133^\circ$ ($c = 1$, EtOH) [11]}. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м.д.: 0.83 д (3H, J 6.5 Гц); 0.87 д (3H, J 6.5 Гц); 1.39–1.46 м (1H); 1.73–1.83 м (2H); 1.86–1.94 м (2H); 1.95–2.03 м (1H); 2.18–2.25 м (1H); 3.39–3.51 м (2H); 3.87–3.93 м (1H); 4.01 т (1H, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.32 ($-\underline{\text{C}}\text{H}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 22.67($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 23.16 ($-\underline{\text{C}}\text{H}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 24.37 [$-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$]; 27.94 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 38.35 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 45.18 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 53.39 ($-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-$); 58.88 ($-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-$); 166.41 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$); 170.76 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$). Найдено, %: С 62.71; Н 8.46; N 13.18. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 62.83; Н 8.63; N 13.32.

б). К раствору 17,74 г (63,6 ммоль) гидрохлорида метилового эфира L-лейцил-L-пролина в 100 мл хлористого метилена при интенсивном перемешивании по каплям добавляли 6,43 г (63,6 ммоль) триэтиламина. Выпавший осадок отфильтровывали, растворитель удаляли при пониженном давлении, продукт реакции экстрагировали из остатка диэтиловым эфиром, полученный раствор фильтровали и кипятили в течение 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, последовательно промывали диэтиловым эфиром и гексаном и сушили в вакууме. После переосаждения из метанола диэтиловым эфиром получали 8,95 г (67 %) вещества, т. пл. 159–161 °С, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -134^\circ$ ($c = 1,9$, CHCl_3). ЯМР-спектры соединения идентичны описанным выше.

Список использованных источников

1. Quantification of cyclic dipeptides from cultures of *Lactobacillus brevis* R2Δ by HRGC/MS using stable isotope dilution assay / C. Axel [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2014. – Vol. 406, № 9–10. – P. 2433–2444.
2. Isolation of proline-based cyclic dipeptides from *Bacillus* sp. N strain associated with rhabditid entomopathogenic nematode and its antimicrobial properties / N. Kumar [et al.] // *World J. Microbiol. Biotechnol.* – 2013. – Vol. 29, № 2. – P. 355–364.
3. Cyclo(L-leucyl-L-prolyl) produced by *Achromobacter xylosoxidans* inhibits Aflatoxin production by *Aspergillus parasiticus* / P.-S. Yan [et al.] // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2004. – Vol. 70, № 12. – P. 7466–7473.
4. Rhee, K.-H. Purification and identification of an antifungal agent from *Streptomyces* sp. KH-614 antagonistic to rice blast fungus, *Pyricularia oryzae* / K.-H. Rhee // *J. Microbiol. Biotechnol.* – 2003. – Vol. 13, № 6. – P. 984–988.
5. Rhee, K.-H. Isolation and characterization of *Streptomyces* sp. KH-614 producing anti-VRE (vancomycin-resistant enterococci) antibiotics / K.-H. Rhee // *J. G. Appl. Microbiol.* – 2002. – Vol. 48, № 6. – P. 321–327.
6. Kowalski, J. Solid phase synthesis of a diketopiperazine catalyst containing the unnatural amino acid (S)-norarginine / J. Kowalski, M. A. Lipton // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – Vol. 37, № 33 – P. 5839–5840.
7. 2, 5-diketopiperazines (cyclic dipeptides) in beef: identification, synthesis, and sensory evaluation / M. Z. Chen [et al.] // *J. Food Sci.* – 2009. – Vol. 74, № 2. – P. 100–105.
8. Препаративный синтез пролиллейцилпролина / Д. В. Юшкин [и др.] // *Вест. Нац. акад. навук. Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2014. – № 4. – С. 56–61.

9. Li, J. Convenient synthesis of amino acid methyl esters / J. Li, Y. A. Sha // *Molecules*. – 2008. – Vol. 13, № 5. – P. 1111–1119.
10. Гершкович, А. А. Синтез пептидов. Реагенты и методы / А. А. Гершкович, В. К. Кибирев. – Киев: Наук. думка, 1987. – С. 119–120.
11. Blunt, J. W. Dictionary of Marine Natural Products with CD-ROM / J. W. Blunt, H. G. Munro Murray. – United Kingdom: Chapman and Hall/CRC, 2007. – P. 475–476.

References

1. Axel C., Zannini E., Arendt E. K., Waters D. M., Czerny M. Quantification of cyclic dipeptides from cultures of *Lactobacillus brevis* R2Δ by HRGC/MS using stable isotope dilution assay. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, vol. 406, no. 9–10, pp. 2433–2444. DOI: 10.1007/s00216-014-7620-3
2. Kumar N., Mohandas C., Nambisan B., Kumar D. R. S., Lankalapalli R. S. Isolation of proline-based cyclic dipeptides from *Bacillus* sp. N strain associated with rhabditid entomopathogenic nematode and its antimicrobial properties. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2013, vol. 29, no. 2, pp. 355–364. DOI: 10.1007/s11274-012-1189-9
3. Yan P.-S., Song Y., Sakuno E., Nakajima H., Nakagawa H., Yabe K. Cyclo(L-leucyl-L-prolyl) produced by *Achromobacter xylosoxidans* inhibits Aflatoxin production by *Aspergillus parasiticus*. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, vol. 70, no. 12, pp. 7466–7473. DOI: 10.1128/AEM.70.12.7466-7473.2004
4. Rhee K.-H. Purification and identification of an antifungal agent from *Streptomyces* sp. KH-614 antagonistic to rice blast fungus, *pyricularia oryzae*. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2003, vol. 13, no. 6, pp. 984–988.
5. Rhee K.-H. Isolation and characterization of *Streptomyces* sp. KH-614 producing anti-VRE (vancomycin-resistant enterococci) antibiotics. *The Journal of General and Applied Microbiology*, 2002, vol. 48, no. 6, pp. 321–327. DOI: 10.2323/jgam.48.321
6. Kowalski J., Lipton M. A. Solid phase synthesis of a diketopiperazine catalyst containing the unnatural amino acid (S)-norarginine. *Tetrahedron Letters*, 1996, vol. 37, no. 33, pp. 5839–5840. DOI: 10.1016/0040-4039(96)01239-7
7. Chen M. Z., Dewis M. L., Kraut K., Merritt D., Reiber L., Trinnaman L., Da Costa N. C. 2, 5-diketopiperazines (cyclic dipeptides) in beef: identification, synthesis, and sensory evaluation. *Journal of food Science*, 2009, vol. 74, no. 2, pp. 100–105. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2009.01062.x
8. Yushkin D. V., Bartashevich V. A., Zubreichuk Z. P., Murashova M. Yu., Popova L. A., Knizhnikov V. A. Synthesis of prolylleucylproline. *Vesti Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2014, no. 4, pp. 56–61 (in Russian).
9. Li J., Sha Y. A. Convenient synthesis of amino acid methyl esters. *Molecules*, 2008, vol. 13, no. 5, pp. 1111–1119. DOI: 10.3390/molecules13051111
10. Gershkovich A. A., Kibirev V. K. *Synthesis of peptides. Reagents and methods*. Kiev, Scientific Thought, 1987, pp. 119–120 (in Russian).
11. Blunt J. W., Munro Murray H. G. *Dictionary of Marine Natural Products with CD-ROM*. United Kingdom, Chapman and Hall/CRC, 2007, pp. 475–476.

Информация об авторах

Гайдукевич Вероника Александровна – мл. науч. сотрудник, аспирант, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: veronika_haidukevich@mail.ru

Руденкова Ирина Владимировна – мл. науч. сотрудник, аспирант, Институт физиологии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь).

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

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

Николаевич Лариса Николаевна – канд. биол. наук, доцент, зав. лаборатории клеточных технологий, Институт физиологии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь).

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

Information about the authors

Veronika A. Haidukevich – Junior Research, Postgraduate student, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: veronika_haidukevich@mail.ru

Iryna V. Rudziankova – Junior Research, Postgraduate student, Institute of Physiology, National Academy of Sciences of Belarus (28, Academic Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

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

Zinaida P. Zubreichuk – Senior Research, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Larysa N. Nikalayevich – Ph. D. (Biological), Assistant Professor, Head of the Laboratory of Cell Technology, Institute of Physiology, National Academy of Sciences of Belarus (28, Academic Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

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

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

БИОАРГАНИЧНАЯ ХИМИЯ
BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 636.085.34:57.083.3
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-69-78>

Поступила в редакцию 05.10.2018
Received 05.10.2018

**И. И. Вашкевич¹, О. С. Купrienko¹, И. В. Горбачева¹, Д. А. Семенов¹,
Н. П. Перебора¹, А. А. Ястребова¹, Г. С. Корнилович², Л. Н. Сухенко²,
А. И. Шибeko², О. В. Свиридов¹**

¹*Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*
²*Центральная научно-исследовательская лаборатория хлебопродуктов, Минск, Беларусь*

**МЕТОД ПРЯМОГО КОНКУРЕНТНОГО ИММУНОФЕРМЕНТНОГО АНАЛИЗА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОХРАТОКСИНА А В КОРМАХ
И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ**

Аннотация. Разработан и испытан набор реагентов «ИФА-ОХРАТОКСИН А» для определения охратоксина А в кормах и пищевой продукции методом прямого конкурентного иммуноферментного анализа в микропланшетном формате. Конъюгат охратоксина А с пероксидазой из корней хрена получен с использованием аминокислотного производного микотоксина, присоединенного к углеводной цепи фермента. Моноклональное антитело к определяемому микотоксину иммобилизовано в лунках планшета через антивидовые антитела барана к иммуноглобулинам мыши. Установлены технико-аналитические параметры набора «ИФА-ОХРАТОКСИН А» и метрологические характеристики методики выполнения измерений. Набор позволяет с надлежащей точностью определять охратоксин А в диапазоне содержания от 5 до 375 мкг/кг, предел количественного определения микотоксина в зерне и в продуктах его переработки составляет 5 мкг/кг.

Ключевые слова: микотоксины, охратоксин А, иммуноферментный анализ

Для цитирования. Метод прямого конкурентного иммуноферментного анализа для определения охратоксина А в кормах и пищевых продуктах / И. И. Вашкевич [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 69–78. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-69-78>

**I. I. Vashkevich¹, O. S. Kuprienko¹, I. V. Gorbachova¹, D. A. Semenov¹, N. P. Perebora¹, A. A. Yastrebova¹,
G. S. Kornilovich², L. N. Sukhenko², A. I. Shibeko², O. V. Sviridov¹**

¹*Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
²*Central Research Laboratory of Grain Products, Minsk, Belarus*

**DIRECT COMPETITIVE ENZYME IMMUNOASSAY METHOD FOR THE DETERMINATION
OF OCHRATOXIN A IN FEEDS AND FOODS**

Abstract. A reagent kit EIA-OCHRATOXIN A for the determination of mycotoxin ochratoxin A in feeds and foods by a direct competitive enzyme immunoassay using microtitration plate has been developed and tested. The conjugate of ochratoxin A with horseradish peroxidase was synthesized using the mycotoxin aminoderivative joined to the carbohydrate chain of the enzyme. A monoclonal antibody to the mycotoxin was immobilized on the surface of plate wells through sheep anti-mouse antibodies. The evaluated parameters of the kit and metrological characteristics of the technique of measurements correspond to the modern level of immunoassay development and provide the determination of ochratoxin A content of agricultural products in a range of 5 to 375 mg/kg with proper accuracy and precision. The limit of quantitative determination of ochratoxin A in grain and cereal foods does not exceed 5 mg/kg.

Keywords: mycotoxins, ochratoxin A, enzyme immunoassay

For citation: Vashkevich I. I., Kuprienko O. S., Gorbachova I. V., Semenov D. A., Perebora N. P., Yastrebova A. A., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V. Direct competitive enzyme immunoassay method for the determination of ochratoxin A in feeds and foods. *Vesti Natsyynal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 69–78 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-69-78>

Охратоксины продуцируются плесневыми грибами рода Аспергилл (*Aspergillus ochraceus*, *A. melleus*, *A. sulphureus*, *A. Petrakii*) и рода Пеницилл (*Penicillium vitridicatum*). Эти микотоксины широко распространенные контаминанты зерновых культур во многих странах и представляют угрозу здоровью человека и животных [1–4].

Охратоксин А (ОТА) является наиболее токсичным соединением из группы охратоксинов. Он обладает нефротоксичным, тератогенным, канцерогенным и иммунодепрессивным действием. Установлена связь между эндемической нефропатией у людей и потреблением ими в пищу продуктов, содержащих ОТА [4]. Среди животных наибольшую чувствительность к этому токсину проявляют свиньи и птицы. Потребление корма, контаминированного ОТА, вызывает нефропатию у свиней, увеличивает чувствительность животных к инфекционным заболеваниям, снижение прироста массы. У цыплят охратоксикоз проявляется поражением почек, печени, мышечного желудка, кишечника. Токсин, поступивший в организм животного с кормом, может оставаться в органах и тканях в течение месяца, делая опасной животноводческую продукцию [5].

Ввиду высокой токсичности ОТА входит в число соединений, для которых в нашей стране установлены предельные допустимые уровни содержания в кормах (от 0,01 до 0,05 мг/кг), продовольственном сырье и продуктах питания (не более 0,005 мг/кг). В пищевых продуктах, предназначенных для питания беременных и кормящих женщин, детей раннего, дошкольного и школьного возраста присутствие ОТА не допускается (составляет менее 0,0005 мг/кг). Эти уровни токсина указаны в гигиеническом нормативе «Показатели безопасности и безвредности для человека продовольственного сырья и пищевых продуктов» (постановление Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 21.06.2013 г. № 52), в ветеринарно-санитарных правилах обеспечения безопасности кормов, кормовых добавок и сырья для производства комбикормов (постановление Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь от 10.02.2011 г. № 10), в технических регламентах таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» и ТР ТС 015/2011 «О безопасности зерна».

Часто для определения ОТА используется высокоэффективная жидкостная хроматография с флуоресцентной детекцией [6–9]. Этот метод позволяет обнаруживать ОТА с высокой чувствительностью, точностью и воспроизводимостью, однако требует тщательной трудоемкой пробоподготовки, дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного персонала. Относительно быстрыми, простыми и дешевыми методами исследования зерна, кормов и продуктов питания на содержание в них микотоксинов являются иммунохимические методы, основанные на взаимодействии между антителом и антигеном: иммуноферментный анализ (ИФА) [10–12], иммунофлуоресцентный [13], иммунохроматографический [14] и другие виды иммуноанализа [15]. Ранее разработаны отечественные тест-системы для определения микотоксинов афлатоксина А [16], зеараленона [17], фумонизинов группы В [18], Т-2 токсина [19] и дезоксиниваленола [20] методом ИФА. Целью настоящей работы, выполняемой в рамках Государственной научно-технической программы «Промышленные био- и нанотехнологии-2020», является создание набора реагентов «ИФА-ОХРАТОКСИН А» для определения ОТА в кормах, продовольственном сырье и продуктах питания методом прямого конкурентного ИФА.

Материалы и методы. Охратоксин А, диизопропилкарбодиимид, N-гидроксисукцинимид, этилендиамин, детергенты и бактериостатики приобретены у фирмы «Sigma-Aldrich» (США). Моноклональное антитело (Мат) к ОТА предоставлено ОАО «Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения» (РФ). Разборные микропланшеты из полистирола, состоящие из двенадцати 8-луночных полосок (стрипов), куплены у «Greiner bio-one» (Германия). Очищенная пероксидаза из корней хрена (ПХ) получена от фирмы «ДИА-М» (РФ). Препарат поликлональных антител барана к иммуноглобулинам класса G мыши, растворы хромогена 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ) и субстрата (H₂O₂), а также стоп-реагент (раствор H₂SO₄) изготовлены в Институте биорганической химии НАН Беларуси. Измельченные образцы различных зерновых культур и кормов, в которых содержание ОТА установлено с помощью набора реагентов «RIDASCREEN® FAST Ochratoxin» («R-Biopharm AG», Германия) предоставлены ГУ «ЦНИЛхлебопродукт» (РБ). Продукты переработки зерна закуплены в торговой сети г. Минска. Референсные образцы кукурузы, естественно контаминированные микотоксинами, Trilogy Reference

Material, лоты MT-C-9999I и MT-C-9999J (США), и контрольные образцы пшеницы и кукурузы ООО «DTS biotech» (РФ), а также тест-наборы зарубежных производителей предоставлены ОДО «КомПродСервис» (РБ).

Для детекции колориметрического сигнала в ИФА использовали прибор АИФ М/340 («Витязь», Беларусь). Спектр поглощения растворов ОТА снимали в кювете с длиной оптического пути 1 см в приборе Cary 5000 («Agilent», США).

Конъюгат ОТА с ПХ синтезировали следующим образом. К 0,5 мг (1,24 мкмоль) ОТА добавляли 0,2 мг (1,86 мкмоль) N-гидроксисукцинимид в 25 мкл диоксана и затем 0,3 мкл (1,86 мкмоль) диизопропилкарбодиимида в 25 мкл диоксана. Перемешивали при охлаждении до 10 °С в течение 1,5 ч, затем 4–5 ч при 20–25 °С. В реакционную смесь вносили 1,86 мг (31 мкмоль) этилендиамина в 50 мкл диоксана и перемешивали в течение ночи при 20–25 °С. Выпавший осадок отделяли после центрифугирования. Диоксан упаривали, остаток перерастворяли в 100 мкл метанола и снова упаривали растворитель. Затем полученный остаток растворяли в 100 мкл метанола и добавляли к 0,5 мл 1,6 мг/мл раствора ПХ, предварительно окисленной 10 мМ раствором периодата натрия. Инкубировали в течение 2 ч при 20–25 °С. Добавляли раствор NaBH_4 до конечной концентрации боргидрида 0,2 мг/мл и инкубировали при 4 °С в течение 2 ч. Очищали полученный конъюгат гель-хроматографией на колонке с Superose 12 (1×30 см), уравновешенной 0,15 М NaCl.

Микропланшетный иммуносорбент получали путем иммобилизации МАт к ОТА на внутренней поверхности лунок полистирольного планшета, предварительно покрытой антителами барана к иммуноглобулинам класса G мыши. Стабилизацию иммобилизованных антител проводили специальным раствором, содержащим инертные для анализа белки, неорганические соли, сахара и антибактериальные добавки.

При приготовлении градуировочных проб точную концентрацию исходного раствора ОТА в ацетонитриле устанавливали спектрофотометрически, используя $\epsilon_{332} = 6330 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{см}^{-1}$. Градуировочные пробы ОТА получали путем последовательного разведения исходного раствора микотоксина смесью метанол–вода 70:30.

В состав готового набора «ИФА-ОХРАТОКСИН А» входят следующие компоненты: иммуносорбент, 96-луночный полистирольный планшет, 12 стрипов по 8 лунок, с иммобилизованным МАт к ОТА, 1 планшет; планшет для смешивания, 96-луночный полистирольный планшет, 12 стрипов по 8 лунок, 1 планшет; градуировочные растворы ОТА, жидкие препараты, 5 флаконов, (0,7±0,02) мл. Массовая доля ОТА в диапазоне 0; 5–375 мкг/кг; конъюгат ОТА с ПХ, 11-кратный концентрат, жидкий препарат, 1 флакон, (1,0±0,02) мл; раствор для разведения конъюгата, жидкий препарат, 1 флакон, (20,0±0,5) мл; промывочный раствор, 10-кратный концентрат, жидкий препарат, 1 флакон (30,0±0,5) мл; раствор хромогена ТМБ, жидкий препарат, 1 флакон, (0,7±0,02) мл; субстратный буферный раствор, жидкий препарат, 1 флакон, (14,0±0,5) мл; стоп-реагент, жидкий препарат, 1 флакон, (15,0±0,5) мл.

Анализ с использованием набора «ИФА-ОХРАТОКСИН А» проводили следующим образом. Навеску (5,00±0,01) г размолотого образца экстрагировали 25,0 мл смеси метанол–вода в объемном соотношении 70:30, фильтровали и доводили рН раствора до значения 6–8. Полученный экстракт использовали для проведения ИФА в течение 2 ч. В лунки планшета для смешивания вносили по 100 мкл рабочего раствора конъюгата ОТА с ПХ, а затем в дубликатах по 50 мкл каждого градуировочного раствора и растворов двух параллельных проб каждого исследуемого образца. Немедленно после перемешивания отбирали восьмиканальным дозатором и вносили в лунки микропланшетного иммуносорбента по 100 мкл градуировочных растворов и растворов проб вместе с конъюгатом. Иммуносорбент заклеивали изолирующим листком или закрывали крышкой и инкубировали при температуре 20–25 °С в течение 10 мин в термостате или на воздухе, исключая попадание света на планшет. По окончании времени инкубации удаляли растворы из всех лунок, проводили 5-кратное промывание планшета промывочным раствором порциями по 200 мкл на одно промывание каждой лунки. Далее в каждую лунку промытого иммуносорбента восьмиканальным дозатором вносили 100 мкл приготовленного хромоген-субстратного раствора. Общее время внесения не превышало 2 мин. Закрытый планшет инкубировали в течение 5 мин

в термостате или на воздухе способом, исключающим попадание света, при температуре 20–25 °С. По истечении времени инкубации в каждую лунку планшета восьмиканальным дозатором вносили 100 мкл стоп-реагента и перемешивали растворы в лунках круговыми движениями планшета по поверхности лабораторного стола. В течение не более 15 мин после добавления стоп-реагента измеряли оптическую плотность в каждой лунке на микропланшетном фотометре при длине волны 450 нм.

Метрологические характеристики методики выполнения измерений массовой доли ОТА набором реагентов «ИФА-ОХРАТОКСИН А» получены на основании экспериментальных данных в ходе внутрилабораторных испытаний с использованием различных образцов зерна и продуктов их переработки (макаронны, мука, жмых и шрот), кормовой продукции пивоваренной и крахмалопаточной промышленности, спиртового производства, а также кормов.

ОТА добавляли в виде растворов с установленной концентрацией микотоксина к исследуемым пробам продуктов на трех уровнях (8,78, 31,96 и 114,51 мкг/кг). Предварительно на базе ГУ «ЦНИЛхлебпродукт» установлено, что массовая доля ОТА в образцах без добавки находится ниже предела измерений МВИ.МН 2480–2006 «Методика выполнения измерения охратоксина А с использованием тест-системы «РИДАСКРИН ФАСТ Охратоксин А» в зерновых, зернобобовых культурах и продуктах их переработки». Для каждого образца проводилось четыре серии измерений, состоящих из двух результатов единичных измерений на каждом из уровней ($n = 8$). Каждая серия измерений получена при соблюдении условий повторяемости. Разные группы анализов получены при варьировании факторов «оператор», «время».

Результаты исследований и их обсуждение. ОТА как химическое соединение представляет собой производное изокумарина, присоединенное к L-фенилаланину: N-[(3R)-(5-хлоро-8-гидрокси-3-метил-1-оксо-7-изохроманил)-карбонил]-L-фенилаланин. Остаток фенилаланина содержит свободную карбоксильную группу, через которую может быть осуществлено прямое связывание ОТА с аминокруппами белков. Такой метод получения конъюгатов микотоксина с ПХ, БСА, овальбумином, гемоцианином и другими белками описан в ряде литературных источников [10–14, 21]. Нами предложен новый способ конъюгирования ОТА с ПХ. Он заключается в присоединении ОТА не к полипептидной, а к углеводной цепи фермента (рис. 1). В реакции с этилендиамином получали аминокпроизводное ОТА, которое далее использовали без выделения в чистом виде. Для окисления углеводной цепи гликопротеин ПХ обрабатывали периодатом. Аминокпроизводное ОТА взаимодействовало с окисленным фрагментом углеводной цепи ПХ с образованием основания Шиффа, которое восстанавливали боргидридом до устойчивого вторичного амина. В ИФА показано обратимое связывание синтезированного ферментного конъюгата ОТА со специфическими к охратоксину А МАт.

Конъюгат ОТА с ПХ является одним из базовых компонентов набора реагентов для определения охратоксина А методом прямого ИФА. Стабильность конъюгата в растворе 11-кратного

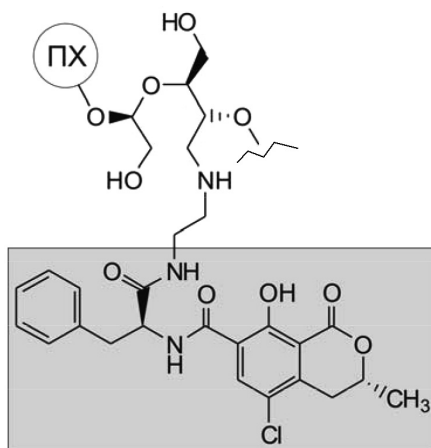


Рис. 1. Схема строения конъюгата охратоксина А с ПХ

Fig. 1. HRP-ochratoxin A conjugate structure scheme

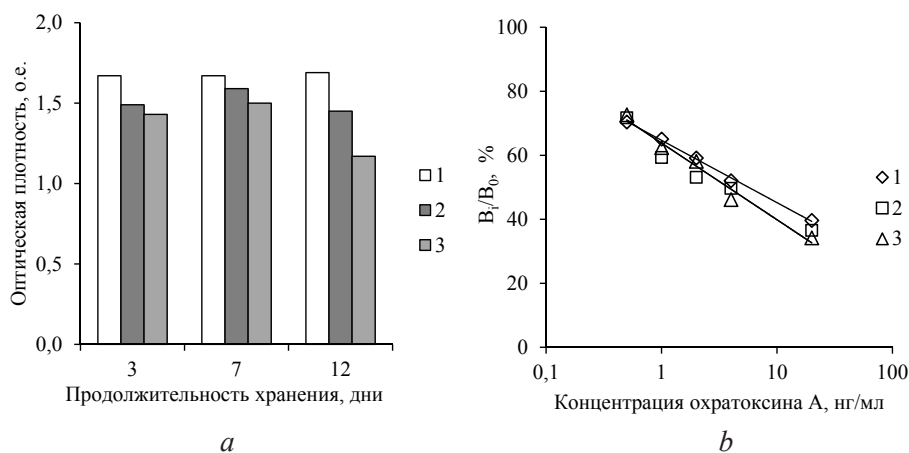


Рис. 2. Связывание конъюгата охратоксина А с ПХ, хранившегося в течение 3–12 дней (а) или 12 дней (b), со специфическими антителами в отсутствие (а) и в присутствии (b) немодифицированного охратоксина А. 1, 2, 3 – хранение соответственно при температурах 4, 20 и 37 °С

Fig. 2. Binding of HPR-ochratoxin A conjugate stored for 3 to 12 days (a) or 12 days (b) to specific antibodies in the absence (a) or presence (b) of unmodified ochratoxin A. 1, 2, 3 – storage at temperatures of 4, 20 and 37 °C, respectively

концентрата проверяли в условиях ускоренного старения. В модельной системе ИФА показано, что для конъюгата, хранившегося при 37 °С в течение 12 дней, колориметрический сигнал уменьшился примерно на 30 % по сравнению с образцом конъюгата, хранившимся при 4 °С (рис. 2, а). В то же время характер взаимодействия конъюгата с антителами в присутствии немодифицированного микотоксина остался неизменным (рис. 2, b). Полученные данные позволяют сделать вывод, что в ферментном конъюгате при хранении происходят незначительные изменения, которые не оказывают существенного влияния на результаты ИФА.

Разработанный набор реагентов «ИФА-ОХРАТОКСИН А» основан на принципе прямого конкурентного ИФА с использованием твердофазного иммуносорбента с адсорбированными антителами. Для проверки аналитических характеристик системы были использованы специфические антитела к ОТА различной природы, которые биоспецифически иммобилизовали в лунках микропланшета через антивидовые иммуноглобулины барана. Поликлональные антитела кролика к ОТА [22] оказались малопригодными из-за высокой чувствительности к присутствию метанола в пробе и существенной зависимости связывания конъюгата от температуры. Для изготовления иммуносорбента, стабильного в условиях анализа и хранения, применяли моноклональные антитела субкласса IgG1, которые давали параметры аналитической чувствительности метода на уровне 1 нг/мл ОТА при иммобилизации в низкой концентрации.

ОТА характеризуется высокой термостабильностью и устойчивостью при хранении в органических растворителях. В водных растворах в зависимости от рН этот микотоксин может присутствовать в виде неионной, моноанионной (ОТА⁻) и дианионной (ОТА²⁻) форм. При физиологических значениях рН 6–8 ОТА в растворах присутствует преимущественно в виде смеси моно- и дианиона. В этой форме микотоксин может взаимодействовать с белками (сывороточными альбуминами) и другими соединениями и образовывать комплексы с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Эти особенности молекулярных взаимодействий ОТА были учтены при разработке аналитического буферного раствора с нейтральным рН, в котором протекают иммунохимические реакции антиген-антитело на твердой фазе и присутствуют в подобранной концентрации наполнители белковой природы, ингибиторы комплексообразования, детергенты и стабилизаторы, совместимые с ИФА-анализом.

ОТА перед проведением ИФА экстрагируют из размолотого образца 70 %-ным раствором метанола в воде. При этом используют пятикратный избыток водно-метанольной смеси по отношению к навеске исследуемого образца. Такой подход позволяет унифицировать способ экстракции, который используется для ИФА других микотоксинов – афлатоксина А, зеараленона, токсина Т-2 и фумонизинов группы В с помощью наборов, разработанных нами ранее [16–19]. С целью

обеспечения одинаковых условий взаимодействия с антителами конъюгата ОТА–ПХ и микотоксина в составе градуировочных и исследуемых проб используется прием предварительного смешивания этих растворов в лунках отдельного планшета, прилагаемого к набору. Затем смесь растворов переносят в лунки планшетного иммуносорбента, где ОТА и его ферментный конъюгат конкурируют за сайты связывания специфических антител, иммобилизованных на внутренней поверхности лунок.

Важным условием проведения анализа с использованием разработанного ИФА-набора и получения надежных результатов является также соблюдение коротких временных режимов проведения иммунохимических и ферментативных реакций. Быстрый анализ в комбинации с внесением избытка конъюгата ОТА–ПХ позволяют исследовать подготовленные экстракты без стадий предварительной очистки и разведения и снизить неспецифические матрикс эффекты, негативно влияющие на качество выполняемых исследований. Применение согласованных по свойствам и концентрациям компонентов набора «ИФА-ОХРАТОКСИН А» позволяет по значениям оптической плотности в лунках с градуировочными растворами с известной концентрацией микотоксина построить градуировочный график и с его помощью установить содержание ОТА в анализируемых образцах. Для удобства расчетов результатов анализа сделан перевод истинной концентрации ОТА в градуировочных растворах (0,1–75 нг/мл) в массовую долю (мкг/кг) микотоксина в образцах путем умножения на коэффициент 5, учитывающий массу экстрагируемого образца, объем экстракта и степень его разбавления при пробоподготовке. Это позволяет находить значение массовой доли ОТА в исследуемом образце сразу по градуировочному графику.

Типичный градуировочный график (рис. 3) представляет собой зависимость от десятичного логарифма массовой доли ОТА, где $\text{logit} \frac{B_i}{B_0} = \log \frac{B_i / B_0}{1 - B_i / B_0}$, B_i – среднее значение оптической плотности для i -го градуировочного раствора, о.е., B_0 – среднее значение оптической плотности для градуировочного раствора с массовой долей 0 мкг/кг ОТА, о.е.

В табл. 1 приведены значения технико-аналитических параметров набора реагентов «ИФА-ОХРАТОКСИН А» по результатам независимых ИФА, которые были выполнены в ходе внутрилабораторных испытаний опытной партии набора. Полученные значения соответствуют параметрам, заложенным в ТУ ВУ 100185129.163–2017, и общим требованиям качества иммуноанализа, что обеспечивает определение микотоксина ОТА в сельскохозяйственной продукции и продуктах питания с высокой чувствительностью и надлежащим уровнем достоверности.

Измеренные значения массовой доли ОТА в референсных образцах пшеницы и кукурузы, естественно контаминированных микотоксинами, оказались в предписанных диапазонах и практически совпали с результатами, полученными с использованием наборов «RIDASCREEN® FAST Ochratoxin» и «OCHRATOXIN A ELISA» (табл. 2).

Метрологические характеристики методики выполнения измерений с помощью набора реагентов «ИФА-ОХРАТОКСИН А» определяли в соответствии с СТБ ИСО 5725–3–2002 и СТБ ИСО 5725–4–2002. Исходя из полученных значений оценок показателей прецизионности и правильности, матрицы сгруппированы в следующие группы с близкими показателями значений: 1) зерно, мукомольно-крупяные, хлебобулочные и макаронные изделия; 2) масличные культуры и продукты масложировой промышленности, зернобобовые культуры, кормовая продукция пивоваренной и крахмалопаточной промышленности, спиртового производства, корма.

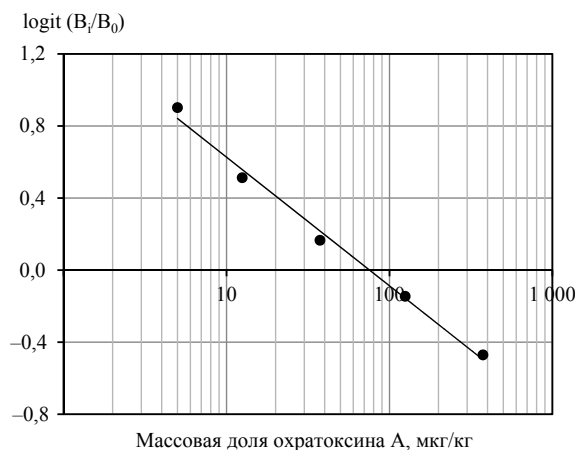


Рис. 3. Градуировочный график набора реагентов «ИФА-ОХРАТОКСИН А»

Fig. 3. EIA-OCHRATOXIN A kit calibration plot

Т а б л и ц а 1. Техничко-аналитические параметры набора «ИФА-ОХРАТОКСИН А»

Table 1. Technical-analytical parameters of EIA-OCHRATOXIN A kit

Наименование показателя	Предписанное значение	Полученные значения ⁵
Соотношение $B_0, B_1, B_2, B_3, B_4, B_5^1$, о.е.	$B_0 > B_1 > B_2 > B_3 > B_4 > B_5$	–
B_0 , о.е.	1,3–2,7	1,4–2,2
B_5 , о.е., не более	0,6	0,38–0,55
B_1/B_0 , %, не более	95	86,2–92,5
B_4/B_0 , %, не более	40	32,5–39,0
Чувствительность ² , мкг/кг, не более	5,0	Менее 5,0
IC_{50}^3 , мкг/кг, в пределах	35,0–125,0	49,0–72,3
Коэффициент вариации (К.В.) ⁴ , %, не более	15	8,3–13,2

¹ B_0 – B_5 – средние значения оптической плотности, выраженной в оптических единицах (о.е.) в лунках, содержащих градуировочные растворы C_0 – C_5 с увеличивающимся содержанием охратоксина А.

² Чувствительность – минимальное количество охратоксина А, определяемое набором, которое рассчитано на основании значения 2 SD (удвоенного значения среднего квадратичного отклонения) от среднего арифметического значения B_0 , мкг/кг (в терминах массовой доли).

³ IC_{50} – содержание охратоксина А в мкг/кг, соответствующее величине $B_{IC}/B_0 = 50$ %.

⁴ К. В. – коэффициент вариации результатов определения массовой доли охратоксина А в лунках, содержащих градуировочный раствор C_3 , %.

⁵ Диапазон значений, полученных в ходе внутрилабораторных испытаний.

Т а б л и ц а 2. Определение охратоксина А в контрольных образцах пшеницы и кукурузы

Table 2. Ochratoxin A measurement in wheat and corn reference probes

Контрольный образец	Диапазон установленной массовой доли охратоксина А ¹ , мкг/кг	Массовая доля охратоксина А, найденная с использованием наборов ИФА, мкг/кг		
		«ИФА-ОХРАТОКСИН А», ИБОХ НАН Беларуси	«RIDASCREEN® FAST Ochratoxin», Германия	«OCHRATOXIN A ELISA», Нидерланды
Кукуруза МТ-С-9999 I	1,8–7,1	6,7	8,0	5,7
Кукуруза МТ-С-9999 J	3,2–14,0	14,3	16,0	12,3
Кукуруза С100–01–2	8,0–12,0	9,0	9,7	10,2
Пшеница С100–01–2	2,0– 3,0	< 5 ²	< 5 ²	2,6

¹ Диапазон содержания охратоксина А указан в паспорте контрольного образца.

² Предел количественного определения охратоксина А наборами «ИФА-ОХРАТОКСИН А» и «RIDASCREEN® FAST Ochratoxin» составляет 5 мкг/кг.

Показатели прецизионности в виде относительных величин установлены для вышеперечисленных групп матриц как максимальные из соответствующих оценок относительных величин по всем входящим в группы продуктам. Значения всех рассчитанных показателей приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Метрологические характеристики методики выполнения измерений охратоксина А с использованием набора реагентов «ИФА-ОХРАТОКСИН А»

Table 3. Metrological characteristics of the procedure for ochratoxin A measurement using EIA-OCHRATOXIN A kit

Измеряемая величина	Диапазон измерений, мкг/кг	Группы продуктов	σ_r , %	$\sigma_{I(ТО)}$, %	r , %	$r_{I(ТО)}$, %	U , %
Массовая доля охратоксина А	от 5,0 до 375,0 включительно	Зерно, мукомольно-крупяные, хлебобулочные и макаронные изделия	9,6	10,2	26,9	28,5	18,0
		Масличные культуры и продукты масложировой промышленности, зернобобовые культуры, кормовая продукция пивоваренной и крахмалопаточной промышленности, спиртового производства, корма	12,4	14,9	34,8	41,6	28,0

Заключение. В основе разработанного набора реагентов «ИФА-ОХРАТОКСИН А» лежит прямой конкурентный ИФА. Аналитические характеристики набора соответствуют требованиям, предъявляемым к современным методам количественного анализа. Набор позволяет быстро и с высокой достоверностью проводить исследование сельскохозяйственной продукции растительного происхождения, может быть использован для определения охратоксина А в зерне и продуктах его переработки в диапазоне 5–375 мкг/кг. Созданный набор не уступает лучшим импортным аналогам и может замещать их в практике контроля безопасности кормов, пищевой продукции и продовольственного сырья. Набор «ИФА-ОХРАТОКСИН А» прост в эксплуатации, может быть использован заводскими, ветеринарными, медико-санитарными и метрологическими лабораториями.

Список использованных источников

1. Mycotoxins: risks in plant, animal and human systems / Council for Agricultural Science and Technology. – Ames, Iowa, USA, 2003. – 199 p.
2. Krogh, P. Ochratoxins: occurrence, biological effects and causal role in disease / P. Krogh // *Natural Toxins: proceedings of the 6th International Symposium on Animal, Plant and Microbial Toxins, Uppsala, August 1979* / eds. D. Eaker, T. Waldstrom. – Oxford: Pergamon Press, 1980. – P. 673-680. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-024952-0.50085-5>
3. El Khoury, A. Ochratoxin A: General Overview and Actual Molecular Status / A. el Khoury, A. Atoui // *Toxins*. – 2010. – Vol. 2, №4. – P. 461-493. <https://doi.org/10.3390/toxins2040461>
4. Reddy, L. Ochratoxins—food contaminants: impact on human health / L. Reddy, K. Bhoola // *Toxins*. – 2010. – Vol. 2. – P. 771–779. <https://doi.org/10.3390/toxins2040771>
5. Ахмадышин, Р. А. Микотоксины – контаминанты кормов / Р. А. Ахмадышин, А. В. Канарский, З. А. Канарская // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. – 2007. – № 2. – С. 88–103
6. Rapid Determination of Ochratoxin A in Cereals and Cereal Products by Liquid Chromatography / J. Blesa [et al.] // *J. Chromatogr. A*. – 2004. – Vol. 1046. – P. 127-131. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.06.086>
7. Reinhard, H. Reversed-Phase Liquid Chromatographic Behavior of Mycotoxins Citrinin and Ochratoxin A / H. Reinhard, B. Zimmerli // *J. Chromatogr. A*. – 1999. – Vol. 862. – P. 147–159. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(99\)00929-2](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(99)00929-2)
8. Screening on the Occurrence of Ochratoxin A in Green Coffee Beans of Different Origins and Types / S. Romani [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2000. Vol. 48. – P. 3616-3619. <https://doi.org/10.1021/jf990783b>
9. Determination and Survey of Ochratoxin A in Wheat, Barley and Coffee-1997 / M. W. Trucksess [et al.] // *J. AOAC Int.* – 1999. – Vol. 82. – P. 85–89.
10. Development of a Sensitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Ochratoxin A / F.-Y. Yu [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2005. – Vol. 53. – P. 6947–6953. <https://doi.org/10.1021/jf0513922>
11. Identification of a high-affinity monoclonal antibody against ochratoxin A and its application in enzyme-linked immunosorbent assay / X. Zhang [et al.] // *Toxicon*. – 2015. – Vol. 106. – P. 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2015.09.028>
12. Охратоксин А: исследование контаминации зерна / Г. П. Кононенко [и др.] // *Прикладная биохимия и микробиология*. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 209–213.
13. Determination of ochratoxin A by polyclonal antibodies based sensitive time-resolved fluoroimmunoassay / B. Huang [et al.] // *Arch. Toxicol.* – 2006. – Vol. 80. – P. 481–485. <https://doi.org/10.1007/s00204-006-0112-2>
14. Enzyme-linked immunosorbent assay and colloidal gold immunoassay for ochratoxin A: investigation of analytical conditions and sample matrix on assay performance / X.-H. Wang [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2007. – Vol. 389. – P. 903–911. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1506-6>
15. Урусов, А. Е. Иммунохимические методы анализа микотоксинов (обзор) / А. Е. Урусов, А. В. Жердев, Б. Б. Дзантиев // *Прикл. биохимия и микробиология*. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 276–290.
16. Новый набор реагентов для иммуноферментного определения афлатоксина В1 в кормах и пищевых продуктах / И. И. Вашкевич [и др.] // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. – 2016. – № 2. – С. 69–75.
17. Новый набор реагентов для иммуноферментного определения зеараленона в кормах и пищевых продуктах / И. И. Вашкевич [и др.] // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. – 2016. – № 4. – С. 72–79.
18. Реагенты для иммуноферментного определения токсина Т-2 в кормах и пищевых продуктах / И. И. Вашкевич [и др.] // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. – 2017. – № 3. – С. 63–71.
19. Иммуноферментный анализ фумонизинов группы В в кормах и пищевых продуктах / Л. В. Дубовская [и др.] // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 180–189. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-180-189>
20. Иммуноферментная система для определения дезоксиниваленола / И. И. Вашкевич [и др.] // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 319–328. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-319-328>
21. Clarke, J. R. Comparative Studies on the Specificity and Sensitivity of Rabbit and Laying-hen Antisera to Ochratoxin A. / J. R. Clarke, R. R. Marquardt, A. A. Frohlich // *Food Agric. Immunol.* – 1995. – Vol. 7. – P. 33–42.
22. Семенов Д. А. Иммуноферментная тест-система для количественного определения охратоксина А в пищевых продуктах и кормах с использованием экстракции микотоксина водным раствором / Д. А. Семенов, О. С. Куприенко, А. А. Ястребова // *Инновационные технологии в пищевой промышленности: материалы XVI Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 5-6 окт. 2017 г.* / Нац. акад. наук Беларуси, РУП «Научно-практический центр НАН Беларуси по продовольствию»; редкол.: З. В. Ловкис [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2017. – С. 230–232.

References

1. *Mycotoxins: risks in plant, animal and human systems*. USA, Iowa, Council for Agricultural Science and Technology, 2003. 199 p.
2. Krogh, P. Ochratoxins: occurrence, biological effects and causal role in disease. *Proc. 6th Int. Symp. on Animal, Plant and Microbial Toxins "Natural Toxins"*. Uppsala, 1980, pp. 673–680. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-024952-0.50085-5>
3. El Khoury A., Atoui A. Ochratoxin A: General Overview and Actual Molecular Status. *Toxins*, 2010, vol. 2, no. 4, pp. 461–493. <https://doi.org/10.3390/toxins2040461>
4. Reddy L., Bhoola K. Ochratoxins – food contaminants: impact on human health. *Toxins*, 2010, vol. 2, no. 4, pp. 771–779. <https://doi.org/10.3390/toxins2040771>
5. Ahmadyishin R. A., Kanarskiy A. V., Kanarskaya Z. A. Mycotoxins are food contaminants. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*, 2007, no. 2, pp. 88–103 (in Russian).
6. Blesa J., Berrada H., Soriano J. M., Moltó J. C., Mañes J. Rapid Determination of Ochratoxin A in Cereals and Cereal Products by Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2004, vol. 1046, pp. 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.06.086>
7. Reinhard, H. и Zimmerli, B. Reversed-Phase Liquid Chromatographic Behavior of Mycotoxins Citrinin and Ochratoxin A. *Journal of Chromatography A*, 1999, vol. 862, pp. 147–159. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(99\)00929-2](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(99)00929-2)
8. Romani S., Sacchetti G., Chaves López C., Pinnavaia G.G., Dalla Rosa M. Screening on the Occurrence of Ochratoxin A in Green Coffee Beans of Different Origins and Types. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, vol. 48, pp. 3616–3619. <https://doi.org/10.1021/jf990783b>
9. Trucksess M. W., Giler J., Young K., White K. D., Page S. W. Determination and Survey of Ochratoxin A in Wheat, Barley and Coffee-1997. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 1999, vol. 82, pp. 85–89.
10. Yu F.-Y., Chi T.-F., Liu B.-H., Su C.-C. Development of a Sensitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Ochratoxin A. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, vol. 53, pp. 6947–6953. <https://doi.org/10.1021/jf0513922>
11. Zhang X., Sun M., Kang Y., Xie H., Wang X., Song H., Li X., Fang W. Identification of a high-affinity monoclonal antibody against ochratoxin A and its application in enzyme-linked immunosorbent assay. *Toxicon*, 2015, vol. 106, pp. 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2015.09.028>
12. Kononenko G. P., Burkin A. A., Zotova E. V., Soboleva N. A. Ochratoxin A: Contamination of grain. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2000, vol. 36, no. 2, pp. 177–180. <https://doi.org/10.1007/bf02737916>
13. Huang B., Tao W., Shi J., Tang L., Jin J. Determination of ochratoxin A by polyclonal antibodies based sensitive time-resolved fluoroimmunoassay. *Archives of Toxicology*, 2006, vol. 80, стр. 481–485. <https://doi.org/10.1007/s00204-006-0112-2>
14. Wang X.-H., Liu T., Xu N., Zhang Y., Wang S. Enzyme-linked immunosorbent assay and colloidal gold immunoassay for ochratoxin A: investigation of analytical conditions and sample matrix on assay performance. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, vol. 389, pp. 903–911 <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1506-6>
15. Urusov A. E., Zherdev A. V., Dzantiev B. B. Immunochemical methods of mycotoxin analysis (A review). *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2010, vol. 46, no. 3, pp. 253–266. <https://doi.org/10.1134/s0003683810030038>
16. Vashkevich I. I., Terentjeva T. V., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V. New reagent kit for enzyme immunoassay of aflatoxin B1 in feeds and foods. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2016, no. 2, pp. 69–75 (in Russian).
17. Vashkevich I. I., Terentjeva T. V., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V. A new kit of reagents for the ELISA determination of zearalenone in feeds and foods. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2016, no. 4, pp. 72–79 (in Russian).
18. Vashkevich I. I., Yastrebova A. A., Kuprienko O. S., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V. Reagents for the enzyme immunoassay for toxin T-2 in feeds and foods. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no. 3, pp. 63–71 (in Russian).
19. Dubovskaya L. V., Vashkevich I. I., Kuprienko O. S., Gorbachova I. V., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V. An enzyme immunoassay of fumonisins B in feeds and foods. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 180–189 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-180-189>
20. Vashkevich I. I., Kuprienko O. S., Gorbachova I. V., Yastrebova A. A., Terentjeva T. V., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V. Enzyme immunoassay kit for the determination of deoxynivalenol. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2018, vol. 54, no. 3, pp. 319–328 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-319-328>
21. Clarke J. R., Marquardt R. R., Frohlich A. A. Comparative Studies on the Specificity and Sensitivity of Rabbit and Laying-hen Antisera to Ochratoxin A. *Food and Agricultural Immunology*, 1995, vol. 7, pp. 33–42. <https://doi.org/10.1080/09540109509354863>
22. Semenov D. A., Kuprienko O. S., Yastrebova A. A. Immunoenzyme test system for the quantitative determination of ochratoxin A in food and feed using the extraction of mycotoxin with an aqueous solution. *Materialy XVI Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Innovatsionnyye tekhnologii v pishchevoy promyshlennosti"* [Materials of the XVI Int. Scientific and Practical Conf. "Innovative Technologies in the Food Industry"]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2017, pp. 230–232 (in Russian).

Информация об авторах

Вашкевич Ирина Игнатьевна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Академика В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vashkevich@iboch.by

Куприенко Ольга Сергеевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии Национальная академия наук Беларуси (ул. Академика В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga_garbuz@iboch.by

Горбачева Ирина Владимировна – мл. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Академика В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь).

Семенов Дмитрий Александрович – науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Академика В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь).

Перебора Надежда Павловна – мл. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Академика В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь).

Ястребова Анна Андреевна – науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Академика В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yastrebova@iboch.by

Корнилович Галина Сергеевна – зам. директора по науке, Центральная научно-исследовательская лаборатория хлебопродуктов (222220, Минская обл., Смолевичский р-н, пос. Октябрьский, Республика Беларусь). E-mail: cnilhp@ya.ru

Сухенко Лилия Николаевна – начальник отдела, Центральная научно-исследовательская лаборатория хлебопродуктов (222220, Минская обл., Смолевичский р-н, пос. Октябрьский, Республика Беларусь). E-mail: cnilhp@ya.ru

Шибeko Анна Ивановна – вед. инженер-химик. Центральная научно-исследовательская лаборатория хлебопродуктов (222220, Минская обл., Смолевичский р-н, пос. Октябрьский). E-mail: cnilhp@ya.ru

Свиридов Олег Васильевич – д-р хим. наук, зав. лаб., Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Академика В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sviridov@iboch.by

Information about the authors

Irina I. Vashkevich – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vashkevich@iboch.by

Olga S. Kuprienko – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga_garbuz@iboch.by

Irina V. Gorbachova – Junior Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

Dmitriy A. Semenov – Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

Nadezhda P. Perebora – Junior Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

Anna A. Yastrebova – Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yastrebova@iboch.by

Galina S. Kornilovich – Deputy Director for Science, Central Research Laboratory of Grain Products (Minsk reg., Smolevichi distr., 222220, Oktyabrsky vil., Republic of Belarus). E-mail: cnilhp@ya.ru

Liliya N. Sukhenko – Head of the Department, Central Research Laboratory of Grain Products (Minsk reg., Smolevichi distr., 222220, Oktyabrsky vil., Republic of Belarus). E-mail: cnilhp@ya.ru

Anna I. Shibeko – Leading Engineer-Chemist, Central Research Laboratory of Grain Products (Minsk reg., Smolevichi distr., 222220, Oktyabrsky vil., Republic of Belarus). E-mail: cnilhp@ya.ru

Oleg V. Sviridov – D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sviridov@iboch.by

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 547.992:668.474:678.85

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-79-85>

Поступила в редакцию 05.06.2018

Received 05.06.2018

Н. К. Лунева, Т. И. Езовитова, В. В. Шевчук*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНА ФОСФОРНО-КАРБАМИДНОЙ СМЕСЬЮ
И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ**

Аннотация. Изучен процесс фосфорилирования лигнина в среде фосфорной кислоты и карбамида, получен продукт, содержащий 1,3–6,8 % фосфора, 0,3–2,3 % азота и имеющий ионообменную емкость от 0,7 до 2,8 мг-экв·г⁻¹ по Na⁺, до 1,8–2,3 мг-экв·г⁻¹ по отношению к Ni²⁺ и 2,6–2,8 мг-экв·г⁻¹ по UO₂²⁺. Продукт термического разложения фосфата лигнина при 500 °С активно сорбирует пары бензола (величина сорбции 0,42–0,52 см³·г⁻¹) и имеет ионообменную емкость по Na⁺ до 2,8 мг-экв·г⁻¹.

Ключевые слова: лигнин, фосфорная кислота, потенциметрическое титрование, ионообменная емкость, активность по бензолу, сорбция Ni²⁺ и UO₂²⁺

Для цитирования. Лунева, Н. К. Модификация лигнина фосфорно-карбамидной смесью и изучение его свойств / Н. К. Лунева, Т. И. Езовитова, В. В. Шевчук // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 79–85. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-79-85>

N. K. Luneva, T. I. Ezovitova, V. V. Shevchuk*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***MODIFICATION OF LIGNIN WITH PHOSPHORIC-UREA MIXTURE
AND STUDY OF ITS PROPERTIES**

Abstract. The process of lignin phosphorylation in a medium of phosphoric acid and urea has been studied. The product prepared contains 1.3–6.8 % phosphorus, 0.3–2.3 % nitrogen and has an ion exchange capacity of 0.7 to 2.8 mg-ekv·g⁻¹ of Na⁺, to 1.8–2.3 mg-ekv·g⁻¹ with respect to Ni²⁺ and 2.6–2.8 mg-ekv·g⁻¹ to UO₂²⁺. The product of thermal decomposition of lignin phosphate at 500 °C actively absorbs benzene vapor (sorption value of 0.42–0.52 sm³·g⁻¹) and has a Na⁺ ion exchange capacity of 2.8 mg-ekv·g⁻¹.

Keywords: lignin, phosphoric acid, potentiometric titration, ion exchange capacity, activity of benzene, sorption of Ni²⁺ and UO₂²⁺

For citation. Luneva N. K., Ezovitova T. I., Shevchuk V. V. Modification of lignin with phosphoric-urea mixture and study of its properties. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 79–85 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-79-85>

Введение. Фосфорсодержащие материалы на природной основе представляют большой интерес. Ранее нами изучен процесс этерификации целлюлозы смесью ортофосфорной кислоты с полифосфатом аммония в среде карбамида. Получены производные целлюлозы, которые имеют высокую ионообменную емкость 2,1–3,9 мг-экв·г⁻¹ и содержат 4,0–6,8 мас.% фосфора [1]. Эти материалы обладают также пониженной горючестью, при выносе из пламени не поддерживают горение, не тлеют и относятся к группе трудновоспламеняемых веществ.

Детально процесс термоокислительного разложения модифицированной целлюлозы и древесины описан в работах [2, 3]. Известно, что древесина почти наполовину состоит из целлюлозы и на 25–52 % в зависимости от природы древесного сырья из лигнина [4]. Растущая промышленность химической переработки древесины приводит к выбросу миллионов тонн лигниносодержащих продуктов. Производство лигнина в качестве побочного продукта в процессе варки целлюлозы при производстве бумаги в мире составляет десятки миллионов тонн. Огромное количество лигнина получается и при гидролизном расщеплении древесной щепы при производстве биоэтанола [5]. Часть лигнина используется для получения топливных гранул с применением смеси древесных опилок, торфа и угольной пыли. Однако теплотворная способность таких

материалов недостаточно высокая и это сдерживает его потребление в качестве топлива. Имеются сведения о том, что лигнин может быть использован в качестве удобрения в сельском хозяйстве, так как содержит активные вещества, повышающие рост зерновых культур, картофеля и др. [4, 5]. Наиболее перспективным направлением использования лигнина признано его глубокая химическая модификация, например окисление азотной кислотой для получения нитрополикарбоновых кислот, используемых для стимулирования роста растений [6, 7]. Изучена также реакция электрохимического фосфорилирования лигнина в неводных апротонных средах. Известны работы, описывающие получение на основе лигнина катионитов и отвердителей эпоксидных смол [8]. Исходя из наличия ОН-групп и реакционной способности фрагментов макромолекулы лигнина, можно предположить, что для введения фосфора могут быть использованы различные методы модификации лигнина, в том числе, например, фосфорилирование. Лучшие результаты были получены при модификации технических лигнинов диметилфосфатом, однако в цитируемых работах процесс осуществляют в среде пиридина, что сдерживает использование способов из-за токсичности используемого углеводорода, поэтому несмотря на достаточно высокую ионообменную емкость получаемых продуктов $\sim 3,0\text{--}4,0$ мг-экв·г⁻¹ этот метод не нашел практического использования.

Представляло интерес осуществить процесс введения в структуру лигнина фосфора более простым методом, исключая использование токсичных соединений, обработкой фосфорной кислоты с карбамидом, подобно тому, как осуществляют процесс фосфорилирования целлюлозы. Цель работы – изучение взаимодействия лигнина с фосфорной кислотой и свойств получаемых продуктов.

Экспериментальная часть. Для модификации использовали основной отход Бобруйского республиканского унитарного предприятия «Гидролизный завод» (лигнин гидролизный (ЛГ)). В качестве модификаторов применяли карбамидофосфатные системы, содержащие карбамид и ортофосфорную кислоту при массовом отношении атомов фосфора к азоту 1:2,5 – система А, и карбамид и ортофосфорную кислоту, обогащенную триполифосфорной кислотой на 40 %, при отношении 1:2,7 – система Б. Фосфорилирование осуществляли в ванне из нержавеющей стали. Пропитку производили в плотном мешке при модуле ванны 15, температуре 60 °С, времени пропитки 30 мин. После сушки образцов на воздухе лигнин термообрабатывали при температуре 120–160 °С в течение 10–60 мин. Далее одну половину лигнина каждой партии отмывали горячей водой до отрицательной реакции на фосфор в промывных водах, сушили и подвергали анализу, другую часть анализировали на фосфор без осуществления отмывки.

Анализ на содержание фосфора в образцах проводили путем их мокрого сжигания в хлорной кислоте или смеси серной и азотной кислот с последующим формированием фосфорно-молибденового комплекса и его фотоколориметрирования. Азот определяли методом Кьельдаля. Ионообменную емкость измеряли путем потенциометрического титрования навески лигнина после перевода его в Н⁺ форму обработкой в НСl (0,05 н.) в течение 12 ч и последующей отмывки дистиллированной водой до нейтральной реакции. Титрование производили методом одной навески в буферном растворе (0,05 н. NaCl) с использованием универсального иономера ЭВ-74 раствором (0,05 н.) гидроксида натрия. Перед титрованием лигнин измельчали до величины частиц не более 100 мкм. Раствор NaOH вливали в раствор с лигнином через одинаковые отрезки времени по секундомеру (после установления равновесия), последующего определения рН, при этом титруемая навеска лигнина постоянно перемешивалась магнитной мешалкой в течение всего периода титрования.

ИК-спектры модифицированного лигнина записывали на спектрофотометре Specord 75 JR в матрице KBr в интервале частот 700–1800 см⁻¹. Термическую устойчивость образцов оценивали с применением дериватографа фирмы MOM (Венгрия). Регистрацию потери массы образцов (навеска 200 мг) производили при нагреве в динамическом режиме в интервале 20–500 °С на воздухе (скорость подъема температуры 20 °С·мин⁻¹). Статическую активность углей по отношению к бензолу, полученных при термическом разложении фосфорсодержащих лигнинов, определяли согласно [9].

Для изучения структуры модифицированного лигнина (МЛ) проводили запись ИК-спектров в области 700 – 3600 см⁻¹. Как показал анализ спектров характер поглощения в этой области сложен. Для МЛ в области 1250–1260 см⁻¹ появляется полоса средней интенсивности, которую, согласно [10], следует отнести к валентным колебаниям Р = О, ее интенсивность с ростом фосфора в образцах увеличивается. А также наблюдается полоса 1030 см⁻¹, которую относят к антисимметричным валентным колебаниям [10–12]. Наличие указанных полос поглощения, относящихся к колебаниям фосфорсодержащих фрагментов остатков фосфорной кислоты, свидетельствует о протекании химической модификации лигнина.

В табл. 1 представлены режимы осуществления модификации ЛГ, состав и свойства полученных продуктов.

Таблица 1. Режимы осуществления модификации ЛГ, содержание фосфора и азота, ионообменная емкость полученных продуктов

Table 1. Modification modes of hydrolytic lignin, phosphorus and nitrogen content and ion exchange capacity of the resulting products

Номер образца	Массовое соотношение фосфора к азоту	Условия модификации		Содержание, мас.%		Ионообменная емкость (Na ⁺), мг-экв·г ⁻¹
		температура, °С	время, мин	Р	N	
1	Система А 1:2,5	120	10	1,3	0,3	0,7
2			40	1,6	0,5	0,8
3			60	1,8	0,6	0,8
4		140	10	2,1	0,7	0,8
5			40	2,5	0,9	0,9
6			60	3,1	1,0	0,9
7		160	10	2,4	0,7	0,9
8			40	4,0	0,9	1,6
9			60	5,0	1,1	1,8
10	Система Б 1:2,7	120	40	2,3	0,8	0,8
11		140	10	3,0	1,1	1,1
12			40	4,5	1,3	2,0
13			60	5,1	1,7	2,2
14		160	10	4,4	2,0	2,2
15			40	5,2	2,2	2,4
16	60		6,8	2,3	2,8	

Как видно из полученных данных, эффективность фосфорилирования ЛГ зависит от состава модификатора, температуры и продолжительности этерификации. Рост температуры и продолжительности термообработки пропитанного лигнина приводит к симбатному увеличению доли фосфора и ионообменной емкости. Увеличение соотношения фосфора к азоту от 2,5 до 2,7 в составах модификатора при прочих одинаковых условиях фосфорилирования приводит к росту содержания фосфора в полимере и его ионообменной емкости.

Применение для модификации ЛГ фосфорной кислоты, обогащенной конденсированными фосфатами (система Б), и использование этерифицирующей среды с большим содержанием азота увеличивает долю фосфора в лигнине в 1,3–1,8 раза и приводит к росту величины ионообменной емкости в 1,5–2,4 раза. Оптимальными режимами получения МЛ следует считать 140–160 °С, продолжительность 40–60 мин при соотношении Р:N, равном 1:2,7. Для выбранных условий получения содержание фосфора в образцах МЛ изменяется от 4,5 до 6,8 мас.%, азота – 1,3–2,3, ионообменная емкость – 2,0–2,8 мг-экв·г⁻¹. Увеличение температуры обработки выше 160 °С приводит к термической деградации лигнина. При снижении температуры и продолжительности фосфорилирования наблюдается падение содержания фосфора и ионообменной емкости.

На рис. 1 приведены кривые потенциометрического титрования МЛ. Потенциометрические кривые титрования полученных продуктов характеризуются двумя скачками при рН 4,5 и 7,5. Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что при температуре 140 °С и времени

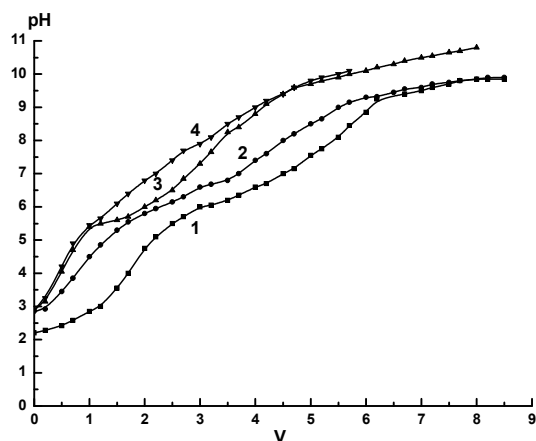


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования образцов МЛ. V – объем гидроксида натрия (0,05 н.), израсходованный на титрование образцов, мл; pH – кислотность среды: 1 – образец № 16, 2 – соответственно образцы № 15, 12 и 8

Fig. 1. Potentiometric titration curves of the modified lignin samples. V – the volume of sodium hydroxide (0,05 n) used for titration on samples, ml; pH – medium acidity: 1 – sample № 16, 2 – 4 – samples № 15, 12 and 8, respectively

термообработки 40–60 мин формируются иониты с участием реакционно-активных групп ЛГ (первичных спиртовых групп) и одним протоном ортофосфорной кислоты, т. е. в состав лигнина вместе с остатками кислоты вводятся две ионообменные группы. Использование для этерификации ЛГ более высокой температуры создает условия для ускоренной конденсации фосфорной кислоты в пиро- и/или триполифосфорную кислоту, при этом цепь из $(P-O-P)_n$, где $n \geq 2$, может быть введена путем присоединения через взаимодействие с одной группой OH лигнина, либо двумя соседними.

В табл. 2 приведена сорбционная характеристика образцов фосфорсодержащего лигнина. Сорбцию осуществляли в статических режимах в течение трех суток из 0,05 н. ацетатных растворов Ca^{2+} , Ni^{2+} и UO_2^{2+} .

В соответствии с полученными данными (табл. 2) наибольшей емкостью по отношению к ионам Ca^{2+} , Ni^{2+} и UO_2^{2+} обладает ЛГ, фосфорилирование которого производили с использованием этерифицирующей смеси системы Б при температуре 160 °С и продолжительности обработки 40 мин.

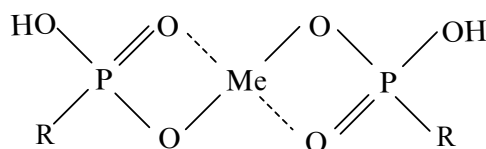
Т а б л и ц а 2. Сорбционная характеристика фосфорсодержащего лигнина

Table 2. Sorption characteristics of the phosphorus-containing lignin

Номер образца	Статическая ионообменная емкость, мг-экв·г ⁻¹		
	Ca^{2+}	Ni^{2+}	UO_2^{2+}
9	1,0	1,4	2,5
13	1,1	1,8	2,6
14	1,8	2,3	2,6
15	2,0	2,3	2,8

П р и м е ч а н и е. Нумерация образцов здесь и далее в таблицах согласно табл. 1.

Нами сделано предположение, что фосфаты ЛГ образуют хелатные комплексы с катионами металлов:



Именно образованием хелатных комплексов фосфата ЛГ с катионами никеля и уранила можно объяснить высокую ионообменную емкость испытуемого сорбента к ионам двухвалентных металлов UO_2^{2+} и Ni^{2+} . Термогравиметрические кривые образцов ЛГ и МЛ (для примера образца № 16, табл. 1) представлены на рис. 2.

Несмотря на общность качественной картины термогравиметрических кривых, 7 стадий терморазложения в условиях нагрева образцов исходного и фосфорсодержащих лигнинов выявлены значительные количественные различия в температурных интервалах проявления отдельных стадий. Так, основной процесс, протекающий с максимальной скоростью потери массы для ЛГ, наблюдается при 105 °С (скорость потери массы 0,55 мг·град⁻¹), для МЛ этот процесс проявляется

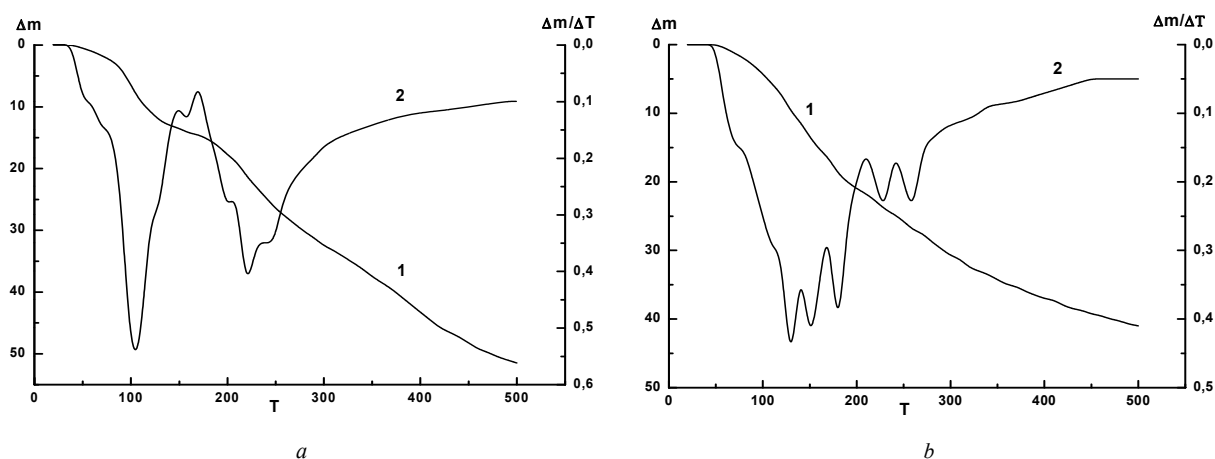


Рис. 2. Термогравиметрические кривые разложения в интегральной (1) и дифференциальной (2) формах записи образцов ЛГ (а) и МЛ (образец № 16, b); Δm – потеря массы, %; T – температура, °C; $\Delta m/\Delta T$ – скорость потери массы, мг·град⁻¹
 Fig. 2. Integral (1) and differential (2) thermal gravimetric analysis curves of hydrolyzed lignin sample (a) and modified lignin (sample № 16, b); Δm – weight loss, %; T – temperature, °C; $\Delta m/\Delta T$ – weight loss rate, mg·degree⁻¹

при более высокой температуре 130 °C, а скорость его протекания несколько ниже – 0,45 мг·град⁻¹, что может указывать на формирование при модификации ОН-групп лигнина продукта, термическая стабильность которого несколько выше.

В работе авторов коллектива из Санкт-Петербурга [13] приведены результаты работ рижской школы Г. Э. Домбург и В. Н. Сергеевой, которые проследили за изменением состава и структуры ЛГ при кислотной и щелочной варке в области нагрева 20–500 °C в инертной среде. Было отмечено, что в жестких условиях при нагреве (значительная концентрация Н⁺ или ОН⁻ ионов) создаются условия преодоления стерических затруднений и обеспечиваются возможности сближения макромолекул ЛГ в необходимую пространственную ориентацию функциональных групп (карбонильных, гидроксильных, в том числе фенольных гидроксидов) различных структурных единиц одной и той же макромолекулы, в результате чего образуются новые углерод-углеродные связи.

Область температур 160–180 °C характеризуется протеканием двух процессов со скоростью потери массы у МЛ – 0,41 и 0,37 мг·град⁻¹, у ЛГ – 0,15 и 0,3 мг·град⁻¹. Два остальных пика у МЛ наблюдаются при 220 и 260 °C, оба процесса протекают с одной и той же величиной скорости 0,25 мг·град⁻¹. Аналогичные процессы, выявляемые у ЛГ при тех же температурах 220 и 260 °C, имеют большие скорости протекания 0,45 и 0,35 мг·град⁻¹ соответственно. Отличаются и выходы углеродных остатков, полученные при 500 °C. Так, для МЛ величина остатка равна 60,0 мас.%, для ЛГ – 48,0 мас.%. Эти изменения могут быть объяснены введением фосфорсодержащих структур в ЛГ с формированием термически более устойчивых материалов.

В табл. 3 приведена характеристика процесса термического разложения фосфорсодержащего лигнина.

Таблица 3. Характеристика процесса термического разложения фосфорсодержащих лигнинов

Table 3. Characteristics of the of phosphorylated lignins thermal decomposition process

Номер образца	Этерифицирующая система	Содержание, мас.%		Процесс, протекающий с максимальной скоростью		Выход угля при 500 °C, мас.%	Активность по бензолу, см ³ ·г ⁻¹	Ионообменная емкость (Na ⁺), мг-экв·г ⁻¹
		P	N	температура, °C	скорость потери массы, мг·град ⁻¹			
ЛГ	–	–	–	105	0,55	48,05	0,21	–
8	A	4,0	0,9	125	0,53	55,0	0,42	1,6
12	Б	4,5	1,3	127	0,52	58,0	0,48	2,0
16	Б	6,8	2,3	130	0,5	60,0	0,52	2,8

Изучение сорбционных свойств конечного продукта разложения фосфатов лигнина (углеродного остатка) показало, что фосфорсодержащие угольные остатки активно сорбируют бензол и обладают ионообменной емкостью. В процессе нагрева фосфата лигнина формируется пористый сорбент с емкостью по бензолу $0,42\text{--}0,52\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$, ионообменной емкостью – $1,6\text{--}2,8\text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$.

Заключение. Изучен процесс фосфорилирования гидролизного лигнина в среде фосфорной кислоты и карбамида в интервале температур $120\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что продукт модификации содержит $1,3\text{--}6,8\%$ фосфора, $0,3\text{--}2,3\%$ азота и имеет ионообменную емкость $0,7\text{--}2,8\text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$ по Na^+ , $1,8\text{--}2,3\text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$ по Ni^{2+} и $2,6\text{--}2,8\text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$ по UO_2^{2+} . Материал, полученный с использованием ортофосфорной кислоты, полифосфата аммония и карбамида, термически обработанный на воздухе при $500\text{ }^\circ\text{C}$, активно сорбирует пары бензола (емкость $0,52\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) и имеет ионообменную емкость $2,8\text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$.

Список использованных источников

1. Лунева, Н. К. Фосфорилирование целлюлозы смесью ортофосфорной кислоты и полифосфата аммония в среде карбамида / Н. К. Лунева, Т. И. Езовитова // ЖПХ. – 2014. – Т. 87, № 10. – С. 1512–1520.
2. Лунева, Н. К. Получение и изучение свойств фосфатов целлюлозы / Н. К. Лунева, Л. И. Петровская, Т. И. Езовитова // ЖПХ. 2007. – Т. 80, № 11. С. 1899–1903.
3. Лунева, Н. К. Этерификация целлюлозы разной структурной неоднородности ортофосфорной кислотой / Н. К. Лунева, Е. А. Тельпук, А. В. Онуфрейчук // ЖПХ. – 2012. – Т. 85, № 11. – С. 1818–1825.
4. Физическая химия лигнина: монография / К. Г. Боголицын [и др.]; под ред. К. Г. Боголицына и В. В. Лунина. – М.: Академкнига, 2010. – 489 с.
5. Пути решения проблемы лигниновых отходов: прошлое, настоящее и будущее / С. М. Крутов [и др.] // Экологическая химия. – 2014. – Т. 23, № 3. – С. 145–158.
6. Способ модификации лигнина: пат. 2524343 Российская Федерация; МПК 51 С 07 G 1/00, С 08 Н 7/00 / Хабаров Ю. Г., Лахманов Д. Е. – Оpubл. 27.07.2014.
7. Галочкин, А. И. Сульфолкилированные лигноуглеводные материалы 1. Сульфометилирование древесины березы / А. И. Галочкин, И. В. Ананьина, Н. В. Ильина // Химия раст. сырья. – 2001. – № 1. – С. 59–68.
8. Синтез фосфорсодержащих лигнинов и их использование для получения новых материалов / О. В. Попова [и др.] // Изв. ВУЗов. Сер.: Химия и хим. технология. – 2002. – Т. 45, № 6. – С. 163–168.
9. New sorbent materials for the hydrogen storage and transportation / L. L. Vasiliev [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – № 32. – P. 5015–5025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.029>
10. Купцов, А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – М.: Техносфера, 2013. – 696 с.
11. Карманов, А. П. Применение ИК-Фурье-спектроскопии для исследования лигнинов травянистых растений / А. П. Карманов, О. Ю. Деркачева // Химия раст. сырья. – 2012. – № 1. С. – 61–70.
12. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК Фурье-спектроскопии / С. С. Хвиюзов [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 9–1. – С. 87–90.
13. Особенности термохимических превращений гидролизного лигнина / Ю. Н. Сазанов [и др.] // ЖПХ. – 2010. Т. 83, № 9. – С. 1509–1516.

References

1. Luneva N. K., Ezovitova T. I. Cellulose Phosphorylation with a Mixture of Orthophosphoric Acid and Ammonium Polyphosphate in Urea Medium. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 10, pp. 1558–1565. <https://doi.org/10.1134/s1070427214100243>
2. Luneva N. K., Petrovskaya L. I., Ezovitova T. I. Synthesis and Properties of Cellulose Phosphates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 11, pp. 1923–1927. <https://doi.org/10.1134/s1070427207110298>
3. Luneva N. K., Tel'puk E. A., Onufreichuk A. V. Esterification with Orthophosphoric Acid of Cellulose Samples with Different Extents of Structural Heterogeneity. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 11, pp. 1726–1731. <https://doi.org/10.1134/s107042721211016x>
4. Bogolitsyn K. G., Lunin V. V., Kosyakov D. S., Karmanov A. P., Skrebets T. E., Popova N. R., Malkov A. V., Gorbova N. S., Pryakhin A. N., Shkaev A. N., Ivanchenko N. L. *Physical chemistry of lignin*. Moscow, Akademkniga Publ., 2010. 489 p. (in Russian).
5. Krutov S. M., Voznyakovskii A. P., Gribkov I. V., Shugalei I. V. Ways to solve the problem of lignin waste: Past, Present and Future. *Ehkologicheskaya himiya* [The environmental chemistry], 2014, vol. 23, no. 3, pp. 145–158 (in Russian).
6. Habarov Yu. G., Lahmanov D. E. *A method of modifying the lignin*. Patent no. 2524343 RU, 2014 (in Russian).
7. Galochkin A. I., Ananina I. V., Ilina N. V. Sulfoalkylated lignouglevodnyh materials 1. Sulfite methylation birch. *Khimiya rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*, 2001, no. 1, pp. 59–68 (in Russian).
8. Popova O. V., Aleksandrov A. A., Danchenko I. E., Soyev V. G. The synthesis of phosphorus-containing lignins and their use for the production of new materials. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Seriya «Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya» = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2002, vol. 45, no. 6, pp. 163–168 (in Russian).

9. Vasiliev L. L., Kanonchik L. E., Kulakov A. G., Mishkinis D. A., Safonova A. M., Luneva N. K. New sorbent materials for the hydrogen storage and transportation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, no. 32, pp. 5015–5025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.029>

10. Kuptsov A. H., Zhizhin G. N. *Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers*. Moscow, Technosphere Publ., 2013. 696 p. (in Russian).

11. Karmanov A. P., Derkacheva O. Yu. Application of FTIR spectroscopy for the research of lignins herbaceous plants. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*, 2012, no. 1, pp. 61–70 (in Russian).

12. Khviuzov S. S., Bogolitsyn K. G., Gusakova M. A., Zubov I. N. Estimation of lignin content in wood by FTIR spectroscopy. *Fundamental'nye issledovaniya = Fundamental research*, 2015, no. 9–1, pp. 87–90 (in Russian).

13. Sazanov Y. N., Popova E. N., Sumerskii I. V., Mokeev M. V., Kulikova E. M., Litvinova L. S., Kever E. E., Krutov S. M., Gribanov A. V. Features of thermo-chemical transformations of hydrolytic lignin. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 9, pp. 1607–1614. <https://doi.org/10.1134/s1070427210090193>

Информация об авторах

Лунева Нина Клавдиевна – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: luneva@igic.bas-net.by

Езовитова Татьяна Ильинична – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: t.ezovitova@gmail.com

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Information about the authors

Nina K. Luneva – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: luneva@igic.bas-net.by

Tatiana I. Ezovitova – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: t.ezovitova@gmail.com

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

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERINGУДК 661.846.532.932
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-86-92>Поступила в редакцию 29.05.2018
Received 29.05.2018**Д. В. Чередниченко, П. Д. Воробьев, Н. П. Крутько,
В. В. Шевчук, Е. В. Лаевская, С. В. Буча***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ШЕНИТА ИЗ НАСЫЩЕННЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ**

Аннотация. В лабораторных условиях исследовано влияние скорости охлаждения и перемешивания на процесс кристаллизации шенита из насыщенных солевых растворов. Установлено, что по мере увеличения скорости охлаждения и скорости перемешивания системы наблюдается существенное сокращение индукционного периода кристаллизации шенита. Размер кристаллов шенита при уменьшении скорости охлаждения в 5 раз увеличивается в среднем в 2,5–3,0 раза. Увеличение скорости перемешивания приводит к образованию мелкокристаллического осадка (размер кристаллов 10–20 мкм).

Ключевые слова: шенит, кристаллизация, пересыщение, скорость охлаждения, перемешивание, размер кристаллов

Для цитирования. Кристаллизация шенита из насыщенных солевых растворов / Д. В. Чередниченко [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 86–92. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-86-92>

D. V. Cherednichenko, P. D. Varabyou, N. P. Krutko, V. V. Shevchuk, E. V. Layeuskaya, S. V. Bucha*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***CRYSTALLIZATION OF SCHOENITE FROM SATURATED SALT SOLUTIONS**

Abstract. Influence of cooling and mixing rate on the process of schoenite crystallization from saturated salt solutions was investigated in laboratory conditions. It was established that as the system's cooling rate and mixing speed increase, a significant decrease of the induction period of schoenite crystallization is observed. Fivefold increase of the cooling rate increases sizes of schoenite crystals by an average of 2.5–3.0. Mixing rate increase leads to the formation of a fine crystalline precipitate (crystal size 10–20 μm).

Keywords: schoenite, crystallization, supersaturation, cooling rate, mixing, crystal size

For citation. Cherednichenko D. V., Varabyou P. D., Krutko N. P., Shevchuk V. V., Layeuskaya E. V., Bucha S. V. Crystallization of schoenite from saturated salt solutions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 86–92 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-86-92>

Введение. Процесс кристаллизации шенита $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ из насыщенных солевых растворов является одним из способов его выделения из щелоков калийных солей с последующим разложением и образованием сульфата калия [1]. Для реализации данного процесса используются вакуум-кристаллизаторы непрерывного действия или комплексная технологическая цепочка из вакуум-кристаллизаторов и поверхностных кристаллизаторов с принудительным охлаждением [2]. Для выбора способа кристаллизации, обоснования режима работы и типа оборудования необходимо располагать данными по термодинамическим характеристикам (растворимость, теплоемкость, теплоты растворения и испарения) и основным закономерностям процесса. При этом должны быть учтены факторы, определяющие скорость зародышеобразования и роста кристаллов, их состав и геометрические параметры.

В литературе достаточно подробно описаны механизмы процесса кристаллизации солей и некоторых кристаллогидратов из растворов [3–5]; общим условием, необходимым для выделения

кристаллов из раствора, является наличие пересыщения или переохлаждения раствора. Вместе с тем кристаллизация двойных солей и, в частности, шенита практически не изучена. Большинство работ, посвященных кристаллизации шенита, описывают общий подход к процессу получения, содержанию примесей, аппаратурному оформлению и другим практическим вопросам.

Цель настоящей работы – изучение процессов образования и роста кристаллов шенита из насыщенных растворов в зависимости от скорости охлаждения (скорости нарастания пересыщения) и интенсивности механического воздействия. Данные параметры являются основными факторами управления процессами кристаллизации шенита при условии стабильности исходного состава щелока.

Экспериментальная часть. Модельная система для проведения исследований выбрана на основании литературных данных [10]. Точка, соответствующая составу исходного раствора, определена по диаграмме насыщения системы по шениту при 40 °С. Данная температура является граничной для кристаллизации шенита. При более высоких температурах из насыщенных солевых растворов вместо шенита кристаллизуется четырехводный кристаллогидрат – леонит [10]. Для гарантированного снятия насыщения и растворения микрородышей солевой раствор нагревали до температуры 40 °С и выдерживали в течение 2 ч, после чего в процессе кристаллизации щелок охлаждали до 20 °С. Выбор нижней границы температуры обусловлен техническими возможностями промышленно доступных систем охлаждения. Для приготовления щелока использовали химически чистые соли K_2SO_4 (ГОСТ 4145-74) и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (ГОСТ 4523-77).

В работе использовали кристаллизатор Syrris Atlas Potassium, оборудованный системой охлаждения. В ходе опытов изменяли скорость охлаждения смеси согласно заданному температурному режиму, который устанавливали с помощью компьютерного управления. Изменение температуры в реакторе фиксировали по температурному датчику производства компании Syrris. О ходе процесса кристаллизации судили по изменению светопоглощения реакционной смеси, которое определяли нефелометрическим методом с помощью датчика мутности. Данные датчиков записывались в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения Atlas 1.4. Для исследования влияния скорости перемешивания на процессы кристаллизации была проведена серия опытов с различной скоростью вращения мешалки – 300, 600 и 900 об/мин. Температурные режимы процесса кристаллизации шенита представлены в таблице.

Температурные режимы экспериментов по кристаллизации шенита
Temperature regimes of experiments on the crystallization of shoenite

Номер серии эксперимента	Длительность стадии охлаждения, мин	Длительность стадии выдержки, мин	Скорость охлаждения, град/мин	Общая длительность опыта, мин
1	20	80	1,0	100
2	30	70	0,67	100
3	60	40	0,33	100
4	100	100	0,2	200

Фотографии кристаллов были получены на электронно-сканирующем микроскопе JSM-5610 6 LV (Япония).

Результаты и их обсуждение. Поскольку точка исходного состава находится на линии насыщения, любое снижение температуры ниже 40 °С (в нашем случае) должно привести к состоянию пересыщения системы. На рис. 1 представлена зависимость величины светопоглощения раствора и температуры от времени кристаллизации для серии опытов с максимальной скоростью охлаждения. В общем случае зависимость светопоглощения от температуры (или времени) имеет несколько участков: на начальном участке (зона с нулевым светопоглощением) образование кристаллов фактически не наблюдается, на втором участке (зона медленного роста светопоглощения) наблюдается образование единичных кристаллов, на третьем (зона массовой кристаллизации) – светопоглощение быстро увеличивается, последний, четвертый участок соответствует равновесному состоянию одновременного существования насыщенного при данных условиях раствора и кристаллов.

Кривая светопоглощения на рис. 1 не имеет зоны нулевого светопоглощения, т. е. образование зародышей кристаллизации начинается при температуре около 38 °С через 2–3 мин после

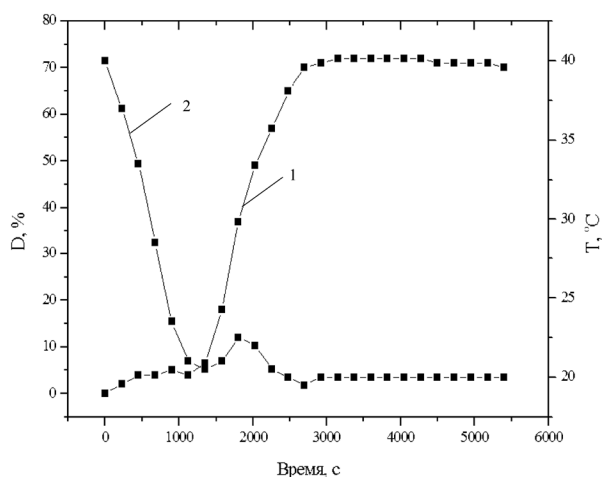


Рис. 1. Зависимость светопоглощения (1) и температуры (2) в системе от времени кристаллизации при скорости охлаждения 1,0 град/мин

Fig. 1. Light absorption (1) and temperature (2) in the system vs. crystallization time at cooling rate of 1.0 deg/min

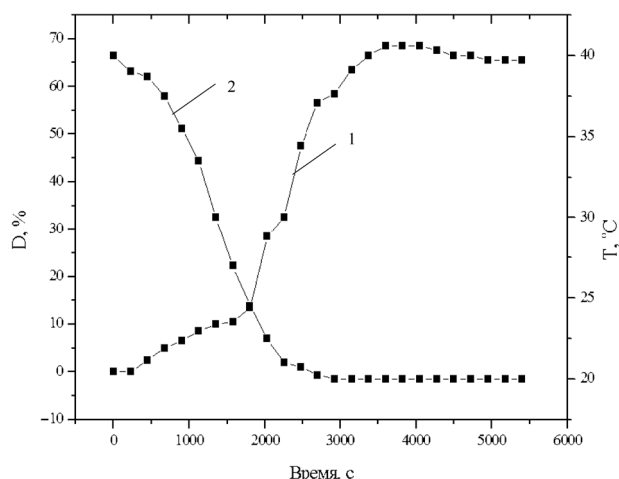


Рис. 2. Зависимость светопоглощения (1) и температуры (2) в системе от времени кристаллизации при скорости охлаждения 0,67 град/мин

Fig. 2. Light absorption (1) and temperature (2) in the system vs. crystallization time at cooling rate of 0.67 deg/min

начала эксперимента. Массовая кристаллизация начинается при температуре 21,5–22,5 °С через 20 мин после начала опыта, фактически после охлаждения раствора до заданной температуры. Процесс кристаллизации шенита сопровождается выделением тепла, о чем свидетельствует экстремум на температурной кривой в зоне массовой кристаллизации (кривая 2). После достижения системой равновесного состояния наблюдается незначительное снижение светопоглощения, связанное, вероятно, с перекристаллизацией и увеличением размера частиц.

На рис. 2–4 представлены аналогичные зависимости для систем серий экспериментов 2–4 (таблица). Как следует из рис. 2, при уменьшении скорости охлаждения до 0,67 град/мин в начальный период времени не наблюдается изменения светопоглощения, индукционный период составляет около 250 с.

Образование зародышей кристаллизации, как и в предыдущем случае, начинается при температуре около 37 °С, массовая кристаллизация – около 27 °С. На температурной кривой отсутствует характерный экстремум что, вероятно, связано с компенсацией тепловыделения процесса кристаллизации системой охлаждения реактора. Пересыщение снимается через 55–65 мин от начала экс-

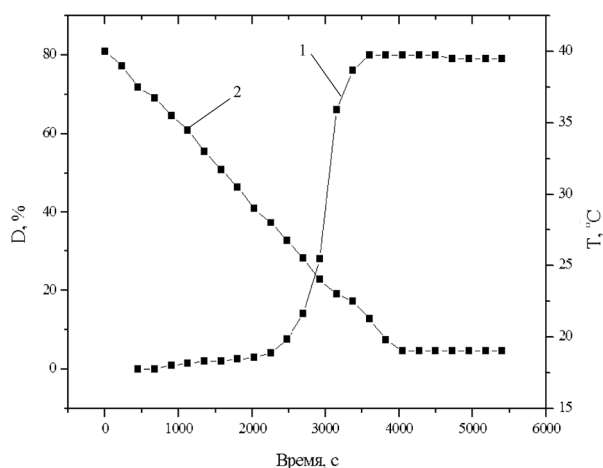


Рис. 3. Зависимость светопоглощения (1) и температуры (2) в системе от времени кристаллизации при скорости охлаждения 0,33 град/мин

Fig. 3. Light absorption (1) and temperature (2) in the system vs. crystallization time at cooling rate of 0.33 deg/min

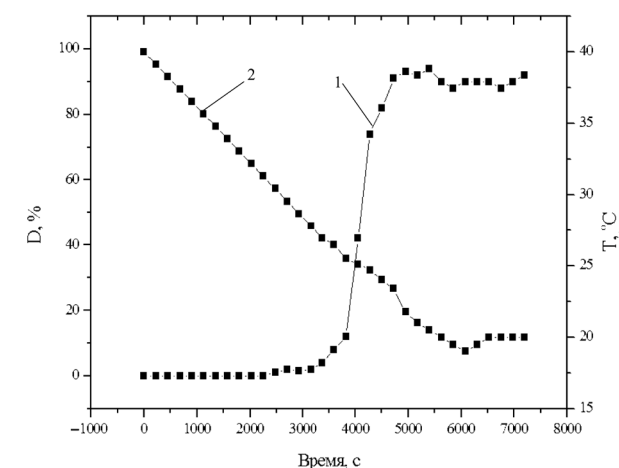


Рис. 4. Зависимость величины светопоглощения (1) и температуры (2) в системе от времени при скорости охлаждения 0,2 град/мин

Fig. 4. Light absorption (1) and temperature (2) in the system vs. crystallization time at cooling rate of 0.2 deg/min

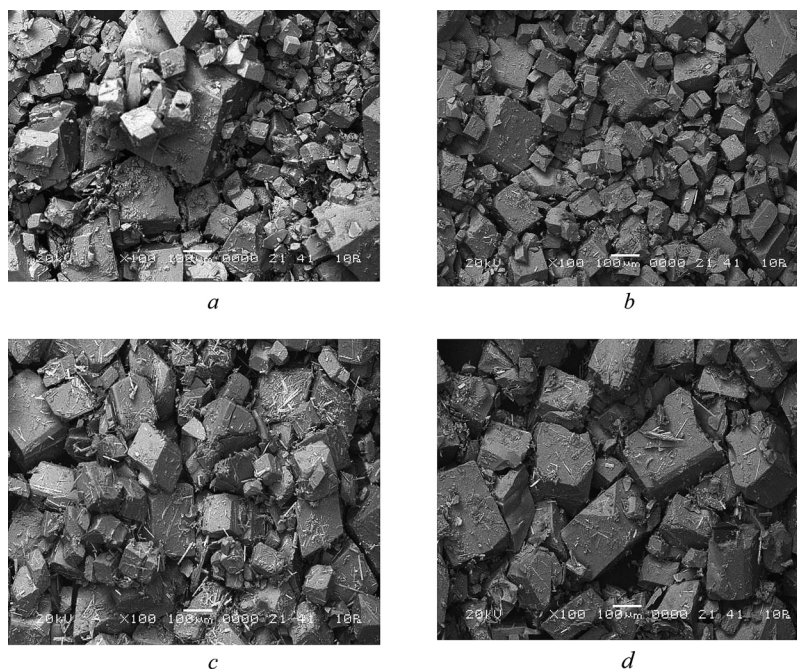


Рис. 5. Фотографии кристаллов шенита, полученных при различных скоростях охлаждения, град/мин:

a – 1,0; *b* – 0,67; *c* – 0,33; *d* – 0,20

Fig. 5. Photographs of schoenite crystals obtained at different cooling rates, deg/min:

a – 1.0; *b* – 0.67; *c* – 0.33; *d* – 0.20

перимента. С увеличением продолжительности охлаждения индукционный период возрастает, температура образования зародышей кристаллизации снижается до 35–36 °С. Температура начала массовой кристаллизации составляет около 28 °С. Время снятия пересыщения 65–70 мин.

Дальнейшее уменьшение скорости охлаждения, как видно из рис. 3 и 4, приводит к еще большему увеличению индукционного периода системы и снижению температуры образования зародышей кристаллизации до 32–33 °С. Массовая кристаллизация начинается при температуре 27–28 °С. Процесс кристаллизации заканчивается через 75–85 мин еще до завершения охлаждения щелока.

На рис. 5 представлены фотографии кристаллов шенита, полученных при различной скорости охлаждения в идентичных гидродинамических условиях. Из представленных данных следует, что по мере снижения скорости охлаждения раствора увеличивается средний размер кристаллов. При максимальной скорости охлаждения средний размер кристаллов не превышает 100–200 мкм, при этом в составе осадка присутствуют отдельные крупные частицы размером до 500–1000 мкм, образовавшиеся, вероятно, в результате перекристаллизации осадка.

При снижении скорости охлаждения до 0,67 град/мин средний размер частиц незначительно увеличивается. Дальнейшее уменьшение скорости охлаждения позволяет получить кристаллы размером 200–400 мкм при скорости охлаждения 0,33 град/мин и 300–600 мкм при скорости охлаждения 0,2 град/мин. Таким образом, с точки зрения качества образующегося продукта использование низких скоростей охлаждения раствора является предпочтительным.

Изменение гидродинамических условий оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации. На рис. 6 и 7 представлены данные, характеризующие изменение светопоглощения раствора при различных скоростях перемешивания и скорости охлаждения. Увеличение скорости перемешивания приводит к существенному сокращению периода образования зародышей кристаллизации. Эффект более заметен при медленном охлаждении раствора, но проявляется и в случае быстрого охлаждения системы. Так, при скорости охлаждения 0,2 град/мин увеличение скорости перемешивания в 2 и 3 раза способствует сокращению индукционного периода в 1,8 и 2,8 раза.

На рис. 8 представлены фотографии кристаллов, полученных при различной скорости перемешивания.

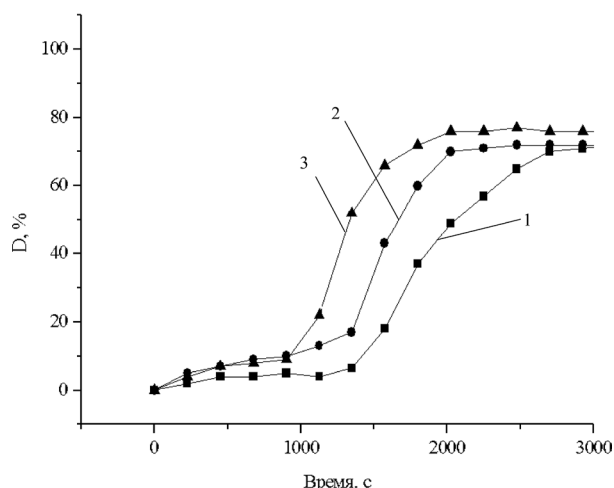


Рис. 6. Светопоглощение системы при скорости охлаждения 1,0 град/мин и различных скоростях перемешивания, об/мин: 1 – 300; 2 – 600; 3 – 900

Fig. 6. Light absorption of the system at cooling rate of 1.0 deg/min and different mixing speeds, rpm: 1 – 300; 2 – 600; 3 – 900

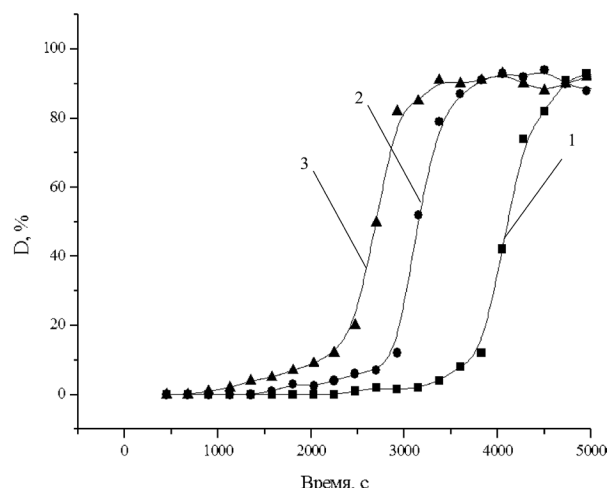
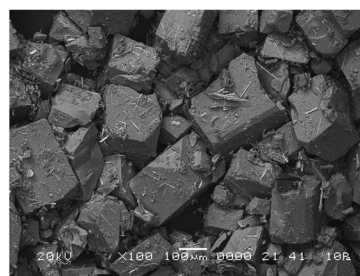


Рис. 7. Светопоглощение системы при скорости охлаждения 0,2 град/мин и различных скоростях перемешивания, об/мин: 1 – 300; 2 – 600; 3 – 900

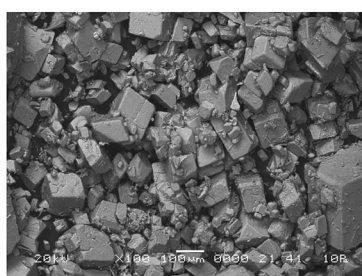
Fig. 7. Light absorption of the system at cooling rate of 0.2 deg/min and different mixing speeds, rpm: 1 – 300; 2 – 600; 3 – 900



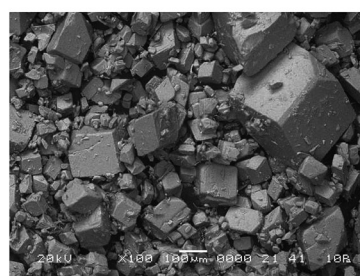
a



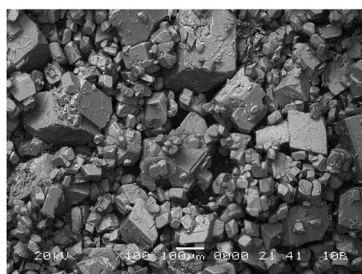
d



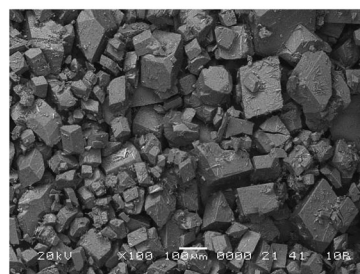
b



e



c



f

Рис. 8. Фотографии кристаллов, полученных в системе при различных скоростях перемешивания и охлаждения (увеличение $\times 100$): a, b, c – 300–600–900 об/мин, 1,0 град/мин; d, e, f – 300–600–900 об/мин, 0,2 град/мин

Fig. 8. Photographs ($\times 100$) of the crystals obtained in the system at different mixing and cooling rates: a, b, c – 300–600–900 rpm, 1.0 deg/min; d, e, f – 300–600–900 rpm, 0.2 deg/min

Увеличение скорости перемешивания приводит к уменьшению среднего и минимального размера кристаллов. Как видно из рис. 8, кристаллы имеют кубическую форму, полидисперсны, средний размер кристаллов (без учета отдельных крупных агрегатов) уменьшается с 50–100 мкм до 10–20 мкм при увеличении скорости перемешивания в 3 раза. Количество отдельных крупных агрегатов и их размер также снижаются.

При медленном охлаждении (0,2 град/мин) средний размер кристаллов уменьшается с 300–600 до 50–100 мкм при этом форма кристаллов не меняется. Активное перемешивание способствует образованию зародышей и росту кристаллов, что обусловлено увеличением столкновений и агрегацией микрокристаллов, ускорением их перемещения и иницированием диффузионных процессов. Снятие пересыщения в системе с большим числом зародышей приводит к уменьшению размера кристаллов.

Заключение. Результаты исследования процессов кристаллизации шенита из раствора показали тенденцию двойной соли к образованию пересыщенных растворов при их медленном охлаждении (менее 0,3 град/мин). При высокой скорости охлаждения период существования системы в пересыщенном состоянии без образования новой фазы незначителен. Увеличение скорости перемешивания реакционной смеси значительно сокращает длительность индукционного периода и периода роста зародышей кристаллизации.

С технологической точки зрения наиболее благоприятным является медленное охлаждение системы с минимальным механическим воздействием. Данный режим позволяет получить однородный кристаллический осадок с размером кристаллов 300–600 мкм. Увеличение скорости охлаждения более 0,4 град/с приводит к образованию осадка, содержащего значительное число мелких кристаллов размером менее 100 мкм, что может оказать негативное влияние на процесс дальнейшей переработки шенита. Активное механическое воздействие на систему приводит к формированию большого числа зародышей кристаллизации и мелкокристаллического осадка.

Список использованных источников

1. Матусевич, Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л. Н. Матусевич. – М.: Химия, 1968. – 304 с.
2. Leszczynski, S. *Krystalizacja w przemyśle chemicznym* / S. Leszczynski. – Warszawa: Panstw. Wydawn. Techn., 1956. – 223 s.
3. Van Hook, A. *Crystallization: theory and practice* / A. Van Hook. – New York: Reinhold Publ. Corp., 1961. – 152 p.
4. Grove, Jr. C. S. *Crystallization from Solution* / C. S. Grove Jr., R. V. Jelinek, H. M. Schoen // *Advances in Chemical Engineering*. – 1962. – Vol. 3. – P. 1–60. [https://doi.org/10.1016/s0065-2377\(08\)60057-5](https://doi.org/10.1016/s0065-2377(08)60057-5)
5. Bamforth, A. W. *Industrial Crystallization* / A. W. Bamforth. – London: Leonard Hill, 1965. – 361 p.
6. Вишняков, А. К. Полигалитовые породы – новое сырье для производства дефицитных сульфатных калийно-магниевых удобрений / А. К. Вишняков, Д. Р. Шакирзянова, В. И. Габдрахманова // *Разведка и охрана недр*. – 2007. – № 11. – С. 29–33.
7. Карпетс, М. В. Кинетика конверсии лангбейнита в шенит в насыщенных растворах / М. В. Карпетс, И. Ю. Костив // *Журн. прикл. химии*. – 2008. – Т. 81, № 5. – С. 705–709.
8. Способ получения шенита: пат. 2373151 RU: МПК C01D 5/12 C01F 5/40 (2006) / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев; дата публ. 20.11.09.
9. Synthesis of potassium sulfate by conversion of potassium chloride and magnesium sulfate / I. I. Goncharik [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014. – Vol. 87. – P. 1804–1809. <https://doi.org/10.1134/s1070427214120027>
10. Грабовенко, В. А. Производство бесхлорных калийных удобрений / В. А. Грабовенко. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.

References

1. Matusевич L. N. *Crystallization from solutions in the chemical industry*. Moscow, Khimiya Publ., 1968. 304 p. (in Russian).
2. Leszczynski S. (1956) *Krystalizacja w przemyśle chemicznym* [Crystallization in the chemical industry]. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1956. 223 p. (in Poland).
3. Van Hook A. *Crystallization: theory and practice*. New York, Reinhold Publ. Corp., 1961. 52 p.
4. Grove Jr. C. S., Jelinek R. V., Schoen H. M. *Crystallization from Solution*. *Advances in Chemical Engineering*, 1962, vol. 3, pp. 1–60. [https://doi.org/10.1016/s0065-2377\(08\)60057-5](https://doi.org/10.1016/s0065-2377(08)60057-5)
5. Bamforth A. W. *Industrial Crystallization*. London, Leonard Hill, 1965. 361 p.
6. Vishnyakov A. K., Shakirzyanova D. R., Gabdrahmanova, V. I. Polygalite rocks – new raw materials for the production of scarce potassium-magnesium sulphate fertilizers. *Razvedka i ohrana neдр = Prospect and protection of mineral resources*, 2007, no.11, pp. 29–33 (in Russian).

7. Karpets M. V., Kostiv I. Yu. Kinetics of conversion of langbeinite into schoenite in saturated solution. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 5, pp. 739–742. <https://doi.org/10.1134/s1070427208050017>

8. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I. *Method for obtaining the schoenite*. Patent of the Russian Federation no. 2373151, 2009 (in Russian)

9. Goncharik I. I., Shevchuk V. V., Krut'ko N. P., Smychnik, A. D., Kudina O. A. Synthesis of potassium sulfate by conversion of potassium chloride and magnesium sulfate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, pp. 1804–1809. <https://doi.org/10.1134/s1070427214120027>

10. Grabovenko V. A. *Production of chlorine-free potassium fertilizers*. Leningrad, Khimiya Publ., 1980. 256 p. (in Russian).

Информация об авторах

Чередниченко Денис Викторович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by

Воробьев Павел Дмитриевич – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pdvc@tut.by

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, ген. директор, ГНПО «Химические продукты и технологии» (Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Лаевская Елена Васильевна – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: layeuskaya@gmail.com

Буча Светлана Васильевна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bucha1003@gmail.com

Information about the authors

Denis V. Cherednichenko – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by

Pavel D. Varabyou – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pdvc@tut.by

Nikolay P. Krutko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director General of the State Research and Production Association «Chemical Products and Technologies» (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

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

Elena V. Layeuskaya – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: layeuskaya@gmail.com

Sviatlana V. Bucha – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bucha1003@gmail.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 549.767.19:661.152
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-93-98>

Поступила в редакцию 09.01.2018
Received 09.01.2018

В. В. Шевчук, Л. В. Дихтиевская, Н. И. Позняк

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

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОЧИСТКИ ПОЛИГАЛИТОВОЙ РУДЫ ОТ ГАЛИТА

Аннотация. Проведены исследования обогащения полигалитовой руды методом отмывки галита с использованием воды в качестве промывочной жидкости. Определены оптимальные условия отмывки галита из полигалитовой руды (расход и температура воды, время контактирования твердой и жидкой фаз, степень измельчения руды), обеспечивающие получение чистого полигалита и фильтрата, близкого к насыщению по хлориду натрия при низких потерях полигалита.

Ключевые слова: полигалитовая руда, галит, обогащение, извлечение, метод отмывки

Для цитирования. Шевчук, В. В. Оптимизация условий очистки полигалитовой руды от галита / В. В. Шевчук, Л. В. Дихтиевская, Н. И. Позняк // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 93–98. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-93-98>

V. V. Shevchuk, L. V. Dikhtievskaya, N. I. Pozniak

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

OPTIMIZATION OF THE CONDITIONS OF WASHING HALITE FROM POLYHALITE ORE

Abstract. A study of treatment of polyhalite ore was conducted by the method of washing halite using water as a washing liquid. The optimal conditions for washing halite from polyhalite ore (water consumption and temperature, contact time of the solid and liquid phases, ore grinding degree) were determined, providing the production of pure polyhalite and filtrate close to saturation with sodium chloride at low polyhalite losses.

Keywords: polyhalite ore, halite, treatment, extraction, washing method

For citation. Shevchuk V. V., Dikhtievskaya L. V., Pozniak N. I. Optimization of the conditions of washing halite from polyhalite ore. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 93–98 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-93-98>

Введение. Сырьем для получения бесхлорных калийных удобрений могут служить полигалитсодержащие породы [1–3]. Минералого-петрографические исследования полигалитовых руд различных месторождений показали, что они, как правило, состоят из полигалитсодержащих частиц и частиц почти чистого галита. Содержание галита в таких полигалитовых рудах может изменяться от долей процентов до почти 50 %. При наличии в полигалитовой руде достаточно большого количества галита первой стадией переработки руды является отделение от нее галита. Существуют различные пути разделения галита и полигалита: отмывка водой, гравитационные, методы отсадки, флотационные [4–10].

Наиболее простым, достаточно эффективным и используемым в промышленных условиях является метод отмывки галита из полигалитовой руды. Метод отмывки основывается на различной растворимости галита и полигалита в воде. Полигалит характеризуется малой растворимостью и медленной скоростью растворения в отличие от галита, который хорошо и быстро растворим в воде.

Цель работы – определение оптимальных условий отделения полигалита от галита методом отмывки последнего. Главная задача проводимых исследований заключается в минимизации расхода промывной воды, высоком извлечении галита в воду с получением чистого полигалита при низких потерях полезного компонента. Кроме того, получаемые после промывки полигалитовой руды промывные воды должны быть насыщены по хлориду натрия для снижения расхода электроэнергии в процессе их выпарки при получении пищевой поваренной соли.

Объекты и методы исследования. Состав полигалитовой руды, используемой в исследованиях, представлен в табл. 1. Исследуемая полигалитовая руда содержит 80,65 % полигалита, 19,01 % галита, 0,34 % нерастворимого в воде остатка.

Рентгенофазовый анализ исследуемой полигалитовой руды подтверждает состав руды, полученный химическим методом (рисунок).

Для определения степени отмывки полигалита от галита, а также потерь полезных калий–магний–сульфатных солей с промывными водами проводили химический анализ отмытого продукта и промывных вод на ионы натрия, калия, магния, кальция, а также хлор- и сульфат-ионов (ГОСТ Р 54353–2011 «Соль поваренная пищевая»).

Т а б л и ц а 1. Ионный, солевой и минеральный состав полигалитовой руды

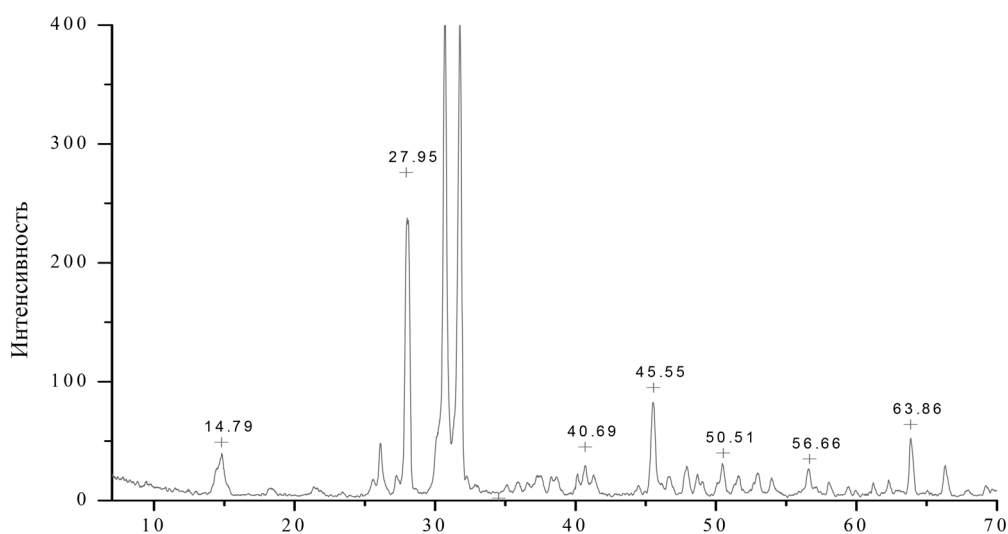
Table 1. Ionic, salt and mineral composition of polyhalite ore

Ионный состав						Солевой состав				Минеральный состав		
содержание ионов, мас.%						содержание солей, мас.%				содержание минералов, мас.%		
Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NaCl	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄	галит	полигалит	н. о.
7,48	10,46	3,25	10,72	51,40	11,53	19,01	23,31	16,09	36,40	19,01	80,65	0,34

Экспериментальные результаты. Известно, что растворимость галита практически не зависит от температуры воды, а растворимость сульфатов калия и магния повышается с увеличением температуры воды, поэтому в качестве промывочной жидкости в работе используется водопроводная вода при температуре 10–20 °С.

В табл. 2 представлены кинетические исследования отмывки галита из полигалитсодержащей породы для определения оптимального времени, необходимого для высокой степени отмывки руды от галита и низких потерь полезного компонента. В сосуд засыпали руду, туда же добавляли воду при Ж : Т = 2. Суспензию перемешивали при скорости оборотов мешалки 800 об/мин, чтобы частицы твердой фазы находились во взвешенном состоянии. Через определенные интервалы времени отбирали пробы осветленного раствора для определения в них содержания ионов натрия, калия, магния, кальция, сульфат- и хлорид-ионов.

Как видно из табл. 2, наиболее высокая вымываемость галита из полигалитовой руды происходит в первые 2–5 мин. В жидкую фазу переходит более 90 % галита. Дальнейшее время перемешивания и контакта твердой и жидкой фаз практически не сказывается на вымываемости галита, однако приводит к повышению растворимости сульфатов калия и магния. Так, если за



Дифрактограмма исследуемой полигалитовой руды
X-ray diffractogram of polyhalite ore

первые 3 мин вымывается 8,02 % иона калия и 7,28 % иона магния при их содержании в жидкой фазе 0,40 и 0,15 % соответственно, то через 45 мин контакта (30 мин перемешивания) эти показатели по извлечению увеличиваются до 15,07 и 12,38 %, а содержание до 1,00 и 0,35 % соответственно. Из полученных данных следует, что время перемешивания руды с водой должно быть минимально и не превышать 5 мин. Как видно, при $J : T = 2$ потери полезных компонентов достаточно высоки и достигают даже при минимальном времени перемешивания 7–8 %, промывные воды далеки от насыщения по галиту (концентрация хлорида натрия ~ 8 %).

Таблица 2. Кинетика отмывки галита из полигалитовой руды (фр. -0,5 мм) с использованием воды в качестве промывочной жидкости при $J : T = 2$

Table 2. Kinetics of washing halite from polyhalite ore (fr. -0.5 mm) using water as a washing liquid at $L : S = 2$

Номер образца	Время перемешивания, мин	Время контакта с водой, мин	Содержание (β, %) и извлечение (ε, %) ионов в жидкую фазу									
			Na ⁺		K ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺		SO ₄ ²⁻	
			β	ε	β	ε	β	ε	β	ε	β	ε
1	2	3	3,29	90,37	0,40	8,02	0,15	7,28	0,24	4,71	1,66	6,31
2	5	9,5	3,39	91,78	0,48	9,07	0,19	8,72	0,17	3,28	1,74	6,34
3	10	16	3,40	92,54	0,62	11,34	0,22	9,63	0,12	2,10	1,91	6,60
4	15	22,5	3,41	92,59	0,73	12,65	0,26	10,69	0,09	1,49	2,12	6,94
5	22	31	3,46	92,62	0,85	13,88	0,28	11,19	0,08	1,31	2,35	7,28
6	30	40,5	3,46	92,73	0,97	14,87	0,33	12,30	0,08	1,22	2,69	7,83
7	30	45	3,46	92,82	1,00	15,07	0,35	12,38	0,08	0,95	2,80	7,76

В табл. 3 представлены результаты по отмывке галита из полигалитовой породы различной степени размола при $J : T = 1$. Использовали фракции -3, -2, -1 и -0,5 мм. Как видно, с увеличением степени дисперсности руды от -3 до -0,5 мм наблюдается понижение извлечения галита в жидкую фазу (с 96,51 до 92,11 %) и увеличение его содержания от 0,79 до 1,93 % в твердой фазе, точнее в отмытой полигалитовой руде, что выглядит несколько парадоксально. Однако этот факт имеет свое объяснение и связан с тем, что с повышением дисперсности руды ухудшается фильтруемость суспензии и влажность отфильтрованного продукта увеличивается. Так, за 3 мин фильтрации суспензии полигалитовой руды фракций -3, -2, -1 и -0,5 мм влажность отфильтрованной полигалитовой руды изменяется от 3,11, 3,93, 6,68, 12,3 0 % соответственно, а следовательно, повышается и содержание галита, приносимое жидкой фазой. Следует отметить, что масса твердой фазы в расчетах принимается с учетом солей рассола. Если вычесть из отмытой полигалитовой руды соли рассола, то содержание галита в твердой фазе составит ~0,2 %. Жидкая фаза не насыщена по галиту.

Из полученных данных можно сделать вывод, что отмывка галита проходит достаточно эффективно как на крупных, так и мелких фракциях. Это связано с тем, что полигалитовая руда состоит из полигалитосодержащих частиц и частиц почти чистого галита.

Очень важным показателем являются потери полезного компонента, а именно полигалита в процессе отмывки галита. При промывке полигалитовой руды различной крупности потери полигалита (по K⁺) составляют 3,10 % (фр. -3 мм), 3,47 % (фр. -2 мм), 4,12 % (фр. -1 мм), 6,10 % (фр. -0,5 мм), т. е. с повышением степени дисперсности руды потери полигалита увеличиваются. Такая же закономерность наблюдается и для магния, потери которого растут от 3,34 % для фр. -3 мм до 6,07 % для фр. -0,5 мм. Повышение потерь полигалита с жидкой фазой вполне логично, так как с увеличением дисперсности твердого продукта улучшается его растворимость, а следовательно, вымываемость солей калия и магния.

На основании полученных данных рекомендуется проводить отмывку галита из укрупненной полигалитовой руды (фр. -3, -2 мм), так как в данном случае снижаются потери полигалита.

Кроме того, за счет использования на отмывке галита крупных фракций полигалитовой руды экономится энергия на стадии размола руды, на стадии фильтрации водной суспензии, а также при дальнейшей прокалке отмытого полигалита.

Для снижения потерь полигалита в процессе отмывки галита из полигалитовой руды следует минимизировать соотношение Ж : Т. Расход промывочной воды определяется как содержанием галита в полигалитовой руде, так и степенью дисперсности последней и состоит из количества воды, необходимой для растворения галита исходя из растворимости хлорида натрия в воде, и воды, требуемой для смачиваемости полигалита.

Т а б л и ц а 3. Отмывки галита из полигалитовой руды различного фракционного состава (Ж : Т = 1, время перемешивания суспензии 2 мин)

Table 3. Washing halite from polyhalite ore of different fractional composition (L : S = 1, the time of suspension mixing 2 minutes)

Фракция полигалитовой руды, мм	Продукт	Выход, % γ	Содержание (β , %) и извлечение (ϵ , %) ионов									
			Na ⁺ / NaCl		K ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺		SO ₄ ²⁻	
			β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ
–3	т	40,92	0,31 Na 0,79 NaCl	3,49	13,54	96,90	4,18	96,66	12,91	96,75	64,10	96,77
	ж	59,08	5,93 Na 15,07 NaCl	96,51	0,3	3,10	0,1	3,34	0,3	3,25	1,48	3,23
–2	т	41,25	0,37 Na 0,94 NaCl	4,03	13,48	96,53	4,15	96,04	12,95	97,12	64,00	96,69
	ж	58,75	6,19 Na 15,73 NaCl	95,97	0,34	3,47	0,12	3,96	0,27	2,88	1,54	3,31
–1	т	41,58	0,45 Na 1,14 NaCl	4,89	13,4	95,88	4,11	95,12	13,2	97,81	64,34	96,62
	ж	58,42	6,23 Na 15,84 NaCl	95,11	0,41	4,12	0,15	4,88	0,21	2,19	1,60	3,38
–0,5	т	42,25	0,76 Na 1,93 NaCl	7,89	11,57	93,90	4,02	93,93	13,35	98,59	62,10	96,27
	ж	57,75	6,49 Na 16,50 NaCl	92,11	0,55	6,10	0,19	6,07	0,14	1,41	1,76	3,73

Известно, что в 100 г воды растворяется 35,8 г NaCl при 20 °С. В исследуемой полигалитовой руде содержание галита составляет 19,0 %. Для растворения такого количества галита потребуется 53,1 г воды, что соответствует Ж : Т = 0,53. Однако учитывая количество воды, которое потребуется на смачиваемость полигалитовой руды различной степени дисперсности, соотношение Ж : Т для руды фр. –3 мм составит 0,54, фр. –2 мм – 0,55, фр. –1 мм – 0,57, фр. –0,5 мм – 0,60.

Технологические показатели процесса отмывки галита из полигалитовой руды различной степени дисперсности при оптимальных расходах промывной воды представлены в табл. 4. Как видно из представленных данных, действительно при указанных соотношениях Ж : Т даже при промывке в одну стадию происходит хорошая вымываемость галита в жидкую фазу с получением фильтрата, близкого к насыщению по хлориду натрия (23–25 %) и отмытого полигалита (твердая фаза) с низким содержанием по хлориду натрия 1,32 % для фр. –3 мм, 1,40 % – для фр. –2 мм, 1,55 % – для фр. –1 мм и 3,13 % – для фр. –0,5 мм. Остаточное содержание галита в отмытом полигалите определяется влажностью последнего и вносимым с этой влагой хлоридом натрия. Так, к примеру, для фр. –2 мм при влажности продукта 4 % и содержании NaCl в фильтрате (жидкая фаза) 25,29 % с оставшейся влагой привносится ~ 88 % галита от его содержания в отмытом продукте, т. е. из полигалитовой руды при данных условиях вымывается практически весь галит. В связи со сказанным следует стремиться к получению отмытого полигалита с минимально возможной влажностью.

Т а б л и ц а 4. Технологические показатели отмывки галита из полигалитовой руды различных фракций при оптимальных Ж : Т (время перемешивания суспензии 2 мин)

Table 4. Technological parameters of washing halite from polyhalite ore of different fractions at optimal L : S (time of suspension mixing 2 minutes)

Фракция руды, мм	Соотношение Ж : Т	Продукт	Выход, % γ	Содержание (β , %) и извлечение (ϵ , %) ионов в продуктах отмывки									
				Na ⁺ /NaCl		K ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺		SO ₄ ²⁻	
				β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ
-3	0,54	т	52,85	0,52 Na 1,32 NaCl	5,46	12,01	97,89	3,9	96,68	12,44	98,94	59,99	98,09
		ж	47,15	10,10 Na 25,89 NaCl	94,54	0,29	2,11	0,15	3,32	0,15	1,06	1,31	1,91
-2	0,55	т	53,00	0,55 Na 1,40 NaCl	5,87	11,84	97,73	3,81	96,41	12,35	98,72	59,21	97,88
		ж	47,00	9,95 Na 25,29 NaCl	94,13	0,31	2,27	0,16	3,59	0,18	1,28	1,44	2,12
-1	0,57	т	53,30	0,61 Na 1,55 NaCl	6,90	11,71	97,52	3,75	95,96	12,13	98,65	58,28	97,67
		ж	46,70	9,40 Na 24,90 NaCl	93,10	0,34	2,48	0,18	4,04	0,19	1,35	1,58	2,33
-0,5	0,60	т	54,88	1,23 Na 3,13 NaCl	15,57	11,45	96,87	3,5	95,73	11,27	98,56	54,91	97,40
		ж	45,12	9,1 Na 23,13 NaCl	84,43	0,45	3,13	0,19	4,27	0,2	1,44	1,78	2,60
-0,5	0,70 (0,60 (1 ст.) + 0,1 (2 ст.))	т	49,42	0,48 Na 1,22 NaCl	4,96	12,44	96,09	3,43	94,33	11,67	98,40	56,81	96,78
	0,60	ж ₁	42,31	9,1 Na 23,13 NaCl	80,54	0,45	2,98	0,19	4,47	0,2	1,44	1,78	2,60
	0,10	ж ₂	8,27	8,38 Na 21,30 NaCl	14,50	0,72	0,93	0,26	1,20	0,11	0,16	2,18	0,62

Заключение. При получении влажного продукта (~10 % и более), что наблюдается при отмывке высокодисперсной полигалитовой породы фр. -0,5 мм рекомендуется вводить вторую стадию для отмывки галита, вносимого насыщенными по хлориду натрия промывными водами. Расчет показывает, что на оставшийся галит достаточно дать на вторую промывку 0,1 часть воды. После второй промывки отмытая полигалитовая руда содержит 1,22 % NaCl. Промывные воды близки к насыщению как на первой, так и второй стадиях отмывки. При соблюдении указанных условий полученный отмытый полигалит содержит не более ~1–1,5 % галита, потери полигалита с жидкой фазой составляют около 4 %.

Отмытая полигалитовая руда направляется на прокаливание и выщелачивание, а отфильтрованные в процессе отмывки полигалитовой породы промывные воды, близкие к насыщению по хлориду натрия и с незначительной примесью солей калия, магния и кальция, направляются на выпарку для получения пищевой поваренной соли.

Список использованных источников

1. Баталин, Ю. В. Полигалитовые породы – новое сырье для производства дефицитных сульфатных калийно-магниевых удобрений / Ю. В. Баталин, А. К. Вишняков, Д. Р. Шакирзянова // Разведка и охрана недр. – 2007. – № 11. – С. 29–33.
2. Грабовенко, В. А. Производство бесхлорных калийных удобрений / В. А. Грабовенко. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
3. Переработка природных солей и рассолов. Справочник / под ред. И. Д. Соколова. – Л.: Химия, 1985. – 208 с.
4. Conley, J. E. Potash salts from Texas New Mexico polyhalite deposits / J. E. Conley, E. P. Partridge. – Washington, 1944. – 253 p.
5. Хуснутдинов, В. А. Отделение полигалитовой породы от галита / В. А. Хуснутдинов, А. К. Вишняков, Д. Р. Шакирзянова // Хим. промышленность. – 2003. – № 10. – С. 24–26.
6. Хуснутдинов, В. А. Отделение полигалитовой породы от галита / В. А. Хуснутдинов, А. К. Вишняков, Д. Р. Шакирзянова // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2006. – № 3. – С. 59–64.

7. Способ получения шенита и сульфата калия из полигалита: патент СССР № 553212 / В. В. Вязовов, М. И. Муратова, А. А. Нечаева, И. Д. Соколов. – Опубл. 1977.
8. Исследование процессов отмывки и выщелачивания в технологии получения сульфатных калийных удобрений из полигалитовых руд / О. Г. Стефанцова [и др.] // Вестн. ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2013. – № 2. – С. 49–61.
9. Кашкаров, О. Д. Технология калийных удобрений / О. Д. Кашкаров, И. Д. Соколов. – М.: Химия, 1978. – С. 161–178.
10. Способ получения шенита: пат. 2373151 Рос. Федерация / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев. – Опубл. 2009.

References

1. Batalin Ju. V., Vishnyakov A. K., Gabdrakhmanova V. I., Shakirzyanova D. R. Polyhalite rocks - new raw material for the production of the scarce sulfate potassium-magnesium fertilizers. *Razvedka i ohrana nedr = Prospect and protection of mineral resources*, 2007, no. 11, pp. 29–33 (in Russian).
2. Grabovenko V. A. *The production of chlorate-free potassium fertilizers*. Leningrad, Khimiya Publ., 1980. – 256 p. (in Russian).
3. Sokolov I. D. *Processing of natural salts and brines. Handbook*. Leningrad, Khimiya Publ., 1985. – 208 p. (in Russian).
4. Conley J. E., Partridge E. P. *Potash salts from Texas New Mexico polyhalite deposits*. Washington, 1944. – 253 p.
5. Husnutdinov V. A., Vishnyakov A. K., Shakirzyanova D. R. Separation of polyhalite ore from halite. *Himicheskaya promyshlennost = Industry and Chemical*, 2003, no. 10, pp. 24–26 (in Russian).
6. Husnutdinov V. A., Vishnyakov A. K., Shakirzyanova D. R. Separation of polyhalite ore from halite. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University*, 2006, no. 3, pp. 59–64 (in Russian).
7. Vyazovov V. V., Nechaeva A. A., Muratova M. I., Sokolov I. D. *Method of obtaining schoenite and potassium sulfate from polygalite*. Patent USSR no. 553212, 1977 (in Russian).
8. Stefantsova O. G., Rupcheva V. A., Volkova E. Yu., Rasudihina E. L., Poilov V. Z. A Study of washing and leaching processes in the production of the sulfate potassium fertilizers from polyhalite ores. *Vestnik PNIPIU himicheskaja tehnologija i bioteknologija = PNIPIU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, no.2, pp. 49–61 (in Russian).
9. Kashkarov O. D., Sokolov I. D. *Technology of potassium fertilizers*. Moscow, Khimiya Publ., 1978, pp. 161–178 (in Russian).
10. Safrygin Ju. S., Osipova G. V., Buksha Ju. V., Timofeev V. I. *Method of obtaining schoenite*. Patent RF no. 2373151, 2009 (in Russian).

Информация об авторах

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

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

Позняк Наталья Иосифовна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dixti@yandex.ru

Information about the authors

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

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

Natallia I. Pazniak – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dixti@yandex.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
 ISSN 2524-2342 (Online)
 УДК 678.6:676.064.2
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-99-106>

Поступила в редакцию 25.09.2018
 Received 25.09.2018

М. В. Андрюхова, В. Л. Флейшер, Н. В. Черная

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

НОВЫЙ АЗОТСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИМЕР С УПРОЧНЯЮЩИМ И ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ НА БУМАГУ И КАРТОН

Аннотация. Новый азотсодержащий полимер на основе талловой канифоли, адипиновой кислоты и диэтиленetriamina способен одновременно оказывать упрочняющее и гидрофобизирующее действие на бумагу и картон, изготовленные как из первичных волокон (целлюлозных), так и вторичных (макулатурных). Упрочняющее действие обусловлено наличием в его структуре азотсодержащих групп $-NH_2$ и $-NH-$, способных образовывать дополнительные межволоконные связи с отрицательно заряженными гидроксильными группами макромолекул волокон. Гидрофобизирующее действие обеспечивают смоляные кислоты, входящие в состав продукта. Получение продукта с заданными физико-химическими свойствами (кислотное число не более 40 мг KOH/г, растворимость в воде, катионный характер, термическая стабильность при температуре не менее 135 °C) осуществляли в три стадии: 1 – модифицирование смоляных кислот талловой канифоли диэтиленetriамином; 2 – поликонденсация амидов смоляных кислот канифоли, полученных на первой стадии, с адипиновой кислотой и диэтиленetriамином; 3 – разведение продукта, образовавшегося на второй стадии, водой до содержания сухих веществ 10–12 %. В бумажных массах, проклеенных димерами алкилкетенов (например, FennoSize KD 225 YP), осуществляется замена импортного упрочняющего вещества (катионного крахмала Hi-Cat) на новый азотсодержащий продукт, что позволяет, во-первых, увеличить прочность образцов бумаги и картона в сухом состоянии и улучшить их гидрофобность и, во-вторых, предотвратить нежелательный процесс «расклейки» при их хранении.

Ключевые слова: канифоль, адипиновая кислота, диэтиленetriамин, катионный крахмал, димеры алкилкетенов, бумага, картон, прочность, гидрофобность

Для цитирования. Андрюхова, М. В. Новый азотсодержащий полимер с упрочняющим и гидрофобизирующим действием на бумагу и картон / М. В. Андрюхова, В. Л. Флейшер, Н. В. Черная // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 99–106. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-99-106>

M. V. Andrukova, V. L. Fleisher, N. V. Chernaya

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

NEW NITROGEN-CONTAINING POLYMER WITH STRENGTHENING AND HYDROPHOBIZING EFFECT ON PAPER AND CARDBOARD

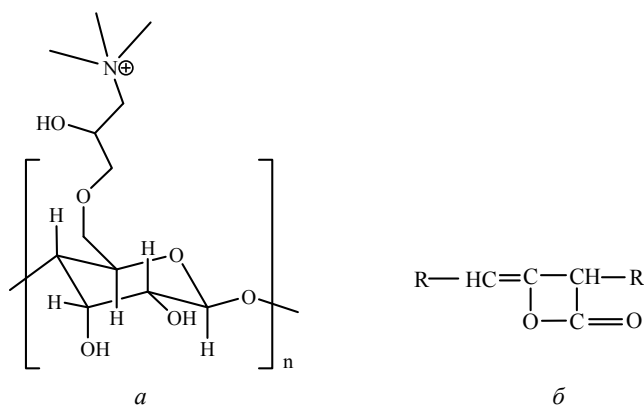
Abstract. A new nitrogen-containing product based on tall oil rosin, adipic acid and diethylenetriamine is capable of simultaneously exerting a strengthening and hydrophobizing effect on paper and cardboard made both from primary (cellulose) and secondary (waste paper) fibers. The strengthening effect is due to the presence in its structure of nitrogen-containing groups $-NH_2$ and $-NH-$ capable of forming additional interfiber bonds with negatively charged hydroxyl groups of cellulose macromolecules. Hydrophobizing effect is provided by resin acids included in the product. Preparation of the product with preset physicochemical properties (acid number not more than 40 mg KOH/g, solubility in water, cationic character and thermal stability at a temperature of at least 135 °C) was carried out in three stages. The first stage is the tall oil resin acids modification with diethylenetriamine; the second stage is the polycondensation of the resin acid amides obtained in the first stage with adipic acid and diethylenetriamine; the final stage is water dilution of the product formed in the second stage, to a solids content of 10–12 %. In paper masses containing primary and secondary fibers glued with alkylketene dimers (FennoSize KD 225 YP), the replacement of the import strengthening agent (cationic starch Hi-Cat) with a new nitrogen-containing product allows us, first, to increase the dry strength of paper and cardboard and improve hydrophobicity and, secondly, to prevent undesirable process of “sticking” when storing paper samples (elementary layers of cardboard).

Keywords: rosin, adipic acid, diethylenetriamine, cationic starch, alkylketene dimers, paper, cardboard, strength, hydrophobicity

For citation. Andrukova M. V., Fleisher V. L., Chernaya N. V. New nitrogen-containing polymer with strengthening and hydrophobizing effect on paper and cardboard. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seryya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 99–106 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-99-106>

Введение. Одним из современных направлений, развивающихся в технологии бумаги и картона, является использование различных функциональных химических веществ, среди которых особое значение имеют упрочняющие (синтетические азотсодержащие полимеры и модифицированный крахмал [1–6]) и гидрофобизирующие (продукты на канифольной основе и синтетические проклеивающие вещества на основе димеров алкилкетенов [7, 8]). Необходимость применения этих веществ обусловлена тем, что протекающие процессы упрочнения и гидрофобизации являются конкурирующими [8, 9]. Это связано со способностью гидроксильных групп волокон одновременно взаимодействовать не только электростатически с азотсодержащими группами упрочняющего вещества, но и с образованием бета-кетозэфиров за счет их химического взаимодействия с функциональными группами реактивного синтетического гидрофобизирующего вещества на основе димеров алкилкетенов. Основной причиной необходимости обязательного применения таких функциональных веществ является переработка вторичного волокнистого сырья (макулатуры) вместо первичного (целлюлозы).

В связи с этим поиск новых функциональных химических веществ, обладающих одновременно упрочняющими и гидрофобизирующими свойствами, является одной из актуальных нерешенных проблем. В настоящее время для упрочнения бумаги и картона в сухом состоянии широко используют катионный крахмал (схема *a*), а в качестве проклеивающего вещества – различные синтетические эмульсии на основе димеров алкилкетенов (схема *б*, где R – остаток жирной кислоты).



Считается, что при использовании димеров алкилкетенов в технологии бумаги и картона наблюдается ухудшение гидрофобных свойств готовой продукции при ее хранении из-за проявляющегося нежелательного процесса «расклейки». Следовательно, разработка продуктов с использованием модифицированной канифоли не теряет своей актуальности и является перспективным направлением в химии синтетических функциональных веществ для целлюлозно-бумажной промышленности.

Предварительно проведенные нами исследования [10–13] показали, что азотсодержащие соединения, полученные на основе дикарбоновых кислот и полиэтиленполиамины, модифицированные смоляными кислотами канифоли, оказывают упрочняющее действие на бумагу и картон. Это обусловлено, по нашему мнению, образованием дополнительных межволоконных связей между гидроксильными группами макромолекул целлюлозы и присутствующими в продукте азотсодержащими группами $-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}-$. Гидрофобизирующее действие на бумагу и картон синтезированные полимеры способны проявлять за счет присутствия в их структуре смоляных кислот.

Цель работы – оценить упрочняющее и гидрофобизирующее действие на бумагу и картон впервые полученного нами азотсодержащего продукта на основе талловой канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамины.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие задачи: получен азотсодержащий продукт с требуемыми физико-химическими свойствами (кислотное число не более 40 мг КОН/г, растворимость в воде, катионный характер и термическая стабильность при

температуре не менее 135°C); проведена оценка влияния нового азотсодержащего продукта на качество бумаги и картона, проклеенных димерами алкилкетенов (Fennosize KD 225 YP), по сравнению с традиционно применяемым импортным упрочняющим веществом Hi-Cat.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования являлись бумажные массы, содержащие различные целлюлозные волокна (первичные и вторичные), упрочняющие продукты (новый азотсодержащий продукт или импортное вещество Hi-Cat) и синтетическое проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов (Fennosize KD 225 YP), и изготовленные из них образцы бумаги (элементарные слои картона).

Для получения азотсодержащего продукта по методике, описанной нами в работе [14], использовали талловую канифоль высшего сорта (ГОСТ 14201–83), адипиновую кислоту (ГОСТ 10558–80), диэтилентриамин (ТУ 6–02–914–86) и воду (ГОСТ 6709–72). Образцы бумаги (элементарных слоев картона) изготавливали на основе целлюлозы сульфатной беленой из лиственных пород древесины (ГОСТ 2872–89) и макулатуры МС-5Б и МС-6Б (ГОСТ 10700–97) с применением катионного крахмала Hi-Cat (Roquette, Франция) и нового азотсодержащего продукта, а также эмульсии димеров алкилкетенов Fennosize KD 225 YP (Kemira, Финляндия). Процесс синтеза азотсодержащего продукта контролировали по кислотному числу реакционной смеси, которое определяли по стандартной методике (ГОСТ 17823.1–72).

Для выявления функциональных групп $>C=O$ и $-NH-$ в синтезированном продукте применяли метод ИК-спектроскопии. ИК-спектр исследуемого образца регистрировали на ИК-микроскопе IN10 Nicolet (USA, ThermoScientific) с приставкой НПВО с кристаллом Ge, с разрешением 8 см^{-1} при 64-кратном сканировании в диапазоне частот $4000\text{--}675\text{ см}^{-1}$. Идентификацию и анализ ИК-спектра осуществляли согласно [15]. Термостабильность азотсодержащего продукта определяли по термограмме, полученной на приборе TGA/DSC1 METTLER TOLEDO (Швейцария) в интервале температур $30\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кривая TG характеризовала потерю массы образца при его нагреве; кривая DTG – потерю массы образца при изменении температуры; кривая DCS – информацию о тепловых (экзо-, эндо-) эффектах, возникающих в исследуемом образце при изменении температуры от 30 до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ при массе навески $0,01\text{ г}$ и скорости нагревания $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Растворимость синтезированного продукта определяли следующим образом [16]. В пробирку помещали около $0,02\text{ г}$ тонкоизмельченного образца и добавляли 5 см^3 дистиллированной воды. Установлено, что в течение $2\text{--}3\text{ ч}$ при комнатной температуре продукт полностью растворялся в воде. Физико-химические свойства синтезированного продукта, содержащего сухие вещества в количестве $10\text{--}12\%$, оценивали по следующим показателям: массовая доля сухих веществ после высушивания образца до постоянной массы при температуре $(105\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ по ГОСТ 14231–88 и дзета-потенциал, который определяли с помощью кислотно-основного титрования на анализаторе заряда частиц CAS (Charge Analyzing System) в соответствии с прилагаемой инструкцией.

Изготовление образцов бумаги (элементарных слоев картона) массоемкостью $80\text{ г}/\text{м}^2$ осуществляли на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Haage, Германия) в соответствии с прилагаемой инструкцией. Для этого в 1% -ную волокнистую суспензию, полученную из целлюлозы сульфатной беленой из лиственных пород древесины или макулатуры, последовательно вводили синтезированный продукт в количестве $0,20\%$ от абсолютно сухого волокна (а. с. в.) в виде 1% -ного водного раствора и проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов (Fennosize KD 225 YP) в виде 1% -ной эмульсии в количестве $0,12\%$ от а. с. в. Для сравнения (базовый вариант) изготавливали и испытывали образцы бумаги (элементарных слоев картона) из целлюлозы сульфатной беленой из лиственных пород древесины и макулатуры; в приготовленные волокнистые суспензии вводили Hi-Cat в количестве $0,20\%$ от а. с. в. и Fennosize KD 225 YP в количестве $0,12\%$ от а. с. в.

Выбор исследуемого первичного волокнистого полуфабриката (целлюлозы сульфатной беленой из лиственных пород древесины) обусловлен тем, что его фракционный состав и бумагообразующие свойства моделируют аналогичные свойства вторичного волокнистого сырья (макулатуры). Кроме того, целлюлоза в отличие от макулатуры обладает стабильными физико-механическими показателями, что имеет важное значение при проведении серии многократных

исследований в лабораторных условиях и обеспечивает воспроизводимость результатов исследования.

Действие полученного азотсодержащего продукта на бумагу и элементарные слои картона оценивали по таким показателям, как разрушающее усилие в сухом состоянии (упрочняющее действие) и впитываемость при одностороннем смачивании (гидрофобизирующее действие), которые определяли по стандартным методикам (ISO 1924–1–96 на горизонтальной разрывной машине SE062/064 (Lorentzen and Wettre, Швеция) и ГОСТ 12605–97 соответственно).

Экспериментальная часть. Сущность получения нового азотсодержащего продукта с необходимыми физико-химическими свойствами заключалась в двухстадийной поликонденсации в расплаве амидов смоляных кислот талловой канифоли, полученных на стадии 1 в виде *продукта А*, с диэтилентриамином и адипиновой кислотой с образованием *продукта В* на стадии 2. Завершающей стадией получения нового азотсодержащего продукта являлось разведение горячей водой (95–98 °С) *продукта В* до содержания сухих веществ 10–12 %.

Химические стадии образования впервые полученного нами *продукта В* представлены на схеме:

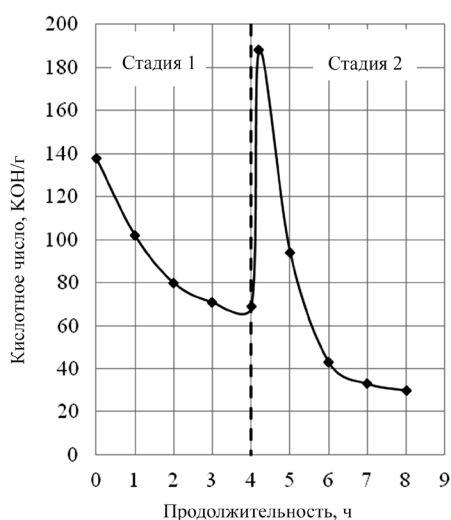
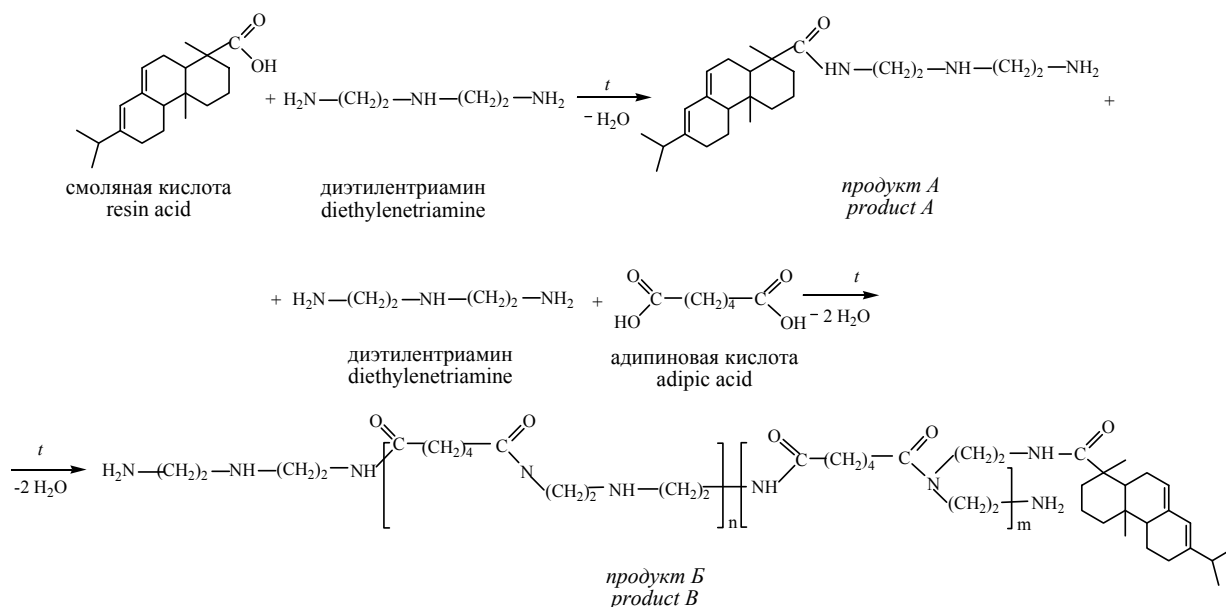
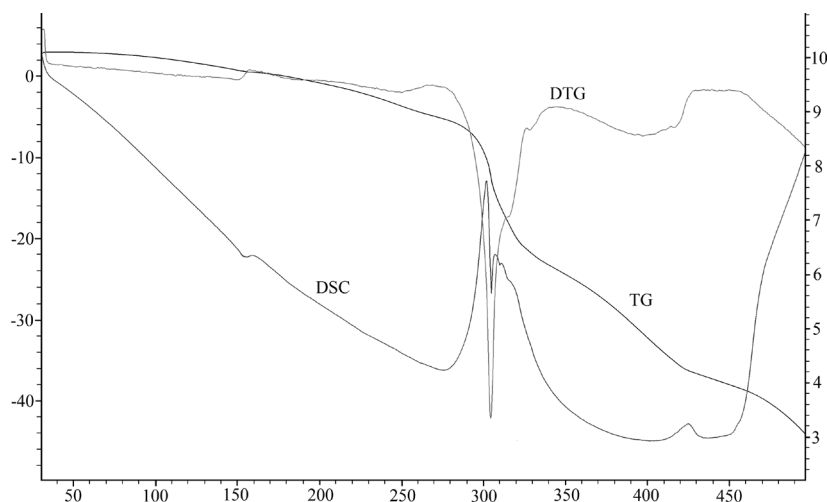


Рис. 1. Зависимость кислотного числа реакционной смеси от продолжительности стадий 1 и 2

Fig. 1. The dependence of the reaction mixture acid number on the duration of stages 1 and 2

Синтез осуществляли в реакторе, снабженном перемешивающим устройством, термометром, ловушкой Дина–Старка и прямым холодильником. Процесс получения *продукта В* контролировали по значению кислотного числа реакционной смеси (рис. 1). Когда осуществляли стадию 1, то в расплавленную канифоль добавляли диэтилентриамин (1/3 часть от необходимого количества) при мольном соотношении канифоль : диэтилентриамин, равном 1 : 8. Выбор такого соотношения обусловлен необходимостью получения конечного продукта, обладающего высокой растворимостью в воде [14]. Процесс модифицирования канифоли с образованием *продукта А* осуществляли при температуре 190 °С в течение 3–4 ч до кислотного числа 60–80 мг КОН/г.

Поскольку важным условием являлось получение продукта линейного строения, то процесс поликонденсации (стадия 2) проводили при температуре не выше 170 °С в присутствии оставшегося количества (2/3 от необходимого) диэтилентриамин и эквимолярного количества адипи-

Рис. 2. Термограмма *продукта Б*Fig. 2. Thermogram of *product B*

новой кислоты до кислотного числа не более 40 мг КОН/г. Данное ограничение кислотного числа обусловлено, по нашему мнению, необходимостью получения продукта, который способен оказывать гидрофобизирующее действие на бумагу и картон за счет присутствующих в его составе свободных смоляных кислот.

Синтезированный *продукт Б* представлял собой твердое вещество светло-коричневого цвета. Его кислотное число составило 33,1 мг КОН/г. В структуре исследуемого образца присутствовали группы $>C=O$ и $-NH-$, о чем свидетельствовали данные ИК-спектроскопии: полосы поглощения при длинах волн 1637–1640 и 1546–1551 cm^{-1} соответствовали валентным колебаниям карбонильной группы $>C=O$ во вторичном амиде, а широкая полоса при 3271–3273 cm^{-1} характеризовала наличие вторичной аминогруппы $-NH-$ диэтилентриамина.

Важным технологическим показателем качества *продукта Б* являлась его термическая стабильность до 300 °С, так как на стадии сушки бумаги и картона температура достигает 125–135 °С. Анализ термограммы исследуемого образца (рис. 2) свидетельствует об его термической стабильности в интервале температуры от 30 до 300 °С. Потеря массы образца (не более 10 % при температуре 30–150 °С) обусловлена потерей свободной влаги.

Для получения технологичного продукта, перспективного для использования в технологии бумаги и картона, завершающая стадия процесса его получения заключалась в разведении *продукта Б* (твердое вещество) горячей водой (95–98 °С) до содержания сухих веществ 10–12 %. Дзета-потенциал полученного продукта ($C = 10$ –12 %) находился в диапазоне от +345 до +350 мВ. Катионный характер являлся одним из необходимых условий, обеспечивающих электростатическое взаимодействие отрицательно заряженных активных (гидроксильных групп) целлюлозных волокон и азотсодержащих групп $-NH_2$ и $-NH-$ синтезированного продукта. Результатом этого взаимодействия являлось образование дополнительных межволоконных связей, что способствует не только компенсации потери прочности, происходящей при гидрофобизации бумаги (элементарных слоев картона), но и дополнительному увеличению их прочности. Следовательно, новый азотсодержащий продукт обладает заданными физико-химическими свойствами: кислотное число не более 40 мг КОН/г, высокая растворимость в воде, катионный характер, термическая стабильность при температуре не менее 135 °С. Эти свойства позволяют использовать его в композициях бумаги и картона.

Результаты и их обсуждение. Упрочняющее и гидрофобизирующее действие нового азотсодержащего продукта оценивали по разрушающему усилию в сухом состоянии и впитываемости при одностороннем смачивании (таблица), которые определяли для образцов бумаги (элементарных слоев картона).

**Состав исследуемых бумажных масс и качество изготовленных из них образцов бумаги
(элементарных слоев картона) через 1 и 14 сут**
**The composition of the studied paper masses and the quality of paper samples made from them
(elementary layers of cardboard) after 1 and 14 days**

Состав бумажных масс				Качество образцов бумаги (элементарных слоев картона) через 1 сут (числитель) и 14 сут (знаменатель)	
упрочняющее вещество		проклеивающее вещество		прочность (разрушающее усилие в сухом состоянии, Н)	гидрофобность (впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²)
вид	содержание, % от а. с. в.	вид	содержание, % от а. с. в.		
Целлюлозная масса, содержащая упрочняющее и гидрофобизирующее вещества					
Разработанная технология					
Новый продукт	0,20	Fennosize KD 225 YP	0,12	$\frac{11,1}{11,3}$	$\frac{21}{16}$
Существующая технология (базовый вариант)					
Hi-Cat	0,20	Fennosize KD 225 YP	0,12	$\frac{10,9}{11,0}$	$\frac{30}{38}$
Макулатурная масса, содержащая упрочняющее и гидрофобизирующее вещества					
Разработанная технология					
Новый продукт	0,20	Fennosize KD 225 YP	0,12	$\frac{8,5}{8,7}$	$\frac{33}{31}$
Существующая технология (базовый вариант)					
Hi-Cat	0,20	Fennosize KD 225 YP	0,12	$\frac{8,2}{8,2}$	$\frac{41}{51}$

Установлено, что новый азотсодержащий продукт в отличие от импортного Hi-Cat оказывает одновременно упрочняющее и частично гидрофобизирующее действие на образцы бумаги (элементарные слои картона). Обнаруженный нами эффект (разработанная технология) характерен для образцов бумаги (элементарных слоев картона) независимо от вида используемого переработанного волокнистого полуфабриката: первичного (целлюлозы) или вторичного (макулатуры). Об этом свидетельствует увеличение разрушающего усилия в сухом состоянии на 1,8–3,7 отн. % и уменьшение впитываемости при одностороннем смачивании на 20,0–23,8 отн. %. Кроме того, по значениям показателя «впитываемость при одностороннем смачивании» по истечении 14 сут для образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из первичных и вторичных волокон с использованием нового азотсодержащего продукта, можно судить об отсутствии эффекта «расклейки», характерного при применении гидрофобизирующей эмульсии на основе димеров алкилкетенов (Fennosize KD 225 YP).

Сопоставительный анализ результатов исследования свидетельствует о том, что новый азотсодержащий продукт оказывает на бумагу и картон упрочняющее и гидрофобизирующее действия, т. е. он обладает бифункциональными свойствами. Упрочняющее действие обусловлено образованием дополнительных межволоконных связей за счет электростатического взаимодействия присутствующих в нем азотсодержащих групп с активными отрицательно заряженными гидроксильными группами волокон. Гидрофобизирующее действие нового азотсодержащего продукта проявляется благодаря наличию в его структуре смоляных кислот.

Выводы. Новый азотсодержащий продукт, полученный на основе смоляных кислот канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамины, обладает бифункциональными свойствами, так как оказывает упрочняющее и гидрофобизирующее действия на бумагу (элементарные слои картона). Сущность его получения заключается в двухстадийной поликонденсации в расплаве смоляных кислот канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамины и последующем разведении водой до содержания сухих веществ 10–12 %. Синтезированный продукт имел кислотное число 33,1 мг КОН/г, растворялся в воде, являлся катионным и термически устойчивым при температуре до 300 °С. Установлено, что использование его в технологии бумаги и картона не вызывает технологических трудностей, что имеет важное практическое значение.

Упрочняющее действие синтезированного продукта обусловлено дополнительным образованием межволоконных связей за счет электростатического взаимодействия содержащихся в его структуре азотсодержащих групп и отрицательно заряженных активных гидроксильных групп волокон. Использование синтезированного продукта позволяет увеличить прочность образцов бумаги (элементарных слоев картона) по сравнению с импортным продуктом Hi-Cat на 1,8–3,7 отн. %.

Гидрофобизирующие свойства синтезированного продукта проявляются в снижении впитываемости образцов бумаги (элементарных слоев картона) на 20,0–23,8 отн. % за счет присутствия в его структуре смоляных кислот.

В отличие от традиционно используемых проклеивающих веществ на основе димеров алкилкетенов присутствие нового продукта, обладающего гидрофобизирующими свойствами, в структуре бумаги и картона предотвращает нежелательный процесс «расклейки», сопровождающийся повышением впитываемости на 24–30 отн. % и, следовательно, аналогичным ухудшением степени гидрофобности.

Список использованных источников

1. Хованский, В. В. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учебное пособие / В. В. Хованский, В. К. Дубовый, П. М. Кейзер. – С.-Пб.: СПбГТУРП, 2013. – 151 с.
2. Кожевников, С. Ю. Упрочнение бумаги синтетической катионно-анионной полиакриламидной смолой / С. Ю. Кожевников, С. Л. Андреева // Химия раст. сырья. – 2011. – № 2. – С. 177–182.
3. Теоретические основы технологии повышения прочности картона из макулатуры полимерами / С. Л. Андреева [и др.] // Химия раст. сырья. – 2011. – № 1. – С. 179–181.
4. Специализированные виды катионного крахмала для бумажного производства / В. В. Лапин [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2000. – № 11–12. – С. 23–25.
5. Осипов, П. В. Эффекты синергизма между синтетическими полимерами и катионным крахмалом в макулатурных композициях / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – № 3. – С. 74–77.
6. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко [и др.] // Химия раст. сырья. – 2012. – № 1. – С. 187–190.
7. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.
8. Блинушова, О. И. Развитие теории механизма проклейки тест-лайнера димерами алкилкетена / О. И. Блинушова, Д. А. Дулькин, И. Н. Ковернинский // Химия раст. сырья. – 2008. – № 1. – С. 131–138.
9. Мишурина, О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья / О. А. Мишурина, О. А. Ершова // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований. – 2016. – № 10. – С. 363–366.
10. Повышение прочности тароупаковочной бумаги с использованием азотсодержащих соединений / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология орган. в-в и биотехнология – 2013. – № 4. – С. 165–168.
11. Синтез новых полимеров на основе амидов смоляных кислот для упрочнения макулатурных видов бумаги / В. Л. Флейшер [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 134–136.
12. Особенности применения в технологии бумаги продуктов поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином и смоляными кислотами / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 130–133.
13. Андрюхова, М. В. Синтез и свойства сополимеров дикарбоновых кислот, полиамины и амидов смоляных кислот канифоли / М. В. Андрюхова, В. Л. Флейшер // Технология–2016: материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф., Северодонецк, 22–23 апреля 2016 г.: в 2 ч. / Восточноукр. нац. ун-т им. В. Даля; сост. В. Ю. Тарасов. – Северодонецк, 2016. – Ч. 1. – С. 12–14.
14. Способ получения полиамидной смолы: пат. ВУ 21140 / В. Л. Флейшер, Н. В. Черная, Е. П. Шишаков, Д. С. Макарова, М. В. Андрюхова, С. А. Гордейко. – Опубл. 30.06.2017.
15. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: пер. с англ. / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 186 с.
16. Лирова, Б. И. Анализ полимерных композиционных материалов: учебное пособие / Б. И. Лирова, Е. В. Русина. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2008. – 187 с.

References

1. Khovanskii V. V, Dubovyi V. K., Kaizer P. M. *The use of chemical auxiliaries in the production of paper and paperboard*. Saint-Petersburg, Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers (SPb STUPP), 2013. 153 p. (in Russian).
2. Kozhevnikov S. Yu. Paper strengthening with cation-anionic polyacrylamide resin. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja = Chemistry of plant raw materials*, 2011, no. 2, pp. 177–182 (in Russian).

3. Andreeva S. L., Kozhevnikov S. Yu., Dul'kin D. A., Dubovyi V. K. Theoretical basis of technology for increasing the strength of cardboard from recycled polymers. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja = Chemistry of plant raw materials*, 2011, no. 1, pp. 179–181 (in Russian).
4. Lapin V. V. Specialized types of cationic starch for paper production. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 2000, no. 11–12, pp. 23–25 (in Russian).
5. Osipov P. V. Effects of synergism between synthetic polymers and cationic starch in recycled compositions. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 2011, no. 3, pp. 74–77 (in Russian).
6. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovyi V. K., Koverninskii I. N. Improving the quality of paper from waste paper with chemical functional substances. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja = Chemistry of plant raw materials*, 2012, no. 1, pp. 187–190 (in Russian).
7. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Sizing paper and cardboard in acidic and neutral media*. Minsk, Belarusian State Technological University, 2003. 345 p. (in Russian).
8. Blinushova O. I., Dul'kin D. A., Kozhevnikov S. Yu. Development of the theory of the mechanism of sizing the test liner with alkyl ketene dimers. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja = Chemistry of plant raw materials*, 2008, no. 1, pp. 131–138 (in Russian).
9. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and strengthening of composite cellulose materials from secondary raw materials. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy = International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2016, no. 10, pp. 363–366 (in Russian).
10. Gordeiko S. A., Zholnerovich N. V., Chernaya N. V., Fleisher V. L., Drapeza A. A., Andrukhova M. V., Makarova D. S. Increasing the strength of packaging paper using nitrogen-containing compounds. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya = Proceedings of BSTU. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology*, 2013, no. 4, pp. 165–168 (in Russian).
11. Fleisher V. L., Chernaya N. V., Makarova D. S., Gordeiko S. A., Germas' A. V. Synthesis of new polymers on the basis of resin acids amides for strengthening of recycled paper types. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya = Proceedings of BSTU. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology*, 2014, no. 4, pp. 134–136 (in Russian).
12. Gordeiko S. A., Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Fleisher V. L., Makarova D. S. Peculiarities of using polycondensation products of adipic acid with diethylenetriamine and resin acids in the paper technology. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya = Proceedings of BSTU. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology*, 2014, no. 4, pp. 130–133 (in Russian).
13. Andrukhova M. V., Fleisher V. L. Synthesis and properties of copolymers of dicarboxylic acids, polyamine and amides of rosin acid rosin. *Tekhnologiya–2016: Materialy XIX mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Technology–2016: Proceedings of the XIX International Scientific and Technical Conference]. Severodonetsk, 2016, pp. 12–14 (in Russian).
14. Fleisher V. L., Chernaya N. V., Shishakov E. P., Makarova D. S., Andrukhova M. V., Gordeiko S. A. *Method for producing polyamide resin*. Patent BY no. 21140, 2017 (in Russian).
15. Nakanishi K. *Infrared absorption spectroscopy*. San Francisco, Holden Day, 1962. 223 p.
16. Lirova B. I., Rusinova E. V. *Analysis of polymer composite materials*. Ekaterinburg, Publishing house of the Ural University, 2008. 187 p.

Информация об авторах

Андрюхова Марина Валерьевна – магистр биол. наук, мл. науч. сотрудник, ассистент кафедры химической переработки древесины, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: m_and_arina@mail.ru

Флейшер Вячеслав Леонидович – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой химической переработки древесины, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Черная Наталья Викторовна – д-р техн. наук, профессор, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Information about the authors

Marina V. Andrukhova – M. Sc. (Biology), Junior Researcher, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m_and_arina@mail.ru

Vyacheslav L. Fleisher – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Processing of Wood, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Natalia V. Chernaya – D. Sc. (Engineering), Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

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

АГЛЯДЫ

АГЛЯДЫ

УДК 661.8+661.78+661.723+622.323+547.55S.4
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-107-128>

Поступила в редакцию 30.01.2018
Received 30.01.2018

Е. А. Дикусар¹, В. И. Поткин¹, В. А. Книжников¹, А. П. Ювченко²

¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

²Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**РАЗВИТИЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В БЕЛАРУСИ:
ИСТОРИЧЕСКИЙ ЭКСКУРС, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ
(К 100-летию со дня рождения Ю. А. Ольдекопа)**

Аннотация. Развитие металлоорганической химии металлоценов, в частности химии органических производных железа, марганца, титана и ниобия, объясняется их разнообразной каталитической активностью по отношению к реакциям полимеризации, изомеризации и гидрирования олефинов, циклотримеризации ацетиленовых углеводородов, фиксации молекулярного азота в мягких условиях и многих других процессов, использованием этих соединений в качестве добавок к топливам и высокотемпературным смазочным маслам, ускорителей вулканизации каучуков, составляющих лаков и водоотталкивающих пропиток, антидетонаторов, сиккативов, фунгицидов и др. Особый интерес представляют методы синтеза и химические превращения производных титаноцена и ниобоцена, содержащих σ -связь металл–углерод. Большинство из σ -производных титаноцена обладают малой термической стабильностью, а производные ниобоцена чрезвычайно чувствительны к действию кислорода воздуха, что затрудняет изучение их химических превращений. Производные карборанов находят применение для получения различного типа полимеров, используемых в твердых ракетных топливах и в качестве термостойких покрытий, а также в качестве агентов в борнейтронозахватной терапии онкологических заболеваний. В настоящем обзоре представлен краткий исторический экскурс, текущее состояние и дальнейшее развитие работ, выполнявшихся в лаборатории элементоорганических соединений, которые начинал и курировал Ю. А. Ольдекоп и охватывающий период с 1971 по 2018 г.

Ключевые слова: металлоцены, карбораны, металлокарбораны, электрохимия, хлорорганические соединения, гетероциклические соединения, органические пероксиды

Для цитирования. Развитие элементоорганической химии в Беларуси: исторический экскурс, современное состояние и перспективы (К 100-летию со дня рождения Ю. А. Ольдекопа) / Е. А. Дикусар [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 107–128. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-107-128>

Е. А. Dikusar¹, V. I. Potkin¹, V. A. Kniznikov¹, A. P. Yuvchenko²

¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

²Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**DEVELOPMENT OF ELEMENTORGANIC CHEMISTRY IN BELARUS:
HISTORICAL FLASHBACK, MODERN STATUS AND PERSPECTIVES**

(To the 100th anniversary of the birth of Yu. A. Ol'dekop)

Abstract. The development of organometallic chemistry of metallocenes, in particular, the chemistry of organic derivatives of iron, manganese, titanium and niobium, is explained by their diverse catalytic activity with respect to polymerization reactions, isomerization and hydrogenation of olefins, cyclootrimerization of acetylene hydrocarbons, fixation of molecular nitrogen under mild conditions and many other processes, using these compounds as additives to fuels and high-temperature lubrication oils, vulcanization accelerators of rubbers constituting lacos and water-repellent impregnation, anti-knock agents, driers, fungicides, etc. Of particular interest are the synthetic methods and chemical transformations of titanocene and niobocene derivatives containing the metal-carbon σ -bond. Most of the titanium-c-derivatives have low thermal stability, and

the niobocene derivatives are extremely sensitive to the action of air oxygen, which makes it difficult to study their chemical transformations. Carborane derivatives are used for the preparation of various types of polymers used in solid rocket fuels and as heat-resistant coatings. They are also used as agents in boroneutron capture therapy of oncological diseases. This review presents a brief historical flashback, the current state and further development of the work carried out in the laboratory of organoelement compounds, which began and was supervised by Yu. A. Ol'dekop, covering the period from 1971 to 2018. References include 80 references.

Keywords: metallocenes, carboranes, metal carboranes, electrochemistry, organochlorine compounds, heterocyclic compounds, organic peroxides

For citation. Dikusar E. A., Potkin V. I., Kniznikov V. A., Yuvchenko A. P. Development of elementorganic chemistry in Belarus: historical flashback, modern status and perspectives (To the 100th anniversary of the birth of Yu. A. Ol'dekop). *Vestsi Natsyonal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 107–128 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-107-128>



Введение. Юрий Артурович Ольдекоп (17.11.1918–31.12.1992) окончил Горьковский университет в 1941 г., занимал должности в этом же университете ассистента и доцента с 1942 по 1956 г.; доктор химических наук (с 1956 г.), профессор (с 1959 г.), член-корреспондент АН БССР (с 1969 г.). В научном плане Ю. А. Ольдекоп являлся учеником академика АН СССР Г. А. Разуваева (1895–1989 гг.) и члена-корреспондента АН СССР А. Д. Петрова (1895–1964 гг.).

С 1956 г. Ю. А. Ольдекоп был заведующим лабораторией элементоорганических соединений Института физико-органической химии АН БССР, одновременно в 1956–1957 гг. работал доцентом, а в 1959–1970 гг. – профессором кафедры органической химии Белорусского государственного университета им. В. И. Ленина [1–3]. Ю. А. Ольдекоп проводил цикл работ по исследованию фотохимических реакций и гомолитическому распаду металлоорганических

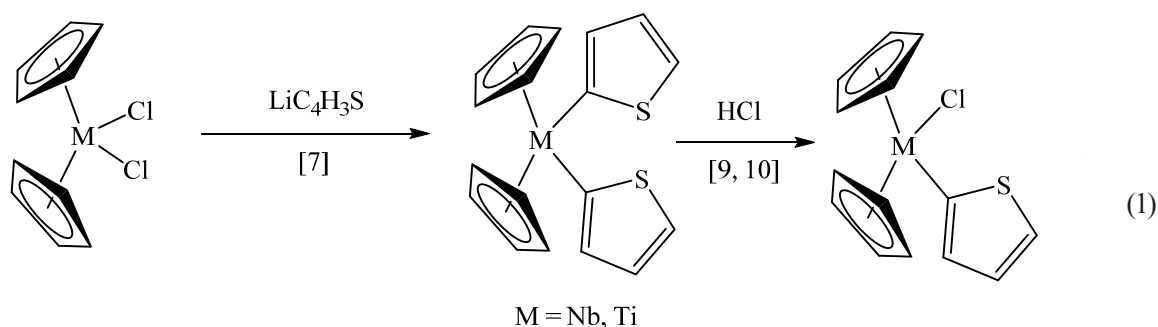
соединений в растворах, по исследованию свободных алкильных, арильных и ацильных радикалов. Ю. А. Ольдекоп совместно с академиком Г. А. Разуваевым и членом-корреспондентом АН БССР Н. А. Майером (1932–2012 гг.) открыл реакцию инициированного декарбокислирования диацилатов ртути. Им самим и под его непосредственным руководством были разработаны методы синтеза ртутьорганических, полихлорорганических соединений, органических и элементоорганических пероксидов [4–6].

В процессе научной деятельности лаборатории элементоорганических соединений на разных этапах существовало три тематические группы: по исследованию химии металлоценов (чл.-корр. Н. А. Майер, д-р хим. наук В. А. Книжников и др.) и электрохимическому синтезу металлоценов (канд. хим. наук В. Л. Широкий и др.), а также 2 отдельные подгруппы – по химии металлокарборанов (чл.-корр. Н. А. Майер, канд. хим. наук А. А. Эрдман, канд. хим. наук В. П. Прокопович и др.) и химии производных карборанов и карборансодержащих пероксидов (канд. хим. наук Л. А. Чуркина и канд. хим. наук Т. Д. Зверева, канд. хим. наук Д. А. Рудаков); химии хлорорганических соединений (д-р хим. наук Р. В. Кабердин, чл.-корр. В. И. Поткин); химии органических пероксидов (д-р хим. наук В. Н. Пшеничный, канд. хим. наук К. Л. Мойсейчук, канд. хим. наук А. П. Ювченко, канд. хим. наук Л. Б. Бересневич, канд. хим. наук Ф. З. Лившиц и др.). В настоящем обзоре представлен краткий исторический экскурс, текущее состояние и дальнейшее развитие работ, выполнявшихся по этим шести направлениям в лаборатории элементоорганических соединений, которые начинал и курировал Ю. А. Ольдекоп, охватывающий период с 1971 по 2018 г.

1. Химия металлоценов. Развитие металлоорганической химии металлоценов, в частности химии органических производных железа, марганца, титана и ниобия, объясняется их разнообразной каталитической активностью по отношению к реакциям полимеризации, изомеризации и гидрирования олефинов, циклотримеризации ацетиленовых углеводородов, фиксации молекулярного азота в мягких условиях и многих других процессов, использованием этих соединений

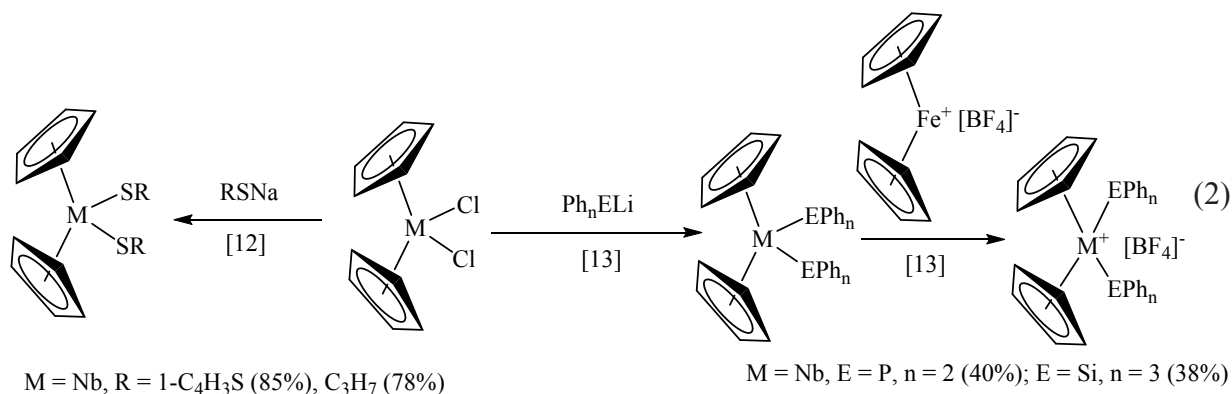
в качестве добавок к топливам и высокотемпературным смазочным маслам, ускорителей вулканизации каучуков, составляющих лаков и водоотталкивающих пропиток, антидетонаторов, сиккативов, фунгицидов и др. Особый интерес представляют методы синтеза и химические превращения производных титаноцена и ниобоцена, содержащих σ -связь металл–углерод. Большинство из σ -производных титаноцена обладают малой термической стабильностью, а производные ниобоцена чрезвычайно чувствительны к действию кислорода воздуха, что затрудняет изучение их химических превращений. Легкость и селективность протекания реакций по σ -связям металл–углерод у производных титаноцена и ниобоцена, способность ниобия и титана в своих соединениях проявлять разнообразную степень окисления, наряду с тенденцией образовывать комплексные биметаллические соединения, делают σ -производные титаноцена и ниобоцена перспективными реагентами для органического синтеза.

Взаимодействием эфирных растворов α -тиениллития с дихлоридами ниобоцена $(\pi\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2$ или титаноцена $(\pi\text{-Cp})_2\text{TiCl}_2$ были синтезированы дициклопентадиенилний(или титан)дитиенилы с выходом 70–78 % [7, 8] (схема 1).

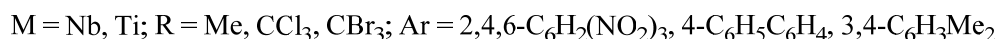
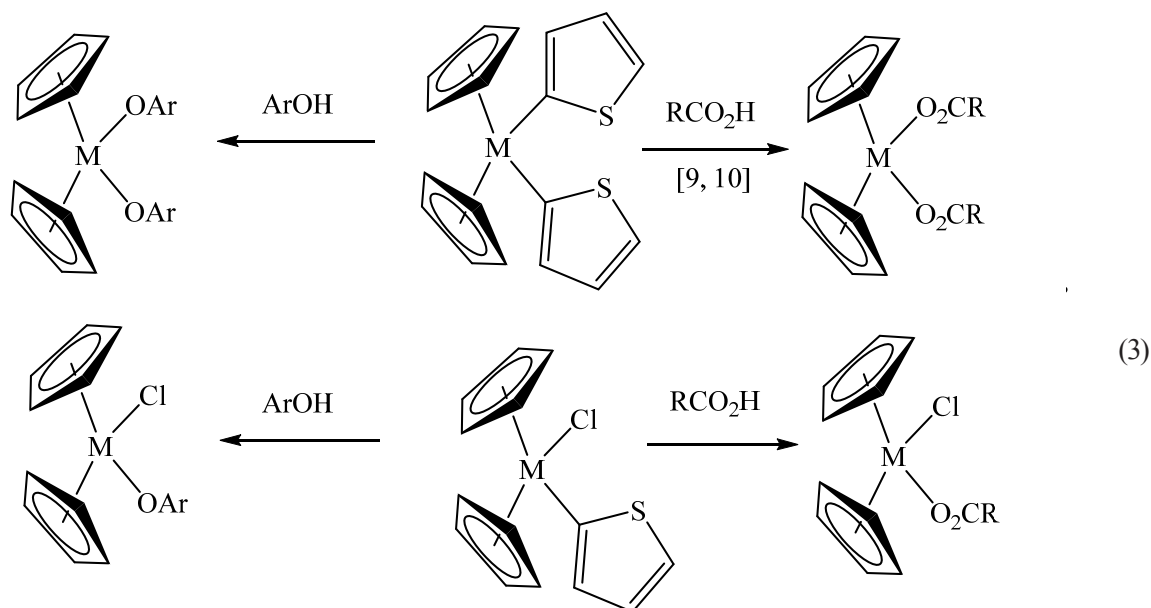


Изучено взаимодействие дициклопентадиенилний(или титан)дитиенилов с эфирным раствором HCl, в результате чего были синтезированы дициклопентадиенилний(или титан)тиенилхлориды с выходом 75–85 % [9, 10]. По аналогичной схеме был проведен синтез α -перхлортиенильных производных ниобо- и титаноцена [11].

Дальнейшим развитием химии ниобоцена было получение их производных с σ -связями Nb–S, Nb–P и Nb–Si [12, 13] (схема 2).



Высокая реакционная способность σ -связей металл–углерод в кислых средах позволила вводить дициклопентадиенилний(или титан)дитиенилы в реакции с карбоновыми кислотами, а дициклопентадиенилний(или титан)тиенилхлориды с фенолами – с образованием соответствующих ацилатов и фенолятов ниобоцена, титаноцена или хлорниобоцена и хлортитаноцена с выходом 60–75 % [14–17] (схема 3).



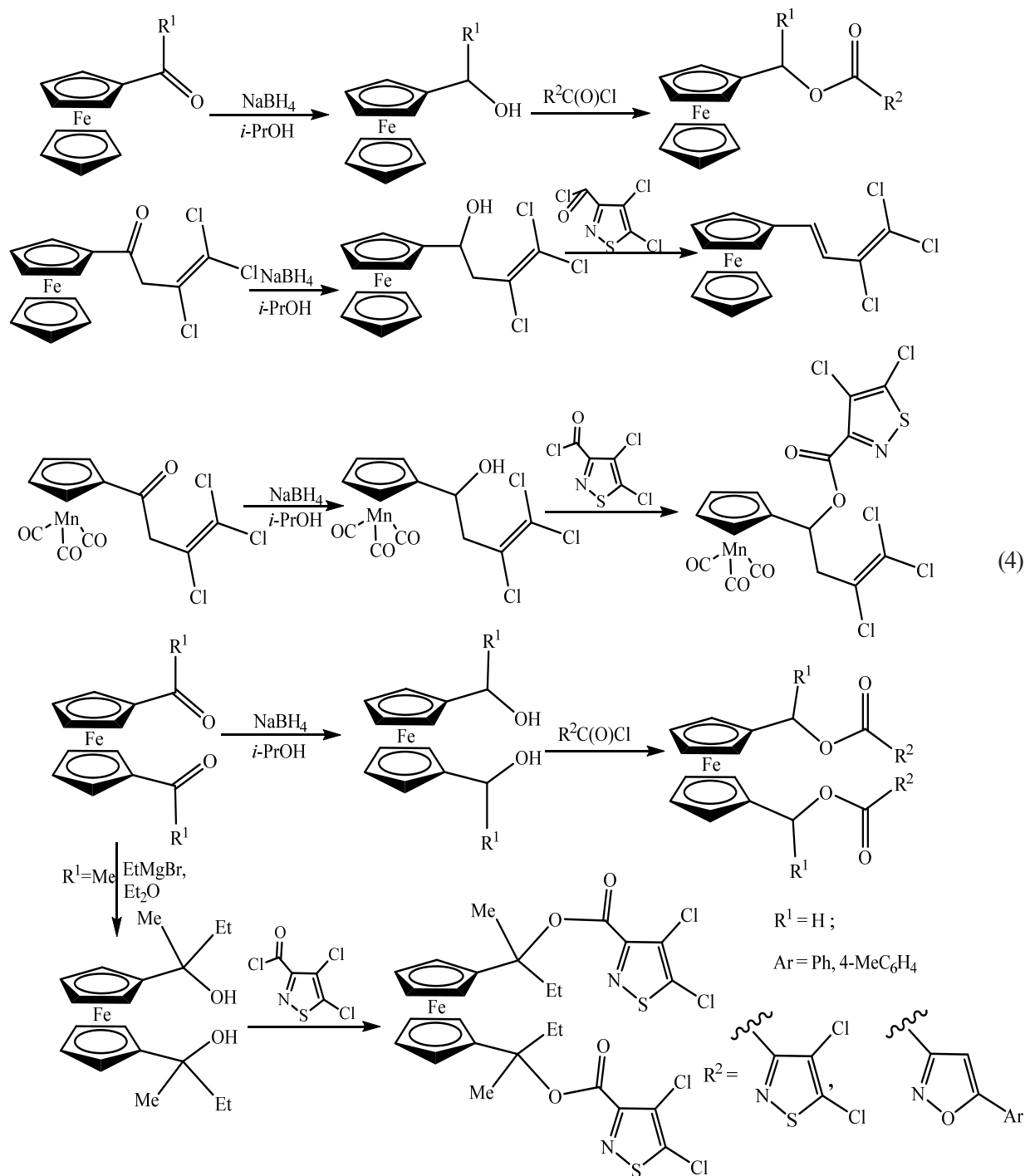
Методы синтеза β-дикетонатов титаноценхлорида, несимметричных производных тиенилтианоцена и тиенилтианоцепа, их тиолятов и азотсодержащих соединений подробно рассмотрены в обзоре [18].

Соединения ферроцена представляют интерес из-за широкого диапазона их химических превращений и разнообразных путей практического использования в технике, электрохимии, катализе, а также в биологии и медицине. Включение ферроценового фрагмента в органические молекулы приводит к возникновению совершенно новых свойств и в том числе – биологической активности, что обусловлено увеличением скорости проникновения вещества через клеточные мембраны из-за высокой липофильности ферроценового фрагмента, а следовательно, протеканием аномального метаболизма ферроценосодержащих соединений [19].

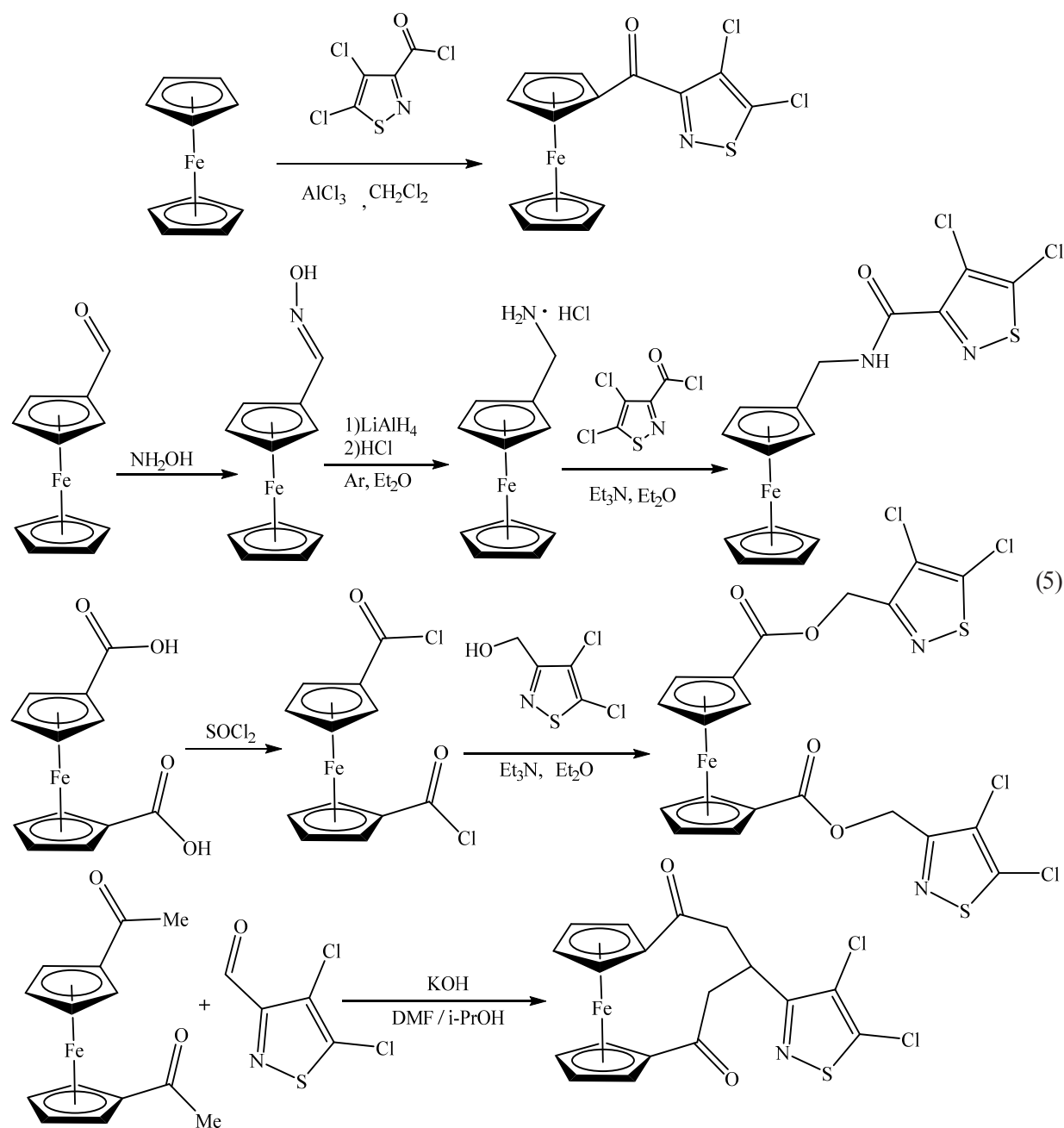
В этой связи представляют большой интерес производные α-аминокислот, ковалентно связанные с фрагментом ферроцена [20, 21]. Например, взаимодействием метиловых эфиров метионина, гистидина или серина с ферроценилальдегидом были получены азометины (C₅H₅)Fe(C₅H₄CH=NCHRCOOCH₃), реакции которых с боргидридом натрия сопровождаются образованием ферроценилметильных производных (C₅H₅)Fe(C₅H₄CH₂NHCHRCOOCH₃), R = CH₃SCH₂CH₂, C₃H₃N₂CH₂, HOCH₂. Взаимодействием ферроценилметильных производных эфиров аминокислот с гидроксидом натрия с последующей обработкой реакционных смесей уксусной кислотой были получены N-замещенные аминокислоты (C₅H₅)Fe(C₅H₄CH₂NHCHRCOOH) [20].

В ходе исследований симметричных пинцетных лигандов были синтезированы новые диазометины на основе 1,1'-диформилферроцена. При взаимодействии натриевых солей L-метионина, L-гистидина и β-аланина с 1,1'-диформилферроценом в среде безводного этанола в присутствии молекулярных сит образуются диазометины с выходами 60–70 % [21].

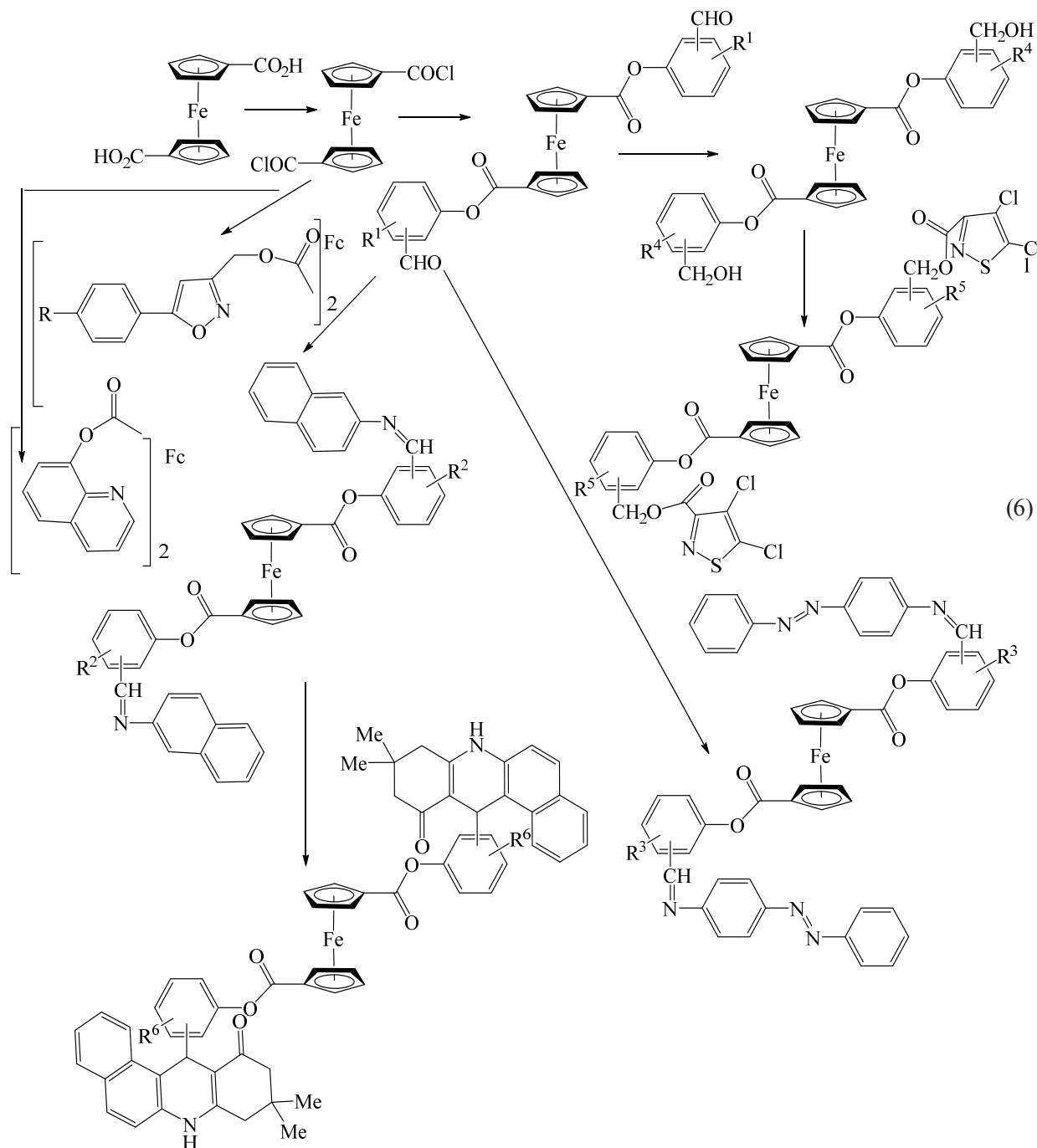
Ковалентное присоединение к ферроценовому или цимантреновому фрагментам фармакофорных гетероциклических соединений может служить примером целенаправленного молекулярного дизайна – перспективного и современного направления создания новых биологически активных соединений [19]. Целью работы [22] – синтез сложных эфиров ряда ферроцена и цимантрена, содержащих в своей структуре остатки 1,2-азолов: 4,5-дихлоризотиазола или 5-фенил(*n*-толил)изоксазола, полученных для последующего исследования их биологического действия (схема 4).



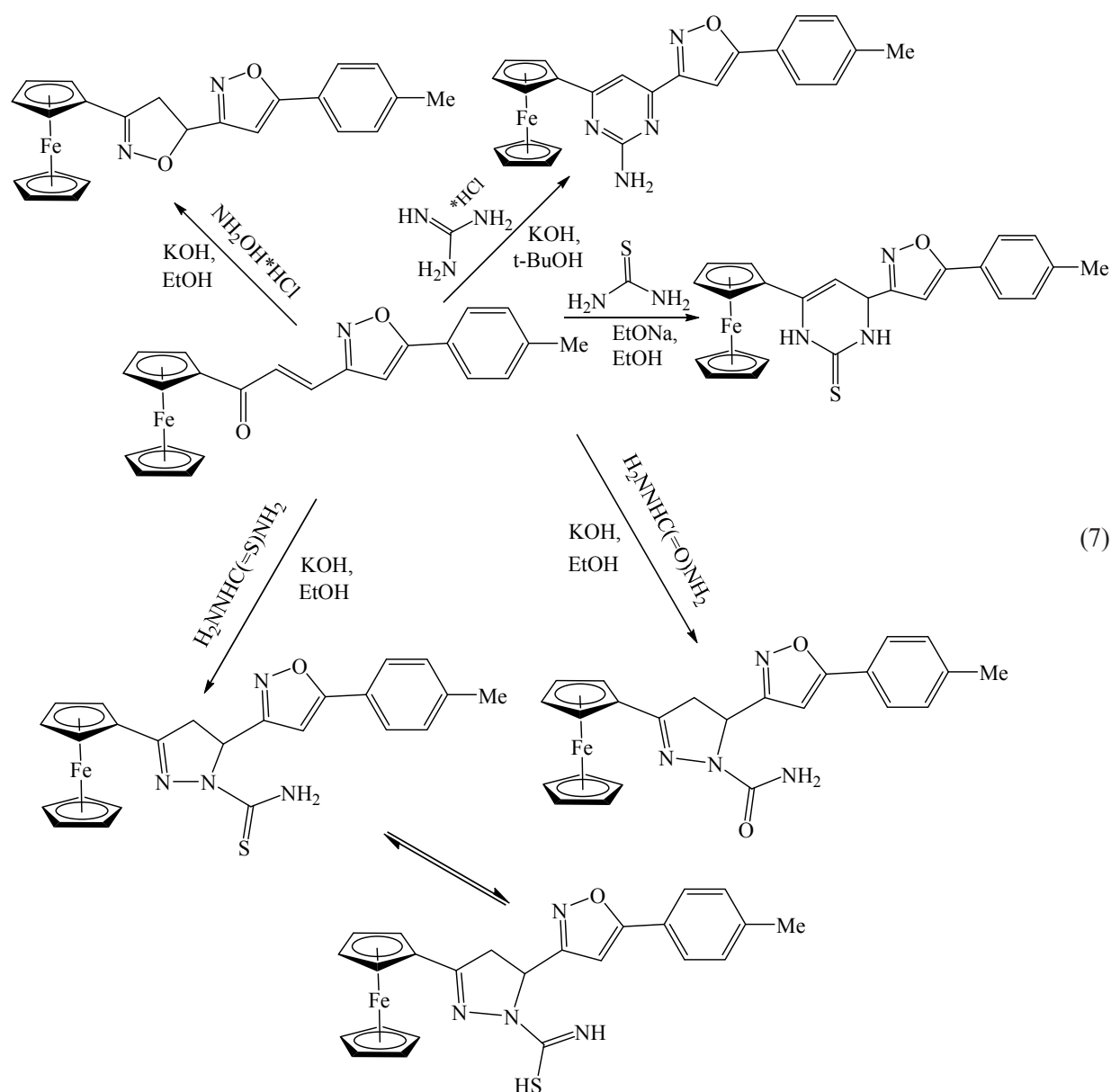
Исследования в работе [23] заключались в синтезе конъюгатов ферроцена с 4,5-дихлоризотиазолом, в молекулах которых ферроценовый и изотиазольный остатки связаны через различные структурные фрагменты (линкеры). В качестве исходных соединений были взяты ферроцен и его моно- и дизамещенные производные: формилферроцен, 1,1'-ферроцендикарбоновая кислота и 1,1'-диацетилферроцен (схема 5).



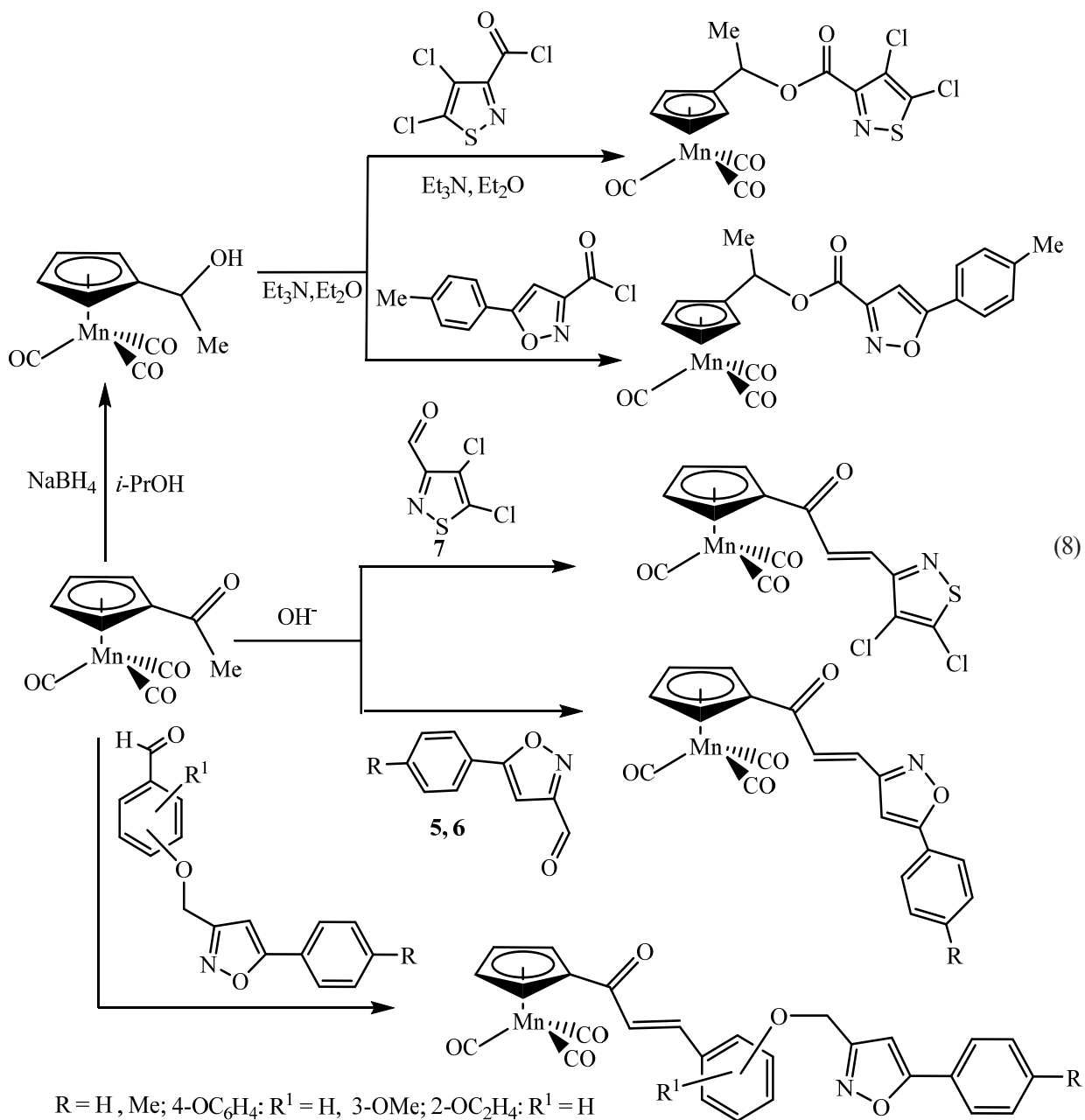
Ацилированием 1,1'-ферроцендикарбонилхлоридом гидроксилсодержащих гетероциклических соединений синтезированы их дигетероцикло-1,1'-ферроцендикарбоксилаты, ацилированием гидроксibenзальдегидов синтезированы бисальдегидсодержащие сложные диэфиры. Конденсацией последних с 2-нафтиламином или 4-фенилазоанилином синтезированы их азометины. Восстановлением бисальдегидсодержащих сложных диэфиров получены ферроценсодержащие диспирты. Трехкомпонентной каскадной гетероциклизацией ферроценовых бисальдегидсодержащих сложных диэфиров с 2-нафтиламином и димедоном синтезированы производные ферроценовых тетрагидробензо[*a*]акридин-11-(7*H*)-онов [24] (схема 6).



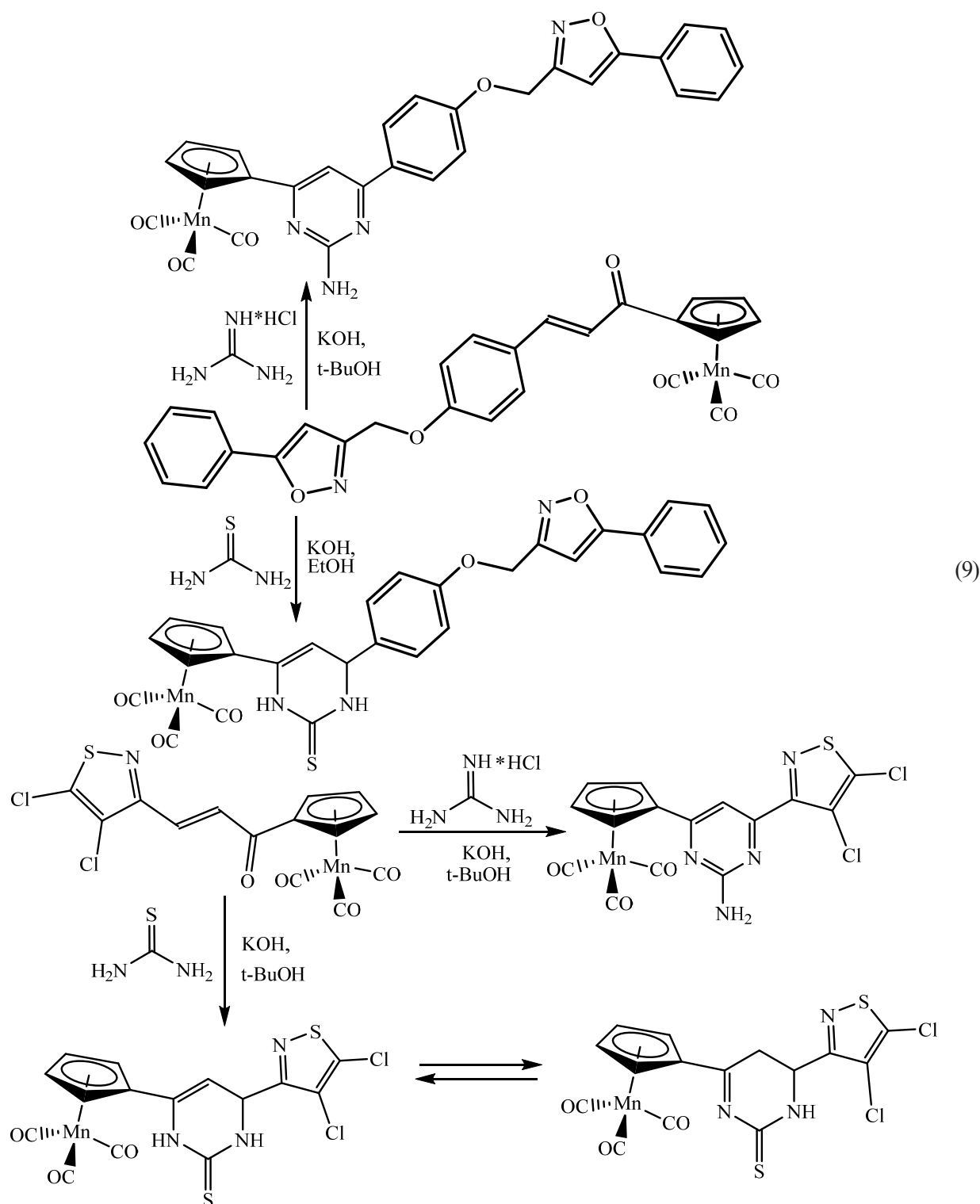
Конденсацией ацетилферроцена с 5-фенил(4-метилфенил)изоксазол-3-карбальдегидами синтезированы (*E*)-3-[5-фенил(4-метилфенил)изоксазол-3-ил]-1-ферроценилпроп-2-ен-1-оны. Взаимодействием (*E*)-3-[5-(4-метилфенил)изоксазол-3-ил]-1-ферроценилферроценилпроп-2-ен-1-она с семикарбазидом и тиосемикарбазидом получены соответственно 5-(5-(4-метилфенил)изоксазол-3-ил)-3-ферроценил-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-карбоксамид и 5-(5-(4-метилфенил)изоксазол-3-ил)-3-ферроценил-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-карботиоамид, а реакцией с гидросиламином синтезирован 5-(4-метилфенил)-3'-ферроценил-4',5'-дигидро-3,5'-бисизоксазол. Установлено, что взаимодействие (*E*)-3-[5-(4-метилфенил)изоксазол-3-ил]-1-ферроценилпроп-2-ен-1-она с гуанидином протекает с образованием замещенного аминопиримидина, а реакция с тиомочевинной приводит к замещенному изоксазолилферроценилпиримидинтиону с остатками ферроцена и изоксазола в одной молекуле [25] (схема 7).



Действием боргидрида натрия на ацетилцимантрен был получен цимантренилэтан-1-ол, ацилированием которого 4,5-дихлоризотиазол- и 5-(4-метилфенил) арилизоксазол-3-карбонилхлоридами синтезированы сложные эфиры с молекулярными фрагментами 1,2-азолов. Конденсацией ацетилцимантрена с 5-арилизоксазол-3-карбальдегидами, (5-арилизоксазол-3-ил)метоксibenзальдегидами (арил = фенил, 4-метилфенил) и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбальдегидом получены соответствующие (*E*)-3-(азол-3-ил)-1-цимантренилпроп-2-ен-1-оны. Взаимодействием представителей синтезированных α,β -ненасыщенных кетонов с семикарбазидом и тиосемикарбазидом получены замещенные 4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-карбоксамиды и -1-карботиоамиды, а реакцией с гидросиламином – 4,5-дигидроизоксазолы с остатками цимантрена и 1,2-азолов. Установлено, что гетероциклизация азолилцимантренилпропенонов под действием гуанидина протекает с образованием аминопиримидинов, тогда как реакция с тиомочевинной приводит к дигидропиримидинтионам с молекулярными фрагментами цимантрена и соответствующих 1,2-азолов [26] (схемы 8 и 9).



Обработкой 1-метил-, 1,3-диметил- и 3-фенилindenов BuLi и CoCl₂ были синтезированы бис(η⁵-инденил)кобальт(II) и его соответствующие производные. Обработкой этих соединений Ag(O₂CCF₃) были получены трифторацетаты бис(η⁵-инденил)кобальта(III) и их производных [27].



2. Электрохимическое окисление, восстановление и синтез металлоценов. Металлсодержащие пленки находят применение в микроэлектронике и в качестве антикоррозионных покрытий. В частности, ниобийсодержащие пленки в основном получают восстановлением неорганических производных ниобия. Большим недостатком существовавших методов их получения была необходимость использования достаточно высоких температур. Авторами работ [28, 29] изучалось электрохимическое поведение дихлорида и диоксида ниобоцена, хлорида оксо ниобоцена и иодида ниобоцентитиенила в диметилформамиде с целью осаждения ниобиевых покрытий.

Электролизом индена, 1-метил-, 1,3-диметил- и 3-фенилинденов на железном аноде (фоновым электролитом служили Bu_4NBF_4 и Bu_4NBg в тетрагидрофуране) были синтезированы бис(η^5 -инденил)железо(II) и его соответствующие производные [30].

В работе [31] представлены результаты изучения окислительно-восстановительных свойств ряда производных ферроцена с использованием метода циклической вольтамперометрии.

3. Химия металлокарборанов. Способность вступать в реакции с соединениями переходных металлов является одним из интересных и перспективных свойств карборанов и их производных. Дикарболильные производные переходных металлов являются электронодефицитными структурами, в которых общее число электронов меньше числа атомных орбиталей, участвующих в образовании химических связей. Возможность существования объемных карборановых кластерных корзин объясняется способностью бора к образованию трехцентровых связей, в которых три атома соединены одной парой электронов. Такие связи приводят к делокализации электронов, что и является одной из причин устойчивости подобных соединений [32, 33].

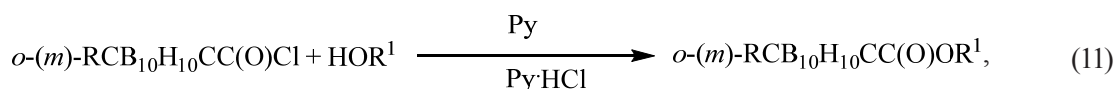
Натриевые соли бис-*o*-дикарболильных производных железа, кобальта и никеля гладко реагируют при комнатной температуре в водно-спиртовой среде с солями металлов(II) – хлоридами никеля, кобальта, марганца, сульфатом железа, ацетатом меди в присутствии лигандов $L = \text{bipy}$, phen , py – с образованием соответствующих комплексов [34–37] (схема 10).

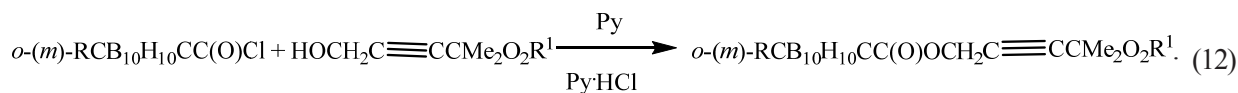


Более детально данные по синтезу производных металлокарборанов изложены в монографии [32] и обзоре [38].

4. Химия производных карборанов и карборансодержащих пероксидов. Производные карборанов находят применение для получения различного типа полимеров, используемых в твердых ракетных топливах и в качестве термостойких покрытий, они используются в качестве агентов в борнейтронозахватной терапии онкологических заболеваний [32]. В работе [39] было показано, что простые эфиры *o*- и *m*-оксиметилкарборанов могут быть получены по реакции Вильямсона при проведении ее в условиях межфазного катализа. Реакцией ацилирования моно- и диоксиметил-*o*(*m*)-карборанов пропионил-, изобутирил, бензоил и карбораноилхлоридами в условиях межфазного катализа был получен ряд ацилатов карборансодержащих спиртов [40]. Дальнейшим развитием этого направления исследований – синтез сложных эфиров *o*(*m*)-карборан-*C*-карбоновой кислоты и природных терпеновых спиртов, стероидов и фенолов [41, 42], сложных эфиров *m*-*C*(7)-изопропилкарборан-*C*(1)-карбоновой кислоты [43], *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты [44] и *o*- и *m*-карборан-*C*-карбоновых кислот и *o*- и *m*-*C*-карборановых спиртов [45]. Более детально данные по синтезу сложных эфиров карборанкарбоновых кислот изложены в монографиях [32, 46] и обзорах [47–49]. Данные по синтезу и перспективах применения галогензамещенных производных карборанов в борнейтронозахватной терапии изложены в обзорах [50, 51].

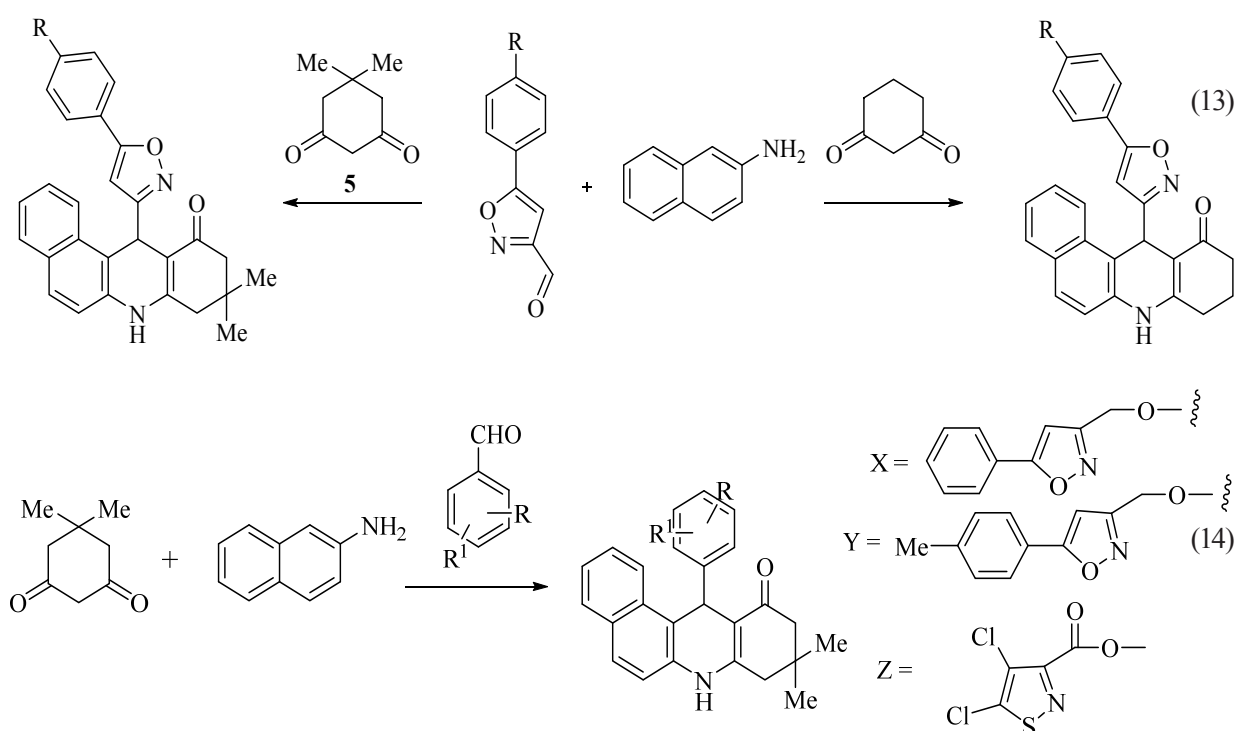
Карборансодержащие пероксиды являются инициаторами полимеризации при получении полимерных материалов специального назначения, так как известно, что наличие карборановых фрагментов в полимерных цепях существенно повышает прочность соседних связей [32]. В работе [52] описан синтез пероксидов на основе *C*-замещенных *o*(*m*)-карборанов (схема 11). В работе [53] описано получение карборансодержащих пероксиэфиров в условиях межфазного катализа. Синтез сложных эфиров карборанкарбоновых кислот и ацетиленовых спиртов, содержащих в боковых цепях алкилпероксидные группы, описан в работах [54, 55] (схема 12).





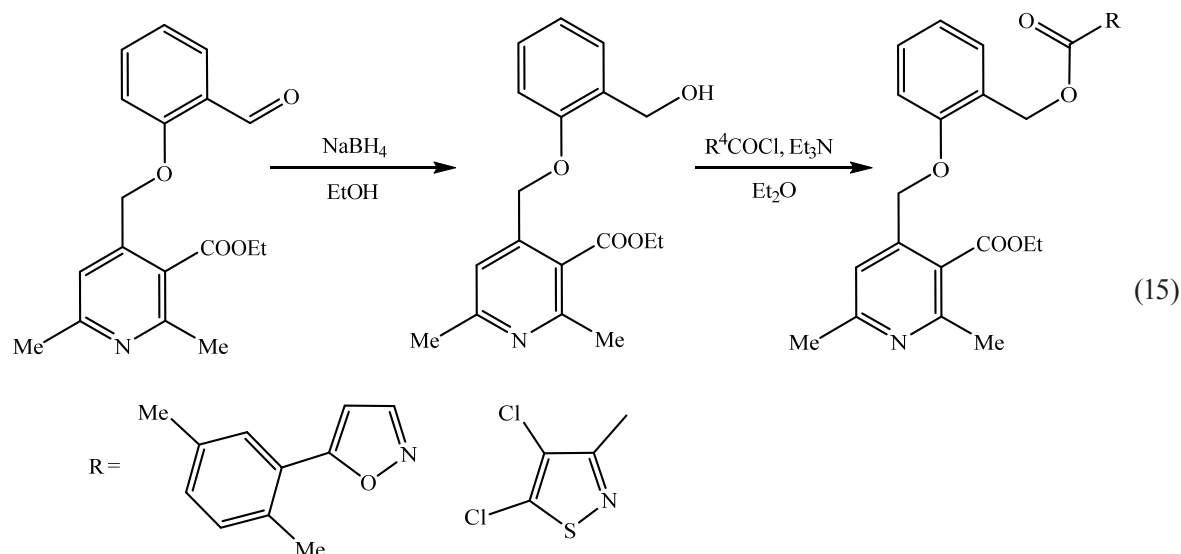
5. Химия хлорорганических соединений. Работы по синтезу галогензамещенных нитробутадиенов и хлорвинилкетонов были начаты еще в 1970-х годах под руководством Ю. А. Ольдекопа и Р. В. Кабердина. Были разработаны способы получения широкой гаммы галогензамещенных нитробутадиенов на основе промышленного трихлорэтилена и 1,2-дихлорэтилена и разработана методология синтеза гетероциклических соединений с использованием этих перспективных исходных соединений [56–64]. В качестве примеров можно привести работы по синтезу 3-трихлорметил-4,5-дихлоризотиазола [65, 66].

Дальнейшим развитием этих работ является синтез структурных аналогов алкалоидов, содержащих изоксазольные и изотиазольные фрагменты [67] (схемы 13 и 14).

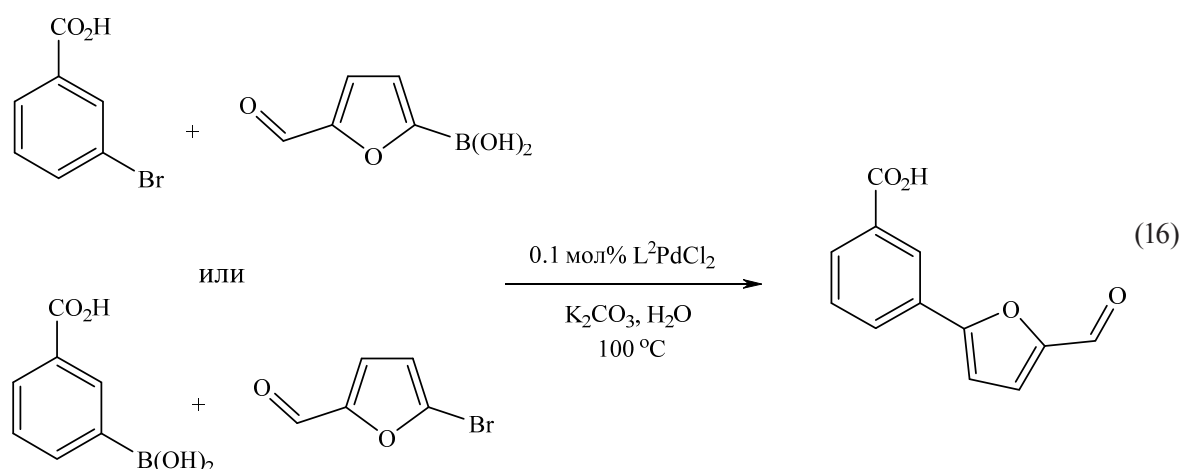


Ацилированием производных арилпиридина хлорангидридами 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол- и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновых кислот были получены сложные эфиры, содержащие гетероциклические соединения различных типов [68] (схема 15).

Палладиевые катализаторы относятся к наиболее известным и востребованным, что подтверждается постоянно растущим числом публикаций по их использованию в практике органического синтеза. Особый интерес вызывают комплексы палладия, являющиеся эффективными катализаторами реакций кросс-сочетания, которые находят применение в получении полифункциональных биариллов, арилированных олефинов, ацетиленов и их гетероциклических аналогов [69].



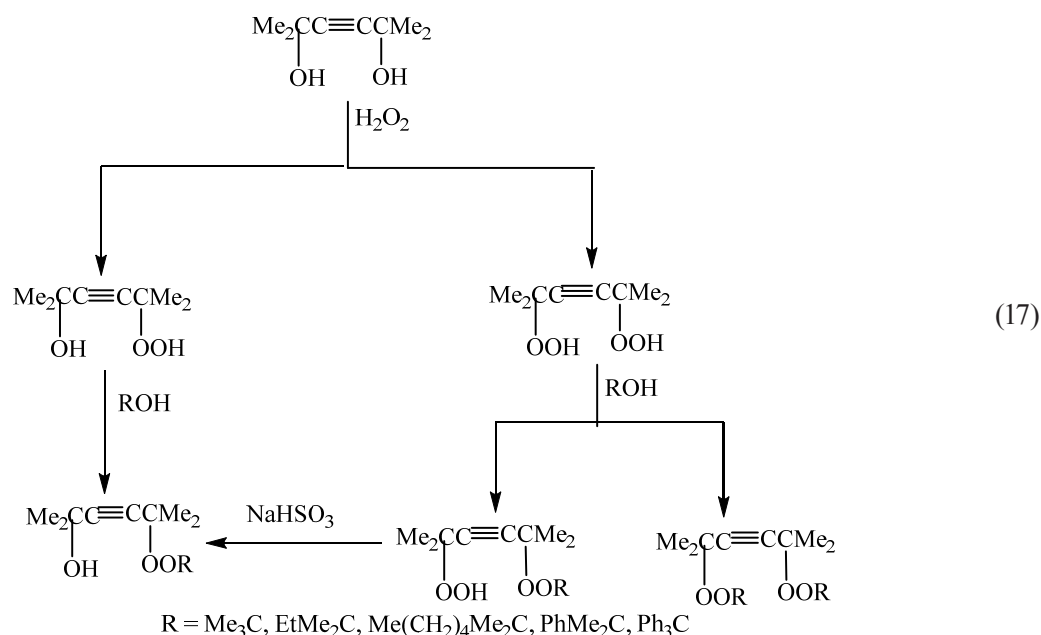
В работе [70] представлены результаты по получению функционально замещенных 5-(*n*-толил)изоксазолов и 4,5-дихлоризотиазолов, содержащих в 3-положении гетероцикла ароматический остаток с азометиновым, аминным, карбоксильным и сложноэфирным фрагментами в различных сочетаниях. Были получены комплексы палладия(II) с карбоксипроизводными 1,2-азолов, описана их высокая каталитическая активность в реакции кросс-сочетания Судзуки в водных средах (схема 16).



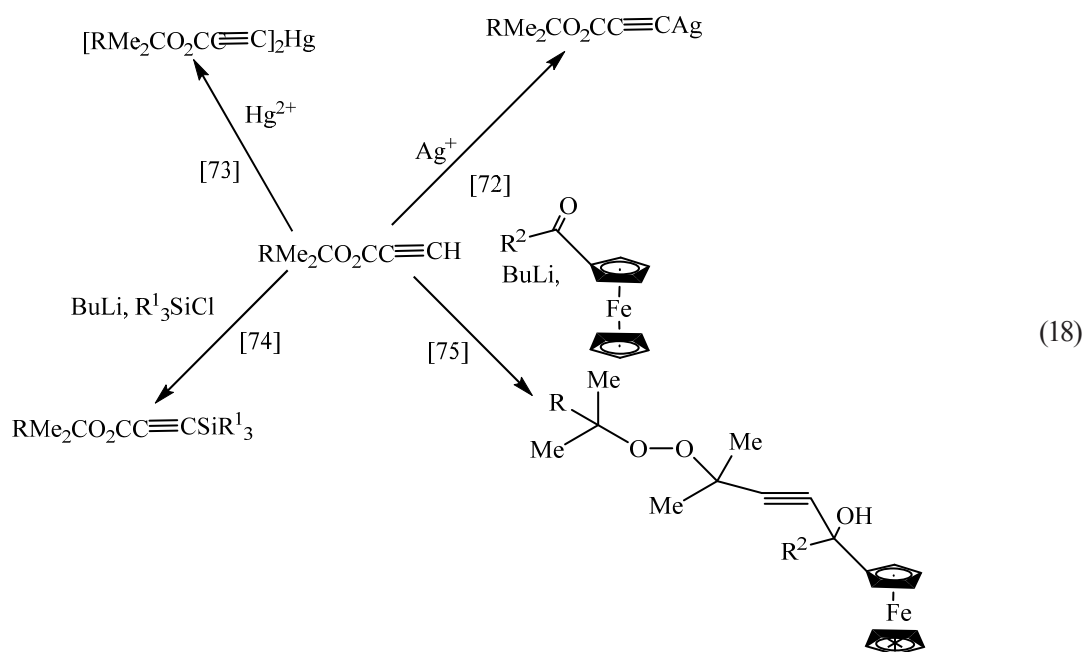
6. Химия органических пероксидов. Органические пероксиды наиболее широко используются в технологии получения полимеров в качестве инициаторов полимеризации, агентов структурирования полиолефинов и отверждения ненасыщенных полиэфирных смол. Основным потребителем органических пероксидов является промышленность полимерных материалов, которая нуждается в широком ассортименте пероксидов, что вызвано требованиями, предъявляемыми к свойствам конечного продукта и к технологическим особенностям его получения. В зависимости от заданных свойств целевого продукта, реакционной способности исходных соединений и условий переработки полимерных материалов требуются пероксиды с различной термической устойчивостью, обеспечивающие определенные скорости генерирования радикалов. Существенную роль для равномерности распределения инициатора в смеси играют растворимость, совместимость пероксида с мономером, его товарная форма.

Диалкилпероксиды в основном синтезируют реакцией алкилирования гидропероксидов спиртами или непредельными, в том числе ацетиленовыми соединениями. В работе [71] описан

легко масштабируемый, ориентированный на промышленное использование безопасный способ синтеза *трет.*-алкил(аралкил)пероксидов на основе ацетиленового диола без выделения промежуточно образующихся гидропероксидов в индивидуальном состоянии (схема 17).



Содержащийся в монозамещенных ацетиленовых пероксидах RO₂CMe₂C≡CH терминальный атом водорода проявляет относительно высокую кислотность и способен к замещению различными металлами. Металлированные производные 1-алкинов были использованы в реакциях замещения атома металла и введения этим способом различных функциональных групп в молекулы пероксидов. Такой подход позволил разработать нетрадиционный синтетический способ получения труднодоступных функционально замещенных пероксидов, в том числе серебро-, ртуть-, кремний и ферроценсодержащих [72–75] (схема 18). Более детально данные по синтезу и свойствам ацетиленовых органических и элементосодержащих пероксидов изложены в обзорных статьях [76–78] и монографиях [79, 80].



Заклучение. Одной из основных задач современной органической химии является создание методологии контролируемых химических превращений, осуществляемых с «атомарной точностью» и без побочных реакций. Наиболее активные исследования проводятся в области синтеза биологически активных соединений для медицины и агрохимии. Это включает как получение веществ с высоким потенциалом биологической активности, так и разработку и совершенствование методов их получения, в том числе с использованием методов элементоорганической химии. Результаты исследований, начатых под руководством Ю. А. Ольдекопа, и новые элементоорганические методы и синтетические подходы находят применение в совершенствовании методологии органического синтеза, металлокомплексного катализа в экологически безопасных условиях («зеленая химия»), в разработке оригинальных подходов к направленному конструированию труднодоступных сложных гетероциклических систем. Новые азагетероциклические производные представляют интерес для исследований в медицине в качестве эффективных субстанций направленного и комплексного действия в композициях с традиционными химиотерапевтическими препаратами с целью снижения терапевтических доз и повышения качества жизни пациентов. Кроме того, производные азагетероциклов представляют интерес и для исследований в качестве компонентов новых инсектицидных композиций со сниженными нормами расхода. За весь период существования основанной Ю. А. Ольдекопом научной школы было подготовлено 4 доктора наук (2 из них в последствии были избраны членами-корреспондентами НАН Беларуси) и более 30 кандидатов химических наук.

Список использованных источников

1. Национальная академия наук Беларуси: персональный состав, 1928–2015 гг. / сост. Т. С. Буденкова [и др.]; ред. В. Г. Гусаков (пред.) [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2015. – 429 с.
2. Ахрем, А. А. Юрий Артурович Ольдекоп (К 70-летию со дня рождения) / А. А. Ахрем [и др.] // Вест. канд. наук АН БССР. Сер. хім. навук. – 1988. – № 5. – С. 119–121.
3. Юрий Артурович Ольдекоп (К 90-летию со дня рождения) / С. К. Рахманов [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2009. – № 1. – С. 124–125.
4. Ольдекоп, Ю. А. Элементоорганическая химия / Ю. А. Ольдекоп. – М.: Знание, 1971. – 63 с.
5. Ольдекоп, Ю. А. Введение в элементоорганическую химию / Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер. – Минск: Наука и техника, 1973. – 236 с.
6. Ольдекоп, Ю. А. Синтез металлоорганических соединений декарбоксилированием ацилатов металлов / Ю. А. Ольдекоп. – Минск: Наука и техника, 1976. – 176 с.
7. Ольдекоп, Ю. А. Дициклопентадиенилнитообидитиенил как комплексообразующий агент / Ю. А. Ольдекоп, В. А. Книжников // Докл. акад. наук АН СССР. – 1977. – Т. 237, № 3. – С. 601–604.
8. Ольдекоп, Ю. А. Синтез и реакции дициклопентадиенилтитандитиенила / Ю. А. Ольдекоп, В. А. Книжников // Журнал общей химии. – 1982. – Т. 52, вып. 7. – С. 1571–1575.
9. Ольдекоп, Ю. А. Взаимодействие дициклопентадиенилнитообидитиенила с некоторыми кислотами / Ю. А. Ольдекоп, В. А. Книжников // Вест. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1978. – № 3. – С. 58–61.
10. Книжников, В. А. Синтез тиолатных производных титаноцентиенила / В. А. Книжников, Ю. А. Ольдекоп // Журнал общей химии. – 1984. – Т. 54, вып. 10. – С. 2272–2275.
11. Перхлортиенильные производные титаноцена и ниобоцена / В. А. Книжников [и др.] // Журнал общей химии. – 1991. – Т. 61, вып. 6. – С. 1365–1368.
12. Ольдекоп, Ю. А. Синтез смешанных комплексов ниобия с никелем, медью и марганцем / Ю. А. Ольдекоп, В. А. Книжников // Вест. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1978. – № 4. – С. 90–93.
13. Ольдекоп, Ю. А. Синтез и реакции бис(дифенилфосфид)- и бис(трифенилсил)ниобоцена / Ю. А. Ольдекоп, В. А. Книжников // Журнал общей химии. – 1981. – Т. 51, вып. 8. – С. 1723–1726.
14. Книжников, В. А. Взаимодействие титаноцентиенилхлорида с кислотами и солями / В. А. Книжников, Ю. А. Ольдекоп // Вест. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1986. – № 5. – С. 61–65.
15. Книжников, В. А. Синтез ацилатов хлортитаноцена / В. А. Книжников, В. Л. Широкий, Ю. А. Ольдекоп // Вест. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1983. – № 3. – С. 102–104.
16. Книжников, В. А. Взаимодействие титаноцентиенила и хлорида тиенилтитаноцена с фенолами / В. А. Книжников, Ю. А. Ольдекоп // Журнал общей химии. – 1985. – Т. 55, вып. 7. – С. 1557–1561.
17. Книжников, В. А. Пентахлорфеноляты ниобоцена и хлорниобоцена / В. А. Книжников, С. А. Махнач, Ю. А. Ольдекоп // Журнал общей химии. – 1988. – Т. 58, вып. 10. – С. 2285–2289.
18. Книжников, В. А. Производные титаноцена и ниобоцена, содержащие σ -связанные органические группировки / В. А. Книжников // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. трудов / под ред. А. В. Бильдюкевича. – Мн.: Технопринт, 2005. – С. 189–206.

19. Колесник, И. А. Гетероциклические производные металлоценов / И. А. Колесник, Е. А. Дикусар // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2017. – № 4. – С. 107–125.
20. Ферроценилметильные производные аминокислот / Л. А. Попова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2006. – № 2. – С. 50–53.
21. Пинцетные лиганды на основе α -аминокислот. II. Синтез полидентатных лигандов на основе 1,1'-диформилферроцена / М. С. Черевин [и др.] // ЖОрХ. – 2007. – Т. 43, вып. 10. – С. 1570–1572.
22. Синтез сложных эфиров металлоценовых спиртов и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой и 5-арлизоксазол-3-карбоновых кислот / В. И. Поткин [и др.] // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86, вып. 2. – С. 310–316.
23. Синтез новых производных ферроцена с фрагментом 4,5-дихлоризотиазола / А. В. Клецков [и др.] // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87, вып. 6. – С. 946–950.
24. Гетероциклические сложные эфиры 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты / И. А. Колесник [и др.] // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88, вып. 3. – С. 434–441.
25. Новые производные 4,5-дигидро-1*H*-пиразола, 4,5-дигидроизоксазола и пиримидина на основе (*E*)-3-[5-(4-метилфенил)изоксазол-3-ил]-1-ферроценилпроп-2-ен-1-она / В. И. Поткин [и др.] // ЖОрХ. – 2017. – Т. 53, вып. 2. – С. 246–250.
26. Синтез азагетероциклических производных цимантрена / В. И. Поткин [и др.] // ЖОрХ. – 2018. – Т. 54, вып. 3. – С. 447–456.
27. Производные бис(η^5 -инденил)кобальта / В. А. Книжников [и др.] // Журнал общей химии. – 1997. – Т. 67, вып. 10. – С. 1737–1740.
28. Микшис, Ю. И. Электрохимическое восстановление производных дициклопентадиенилниобия в диметилформамиде / Ю. И. Микшис, В. А. Книжников, П. П. Кентра // Тр. АН Лит. СССР. Сер. Б. – 1985. – Т. 4 (149). – С. 20–26.
29. Электролит для осаждения ниобиевых покрытий: а. с. 1181337 (СССР), МКИ С 25 D 3/54 / Ю. И. Микшис, П. П. Кентра, В. А. Книжников, Ю. А. Ольдекоп. – Дата публ.: 22.05.85.
30. Электрохимический синтез бис(η^5 -инденил)железа(II) и его производных / В. Л. Широкий [и др.] // Журнал общей химии. – 1997. – Т. 67, вып. 7. – С. 1120–1123.
31. Синтез и изучение окислительно-восстановительных свойств некоторых производных ферроцена циклической вольтамперометрией и методом РМ7 / А. В. Клецков [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2015. – № 4. – С. 42–50.
32. Рудаков, Д. А. Синтез и химические свойства карборанов. Дикарбаундекарбораны, металло- и металлокарбораны, азометины, сложные эфиры, пероксиды, соли карборанкарбоновых кислот / Д. А. Рудаков, Е. А. Дикусар, З. П. Зубрейчук – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2013. – 433 p.
33. Дикусар, Е. А. Борорганические соединения // Энциклопедия для школьников и студентов. В 12 т. – Т. 6. Химия. Биология / Под общ. ред. Н. А. Поклонского, Д. В. Свиридова, В. В. Лысака. – Минск: Беларус. Энцыкл. імя П. Броўкі, 2016. – Т. 6. – С. 135–137.
34. Синтез новых комплексных производных бис-*o*-дикарболлилжелеза / А. А. Эрдман [и др.] // Вест. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1989. – № 4. – С. 109–110.
35. Синтез новых комплексных производных дикарболлилкобальта / А. А. Эрдман [и др.] // Вест. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1986. – № 5. – С. 66–69.
36. Synthesis and some transformations of complex nickel(II) salts of bis(3,12-dicarbollyl)nickel (III). Preparation of 3-(2,2'-bipyridyl)-closo-3,12-nickeladecarborane / N. A. Maier [et al.] // J. Organomet. Chem. – 1985. – Vol. 292, № 1–2. – P. 297–302. [https://doi.org/10.1016/0022-328x\(85\)87346-0](https://doi.org/10.1016/0022-328x(85)87346-0).
37. Синтез и некоторые превращения комплексных солей бис-*o*-дикарболлилжелеза(III), -кобальта(III) и -никеля(III) / З. П. Зубрейчук [и др.] // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71, вып. 4. – С. 571–574.
38. Синтез дикарболлильных производных переходных металлов (железа, кобальта, никеля) / З. П. Зубрейчук [и др.] // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. трудов / под ред. А. В. Бильдюкевича и др. – Минск: Беларус. навука, 2009. – Вып. 3. – С. 322–343.
39. Синтез простых эфиров *o*- и *m*-карборанов / Л. А. Чуркина [и др.] // Вест. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1982. – № 1. – С. 59–66.
40. Сложные эфиры на основе *o*-(*m*)-карборанов / Л. А. Чуркина [и др.] // Вест. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1983. – № 1. – С. 56–64.
41. Синтез эфиров *o*-карборан-*C*-карбоновой кислоты и некоторых природных терпеновых спиртов, стероидов, фенолов и оксима камфары / Е. А. Дикусар [и др.] // ХПС. – 2006. – № 5. – С. 434–436.
42. Сложные эфиры *m*-карборан-*C*-карбоновой кислоты и некоторых терпенолов, растительных фенолов и оксидов природных карбонильных соединений / Е. А. Дикусар [и др.] // ЖОрХ. – 2008. – Т. 44, вып. 9. – С. 1321–1326.
43. Синтез эфиров *m*-*C*(7)-*изо*-пропилкарборан-*C*(1)-карбоновой кислоты, природных терпеновых спиртов и растительных фенолов / Е. А. Дикусар [и др.] // ХПС. – 2004. – № 5. – С. 388–392.
44. Синтез новых функционально-замещенных эфиров *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты / Е. А. Дикусар [и др.] // Журнал общей химии. – 2005. – Т. 75, вып. 4. – С. 614–618.
45. Сложные эфиры *o*- и *m*-карборан-*C*-карбоновых кислот и *o*- и *m*-карборановых спиртов / Е. А. Дикусар [и др.] // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78, вып. 3. – С. 440–443.

46. Дикусар, Е. А. Простые и сложные эфиры в линкерных технологиях. Современные аспекты молекулярного дизайна – от душистых веществ до биологически активных соединений / Е. А. Дикусар – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2014. – 582 с.
47. Простые и сложные эфиры – от душистых веществ и биологически активных соединений до применения в медицинских нанотехнологиях / Е. А. Дикусар [и др.] // Вестн. фармации. – 2014. – № 4 (66). – С. 100–108.
48. Применение простых и сложных эфиров: современные аспекты молекулярного дизайна – от душистых веществ и биологически активных соединений до применения в медицинских нанотехнологиях / Е. А. Дикусар [и др.] // Химия растительного сырья. – 2014. – № 3. – С. 61–84.
49. Дикусар, Е. А. Сложные эфиры функционально замещенных карбоновых кислот, спиртов, фенолов и оксимов карбонильных соединений / Е. А. Дикусар, В. И. Поткин, Н. Г. Козлов // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. научн. трудов / под ред. А. В. Бильдюкевича [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2009. – Вып. 3. – С. 395–421.
50. Поткин, В. И. Синтез галоидзамещенных додекагидро-7,8-дикарбо-нидо-ундекаборатов / В. И. Поткин, Д. А. Рудаков // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. научн. трудов / под ред. А. В. Бильдюкевича и др. – Минск: Беларус. навука, 2008. – Вып. 2. – С. 337–373.
51. Разработка методов синтеза функционально замещенных азолов, их элементоорганических производных и металлокомплексов и получение на их основе структурных фрагментов биомолекул, изостеров биоактивных веществ и агентов для лучевой терапии / В. И. Поткин [и др.] // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. научн. трудов / под ред. А. В. Бильдюкевича и др. – Минск: Беларус. навука, 2014. – Вып. 4. – С. 122–174.
52. Пероксиды на основе С-замещенных о-(м)-карборанов / Л. А. Чуркина [и др.] // Журнал общей химии. – 1986. – Т. 56, вып. 4. – С. 848–854.
53. Получение карборансодержащих пероксиэфиров в условиях межфазного катализа / Л. А. Чуркина [и др.] // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1984. – № 6. – С. 105–107.
54. Синтез пероксидсодержащих сложных эфиров о-карборан-1-карбоновой кислоты / А. П. Ювченко [и др.] // Вес. АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1996. – № 2. – С. 119–121.
55. Пероксидсодержащие сложные эфиры карборанкарбоновых и карборанилуксусных кислот / Е. А. Дикусар [и др.] // Журнал общей химии. – 1996. – Т. 66, вып. 11. – С. 1813–1817.
56. Кабердин, Р. В. Полихлор-1,3-бутадиены / Р. В. Кабердин, В. И. Поткин. – Минск: Навука і тэхніка, 1991. – 175 с.
57. Кабердин, Р. В. Трихлорэтилен в органическом синтезе / Р. В. Кабердин, В. И. Поткин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 8. – С. 673–692.
58. Кабердин, Р. В. Нитробутадиены и их галогенпроизводные: синтез и реакции / Р. В. Кабердин, В. И. Поткин, В. А. Запольский // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 10. – С. 919–935.
59. Кабердин, Р. В. Синтез и реакции смешанных галоген-1,3-бутадиенов / Р. В. Кабердин, В. И. Поткин, В. А. Запольский // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 9. – С. 845–860.
60. Кабердин, Р. В. Изотиазолы (1,2-тиазолы): синтез, свойства и применение / Р. В. Кабердин, В. И. Поткин // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 8. – С. 764–786.
61. Кабердин, Р. В. Синтез и свойства хлорвинилкетон / Р. В. Кабердин, В. И. Поткин, С. К. Петкевич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 2. – С. 99–121.
62. Поткин, В. И. Синтез гетероциклов на основе хлорзамещенных нитродиенов и кетон / В. И. Поткин // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. научн. трудов / под ред. А. В. Бильдюкевича. – Минск: Технопринт, 2005. – С. 246–273.
63. Поткин, В. И. Функционально замещенные азотистые гетероциклы на основе полигалогенвинил(аллил)кетон / В. И. Поткин, С. К. Петкевич // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. научн. трудов / под ред. А. В. Бильдюкевича и др. – Минск: Беларус. навука, 2009. – Вып. 3. – С. 201–233.
64. Синтез синергистов ряда изотиазола и его гетероаналогов и изучение их пестицидной активности и потенцирующего действия / В. И. Поткин [и др.] // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. научн. трудов / под ред. А. В. Бильдюкевича и др. – Минск: Беларус. навука, 2014. – Вып. 4. – С. 175–233.
65. Кабердин, Р. В. Синтез 3-трихлорметил-4,5-дихлоризотиазола из 2-нитропентахлорбутадиена и элементарной серы / Р. В. Кабердин, В. И. Поткин, Ю. А. Ольдекоп // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 300, № 5. – С. 1133–1135.
66. Кабердин, Р. В. Синтез и некоторые реакции 3-трихлорметил-4,5-дихлоризотиазола / Р. В. Кабердин, В. И. Поткин, Ю. А. Ольдекоп // ЖОРХ. – 1990. – Т. 26, вып. 7. – С. 1560–1566.
67. Синтез структурных аналогов алкалоидов с изоксазольными и изотиазольными фрагментами / С. К. Петкевич [и др.] // ЖОРХ. – 2018. – Т. 54, вып. 12. – С. 1793–1800.
68. Функционально замещенные производные этил 2,6-диметил-4-(хлорметил)пиридин-3-карбоксилата / Е. А. Дикусар [и др.] // ЖОРХ. – 2018. – Т. 54, вып. 1. – С. 90–96.
69. Бумагин, Н. А. Функционализированные изоксазольные и изотиазольные лиганды: дизайн, синтез, комплексы с палладием, гоиогенный и гетерогенный катализ в водных средах / Н. А. Бумагин, В. И. Поткин // Изв. РАН. Сер. хим. – 2016. – № 2. – С. 321–332.
70. Функционально замещенные изоксазолы и изотиазолы: синтез, комплексы с палладием(II) и их каталитическая активность / Н. А. Бумагин [и др.] // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86, вып. 1. – С. 75–88.
71. Трет.-алкил(аралкил)пероксиды на основе 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола / А. П. Ювченко [и др.] // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1983. – № 3. – С. 60–64.
72. Синтез и реакции пероксиацетиленов серебра / А. П. Ювченко [и др.] // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60, вып. 7. – С. 1587–1593.

73. Синтез и реакции пероксиацетиленидов ртути / А. П. Ювченко [и др.] // Журнал общей химии. – 1987. – Т. 57, вып. 9. – С. 2025–2030.
74. Синтез ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов через пероксиацетилениды лития / А. П. Ювченко [и др.] // Журнал общей химии. – 1993. – Т. 63, вып. 1. – С. 143–148.
75. Ферроценсодержащие ацетиленовые пероксиспирты / Е. А. Дикусар [и др.] // Журнал общей химии – 1999. – Т. 69, вып. 8. С. – 1315–1321.
76. Синтез и изучение свойств некоторых ацетиленовых пероксидов / А. П. Ювченко [и др.] // Каталитические и иницирующие системы для синтеза и модификации полимеров: сб. науч. трудов. – Л., 1984. – С. 84–91.
77. Мойсейчук, К. Л. Пероксиацетилениды в синтезе функционально замещенных диалкилпероксидов / К. Л. Мойсейчук, Е. А. Дикусар // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. трудов / под ред. А. В. Бильдюкевича. – Минск: Технопринт, 2005. – С. 230–245.
78. Функционально замещенные ацетилениды лития, меди, серебра и ртути / Е. А. Дикусар [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2009. – № 1. – С. 104–123.
79. Дикусар, Е. А. Пероксиацетилениды металлов в синтезе диалкилпероксидов. Методы получения, свойства, применение / Е. А. Дикусар, А. П. Ювченко. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 140 p.
80. Дикусар, Е. А. Функционально замещенные производные ацетилена. Синтез, структура, свойства и применение / Е. А. Дикусар, А. П. Ювченко, В. И. Поткин. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, 2013. – 500 c.

References

- Gusakov V. G. (ed.). *National Academy of Sciences of Belarus: personnel, 1928-2015 гг.* Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2015. 429 p. (in Russian).
- Akhrem A. A., Erofeev B. V., Kozlov N. S., Mitskevich N. I., Soldatov V. S., Beresnevich L. B., Kaberdin R. V., Livshits F. Z., Maier N. A., Moiseichuk K. L., Potkin V. I., Shirokii V. L., Erdman A. A., Yuvchenko A. P. Yury Arturovich Ol'dekop (to his 70th birthday). *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk BSSR. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series*, 1988, no. 5, pp. 119–121 (in Russian).
- Rakhmanov S. K., Krut'ko I. P., Bilyukevich A. V., Soldatov V. S., Agabekov V. E., Lakhvich F. A., Maier N. A., Potkin V. I., Knizhnikov V. A., Kaberdin R. V., Moiseichuk K. L., Erdman A. A., Yuvchenko A. P. Yury Arturovich Ol'dekop (to his 90th birthday). *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2009, no. 1, pp. 124–125 (in Russian).
- Ol'dekop Yu. A. *Organoelemental chemistry*. Moscow, Znanie Publ., 1971. 63 p. (in Russian).
- Ol'dekop Yu. A., Maier N. A. *Introduction to organoelemental chemistry*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1973. 236 p. (in Russian).
- Ol'dekop Yu. A. *Synthesis of organometallic compounds by decarboxylation of metal acrylates*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1976. 176 p. (in Russian).
- Ol'dekop Yu. A., Knizhnikov V. A. Dicyclopentadienylniobiumdithienyl as complexing agent. *Doklady akademii nauk SSSR [Proceedings of the USSR Academy of Sciences]*, 1977, vol. 237, no. 3. pp. 601–604 (in Russian).
- Ol'dekop Yu. A., Knizhnikov V. A. Synthesis and reactions of dicyclopentadienylniobiumdithienyl. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1982, vol. 52, no. 7, pp. 1571–1575 (in Russian).
- Ol'dekop Yu. A., Knizhnikov V. A. Interaction of dicyclopentadienylniobiumdithienyl with certain acids. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk BSSR. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series*, 1978, no. 3, pp. 58–61 (in Russian).
- Knizhnikov V. A., Ol'dekop Yu. A. Synthesis of thiolate derivatives of titanocentienyl. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1984, vol. 54, no. 10, pp. 2272–2275 (in Russian).
- Knizhnikov V. A., Potkin V. I., Kaberdin R. V., Ol'dekop Yu. A. Perchlorthienyl derivatives of titanocene and niobocene. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1991, vol. 61, no. 6, pp. 1365–1368 (in Russian).
- Ol'dekop Yu. A., Knizhnikov V. A. Synthesis of niobium mixed complexes with nickel, copper and manganese. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk BSSR. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series*, 1978, no. 4, pp. 90–93 (in Russian).
- Ol'dekop Yu. A., Knizhnikov V. A. Synthesis and reactions of bis (diphenylphosphide) - and bis (triphenylsilyl) niobocene. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1981, vol. 51, no. 8, pp. 1723–1726 (in Russian).
- Knizhnikov, V. A., Ol'dekop Yu. A. Interaction of titanocentienyl chloride with acids and salts. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk BSSR. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series*, 1986, no. 5, pp. 61–65 (in Russian).
- Knizhnikov V. A., Shirokii V. L., Ol'dekop Yu. A. Synthesis of chlorortitanocene acrylates. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk BSSR. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series*, 1983, no. 3, pp. 102–104 (in Russian).
- Knizhnikov, V. A., Ol'dekop Yu. A. Interaction of titanocendithienyl and thienyl titanocene chloride with phenols. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1985, vol. 55, no. 7, pp. 1557–1561 (in Russian).
- Knizhnikov V. A., Makhnach S. A., Ol'dekop Yu. A. Pentachlorophenolates of niobocene and chlorniobocene. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1988, vol. 58, no. 10, pp. 2285–2289 (in Russian).

18. Knizhnikov V. A. Titanocene and niobocene derivatives containing σ -bound organic groups. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sb. nauch. trudov* [Chemistry and technology of new substances and materials: a collection of scientific works]. Minsk, Technoprint Publ., 2005, pp. 189–206 (in Russian).
19. Kolesnik I. A., Dikuser E. A. Heterocyclic derivatives of metallocenes. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no. 4, pp. 107–125 (in Russian).
20. Popova L. A., Yurashevich N. Ya., Cherevin M. S., Gulevich T. G., Reshetova M. D., Knizhnikov B. A. Ferrocenylmethyl derivatives of amino acids. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2006, no. 2, pp. 50–53 (in Russian).
21. Cherevin M. S., Gulevich T. G., Borisova N. E., Zubreichuk Z. P., Kolesnikov G. V., Reshetova M. D., Knizhnikov V. A. Tweezer ligands based on α -aminoacids. II. Synthesis of polydentate ligands based on 1,1'-diformylferrocene. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007, vol. 43, no. 10, pp. 1567–1570. <https://doi.org/10.1134/s1070428007100302>
22. Potkin V. I., Dikuser E. A., Kletskov A. V., Petkevich S. K., Semenova E. A., Kolesnik I. A., Zvereva T. D., Zhukovskaya N. A., Rozentsveig I. B., Levkovskaya G. G., Zolotar' R. M. Synthesis of esters of metallocene alcohols and 4,5-dichloroisothiazole-3-carboxylic and 5-arylisoxazole-3-carboxylic acids. *Russian Journal of General Chemistry*, 2016, vol. 86, no. 2, pp. 338–343. <https://doi.org/10.1134/s1070363216020237>
23. Kletskov A. V., Kolesnik I. A., Dikuser E. A., Zhukovskaya N. A., Potkin V. I. Synthesis of ferrocene derivatives with a fragment of 4,5-dichloroisothiazole. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, vol. 87, no. 6, pp. 1167–1171. <https://doi.org/10.1134/s107036321706010x>
24. Kolesnik, I. A., Kletskov A. V., Petkevich S. K., Dikuser E. A., Potkin V. I. Heterocyclic esters of 1,1'-ferrocene dicarboxylic. *Russian Journal of General Chemistry* 2018, vol. 88, no. 3, pp. 434–441. <https://doi.org/10.1134/s107036321803012x>
25. Potkin V. I., Petkevich S. K., Kletskov A. V., Kolesnik I. A., Zvereva T. D., Zhukovskaya N. A., Levkovskaya G. G., Rozentsveig I. B. New derivatives of 4,5-dihydro-1H-pyrazole, 4,5-dihydroisoxazole and pyrimidine based on (E)-3-[5-(4-methylphenyl)isoxazol-3-yl]-1-ferrocenylprop-2-en-1-one. *Russian journal of organic chemistry*, 2017, vol. 53, no. 2, 240–245. <https://doi.org/10.1134/s1070428017020178>
26. Potkin V. I., Petkevich S. K., Kletskov A. V., Kolesnik I. A., Dikuser E. A., Rozentsveig I. B., Levkovskaya G. G., Nasirova D. K., Borisova K. K., Zubkov F. I. Synthesis of azaheterocyclic cymantrene derivatives. *Russian journal of organic chemistry*, 2018, vol. 54, no. 3, pp. 447–456. <https://doi.org/10.1134/s1070428018030132>
27. Knizhnikov V. A., Shirokiy V. L., Dikuser E. A., Ryabtsev A. N., Maier N. A. Derivatives of cobalt bis(η^5 -indenyl). *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1997, vol. 67, no. 10, pp. 1737–1740 (in Russian).
28. Mikshis Yu. I., Knizhnikov V. A., Kentra P. P. Electrochemical reduction of dicyclopentadienyl niobium derivatives in dimethylformamide. *Trudy Akademii Nauk Litovskoi SSSR. Seriya B* [Proceedings of the LitSSR Academy of Sciences. Series B], 1985, vol. 149 (4), pp. 20–26 (in Russian).
29. Mikshis Yu. I., Kentra P. P., Knizhnikov V. A., Ol'dekop Yu. A. *Electrolyte for deposition of niobium coatings. Certificate of Authorship no.1181337 USSR*, 1985 (in Russian).
30. Shirokiy V. L., Knizhnikov V. A., Ryabtsev A. N., Dikuser E. A., Bazhanov A. V., Maier N. A. Electrochemical synthesis of iron (II) bis(η^5 -indenyl) and its derivatives. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1997, vol. 67, no. 7, pp. 1120–1123 (in Russian).
31. Kletskov A. V., Petkevich S. K., Rudakov D. A., Pushkarchuk A. L., Zelenkovskii V. M., Semenova E. A., Susa Yu. O., Dikuser E. A. Synthesis of some ferrocene derivatives and investigation of their redox properties using cyclic voltammetry and PM7 method. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2015, no. 4, pp. 42–50 (in Russian).
32. Rudakov D. A., Dikuser E. A., Zubreichuk Z. P. *Synthesis and chemical properties of carboranes. Dicarboundecarborane, metal and metallocarborane, azomethines, esters, peroxides, salts of carborancarboxylic acids*. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2013. 433 p. (in Russian).
33. Dikuser E. A. Organoboron compounds. *Encyclopedia for schoolchildren and students. Vol. 6 : Chemistry. Biology*. Minsk, Belarusian Encyclopedia named after Petrus Brovki, 2016, pp. 135–137 (in Russian).
34. Erdman A. A., Zubreichuk Z. P., Maier N. A., Ol'dekop Yu. A. Synthesis of new complex derivatives bis-o-dicarbonyl iron. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk BSSR. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series*, 1989, no. 4, pp. 109–110 (in Russian)
35. Erdman A. A., Zubreichuk Z. P., Maier N. A., Ol'dekop Yu. A. Synthesis of new complex derivatives of dicarbonyl cobalt. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk BSSR. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series*, 1986, no. 5, pp. 66–69 (in Russian).
36. Maier N. A., Erdman A. A., Zubreichuk Z. P., Prokopovich V. P., Ol'dekop Yu. A. Synthesis and some transformations of complex nickel(II) salts of bis(3,12-dicarbonyl)nickel (III). Preparation of 3-(2,2'-bipyridyl)-closo-3,12-nickeladecarborane. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1985, vol. 292, no. 1–2, pp. 297–302. [https://doi.org/10.1016/0022-328x\(85\)87346-0](https://doi.org/10.1016/0022-328x(85)87346-0)
37. Zubreichuk Z. P., Erdman A. A., Ivko A. A., Maier N. A. Synthesis and some transformations of the complex salts of bis-o-dicarbonyl iron (III), cobalt (III) and nickel (III). *Russian Journal of General Chemistry*, 2001, vol. 71, no. 4, pp. 531–534. <https://doi.org/10.1023/a:1012370832130>
38. Zubreichuk, Z. P., Erdman A. A., Maier N. A., Knizhnikov V. A. Synthesis of dicarbolic derivatives of transition metals (iron, cobalt, nickel). *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sb. nauch. trudov* [Chemistry and technology of new substances and materials: a collection of scientific works]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009, iss. 3, pp. 322–343 (in Russian).

39. Churkina L. A., Zvereva T. D., Shingel' I. A., Ol'dekop Yu. A. Synthesis of ethers of o- and m-carboranes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk BSSR. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series*, 1982, no. 1, pp. 59–66 (in Russian).
40. Churkina L. A., Zvereva T. D., Shingel' I. A., Ol'dekop Yu. A. Esters based on o- (m) carboranes *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk BSSR. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series*, 1983, no. 1, pp. 56–64 (in Russian).
41. Dikusar E. A., Kozlov N. G., Potkin V. I., Zvereva T. D., Yuvchenko A. P., Bei M. P., Kovganko N. V. Synthesis of o-carborane-C-carboxylic esters and some natural terpene alcohols, sterols, phenols and camphor oxime. *Chemistry of natural compounds*, 2006, no. 5, pp. 539–542. <https://doi.org/10.1007/s10600-006-0209-0>
42. Dikusar E. A., Potkin V. I., Kozlov N. G., Yuvchenko A. P., Bei M. P., Kovganko N. V. M-carborane-C-carboxylic acid esters derived from some terpene alcohols, sterols, plant phenols, and oximes of natural carbonyl compounds. *Russian journal of organic chemistry*, 2008, vol. 44, no. 9, pp. 1305–1310. <https://doi.org/10.1134/s1070428008090091>
43. Dikusar E. A., Kozlov N. G., Zvereva T. D., Yuvchenko A. P., Melnichuk L. A. Synthesis of m-C(7) -iso-propylcarborane-C(1)-carboxylic acid esters, natural terpene alcohols and plant phenols. *Chemistry of natural compounds*, 2004, no. 5, pp. 472–477. <https://doi.org/10.1007/s10600-005-0013-2>
44. Dikusar E. A., Zvereva T. D., Kozlov N. G., Potkin B. I., Yuvchenko A. P., Kovganko N. V. Synthesis of new functional substituted esters of m-carborane-1,7-dicarboxylic acid. *Russian Journal of General Chemistry*, 2005, vol. 75, iss. 4, pp. 575–579. <https://doi.org/10.1007/s11176-005-0274-2>
45. Dikusar E. A., Potkin V. I., Zvereva T. D., Rudakov D. A., Yuvchenko A. P., Bei M. P. Esters of o- and m-carborane-C-carboxylic acids and o- and m-carborane alcohols. *Russian Journal of General Chemistry*, 2008, vol. 78, no. 3, pp. 424–428. <https://doi.org/10.1134/s1070363208030146>
46. Dikusar E. A. *Ethers and esters in linker technology. Modern aspects of molecular design - from fragrances to biologically active compounds*. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2014. 582 p. (in Russian).
47. Dikusar E. A., Petkevich S. K., Rudakov D. A., Potkin V. I., Kozlov N. G., Stepin S. G. Ethers and esters – from fragrant substances and biologically active compounds to use in medical nanotechnology. *Vestnik farmatsii [Bulletin of pharmacy]*, 2014, no. 4 (66), pp. 100–108 (in Russian).
48. Dikusar E. A., Potkin V. I., Kozlov N. G., Petkevich S. K., Rudakov D. A. The use of ethers and esters: modern aspects of molecular design - from fragrances and biologically active compounds to use in medical nanotechnology. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw material*, 2014, no 3, pp. 61–84 (in Russian).
49. Dikusar, E. A., Potkin V. I., Kozlov N. G. Esters of functionally substituted carboxylic acids, alcohols, phenols and oximes of carbonyl compounds. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sb. nauch. trudov [Chemistry and technology of new substances and materials: a collection of scientific works]*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009, iss. 3, pp. 395–421 (in Russian).
50. Potkin V. I., Rudakov D. A. Synthesis of halogen-substituted dodecahydro-7,8-dicarbo-nido-undecaborates *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sb. nauch. trudov [Chemistry and technology of new substances and materials: a collection of scientific works]*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2008, iss. 2, pp. 337–373 (in Russian).
51. Potkin V. I., Petkevich S. K., Dikusar E. A., Zvereva T. D., Kletskov A. V., Zhukovskaya N. A., Rudakov D. A. Development of methods for synthesizing functionally substituted azoles, their organo-element derivatives and metal complexes and obtaining structural fragments of biomolecules, isosters of bioactive substances and agents for radiation therapy on their basis. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sb. nauch. trudov [Chemistry and technology of new substances and materials: a collection of scientific works]*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2014, iss. 4, pp. 122–174 (in Russian).
52. Churkina L. A., Zvereva T. D., Shingel I. A., Malashonok L. I., Ol'dekop Yu. A. Peroxides based on C-substituted o- (m) carboranes. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1986, vol. 56, no. 4, pp. 848–854 (in Russian).
53. Churkina L. A., Zvereva T. D., Malashonok L. I., Ol'dekop Yu. A. Preparation of carborane-containing peroxyethers under interfacial catalysis. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk BSSR. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series*, 1984, no. 6, pp. 105–107 (in Russian).
54. Yuvchenko, A. P., Dikusar E. A., Zvereva T. D., Moiseichuk K. L. Synthesis of peroxide-containing o-carborane-1-carboxylic acid esters. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 1996, no. 2, pp. 119–121 (in Russian).
55. Dikusar E. A., Yuvchenko A. P., Zvereva T. D., Makhnach S. A., Filanchuk L. P. Peroxide-containing esters of carborancarboxylic and carboranylacetic acids. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1996, vol. 66, no. 11, pp. 1813–1817 (in Russian).
56. Kaberdin R. V., Potkin V. I. *Polychloro-1,3-butadienes*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1991. 175 p. (in Russian).
57. Kaberdin R. V., Potkin V. I. Trichlorethylene in organic synthesis. *Russian Chemical Reviews*, 1994, vol. 63, no. 8, pp. 641–659. <https://doi.org/10.1070/rc1994v063n08abeh000109>
58. Kaberdin, R. V., Potkin V. I., Zapolskii V. A. Nitrobutadienes and their halogen derivatives: synthesis and reactions. *Russian Chemical Reviews*, 1997, vol. 66, no 10, pp. 827–842. <https://doi.org/10.1070/rc1997v066n10abeh000310>
59. Kaberdin R. V., Potkin V. I., Zapolskii V. A. Synthesis and reactions of mixed halogen-1,3-butadienes. *Russian Chemical Reviews*, 1999, vol. 68, no. 9, pp. 765–779. <https://doi.org/10.1070/rc1999v068n09abeh000517>

60. Kaberdin R. V., Potkin V. I. Isothiazoles (1,2-thiazoles): synthesis, properties and uses. *Russian Chemical Reviews*, 2002, vol. 71, no. 8, pp. 673–694. <https://doi.org/10.1070/rc2002v071n08abeh000738>
61. Kaberdin R. V., Potkin V. I., Petkevich S. K. Synthesis and properties of vinyl chloride ketones. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2006, no. 2, pp. 99–121 (in Russian).
62. Potkin V. I. Synthesis of heterocycles based on chlorine-substituted nitrodienes and ketones. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sb. nauch. trudov* [Chemistry and technology of new substances and materials: a collection of scientific works]. Minsk, Technoprint Publ., 2005, pp. 246–273 (in Russian).
63. Potkin V. I., Petkevich S. K. Functionally substituted polyhalogen-vinyl (allyl) ketone-based nitrogenous heterocycles. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sb. nauch. trudov* [Chemistry and technology of new substances and materials: a collection of scientific works]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009, iss. 3, pp. 201–233 (in Russian).
64. Potkin V. I., Kozlov N. G., Dikuser E. A., Kovalskaya S. S., Zvereva T. D., Tereshko A. B., Kletskov A. V. Synthesis of synergists of a number of isothiazole and its heteroanalogs and the study of their pesticidal activity and potentiating action. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sb. nauch. trudov* [Chemistry and technology of new substances and materials: a collection of scientific works]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2014, iss. 4, pp. 175–233 (in Russian).
65. Kaberdin R. V., Potkin V. I., Ol'dekop Yu. A. Synthesis of 3-trichloromethyl-4,5-dichloroisothiazole from 2-nitropentachlorobutadiene and elemental sulfur. *Doklady akademii nauk SSSR* [Proceedings of the USSR Academy of Sciences], 1988, vol. 300, no. 5, pp. 1133–1135 (in Russian).
66. Kaberdin R. V., Potkin V. I., Ol'dekop Yu. A. Synthesis and some reactions of 3-trichloromethyl-4,5-dichloroisothiazole. *Zhurnal organicheskoi khimii = Russian Journal of Organic Chemistry*, 1990, vol. 26, no. 7, pp. 1560–1566 (in Russian).
67. Petkevich S. K., Kletskov A. V., Kadutskii A. P., Dikuser E. A., Kozlov N. G., Potkin V. I. Synthesis of analogs of alkaloids containing isoxazole and isothiazole fragments. *Russian journal of organic chemistry*, 2018, vol. 54, no. 12, pp. 1793–1800.
68. Dikuser E. A., Petkevich S. K., Kletskov A. V., Zvereva T. D., Zhukovskaya N. A., Gadzhily R. A., Aliev A. G., Mamedova G. M., Nagieva Sh. F., Potkin V. I. Functionally substituted 4-chloromethyl-2,6-dimethylpyridin-3-carboxylate derivatives. *Russian journal of organic chemistry*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 90–96. <https://doi.org/10.1134/s1070428018010074>
69. Bumagin N. A., Potkin V. I. Functionalized isoxazole and isothiazole ligands: design, synthesis, complexes with palladium, goiogenic and heterogeneous catalysis in aqueous media. *Russian Chemical Bulletin*, 2016, 65 (2), pp. 321–332. <https://doi.org/10.1007/s1172-016-1306-2>
70. Bumagin N. A., Zelenkovskii V. M., Kletskov A. V., Petkevich S. K., Dikuser E. A., Potkin V. I. Functionally substituted isoxazoles and isothiazoles: synthesis, complexes with palladium (II) and their catalytic activity. *Russian Journal of General Chemistry*, 2016, vol. 86, no. 1, pp. 68–81. <https://doi.org/10.1134/s1070363216010138>
71. Yuvchenko A. P., Moiseichuk K. L., Dikuser E. A., Ol'dekop Yu. A. T-alkyl (aralkyl) peroxides based on 2,5-dimethyl-3-hexin-2,5-diol. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk BSSR. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series*, 1983, no. 3, pp. 60–64 (in Russian).
72. Yuvchenko A. P., Moiseichuk K. L., Dikuser E. A., Zhukovskaya N. A., Ol'dekop Yu. A. Synthesis and reactions of silver peroxyacetylides. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1990, vol. 60, no. 7, pp. 1587–1593 (in Russian).
73. Yuvchenko A. P., Moiseichuk K. L., Dikuser E. A., Zhukovskaya N. A., Ol'dekop Yu. A. Synthesis and reactions of mercury peroxyacetylenides. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1987, vol. 57, no. 9, pp. 2025–2030 (in Russian).
74. Yuvchenko A. P., Dikuser E. A., Zhukovskaya N. A., Moiseichuk K. L. Synthesis of acetylene-containing silicon peroxides through lithium peroxyacetylenides. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1993, vol. 63, no. 1, pp. 143–148 (in Russian).
75. Dikuser E. A., Shirokiy V. L., Yuvchenko A. P., Bazhanov A. V., Moiseichuk K. L., Khrustalev V. N., Antipin M. Yu. Ferrocene-containing acetylene peroxyalcohols. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1999, vol. 69, no. 8, pp. 1315–1321 (in Russian).
76. Yuvchenko A. P., Moiseichuk K. L., Dikuser E. A., Ol'dekop Yu. A. Synthesis and study of the properties of some acetylene peroxides. *Kataliticheskie i initsiruyushchie sistemy dlya sinteza i modifikatsii polimerov: sb. nauch. trudov* [Catalytic and initiating systems for the synthesis and modification of polymers: Proc. scientific works]. Leningrad, 1984, pp. 84–91 (in Russian).
77. Moiseichuk K. L., Dikuser E. A. Peroxyacetylides in the synthesis of functionally substituted dialkyl peroxides. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sb. nauch. trudov* [Chemistry and technology of new substances and materials: a collection of scientific works]. Minsk, Technoprint Publ., 2005, pp. 230–245 (in Russian).
78. Dikuser E. A., Yuvchenko A. P., Moiseichuk K. L., Kozlov N. G., Potkin V. I. Functionally substituted lithium, copper, silver and mercury acetylides. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2009, no. 1, pp. 104–123 (in Russian).
79. Dikuser E. A., Yuvchenko A. P. *Metal peroxyacetylides in the synthesis of dialkyl peroxides. Methods of obtaining, properties, application*. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 140 p.
80. Dikuser E. A., Yuvchenko A. P., Potkin V. I. Functionally substituted acetylene derivatives. Synthesis, structure, properties and application. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, 2013. 500 p.

Информация об авторах

Дикусар Евгений Анатольевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

Поткин Владимир Иванович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, зав. отделом органической химии, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

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

Ювченко Анатолий Петрович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, зам. директора по науч. работе, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mixa@ichnm.basnet.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, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

Vladimir I. Potkin – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department Organic Chemistry, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

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

Anatolij P. Yuvchenko – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Deputy Director, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mixa@ichnm.basnet.by