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

ВЕСЦІ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2019. Том 55, № 2

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2019. Том 55, № 2

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

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

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

Главный редактор

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

Редакционная коллегия:

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

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

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

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

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

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

Редакционный совет:

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

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

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.
Серия химических наук. 2019. Том 55, № 2.
Выходит на русском, белорусском и английском языках

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

Подписано в печать 14.05.2019. Выход в свет 29.05.2019. Формат 60×84 $^1/_8$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 62 экз. Заказ 102.
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

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

PROCEEDINGS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2019, vol. 55, no. 2

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.
Chemical series, 2019, vol. 55, no. 2.
Printed in Russian, Belarusian and English languages

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

It is sent of the press 14.05.2019. Appearance 29.05.2019. Format 60×84$^{1}/_{8}$. Offset paper.
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher`s signatures 16,4. Circulation 62 copies. Order 102.
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

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

ЗМЕСТ

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Глазов И. Е., Власов Р. А., Крутько В. К., Мусская О. Н. Синтез композиционных материалов на основе фосфатов кальция и компонентов крови 135

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

Опанасенко О. Н., Крутько Н. П., Жигалова О. Л., Лукша О. В. Влияние химического строения катионных ПАВ на процессы смачивания породообразующих минералов 142

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

Лещев С. М., Михнюк О. Н., Немкевич А. В., Фурс С. В. Экстракция органических неэлектролитов н-гексаном из водных растворов гдрофосфата и ацетата калия 149

Юрачка В. В., Южик Л. И., Тарасевич В. А., Красильников А. А., Филонов В. П. Определение примеси гексаметилендиамина в полигексаметиленгуанидин гидрохлориде методом ВЭЖХ 156

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Дикусар Е. А., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Поткин В. И., Солдатов А. Г., Кутень С. А., Степин С. Г., Низовцев А. П., Килин С. Я. Квантово-химическое моделирование метотрексат-фуллереноловых радионуклидных агентов терапии онкологических заболеваний 163

Senin P. V., Stanishevskii L. S., Akayeu Y. B. An improved method for preparation of heptyl (4-trifluoroacetyl) benzoate 171

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Гурский А. Л., Жабинский В. Н., Хрипач В. А. Прямая трансформация *i*-стероидных метиловых эфиров в 6-кетоны: использование в синтезе брассиностероидов 175

Горькавая А. М., Гилеп А. А., Сергеев Г. В. Молекулярное клонирование, гетерологическая экспрессия и получение соматотропина человека 182

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

Давлюд Д. Н., Матрунчик Ю. В., Воробьева Е. В., Чередниченко Д. В., Воробьев П. Д. Анионные сополимеры акриламида и полиакриловой кислоты в качестве гидроаккумулирующих полимерных материалов 188

Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Verbilo C. M., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Ivashkevich O. A. Palladium-Polymer Nanocomposite: An Efficient Catalyst for Green Suzuki–Miyaura Cross-Coupling and Mott-Schottky Nitrobenzene Reduction Processes 196

ГЕАХІМІЯ

Карабанов А. К., Чеховский А. Л., Беляшов А. В., Жук И. В., Чунихин Л. А. Радон и дочернобыльский радиационный фон в Республике Беларусь 205

Соколик Г. А., Овсянникова С. В., Попеня М. В. Изменение содержания кадмия, свинца и урана в почвенной поровой влаге в зависимости от температуры в условиях пониженной влажности почвы 212

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Шевчук В. В., Дихтиевская Л. В., Соколова Т. П., Шломина Л. Ф., Позняк Н. И. Влияние примесей неорганических солей на физико-химические и механические свойства сульфата калия и калимагнезии 223

Сосновская А. А., Флейшер В. Л., Боркина Я. В. Оптимизация процесса жидкофазного окисления α-пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II) 233

Попов Р. Ю., Богдан Е. О., Дятлова Е. М., Комар М. В. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения защитно-упрочняющих алюмосиликатных покрытий 240

Готто З. А., Гончарик И. И., Шевчук В. В., Навнько А. Л., Осипова Е. О., Остапенко Ю. К. Регенерация триэтаноламина при конверсии хлорида калия и фосфогипса 247

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

Николай Павлович Крутько (К 70-летию со дня рождения) 254

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

CONTENTS

INORGANIC CHEMISTRY

Glazov I. E., Vlasov R. A., Krut'ko V. K., Musskaya O. N. Synthesis of composite materials based on calcium phosphates and blood components 135

COLLOIDAL CHEMISTRY

Opanasenko O. N., Krutko N. P., Zhigalova O. L., Luksha O. V. Influence of the chemical structure of cation surfactants on the wetting process of rock-forming minerals 142

ANALYTICAL CHEMISTRY

Leshchev S. M., Mikhniuk O. N., Nemkevich A. V., Furs S. F. Extraction of organic non-electrolytes with n-hexane from aqueous solutions of dipotassium phosphate and potassium acetate 149

Yurachka V. V., Yuzhik L. I., Tarasevich V. A., Krasilnikov A. A., Filonov V. P. Determination of the hexamethylenediamine impurity in polyhexamethylene guanidine hydrochloride by HPLC method 156

ORGANIC CHEMISTRY

Dikusar E. A., Pushkarchuk A. L., Bezyazychnaya T. V., Potkin V. I., Soldatov A. G., Kuten S. A., Stepin S. G., Nizovtsev A. P., Kilin S. Ya. Quantum-chemical modeling of methotrexate fullerenol radionuclide agents for cancer therapy 163

Senin P. V., Stanishevskii L. S., Akayeu Y. B. An improved method for preparation of heptyl (4-trifluoroacetyl) benzoate 171

BIOORGANIC CHEMISTRY

Gurskii A. L., Zhabinskii V. N., Khripach V. A. Direct transformation of *i*-steroid methyl ethers in 6-ketones: the use in the synthesis of brassinosteroids 175

Gorkavaya A. M., Gilep A. A., Sergeev G. V. Molecular cloning, heterological expression and production of the human growth hormone 182

POLYMER CHEMISTRY

Davlyud D. N., Matrunchik Yu. V., Vorobieva E. V., Cherednichenko D. V., Vorobiev P. D. Anionic copolymers of acrylamide and polyacrylic acid as hydroaccumulating polymeric materials 188

Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Verbilo C. M., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Ivashkevich O. A. Palladium-Polymer Nanocomposite: An Efficient Catalyst for Green Suzuki–Miyaura Cross-Coupling and Mott-Schottky Nitrobenzene Reduction Processes 196

GEOCHEMISTRY

Karabanov A. K., Chehovsky A. L., Beljashov A. V., Zhuk I. V., Chunichin L. A. Radon and prechernobyl radiation background within the territory of the Republic of Belarus 205

Sokolik G. A., Ovsiannikova S. V., Papenia M. V. Change of the cadmium, lead and uranium content in the soil pore water depending on the temperature in conditions of low soil moisture 212

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Shevchuk V. V., Dikhtievskaya L. V., Sokolova T. P., Shlomina L. F., Pazniak N. I. The influence of impurity inorganic salts on the physico-chemical and mechanical properties of potassium sulfate and potassium-magnesia 223

Sosnovskaya A. A., Fleysher V. L., Borkina Y. V. Optimization of liquid-phase α-pinene oxidation with oxygen in presence of cobalt (II) stearate 233

Popov R. Yu., Bohdan E. O., Dyatlova E. M., Komar M. V. The application of self-propagating high-temperature synthesis to obtain a protective-strengthening alumina-silica coatings 240

Hotto Z. A., HancharykI. I., Shevchuk V. V., Navnyko A. L., Osipova E. O., Ostapenko Y. K. Regeneration of triethanolamine in conversion of potassium chloride and phosphogypsum 247

SCIENTISTS OF BELARUS

Nikolay Pavlovich Krutko (On his 70th birthday) 254

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

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

INORGANIC CHEMISTRY

УДК 661.842.455:612.398.[12+133]
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-135-141

Поступила в редакцию 26.11.2018
Received 26.11.2018

И. Е. Глазов[1], Р. А. Власов[2], В. К. Крутько[1], О. Н. Мусская[1]

[1]Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Республиканский госпиталь Департамента финансов и тыла МВД РБ, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И КОМПОНЕНТОВ КРОВИ

Аннотация. Синтезированы композиционные материалы на основе фосфатов кальция в матрице биополимеров (цитратная плазма и фибрин) в нейтральной и щелочной среде. При pH 7 получены композиты с кальцийфосфатной фазой брушита, а при pH 11 – аморфизированного гидроксиапатита. Нарушение условий осаждения приводило к образованию примеси трикальцийфосфата, который после термообработки при 800 ºС визуализировался на дифрактограммах. Биополимерные матрицы не оказывали значительного влияния на фазовый состав и морфологию фосфатов кальция. Степень биоактивности кальцийфосфатных композитов определяли путем выдерживания в модельном растворе Simulated Body Fluid (SBF) в течение 75 сут. Максимальный прирост биомиметического слоя апатита после выдерживания в растворе SBF имели композиты на основе аморфизированного гидроксиапатита в матрице цитратной плазмы либо фибрина.

Ключевые слова: фосфаты кальция, гидроксиапатит, композит, биополимер, фибрин, цитратная плазма

Для цитирования. Синтез композиционных материалов на основе фосфатов кальция и компонентов крови / И. Е. Глазов [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 135–141. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-135-141

I. E. Glazov[1], R. A. Vlasov[2], V. K. Krut'ko[1], O. N. Musskaya[1]

[1]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Republican Hospital of the Department of Finance and Logistics of the Ministry of Internal Affairs of Republic of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON CALCIUM PHOSPHATES AND BLOOD COMPONENTS

Abstract. Composites based on calcium phosphates in the matrix of biopolymer (citrated plasma and fibrin) were synthesized in neutral and alkaline medium. At pH 7 brushite composites were obtained, whereas at pH 11 amorphized hydroxyapatite was precipitated. Disruption of precipitation conditions led to the formation of tricalcium phosphate impurity, which was detected by XRD after thermal treatment of composites at 800 °C. Composition and morphology of calcium phosphates did not depend on biopolymer nature. To determine bioactivity degree, composites were incubated in model Simulated Body Fluid (SBF) for 75 days. It was found that composites based on amorphized hydroxyapatite incorporated in biopolymer matrix have maximum growth of biomimetic layer of apatite.

Keywords: calcium phosphates, hydroxyapatite, composite, biopolymer, fibrin, citrated plasma

For citation: Glazov I. E., Vlasov R. A., Krut'ko V. K., Musskaya O. N. Synthesis of composite materials based on calcium phosphates and blood components. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 135–141 (in Russian). https://doi.org/ 10.29235/1561-8331-2019-55-2-135-141

Введение. На сегодняшний день для восстановления поврежденной костной ткани широко используют материалы на основе фосфатов кальция (ФК), таких как брушит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, трикальцийфосфат (ТКФ) $Ca_3(PO_4)_2$ и гидроксиапатит (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [1, 2], а также их композиты с биополимерами [3]. Индивидуальные ФК используются в форме суспензий, паст, цементов, гранул, порошков, пористых матриц и покрытий на имплантатах [4, 5]. По сравнению с другими ФК,

материалы на основе синтетического ГА обладают высокой биосовместимостью, биоактивностью и остеокондуктивными свойствами, не вызывают иммунную реакцию и не обладают токсичностью [2, 6]. Известно [7], что концентрированная паста ГА может вызывать деструкцию эпителиальных клеток. Одним из недостатков ГА, ограничивающего его использование в костно-тканевой инженерии, является низкая механическая прочность [8]. Введение твердых частиц порошка ГА в мягкую биополимерную матрицу позволяет повышать механические свойства биоматериала с сохранением биосовместимости [9]. В качестве биополимерных матриц целесообразно использовать компоненты крови, такие как цитратная плазма (ЦП) и фибрин [10, 11]. Фибрин и ЦП выделяют из крови пациента непосредственно перед операцией, что объясняет высокую биосовместимость материалов на их основе. В составе композита фибрин и ЦП могут выступать в качестве биополимерной матрицы, стимулирующей заживление и ремоделирование костной ткани за счет специфического связывания и транспорта протеинов и факторов роста [10]. Композиционные материалы на основе ГА и компонентов крови могут быть использованы в таких областях медицины, как стоматология [9], ринопластика [3] и челюстно-лицевая хирургия [4].

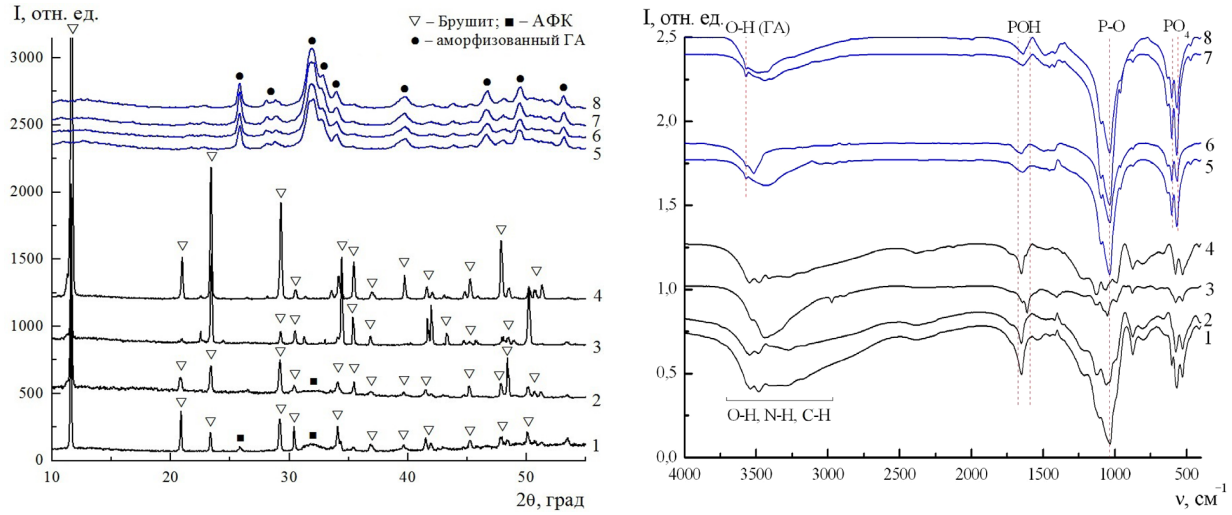
В литературе недостаточно данных по структуре, составу и свойствам биокомпозитов на основе фибрина с биосовместимыми ФК, поэтому целью данной работы являлось получение и исследование физико-химических свойств осажденных композитов на основе ФК и компонентов крови, таких как фибрин и ЦП, при различном значении pH реакционной среды.

Методика и оборудование исследований. Фибрин получали многократным встряхиванием 20 мл крови в течение 15 мин, с последующим отделением и отмыванием фибринового сгустка физиологическим раствором; ЦП получали центрифугированием 20 мл крови с 3,5 %-ным раствором цитрата натрия при 3000 об/мин в течение 15 мин. Синтез композитов проводили путем осаждения в биополимерной матрице ЦП либо фибрина с использованием растворов 1,23–1,30 М $CaCl_2$ и 0,30 М $(NH_4)_2HPO_4$ при pH 7–11 и стехиометрическом соотношении Ca/P = 1,67 для ГА. В щелочной среде при pH 11 осаждение проводили с добавлением концентрированного раствора аммиака. Осажденные в нейтральной среде композиционные материалы промывали дистиллированной водой пять раз, а осажденные в щелочной среде промывали дистиллированной водой до pH 7. Высушивание проводили при 60 °С до постоянной массы. Раствор соли кальция титровали трилоном Б с использованием эрихрома черного в качестве индикатора.

Контроль качества отмывки композитов проводили с помощью pH-метра HI 221 (HANNA, Венгрия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при CuK_α = 1,5405 Å. ИК-спектроскопический (ИКС) анализ проводили на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$ с использованием таблеток KBr. Дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов проводили на совмещенном термическом анализаторе STA 409 PC LUXX (NETZSCH, Германия) на воздухе при скорости нагрева 10 °С/мин; масса навески составляла 40–50 мг. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия), на поверхность образцов напыляли золото.

Биоактивность композиционных материалов оценивали путем выдерживания в модельном растворе SBF (Simulated Body Fluid) [12], который готовили по стандартной методике. Значение pH должно быть в диапазоне 7,2–7,5. Навеску композита (150 мг) выдерживали в 50 мл SBF в течение 75 сут и измеряли величину pH с периодичностью от 1 до 7 сут. Новообразованные биомиметические осадки ФК отделяли, высушивали при 60 °С до постоянной массы и взвешивали на аналитических весах.

Результаты исследований и их обсуждение. В нейтральной среде в биополимерной матрице ЦП и фибрина осаждаются композиты, у которых фаза ФК представлена брушитом (рис. 1, *а*, кривые *1–4*). Нарушение условий осаждения приводит к образованию примеси аморфного фосфата кальция (АФК) $Ca_xH_y(PO_4)_z \cdot nH_2O$, где n = 3,0–4,5 (рис. 1, *а*, кривые *1*, *2*). В щелочной среде в биополимерной матрице (ЦП, фибрин) осаждается аморфизированный ГА (рис. 1, *а*, кривые *5–8*). Согласно данным РФА, можно предположить, что фазовый состав композитов определяется условиями осаждения, а не природой биополимера.



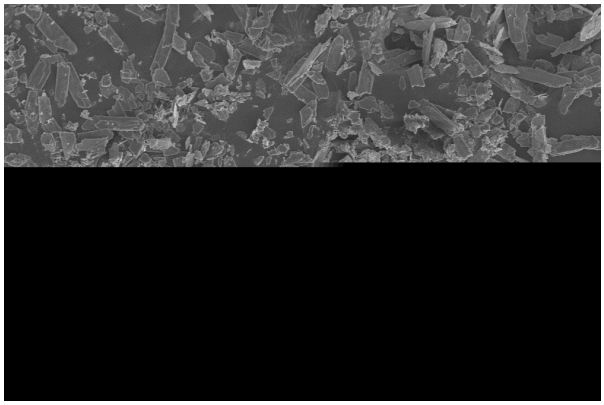
a *b*

Рис. 1. Дифрактограммы (*a*) и ИК-спектры (*b*) композитов, осажденных при pH 7 (*1–4*) и при pH 11 (*5–8*), высушенных при 60 °C

Fig 1. Diffractograms (*a*) and IR-spectra (*b*) of composites precipitated at pH 7 (*1–4*) and at pH 11 (*5–8*) after drying at 60 °C

На ИК-спектрах композитов (рис. 1, *b*) после высушивания при 60ºС наблюдается широкая полоса при 3500–3000 $см^{-1}$, свидетельствующая о наличии кристаллизационной воды и системы водородных связей, которая накладывается на полосы колебаний O–H, C–H и N–H групп фибрина и ЦП. На ИК-спектрах композитов на основе брушита (рис. 1, *b*, кривые *1–4*) присутствуют полосы при 1590–1675 $см^{-1}$ колебания связи P–OH, а также хорошо выраженные полосы связи P–O в области 930–1300 $см^{-1}$, характерные для кислых ФК. На ИК-спектрах композита брушит / ЦП, содержащем АФК (рис. 1, *b,* кривая *1*), также наблюдается выраженная полоса колебаний связи P–O при 1040 $см^{-1}$, характерная для АФК. На ИК-спектрах композитов аморфизированный ГА / фибрин (рис. 1, *b*, кривые *5–8*) присутствуют хорошо разрешенные полосы, характерные для ГА: при 3570 $см^{-1}$ колебания связи O–H, при 1040 $см^{-1}$ интенсивная полоса связи P–O, при 600 $см^{-1}$ и 560 $см^{-1}$ колебаний тетраэдров PO_4. Таким образом, результаты ИКС подтверждают данные РФА.

Осажденные в нейтральной среде композиты на основе брушита представляют собой пластинчатые кристаллы размером (20–30)×(100–150) мкм (рис. 2, *a*). Осажденные в щелочной среде композиты на основе аморфизированного ГА после высушивания представляют собой ксерогель, который при механическом воздействии распадается на конгломераты неправильной формы до 100 мкм и частицы размером от 1–10 мкм (рис. 2, *b*). Биополимерные матрицы на СЭМ-изображениях композитов проявляются в виде неравномерной пленки.



a *b*

Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности композитов на основе брушита (*a*) и ГА (*b*)

Fig. 2. SEM-images of surface of composites based on brushite (*a*) and HA (*b*)

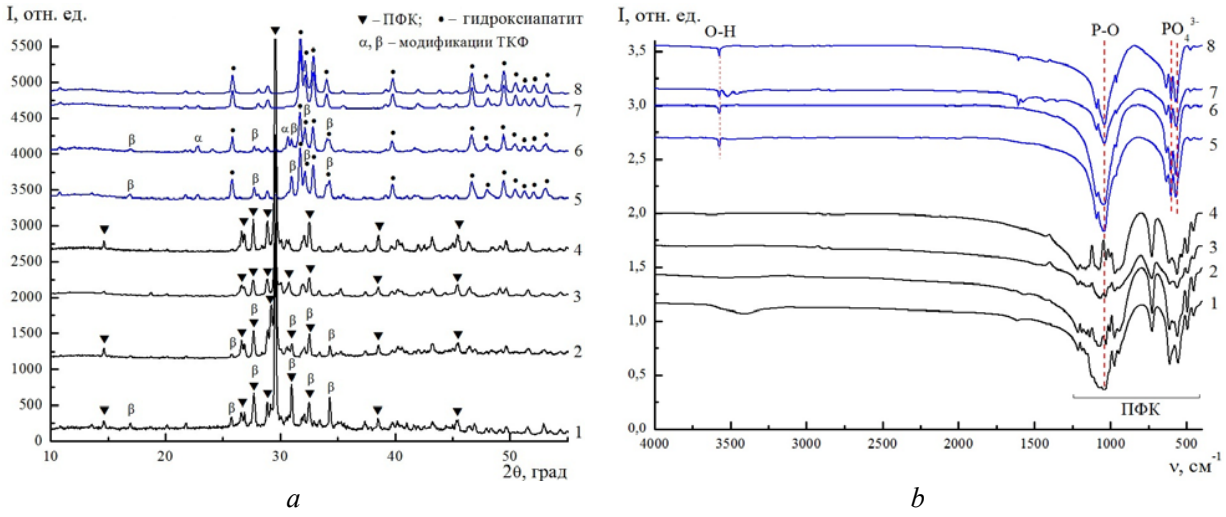


Рис. 3. Дифрактограммы (*a*) и ИК-спектры (*b*) композитов, осажденных при pH 7 (*1–4*) и при pH 11 (*5–8*), термообработанных при 800 °C

Fig 3. Diffractograms (*a*) and IR-spectra (*b*) of composites precipitated at pH 7 (*1–4*) and at pH 11 (*5–8*) after calcination at 800 °C

Известно, что после высушивания ГА и ТКФ являются рентгеноаморфными [13, 14], поэтому для их идентификации композиты термообрабатывали при 800 °C в течение 5 ч, в результате чего полностью выгорала биополимерная матрица. Термообработка композитов на основе брушита приводит к образованию пирофосфата кальция (ПФК) $Ca_2P_2O_7$ (рис. 3, *a*, кривые *1–4*), а в случае композитов, содержащих примесь АФК, кроме ПФК кристаллизуется β-ТКФ (рис. 3, *a*, кривые *1*, *2*). После термообработки композитов аморфизированный ГА / фибрин происходит кристаллизация ГА (рис. 3, *a*, кривые *5–8*), а у образцов, полученных при нарушении условий осаждения, образуется примесь ТКФ различных модификаций (рис. 3, *a*, кривые *5*, *6*).

Согласно ИКС, после термообработки композитов (рис. 3, *b*) происходит полное удаление воды и выгорание биополимерных матриц, что подтверждается исчезновением характерных полос в области 3500–3000 $см^{-1}$. На ИК-спектрах композитов на основе брушита появляются интенсивные полосы, характерные для ПФК, при 430–630, 720, 930–1300 $см^{-1}$ (рис. 3, *b*, кривые *1–4*). Появление полосы колебания P–O при 1040 $см^{-1}$ свидетельствует об образовании ТКФ (рис. 3 *b*, кривая *1*). После термообработки на ИК-спектрах композитов на основе аморфизированного ГА (рис. 3, *b*, кривые *5–8*) полосы при 3570, 1040, 600 и 560 $см^{-1}$, характерные для ГА, становятся более интенсивными и разрешенными. Выравнивание интенсивностей полос колебаний тетраэдров PO_4 при 560 и 600 $см^{-1}$ на ИК-спектрах композита аморфизированный ГА / АФК / фибрин (рис. 3, *b*, кривые *5*, *6*) свидетельствует о присутствии фазы ТКФ.

Установлено, что независимо от условий осаждения биополимерные матрицы не оказывают влияния на фазовый состав ФК. Образование примеси ТКФ может быть связано с отклонением величины pH реакционной среды, а также несоблюдением стехиометрического соотношения Ca/P.

Термические превращения композитов в матрице ЦП или фибрина на основе брушита (рис. 4, *a*) протекают в три стадии. Эндотермические эффекты в интервале температур 25–275 °C сопровождаются уменьшением массы композитов на 14,6–21,7 % и соответствуют удалению адсорбированной воды, а также дегидратации брушита (163–166 °C, 196–198 °C) до монетита $CaHPO_4$. При 350–450 °C монетит переходит в ПФК. Изменение массы композита брушит / ЦП при 350–500 °C составляет 4,3–5,8 %, а композита брушит / фибрин – 3,8–4,7 %, что свидетельствует о большем содержании ЦП в композитах, в отличие от фибрина. Дальнейший нагрев композитов до 1000 °C сопровождается выгоранием биополимерной матрицы и незначительным изменением массы (на 0,4–1,7 %).

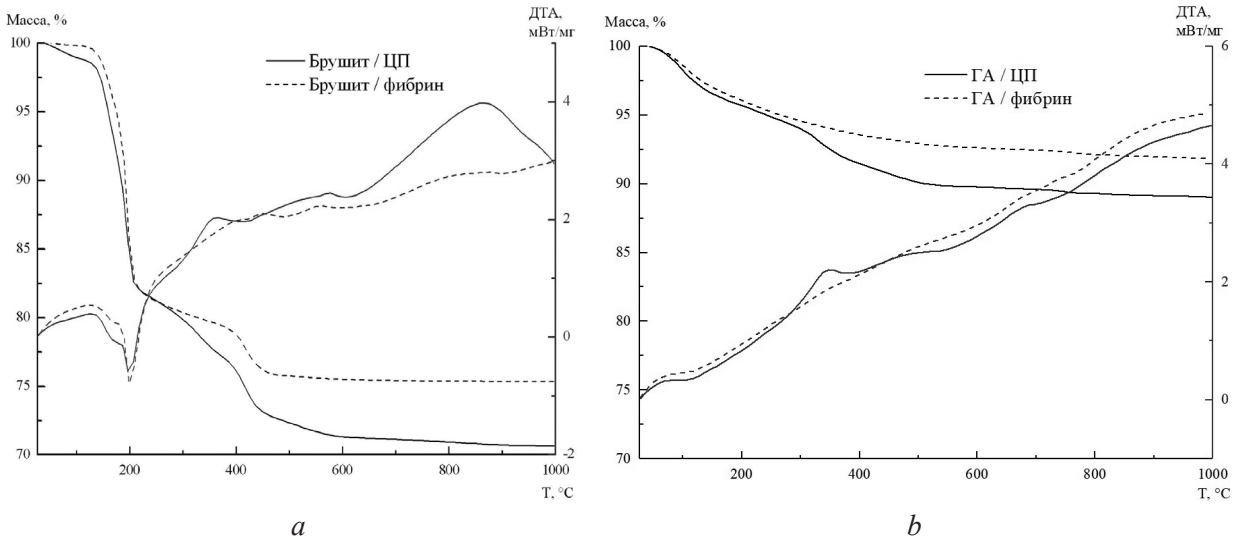


Рис. 4. Дериватограммы композитов на основе брушита (*a*) и ГА (*b*)
Fig. 4. Thermograms of composites based on brushite (*a*) and HA (*b*)

Композиты на основе ГА претерпевают постепенную дегидратацию в интервале температур 25–275 °С, сопровождающуюся уменьшением массы образцов до 7,4 % (рис. 4, *b*). При 350–400 °С происходит разложение матрицы ЦП и масса композитов ГА / ЦП уменьшается на 2,4 %, и дальнейший прогрев до 500–1000 °С приводит к незначительному изменению массы (около 1 %). Термические эффекты сгорания фибриновой матрицы при 350–500 °С не наблюдаются, и масса композитов ГА / фибрин уменьшается незначительно вплоть до 1000 °С. Можно предположить, что биополимерная матрица в композитах ГА / фибрин подвергается гидролизу при pH 11 и затем частично вымывается при длительной декантации.

Выдерживание композитов в растворе SBF приводит к изменению массы образцов, что обусловлено гидролизом ФК и адсорбцией ионов Ca^{2+}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, OH^- из раствора SBF, которые образуют слой биомиметического апатита. Для ГА в составе композитов характерна невысокая растворимость и некоторая устойчивость к гидролизу, в результате чего наблюдается увеличение массы композитов после выдерживания в растворе SBF вследствие образования апатитового слоя. Кислые ФК в растворе SBF частично растворяются и гидролизуются, поэтому масса композитов на основе брушита в растворе SBF изменяется незначительно, что свидетельствует о меньшем приросте слоя апатита. Поэтому было установлено, что композиты на основе аморфизированного ГА обладают большей биоактивностью по сравнению с композитами на основе брушита.

Выводы. Методом осаждения получены композиты ФК в биополимерных матрицах ЦП и фибрина. У композитов, осажденных в нейтральной среде, преобладающей фазой ФК является брушит, а у осажденных в щелочной среде – аморфизированный ГА. Согласно СЭМ, размер пластинчатых кристаллов брушита составляет (20–30)×(100–150) мкм, а ГА представляет собой конгломераты неправильной формы размером от 1–10 до 100 мкм. Установлено, что биополимерные матрицы оказывают незначительное влияние на состав и морфологию ФК в композите. Выдерживание композитов в растворе SBF в течение 75 сут приводит к увеличению массы образцов за счет нарастания биомиметического апатитового слоя. Нарастание апатитового слоя наиболее характерно для композитов на основе аморфизированного ГА, что свидетельствует о его большей биоактивности.

Благодарности. Работа была представлена на Международной научной коференции «Молодежь в науке – 2018», которая проходила в Минске с 29 октября по 1 ноября 2018 года.

Acknowledgements. This work was presented at the International Scientific Conference «Youth in Science – 2018», which was held in Minsk from October 29th to November 1st 2018.

Список использованных источников

1. Dorozhkin, S. V. Calcium orthophosphates ($CaPO_4$): occurrence and properties / S. V. Dorozhkin // Progress in biomaterials. – 2016. – Vol. 5, № 1. – P. 9–70. https://doi.org/10.1007/s40204-015-0045-z

2. Композиционные биоматериалы и покрытия на основе нанокристаллического гидроксиапатита / В. К. Крутько [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 4. – С. 100–105.

3. Использование композиционных материалов на основе фибрина и гидрогеля гидроксиапатита в риносептопластике / Р. А. Власов [и др.] // Оториноларингология. Восточная Европа. – 2013. – № 3. – С. 29–32.

4. Использование препарата «Гель гидроксиапатита» в медицине / О. Н. Мусская [и др.] // Медицина. – 2015. – № 3. – С. 70–74.

5. Dorozhkin, S. V. Calcium orthophosphate-based bioceramics / S. V. Doroshkin // Materials. – 2013. – Vol. 6, № 9. – P. 3840–3942. https://doi.org/10.3390/ma6093840

6. Исследования методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии нанокристаллического синтезированного и биогенного гидроксиапатита / В. М. Кашкаров [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 12. – С. 40–43.

7. Неспецифическая резистентность эпителиальных клеток к гидроксиапатиту / Р. А. Власов [и др.] // Оториноларингология. Восточная Европа. – 2016. – № 4. – С. 579–586.

8. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures / M. Sadat-Shojai [et al.] // Acta biomaterialia. – 2013. – Vol. 9, № 8. – P. 7591–7621. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012

9. Linsley, C. S. Mesenchymal stem cell growth on and mechanical properties of fibrin-based biomimetic bone scaffolds / C. S. Linsley, B. M. Wu, B. Tawil // J. Biomed. Mater. Res. Part A. – 2016. – Vol. 104, № 12. – P. 2945–2953. https://doi.org/10.1002/jbm.a.35840

10. A review of fibrin and fibrin composites for bone tissue engineering / A. Noori [et al.] // Intern. J. Nanomed. – 2017. – Vol. 12. – P. 4937. https://doi.org/10.2147/ijn.s124671

11. Platelet-rich plasma: a literature review / N. S. Arora [et al.] // Implant dentistry. – 2009. – Vol. 18, № 4. – P. 303–310. https://doi.org/10.2147/ijn.S124671

12. Jalota, S. Effect of carbonate content and buffer type on calcium phosphate formation in SBF solutions / S. Jalota, S. B. Bhaduri, A.C. Tas // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 2006. – Vol. 17, № 8. – P. 697–707. https://doi.org/10.1007/s10856-006-9680-1

13. Синтез, идентификация и определение примесей в биоактивном гидроксиапатите / В. К. Цубер [и др.] // ХФЖ. – 2006. – Т. 40, № 8. – С. 48–51.

14. Влияние способа дегидратации геля гидроксиапатита на физико-химические свойства нанокристаллического ксерогеля / В. К. Крутько [и др.] // ЖОХ. – 2007. – Т. 77, № 3. – С. 366–373.

References

1. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphates ($CaPO_4$): occurrence and properties. *Progress in biomaterials,* 2016, vol. 5, no. 1, pp. 9–70. https://doi.org/10.1007/s40204-015-0045-z

2. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Lesnikovich L. A., Musskaya O. N., Trofimova I. V. Composite biomaterials and coatings based on nanocrystalline hydroxyapatite. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2008, no. 4, pp. 100–105 (in Russian).

3. Vlasov R. A, Mel'nik V. F., Merkulova E. P., Krutsko V. K., Musskaya O. N., Kulak A I., Lesnikovich L. A., Ulasevich S. A. Application of composite materials on the basis of fibrin and hydrogel of hydroxyapatite for rhinoseptoplasty. *Otorinolaringologiya. Vostochnaya Evropa = Otorhinolaryngology. Eastern Europe*, 2013, vol. 12, no. 3, pp 29–32 (in Russian).

4. Musskaya O. N., Krut'ko V. K., Shchemelyov A. V., Vlasov R. A. Application of «Hydroxyapatite gel» medication in medicine. *Medicina = Medicine*, 2015, no. 3, pp 70–74 (in Russian).

5. Dorozhkin, S. Calcium orthophosphate-based bioceramics. *Materials*, 2013, vol. 6, no. 9, pp. 3840–3942. https://doi.org/10.3390/ma6093840

6. Kashkarov, V. M., Goloshchapov D. L., Rumyanceva A. V., Seredim P. V., Domashevskaya E. P., Spivakova I. P., Shumilovich B. R. X-ray diffraction and IR spectroscopy investigation of synthesized and biogenic nanocrystalline hydroxyapatite. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques,* 2011, vol. 5, no. 6, pp. 1162–1167. https://doi.org/10.1134/s1027451011120068

7. Vlasov R. A., Krut'ko V. K., Mel'nik V. F., Kulak A. I., Musskaya O. N., Moskaleva N. V. Non-specific resistance of epithelial cells to hydroxyapatite. *Otorinolaringologiya. Vostochnaya Evropa = Otorhinolaryngology. Eastern Europe*, 2016, vol. 6, no. 4, pp. 579–586 (in Russian).

8. Sadat-Shojai M., Khorasani M.-T., Dinpanah-Khoshdargi E., Jamshidi A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, 2013, vol. 9, no. 8, pp. 7591–7621. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012

9. Linsley C. S., Wu B. M., Tawil B. Mesenchymal stem cell growth on and mechanical properties of fibrin-based biomimetic bone scaffolds. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2016, vol. 104, no. 12, pp. 2945–2953. https://doi.org/10.1002/jbm.a.35840

10. Noori A., Ashrafi S. J., Vaez-Ghaemi R., Hatamian-Zaremi A., Webster T. J. A review of fibrin and fibrin composites for bone tissue engineering. *International journal of nanomedicine*, 2017, vol. 12, pp. 4937–4961. https://doi.org/10.2147/ijn.s124671

11. Arora N. S., Ramanayake, T., Ren Y.-F., Romanos G. E. Platelet-rich plasma: a literature review. *Implant dentistry*, 2009, vol. 18, no. 4, pp. 303–310. https://doi.org/10.2147/ijn.S124671

12. Jalota S., Bhaduri S.B., Tas A. C. Effect of carbonate content and buffer type on calcium phosphate formation in SBF solutions. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2006, vol. 17, no. 8, pp. 697–707. https://doi.org/10.1007/s10856-006-9680-1

13. Tsuber V. K., Lesnikovich L. A., Kulak A. I., Trofimova I. V., Petrov P. T., Truhacheva T. V., Kovalenko J. D., Krasil'nikova V. L. Synthesis, identification and impurities detection in bioactive hydroxyapatite. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2006, vol. 40, no. 8. pp. 455–458. https://doi.org/10.1007/s11094-006-0151-2

14. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Lesnikovich L. A., Trofimova I. V., Musskaya O. N., Javnerko G. K., Paribok I. V. Influence of method of hydroxyapatite gel dehydratadion on physicochemical properties of nanocrystalline xerogel. *Russian Journal of General Chemistry*, 2007, vol. 77, no. 3, pp. 336–342. https://doi.org/10.1134/s1070363207030036

Информация об авторах

Глазов Илья Евгеньевич – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: che.glazov@mail.ru

Власов Роман Алексеевич – ЛОР-врач, Республиканский госпиталь Департамента финансов и тыла МВД Республики Беларусь (ул. Золотая горка 4, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rvalekseevich@mail.ru

Крутько Валентина Константиновна – 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: tsuber@igic.bas-net.by

Мусская Ольга Николаевна – канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: musskaja@igic.bas-net.by

Information about the authors

Ilya E. Glazov – Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: che.glazov@mail.ru

Roman A. Vlasov – ENT specialist, Republican Hospital of the Department of Finance and Logistics of the Ministry of Internal Affairs of Republic of Belarus (4, Zolotaya gorka Str, 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rvalekseevich@mail.ru

Valentina K. Krut'ko – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tsuber@igic.bas-net.by

Olga N. Musskaya – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: musskaja@igic.bas-net.by

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

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 541.183,544.576;543.54
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-142-148

Поступила в редакцию 22.01.2019
Received 22.01.2019

О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько, О. Л. Жигалова, О. В. Лукша

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

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КАТИОННЫХ ПАВ НА ПРОЦЕССЫ СМАЧИВАНИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

Аннотация. Изучены межфазные взаимодействия катионных ПАВ различного химического строения на границе раздела раствор/тонкодисперсный минеральный материал (кварц и доломит). Установлено, что модифицирование поверхностей кварца и доломита катионными ПАВ приводит к изменению структуры и радиуса капилляров вследствие образования адсорбционно-сольватных оболочек. Гидрофобизирующая способность катионных ПАВ определяется строением гидрофильной части их молекул – сбалансированностью аминогрупп в алкильных цепях и отсутствием стерических затруднений при адсорбционном взаимодействии с поверхностью минеральных материалов. Эффективной гидрофобизирующей способностью как из водных, так и высокоминерализованных растворов обладает композиция из аминопроизводных жирных кислот рапсового масла, содержащая шесть аминогрупп и многоатомный спирт глицерин.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, константа капиллярности, угол смачивания, минеральный материал, свободная поверхностная энергия

Для цитирования. Влияние химического строения катионных ПАВ на процессы смачивания породообразующих минералов / О. Н. Опанасенко [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 142–148. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-142-148

O. N. Opanasenko, N. P. Krutko, O. L. Zhigalova, O. V. Luksha

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

INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF CATION SURFACTANTS ON THE WETTING PROCESS OF ROCK-FORMING MINERALS

Absract. Interfacial interactions of cationic surfactants of various chemical structures at the solution / finely dispersed mineral material (quartz and dolomite) interface were studied. It is established that the modification of the surfaces of quartz and dolomite with cationic surfactants leads to a change in the structure and radius of the capillaries due to the formation of adsorption-solvate shells. The hydrophobic ability of cationic surfactants is determined by the structure of the hydrophilic part of their molecules – the balance of amino groups in the alkyl chains and the absence of steric hindrances during adsorption interaction with the surface of mineral materials. The mixture of surfactants containing six amino groups and a polyhydric alcohol glycerin has an effective hydrophobic ability from both aqueous and highly mineralized solutions.

Keywords: surfactants, capillarity constant, contact angle, mineral material, free surface energy

For citation. Opanasenko O. N., Krutko N. P., Zhigalova O. L., Luksha O. V. Influence of the chemical structure of cation surfactants on the wetting process of rock-forming minerals. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 142–148 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-142-148

Введение. Одним из перспективных направлений в области восстановления и увеличения проницаемости призабойной зоны пласта нефтяных скважин является применение физико-химических технологий, позволяющих регулировать смачиваемость пород-коллекторов [1]. Породы пласта представляют собой сложные структуры, часто характеризуемые разнообразным минеральным составом, как правило, это кварцы, карбонаты, доломиты, которые до миграции в них нефти являются гидрофильными. Для увеличения притока нефти из пласта целесообразно

использовать растворы катионных ПАВ (КПАВ), которые способны вызывать инверсию смачивания поверхности пористой среды, обладая гидрофобизирующими свойствами [2]. Несмотря на широкий круг промышленно выпускаемых КПАВ, их ассортимент в нефтяной промышленности по ряду причин весьма ограничен. Прежде всего это связано с недостаточной изученностью поверхностных явлений в горных породах, протекающих в присутствии КПАВ, таких как изменение смачиваемости породы водой или нефтью, вытеснение остаточной нефти из пласта и др., а также влияния структуры КПАВ на протекание этих процессов.

Цель работы – изучение межфазных взаимодействий КПАВ различного химического строения на границе раздела раствор/минеральный материал путем оценки их адсорбционной способности, процессов смачивания и изменения свободной поверхностной энергии тонкодисперсных минеральных материалов.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использованы КПАВ с одинаковой длиной углеводородного радикала (C_{16}–C_{18}), отличающиеся строением гидрофильной части молекулы, – оксиэтилированные производные N-алкилпропилендиамина (ОЭДА), соль четвертичного аммониевого основания (ЧАС), композиция из аминопроизводных жирных кислот рапсового масла, содержащая шесть аминогрупп и глицерин (АПЖК), тонкодисперсные фракции (<0,071 мм) кварца и доломита (табл. 1).

Таблица 1. **Структурно-сорбционные характеристики тонкодисперсных минеральных материалов**

Table 1. **Structural and sorption characteristics of fine mineral materials**

Минеральный материал	Объем пор $V_p \times 10^3$, см^3/г	Удельная поверхность A_s, м^2/г	Средний диаметр мезопор d_p, нм
Кварц	3,14	1,14	11,15
Доломит	28,09	10,75	16,66

Определение равновесной концентрации производных аминов в результате взаимодействия их водных растворов с минеральным материалом проводили фотометрическим методом на фотоколориметре КФК-2МП с использованием светофильтра с длиной волны λ = 430 нм [3, 4]. Углы смачивания тонкодисперсных минеральных материалов оценивали методом сорбции Вошборна [5]. Согласно методу Вошборна, жидкость при соприкосновении с материалом поднимается за счет капиллярных сил, которые подчиняются уравнению

$$t = Am^2, \tag{1}$$

где t – время соприкосновения, с; m – масса жидкости, г; A – постоянная материала, зависящая от свойств жидкости и поверхности и определяемая по уравнению:

$$A = \frac{\eta}{c\rho^2\sigma\cos\theta}, \tag{2}$$

где m – масса жидкости, г; t – время, с; η – вязкость жидкости, мПа×с; ρ – плотность жидкости, г/см^3; σ – поверхностное натяжение жидкости**,** мН/м; θ – краевой угол смачивания, °; c – константа капиллярности материала.

Константа капиллярности материала определяется с использованием тестовой жидкости гексан, обладающего минимальным поверхностным натяжением и максимальной смачивающей способностью (cos θ = 1), и зависит от характеристик тонкодисперсного материала и геометрии измерительной ячейки:

$$c = \frac{1}{2}\pi^2 r_k{}^5 n_k{}^2,$$

где r_k – радиус капилляров, см; $n_k{}^2$ – число капилляров.

Краевой угол смачивания рассчитывается по уравнению

$$\cos\theta = \frac{\eta}{Ac\rho^2\sigma}. \tag{3}$$

Модифицирование исследуемых минеральных материалов проводили мицеллярными растворами (0,2 М) КПАВ в течение суток. Измерения были проведены с использованием прибора «Процессор-тензиометр К100 МК2». Расчет краевых углов смачивания и константы капиллярности материала осуществлялся с использованием программы LabDesk™ («Krüss», Германия) [6].

Таблица 2. **Характеристики тестовых жидкостей при 20°С**

Table 2. **The characteristics of the test liquids at 20°C**

Жидкость	$\sigma_ж$, мН/м	$\sigma_ж^d$, Н/м	$\sigma_ж^p$, мН/м	ρ, г/см^3	η, мПа×с
Гексан	18,4	18,4	0,0	0,661	0,326
α-Бромнафталин	44,6	44,6	0,0	1,483	5,107
Этиленгликоль	47,7	30,9	16,8	1,109	21,810
Вода	72,8	21,8	51,0	0,998	1,002

По результатам определения краевых углов смачивания тестовыми жидкостями с известными полярными и дисперсионными составляющими (табл. 2) по методу Оуэнса, Вендта, Рабеля и Каелбле [7] определена свободная поверхностная энергия тонкодисперсных минеральных материалов (4). Расчет свободной поверхностной энергии осуществлялся с использованием программы LabDesk™.

$$\frac{\sigma_ж(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_ж{}^d}} = \sqrt{\sigma_{тв}{}^p} \times \frac{\sqrt{\sigma_ж{}^p}}{\sqrt{\sigma_ж{}^d}} + \sqrt{\sigma_{тв}{}^d}, \quad (4)$$

где σ – поверхностное натяжение; σ_p – полярная составляющая поверхностного натяжения, которая определяется диполь-дипольным взаимодействием, водородными связями и кислотно-основным взаимодействием Льюиса; σ_d – дисперсная составляющая поверхностного натяжения, которая определяется Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием; θ – краевой угол смачивания.

Результаты и их обсуждение. Сравнительный анализ результатов смачивания тонкодисперсных минеральных материалов гексаном до и после обработки мицеллярными растворами КПАВ показал, что модифицирование поверхностей кварца и доломита КПАВ приводит к уменьшению значений констант капиллярности материалов (табл. 3). Снижение их значений может свидетельствовать об адсорбции КПАВ в поровом пространстве и образовании сольватных оболочек, уменьшающих радиус капилляров и изменяющих структуру [8]. ОЭДА и композиция из АПЖК снижают значения констант капиллярности материалов на 35 и 50 %, независимо от природы поверхности минерального материала. Эффективность их действия может быть обусловлена строением гидрофильной части их молекул – сбалансированностью двух (для ОЭДА) и шести (для композиции из АПЖК) аминогрупп в алкильных цепях и отсутствием стерических затруднений при адсорбционном взаимодействии с поверхностью минеральных материалов, присущих ЧАС. Применение ЧАС снижает значения констант капиллярности материалов после модифицирования на 8 и 19 % для доломита и кварца соответственно.

Таблица 3. **Константы капиллярности тонкодисперсных минеральных материалов**

Table 3. **The capillarity constants of micronized mineral materials**

	Кварц	Кварц/ЧАС	Кварц/ОЭДА	Кварц/АПЖК	Доломит	Доломит/ЧАС	Доломит/ОЭДА	Доломит/АПЖК
$c\times10^6$, см^5	8,25	6,75	5,32	4,35	3,36	3,10	2,21	1,60

Различия в химическом строении КПАВ оказывают существенное влияние на изменения краевых углов смачивания (табл. 4) и свободной поверхностной энергии (табл. 5). Кинетические кривые смачивания водой поверхностей кварца и доломита, модифицированных КПАВ, представлены на рис. 1.

Т а б л и ц а 4. **Краевые углы смачивания тонкодисперсных минеральных материалов**

T a b l e 4. **The contact angles of micronized mineral materials**

Образец	Краевые углы смачивания, °		
	α-бромнафталином	этиленгликолем	водой
Кварц	38,2	36,4	44,2
Кварц / АПЖК	51,6	69,7	85,1
Кварц / ОЭДА	41,6	31,3	63,6
Кварц / ЧАС	39,8	30,5	62,3
Доломит	37,4	33,5	48,8
Доломит / АПЖК	57,4	45,6	89,9
Доломит / ОЭДА	56,2	39,6	68,9
Доломит / ЧАС	51,5	30,4	71,2

Т а б л и ц а 5. **Значения свободной поверхностной энергии тонкодисперсных минеральных материалов на границе раздела твердое / воздух при 20 ºС**

T a b l e 5. **The free surface energy of micronized mineral materials at the solid / air interface at 20 ºC**

σ, мН/м	Доломит	Доломит / ЧАС	Доломит / ОЭДА	Доломит / АПЖК	Кварц	Кварц / ЧАС	Кварц / ОЭДА	Кварц / АПЖК
$\sigma_{тв}^{d}$	30,1	26,8	26,3	23,1	26,5	25,8	24,1	21,4
$\Delta\sigma_{в}^{d}$		3,3	3,8	7,0		0,7	2,4	5,1
$\sigma_{тв}^{p}$	14,6	12,7	11,0	7,8	16,3	15,8	14,5	13,2
$\Delta\sigma_{в}^{p}$		1,9	3,6	6,8		0,5	1,8	3,1
$\sigma_{тв}$	44,7	39,5	38,3	30,9	42,8	41,6	38,6	34,6
$\Delta\sigma_{тв}$		5,2	6,4	13,8		1,2	4,2	8,2

П р и м е ч а н и е. Δσ – изменение значений свободной поверхностной энергии после модифицирования поверхности минерального материала.

Проведенные исследования показали, что по степени гидрофобизирующего действия исследуемые КПАВ располагаются в ряду: композиция из АПЖК > ОЭДА > ЧАС. Краевые углы смачивания при использовании ОЭДА и ЧАС не превышают 60–70°, что свидетельствует о частичной гидрофобизации поверхности минеральных материалов, в то время как применение композиции из АПЖК позволяет достичь краевых углов смачивания, близких к 90º.

Изменение природы межфазных взаимодействий наиболее ярко проявляется при модифицировании поверхности минеральных материалов композицией из АПЖК, на что указывает существенное снижение значений свободной поверхностной энергии ($\Delta\sigma_{тв}$ = 8,2–13,8 мН/м) по сравнению с индивидуальными ОЭДА и ЧАС ($\Delta\sigma_{тв}$ = 1,2–6,4 мН/м). Важно отметить, что основной вклад

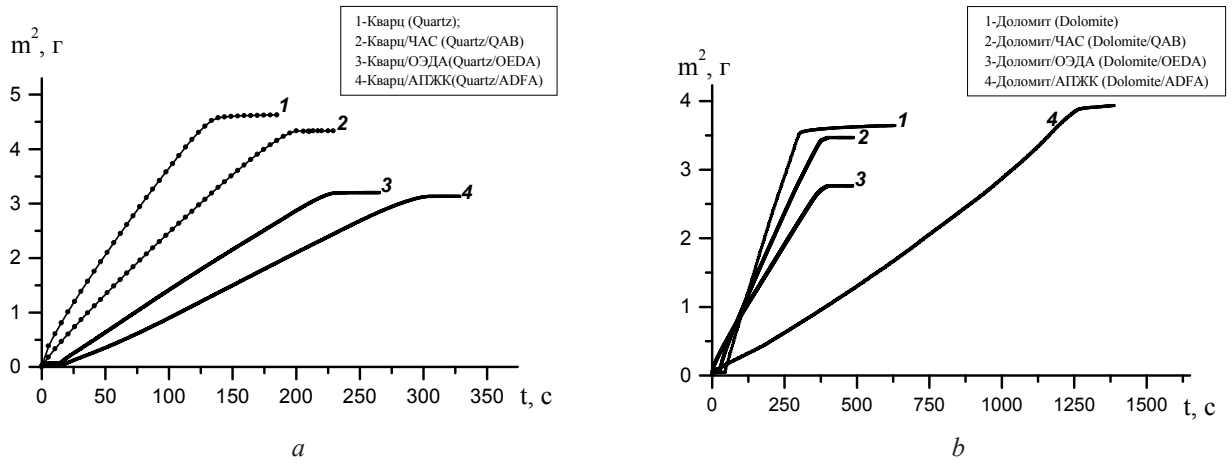
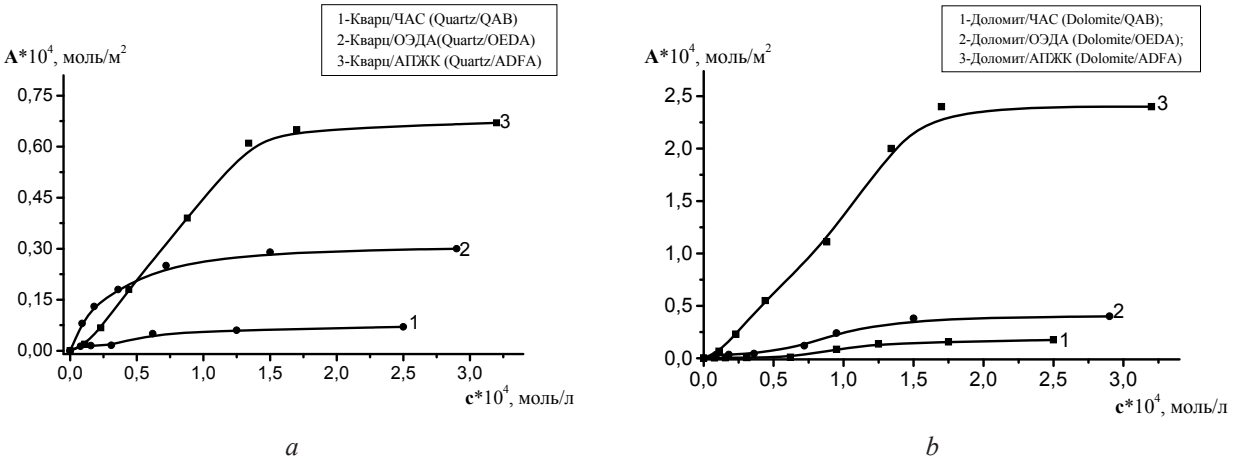


Рис. 1. Кинетические кривые смачивания водой кварца (*a*) и доломита (*b*)

Fig. 1. Kinetic curves of water wetting of quartz (*a*) and dolomite (*b*)



a *b*

Рис. 2. Изотермы адсорбции КПАВ из водных растворов на поверхности кварца (*a*) и доломита (*b*)

Fig. 2. The adsorption isotherms of the cationic surfactants from aqueous solutions on the surface of quartz (*a*) and dolomite (*b*)

в снижение $\sigma_{тв}$ композицией из АПЖК вносит полярная составляющая $\sigma_{тв}^{p}$, свидетельствуя о ее более высокой адсорбционной способности на границе раздела фаз.

Следует отметить, что гидрофобизация доломита происходит эффективнее по сравнению с кварцем, что находит отражение и в более существенном изменении свободной поверхностной энергии $\Delta\sigma_{тв}$ (табл. 5). Это, вероятно, связано с усилением хемосорбционного взаимодействия благодаря наличию ионов CO_3^{2-}, обеспечивающих увеличение плотности отрицательного заряда поверхности. Полученные данные подтверждаются результатами исследования процессов адсорбции КПАВ из водных солянокислых растворов при pH 2 и T 20 °C (рис. 2).

Зависимости адсорбции КПАВ из водных растворов на поверхности кварца и доломита от их равновесной концентрации в растворе, представленные на рис. 2, описываются изотермами Лэнгмюра, характерными для систем с сильным межмолекулярным взаимодействием. Сопоставительный анализ изотерм адсорбции показал, что величина предельной адсорбции *A* для композиции из АПЖК в 2 и 6 раз выше предельной адсорбции ОЭДА на поверхности кварца и доломита соответственно и на порядок превышает значения *A* для ЧАС. Высокая гидрофобизирующая способность композиции из АПЖК, вероятно, связана как с наличием большего количества функциональных групп по сравнению с индивидуальными ОЭДА и ЧАС, так и со специфической адсорбцией ионов OH^- глицерина, входящего в ее состав. Кроме того, как было нами показано ранее [9], присутствие в смешанных растворах КПАВ низкомолекулярных спиртов, в том числе и глицерина, способствует повышению их растворимости, уменьшению диэлектрической проницаемости среды и увеличению электростатического отталкивания между полярными группами. Это приводит к ослаблению гидрофобных взаимодействий в смешанных растворах КПАВ, что отражает снижение свободной энергии мицеллообразования $\Delta\Phi_m$. Абсолютное значение $\Delta\Phi_m$ в среднем изменяется с 26,2 до 20,1 мДж/моль, а значения поверхностной активности увеличиваются в среднем в 1,5 раза.

При модифицировании поверхности пористой среды (продуктивных пластов – коллекторов) с использованием гидрофобизирующих реагентов следует учитывать влияние электролитов на процессы смачивания, происходящие на границе раздела раствор КПАВ/минеральный материал, поскольку в реальных условиях смачиваемость пород пластов-коллекторов осуществляется нефтепромысловыми водами, представляющими собой раствор минеральных солей различного состава и концентрации, образующих с водой ионно-гидратные комплексы [10]. В связи с этим представляло интерес изучить влияние степени минерализации на стабильность растворов КПАВ и изменения краевых углов смачивания поверхности доломита водой. Для оценки стабильности были приготовлены 0,5 %-ные растворы КПАВ с содержанием хлорида натрия 160 и 250 г/л, которые выдерживали при температуре 25 °C в течение 3 сут. Состояние растворов оценивали через час, сутки и 3 сут после приготовления. Результаты исследования представлены в табл. 6 и на рис. 3.

Таблица 6. **Влияние степени минерализации на стабильность растворов КПАВ**

Table 6. **The influence of mineralization degree on the stability of cationic surfactants solutions**

ПАВ	Степень минерализации, г/л								
	–			160			250		
	состояние раствора								
	через час	через сутки	через 3 сут	через час	через сутки	через 3 сут	через час	через сутки	через 3 сут
ОЭДА	Стабилен								
ЧАС	Стабилен								
АПЖК	Стабилен								

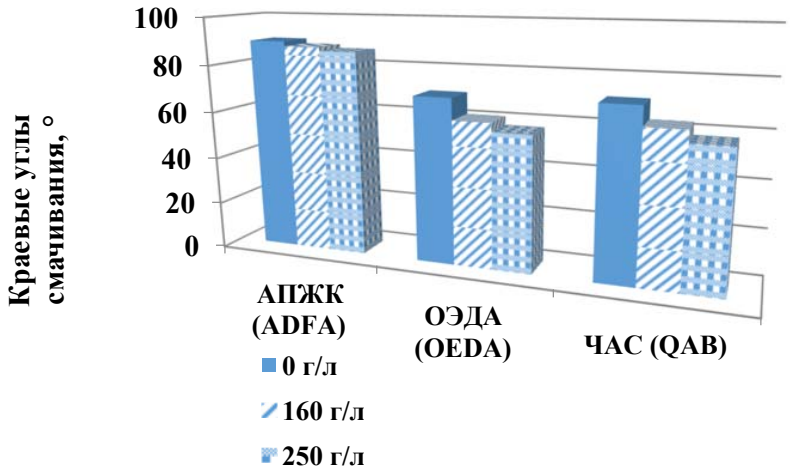


Рис. 3. Влияние степени минерализации на краевые углы смачивания поверхности доломита, модифицированного КПАВ

Fig. 3. The influence of mineralization degree on contact angles of the surface of dolomite modified by cationic surfactants

Результаты исследования показали, что КПАВ хорошо растворимы в минерализованной воде, растворы их стабильны во времени, не мутнеют и не происходит выпадения осадка в течение длительного времени. Анализируя изменения значений краевых углов смачивания доломита после адсорбции КПАВ из минерализованных растворов, показано, что минерализация может оказывать негативное воздействие на гидрофобизирующую способность индивидуальных ПАВ (рис. 3), проявляющееся в снижении краевых углов смачивания. Однако использование композиции из АПЖК, содержащей шесть аминогрупп и многоатомный спирт глицерин, позволяет сохранить гидрофобизирующий эффект даже в условиях сильной минерализации.

Заключение. На основании изучения межфазных взаимодействий КПАВ различного химического строения на границе раздела раствор/минеральный материал путем оценки их адсорбционной способности, процессов смачивания и изменения свободной поверхностной энергии тонкодисперсных минеральных материалов установлено, что модифицирование поверхностей кварца и доломита КПАВ приводит к изменению структуры и радиуса капилляров вследствие образования адсорбционно-сольватных оболочек. Показано, что независимо от природы поверхности минерального материала гидрофобизирующая способность КПАВ определяется строением гидрофильной части их молекул – сбалансированностью аминогрупп в алкильных цепях и отсутствием стерических затруднений при адсорбционном взаимодействии с поверхностью минеральных материалов. Композиция из АПЖК, содержащая шесть аминогрупп и многоатомный спирт глицерин, обладает эффективной гидрофобизирующей способностью как из водных, так и высокоминерализованных растворов.

Список использованных источников

1. Палий, А. О. Применение гидрофобизирующих веществ для обработок призабойных зон скважин / А. О. Палий, А. Т. Горбунов // Нефтяное хозяйство. – 1993. – № 10. – С. 64–65.

2. Горбунов А. Т. Применение катионактивных ПАВ для повышения продуктивности скважин / А. Т. Горбунов, В. А. Широков, Д. Ю. Крянов // Нефтяное хозяйство. – 1992. № – 9. – С. 20–22.

3. Washburn, E. W. The dynamics of capillary flow / E. W. Washburn // Physical review. – 1921. – Vol. 17, No 3. – P. 273–282. https://doi.org/10.1103/physrev.17.273

4. Theory [Electronic resource] // KRÜSS GmbH. – 2008. – Mode of access: http://www.kruss.info. – Date of access: 14.11.2008.

5. Owens D. K. Estimation of the surface free energy of polymers / D. K. Owens, R. C. Wendt // J. Applied Polymer Sci. – 1969. – Vol. 13, No 8. – P. 1741–1747. https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815

6. Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surfase / A. Siebold // J. Colloid Interface Sci. – 1997. – Vol. 186, No 1. – P. 60–70. https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4640

7. Опанасенко, О. Н. Регулирование коллоидно-химических свойств растворов смесей катионных поверхностно-активных веществ низкомолекулярными спиртами / О. Н. Опанасенко, О. Л. Жигалова, О. В. Лукша // Свиридовские чтения: сб. ст. / редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2011. – Вып. 7. – С. 147–156.

8. Королев, М. И. Подбор химической композиции для вытеснения нефти из обводненных коллекторов / М. И. Королев, М. К. Рогачев // Инженер-нефтяник. – 2017. – № 2. – С. 48–53.

References

1. Palii A. O., Gorbunov A. T. The use of waterproofing agents for processing of wellbottom bands. *Neftyanoe hozyajstvo = Oil industry*, 1993, no. 10, pp. 64–65 (in Russian).

2. Gorbunov A. T., Shirokov V. A., Kryanov D. Yu. The use of cationic surfactants for increase of borehole productivity. *Neftyanoe hozyajstvo = Oil industry*, 1992, no. 9, pp. 20–22 (in Russian).

3. Washburn E. W. The dynamics of capillary flow. *Physical review*, 1921, vol. 17, no. 3, pp. 273–282. https://doi.org/10.1103/physrev.17.273

4. Theory. *KRÜSS GmbH*. 2008. Available at: http://www.kruss.info. (accessed 14 November 2008).

5. Owens D. K., Wendt R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, vol. 13, no 8, pp. 1741–1747. https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815

6. Siebold A., Walliser A., Nardin M., Oppliger M., Schultz J. Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, vol. 186, no 1, pp. 60–70. https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4640

7. Opanasenko O. N., Zhigalova O. L., Luksha O. V. The regulation of colloidal chemical properties of cationic surfactants solutions with low molecular weight alcohols. *Sviridovskie chteniya: sb. st.* [Sviridov readings. Digest of articles]. Minsk, Belarusian State University, 2011, pp. 147–156 (in Russian).

8. Korolev M. I., Rogachev M. K. The selection of chemical composition for oil displacement from the water-flooded borehole. *Inzhener-neftyanik = Oil-engineer*, 2017, no 2. pp. 48–53 (in Russian).

Информация об авторах

Опанасенко Ольга Николаевна – д-р. хим. наук., доцент, зав. лаб., Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ionch@igic.bas-net.by

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, зав. отделом, Институт общей и неорганической химии Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ionch@igic.bas-net.by

Жигалова Оксана Леонидовна – 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: zhigalova.o@mail.ru

Лукша Ольга Валерьевна – 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: olga.l-75@mail.ru

Information about the authors

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

Nikolay P. Krutko – Academian, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ionch@igic.bas-net.by

Oksana L. Zhigalova – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhigalova.o@mail.ru

Olga V. Luksha – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga.l-75@mail.ru

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

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

ANALYTICAL CHEMISTRY

УДК 542.61
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-149-155

Поступила в редакцию 16.10.2018
Received 16.10.2018

С. М. Лещев[1], О. Н. Михнюк[2], А. В. Немкевич[1], С. Ф. Фурс[3]

[1]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[2]Государственный институт повышения квалификации и переподготовки кадров таможенных органов Республики Беларусь, Минск, Беларусь
[3]Белорусская медицинская академия последипломного образования, Минск, Беларусь

ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ Н-ГЕКСАНОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОФОСФАТА И АЦЕТАТА КАЛИЯ

Аннотация. При температуре 20±1 °С изучено распределение модельных веществ различных классов органических неэлектролитов в системах н-гексан–водные растворы гидрофосфата и ацетата калия. Рассчитаны инкременты метиленовой и функциональных групп органических неэлектролитов логарифма константы распределения. Показано, что в случае гидрофосфата калия природа эффекта высаливания в первую очередь заключается в усилении структуры солевого раствора и росте инкремента метиленовой группы. Для ацетата калия инкремент метиленовой группы незначительно растет с увеличением концентрации соли, а для большинства функциональных групп заметно увеличивается. Дано объяснение полученных зависимостей значений инкрементов от природы и состава солевого раствора.

Ключевые слова: высаливание, гидрофосфат калия, ацетат калия, инкремент метиленовой группы, структура раствора, константа Сеченова

Для цитирования. Экстракция органических неэлектролитов н-гексаном из водных растворов гидрофосфата и ацетата калия / С. М. Лещев [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 149–155. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-149-155

S. M. Leshchev[1], O. N. Mikhniuk[2], A. V. Nemkevich[1], S. F. Furs[3]

[1]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[2]State Institute for Advanced Training and Retraining of Customs Authorities of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus
[3]Belarusian Medical Academy of Postgraduate Education, Minsk, Belarus

EXTRACTION OF ORGANIC NON-ELECTROLYTES WITH N-HEXANE FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF DIPOTASSIUM PHOSPHATE AND POTASSIUM ACETATE

Abstract. At a temperature of 20 ± 1 °C, the distribution of model substances of various classes of organic non-electrolytes in n-hexane – aqueous solutions of dipotassium phosphate and potassium acetate was studied. The increments of the methylene and functional groups of organic non-electrolytes are calculated. It has been shown that in case of dipotassium phosphate, the nature of the salting out effect is enhancing the structure of the salt solution and the growth of the methylene group increment. For potassium acetate, the increment of the methylene group slightly increases with increasing salt concentration, and for most functional groups it increases significantly. An explanation of the dependences of the increment values on the nature and composition of the salt solution is given.

Keywords: salting out, dipotassium phosphate, potassium acetate, increment of the methylene group, solution structure, Sechenov constant

For citation. Leshchev S. M., Mikhniuk O. N., Nemkevich A.V., Furs S. F. Extraction of organic non-electrolytes with n-hexane from aqueous solutions of dipotassium phosphate and potassium acetate. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 149–155 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-149-155

Введение. Процессы высаливания при экстракции органических неэлектролитов достаточно изучены многими авторами. Вместе с тем до конца неясны движущие силы процесса высаливания. В ряде работ утверждается, что оно обусловлено уменьшением активности воды с ростом концентрации соли [1–8]. В работах [9, 10] показано, что высаливание в первую очередь обусловлено усилением структуры солевого раствора с увеличением концентрации соли. В частности, на основании использования метода групповых инкрементов в работе [10] показано, что карбонат калия и сульфат аммония обладают мощным высаливающим действием по отношению к углеводородным радикалам органических веществ. Величина инкремента I_{CH_2} возрастает от 0,63 для чистой воды до 1,0 для насыщенного раствора сульфата и до 1,5 для насыщенного раствора K_2CO_3. Величина инкремента полярной функциональной группы меняется незначительно.

Вместе с тем неизученными остаются как другие классы органических соединений, в частности азотсодержащие, так и другие соли, обладающие высокой растворимостью в воде. С другой стороны, на практике очень часто приходится иметь дело с веществами амфолитной природы, например, содержащими в молекуле аминные и фенольные группы. Типичными представителями таких веществ являются многие наркотические и биологически активные вещества (морфин и другие фенольные соединения, содержащие в молекуле протонируемый азот и т. д.).

Гидрофосфат и ацетат калия обладают аномально высокой растворимостью в воде (5 и 10 моль/л соответственно) и величинами pH порядка 9,7 и 9,0, соответствующими минимальной ионизации указанных амфолитов и колоссальной буферной емкостью их насыщенных растворов по отношению к различным классам органических веществ. Поэтому представляет интерес изучить высаливающее действие данных веществ, а также уточнить природу эффекта высаливания, используя для этого метод групповых инкрементов [10].

Экспериментальная часть. Для эксперимента использовали следующие вещества: н-гексан марки «х.ч.», этанол, пропанол, бутанол, бензиловый спирт, ацетон, этилацетат, тетрагидрофуран, фенол, пиридин, анилин, N-метилимидазол, пиридазин, пиримидин, аллил-триазол марки «ч.д.а». В качестве минеральных солей использовали гидрофосфат калия тригидрат, ацетат калия марки «ч.д.а.».

Определение концентрации веществ в фазах проводили методом газовой хроматографии с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором и устройством автоматического ввода жидких проб (Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu Corporation, Япония). Использовали хроматографическую капиллярную колонку длиной 30 м, с внутренним диаметром 0,25 мм, покрытую слоем (5 %-фенил)-диметилполисилоксана толщиной 0,25 мкм: HP-5MS Ultra Inert. Температурная программа: 100 °С 2 мин, нагрев 20 °С/мин до 300 °С, изотерма 28 мин, скорость газа-носителя (гелий) – 37,2 см/с, объем пробы 1 мкл, деление потока 1:40, температура инжектора – 280 °С, температура интерфейса – 280 °С. Режим масс-детектора – TIC, диапазон масс – 33–550 а.е.м.

Константы распределения рассчитывали по убыли компонента в органической фазе. Экстракцию проводили в пробирках до установления равновесия путем аккуратного встряхивания в течение 3–5 мин. Соотношение объемов водной и углеводородной фаз было подобрано таким образом, чтобы из гексановой фазы уходило не менее 30 % вещества, и составило от 2:1 до 1:200. Распределение проводили при температуре 20±1 °С.

Затем проводился анализ раствора вещества в гексане до экстракции ($S_{исх}$) и анализ гексановой фазы после экстракции ($S_{равнов}$). Константу распределения рассчитывали по следующему уравнению:

$$P = \frac{S_{(равнов)}}{S_{(исх)} - S_{(равнов)}} \cdot \frac{V_{(H_2O)}}{V_{(орг)}}, \quad (1)$$

где $V_{(H_2O)}$ и $V_{(орг)}$ – объемы водной и гексановой фаз при экстракции соответственно. Погрешность в величинах констант распределения по данным трех параллельных измерений не превышала 10 % ($\Delta \lg P = \pm 0{,}1$). При определении констант распределения спиртов и фенолов необходимо, чтобы их равновесные концентрации после экстракции в углеводороде не превышали значение в 0,01 М [8].

Это соответствует идеальной области концентраций этих веществ в гексане. Для других классов соединений идеальная область концентраций в гексане простиралась вплоть до 0,1–0,2 М.

Инкременты метиленовой группы были рассчитаны из полученных lg*P* этанола, пропанола и бутанола с использованием метода наименьших квадратов [7]. Инкременты функциональных групп органических неэлектролитов, а также инкремент фенильной группы, оснований пиридинового ряда, N-метилимидазола, 1-аллил,1,2,3-триазола рассчитывали по уравнениям:

$$I_{OH} = \lg P_{эт} - 2{,}5ICH_2 \quad (2)$$

$$I_{CO} = \lg P_{ац} - 3I_{CH_2}, \quad (3)$$

$$I_{COO} = \lg P_{EtOAc} - 4I_{CH_2}, \quad (4)$$

$$I_{Ph} = \lg P_{бенз.\ сп.} - I_{CH_2} - I_{OH}, \quad (5)$$

$$I_{-O-} = Lg P_{tgf} - 4I_{CH_2}, \quad (6)$$

$$I_{Рут} = \lg P_{пирид} - I_H, \quad (7)$$

$$I_{Pzin} = \lg P_{pzin} - I_H, \quad (8)$$

$$I_{Pmidin} = \lg P_{pmidin} - I_H, \quad (9)$$

$$I_{Nmim} = \lg P_{Nmim} - I_H, \quad (10)$$

$$I_{Triaz} = \lg P_{Altr} - I_{Allyl}, \quad (11)$$

$$I_{Allyl} = 1{,}7 \cdot I_{CH_2}, \quad (12)$$

где $\lg P_{эт}$, $\lg P_{ац}$, P_{EtOAc}, $\lg P_{бенз.\ сп.}$, $\lg P_{pzin}$, $\lg P_{pmidin}$, $\lg P_{Nmim}$, $\lg P_{Altr}$ – логарифмы констант распределения (между гексаном и водно-солевым раствором) этанола, ацетона, этилацетата, бензилового спирта, тетрагидрофурана, пиридина, пиридазина, пиримидина и н-метилимидазола, аллилтриазола соответственно. При расчете инкрементов функциональных групп было принято, что $I_{CH_3} = 1{,}5\ I_{CH_2}$ [11]. Из полученных ранее данных [12] было взято, что $I_{Allyl} = 1{,}7 \cdot I_{CH_2}$. ΔI_{CH_2} не превышало ± 0,05, погрешность отсюда следует, что колебания ΔI функциональных групп ±0,2 являются статистически незначимыми.

Результаты и их обсуждение. Из табл. 1 и рис. 1 видно, что логарифмы констант распределения однозначно растут с увеличением концентрации соли. При этом наиболее сильно растут константы веществ с более массивным углеводородным радикалом (бутиловый, бензиловый спирты, 1-аллил,1,2,3-триазол и т. д.).

Таблица 1. **Логарифмы констант распределения веществ lgP между н-гексаном и водными растворами неорганических солей, измеренные при температуре 20 ± 1 °С**

Table 1. **Logarithms of the distribution constants of substances lgP between n-hexane and aqueous solutions of inorganic salts, measured at a temperature of 20 ± 1 ° C**

$C_м$	lg*P*													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
0	–2,07	–1,48	–0,82	–0,98	–0,96	–1,03	0,36	0,07	–0,41	–0,08	–	–	–1,49	–1,97
K_2HPO_4														
1	–1,89	–0,96	–0,57	–0,41	–0,80	–0,51	0,88	0,58	0,18	0,38	–1,52	–1,85	–0,93	–1,14
2	–1,61	–0,52	0,36	0,31	–0,48	–0,08	1,58	0,98	0,67	0,55	–1,41	–1,64	–0,58	–0,48
3	–1,00	0,03	0,97	1,05	0,11	0,41	2,10	1,42	1,12	1,20	–1,10	–1,33	0,05	0,36
4	–0,68	0,34	1,56	1,74	0,54	0,78	2,64	1,89	1,49	1,86	–0,30	–0,57	0,71	0,90
5	–0,32	0,93	2,37	2,45	0,78	1,19	–	2,45	1,79	2,51	0,22	–0,13	1,46	1,65
CH_3COOK														
5	–1,51	–0,85	–0,11	–0,14	–0,74	–0,35	1,08	0,41	0,26	0,60	–	–2,00	–0,71	–1,00
10	–1,34	–0,40	0,11	–0,08	–0,94	0,14	1,21	0,70	0,82	1,19	–	–1,64	–0,39	–0,51

Обозначения: 1 – этанол, 2 – пропанол, 3 – бутанол, 4 – бензиловый спирт, 5 – фенол, 6 – ацетон, 7 – этилацетат, 8 – тетрагидрофуран, 9 – пиридин, 10 – анилин, 11 – N-метилимидазол, 12 – пиридазин, 13 – пиримидин, 14 – аллил-триазол.

Таблица 2. **Инкременты групп логарифма константы распределения I**

Table 2. **Increments of the logarithm groups of the distribution constant I**

$C_м$	I												
	$-CH_2-$	Ph–	= CO	–COO–	–OH (al)	–OH (ar)	–O–	Pyr–	$-NH_2$ (ar)	N–methyl Imidazol	Pyridazin	Pyri-midin	Allyl–triazole
0	0,61	2,01	–2,87	–2,09	–3,60	–2,97	–2,38	–0,71	–2,32	–	–	–1,80	–3,01
K_2HPO_4													
1	0,74	2,59	–2,74	–2,09	–3,74	–3,38	–2,39	–0,19	–2,40	–1,89	–2,22	–1,30	–2,40
2	0,88	3,09	–2,70	–1,92	–3,66	–3,58	–2,52	0,23	–2,54	–1,85	–2,08	–1,02	–1,97
3	1,01	3,57	–2,61	–1,93	–3,52	–3,46	–2,61	0,61	–2,37	–1,60	–1,83	–0,55	–1,35
4	1,14	4,18	– 2,63	–1,91	–3,58	–3,64	–2,66	0,92	–2,32	–0,87	–1,14	0,14	1,04
5	1,27	4,63	–2,62	–	–3,45	–3,85	–2,63	1,15	–2,12	–0,41	–0,77	0,82	–0,50
CH_3COOK													
5	0,70	2,42	–2,45	–1,72	–3,26	–3,12	–2,39	–0,09	–1,82	–	–2,75	–2,15	–
10	0,72	2,35	–2,03	–1,69	–3,15	–3,27	–2,20	–0,46	–1,16	–	–2,36	–1,86	–

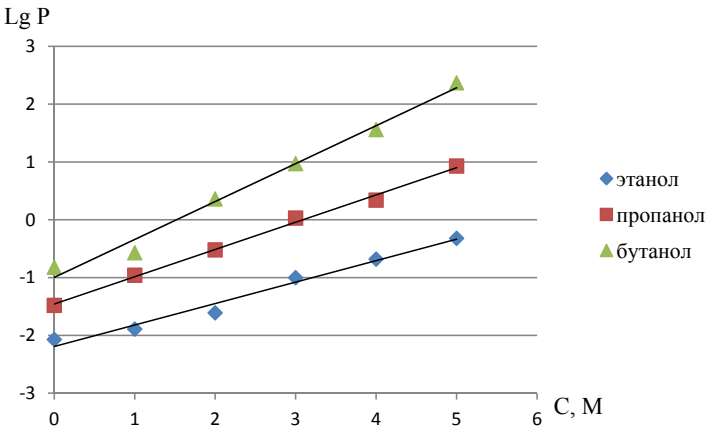


Рис. 1. Зависимость lgP от концентрации гидрофосфата калия для этанола, пропанола и бутанола

Fig. 1. The dependence of lgP on the concentration of dipotassium phosphate for ethanol, propanol and butanol

Для более четкой интерпретации полученных результатов следует рассмотреть величины инкрементов групп (табл. 2). Из табл. 2 следует, что I_{CH_2} однозначно и очень сильно растет для систем с участием гидрофосфата калия (0,6–1,3), что сопоставимо с карбонатом калия, где рост составил 0,6–1,5. Высаливающее действие гидрофосфата и карбоната сопоставимы, т.е по высаливающему действию он напоминает карбонат калия в силу различных причин [10]. Аналогично ведет себя инкремент фенильной группы, несмотря на наличие в нем π-электронной системы. В системе с гидрофосфатом калия он увеличивается на 2,5 единицы при переходе от воды к насыщенному раствору K_2HPO_4.

При этом присутствует симбатный характер зависимости и от концентрации соли, который может быть описан уравнением Сеченова [13, 14]:

$$I_{CH_2} = 0{,}61 + KC_{соли}, \quad (13)$$

где 0,61 – величина I_{CH_2} в системе гексан–вода; K – константа высаливания (Сеченова); $C_{соли}$ – концентрация соли в водном растворе, моль/л.

С ростом концентрации соли активность воды падает, следовательно, должны расти инкременты полярных групп. Однако они сравнительно мало зависят от концентрации гидрофосфата. Одной из причин этого явления может быть конкуренция соли за сольватацию данных групп, в результате чего падение активности воды может компенсироваться донорно-акцепторным взаимодействием функциональных групп с ионами соли.

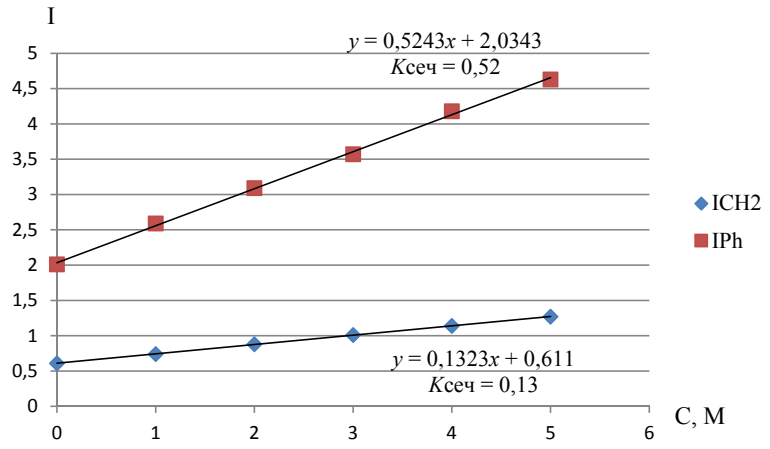


Рис. 2. Зависимость I_{CH_2} и I_{ph} от концентрации гидрофосфата калия

Fig. 2. The dependence of I_{CH_2} and I_{ph} on the concentration of dipotassium phosphate

Рассмотрим системы с участием ацетата калия. Ацетат калия привлек внимание за счет нужного значения pH и сильной растворимости в воде. В данном случае из анализа инкрементов групп видно, что эффекты уплотнения структуры воды при координации ионов и разрушение структуры воды метильной группой в известной мере компенсируются, хотя эффект уплотнения немного превалирует над эффектом разрушения (I_{CH_2} возрастает на 0,07). Инкременты функциональных групп увеличиваются из-за того, что концентрация активных сольватирующих частиц падает, вследствие чего наблюдается эффект разбавления раствора неполярными метиленовыми группами. Оценочно их концентрация в 10 М ацетате калия может достигать 40 об.%. Следовательно, ацетат калия может быть использован для высаливания гидрофильных соединений (с большим количеством полярных функциональных групп в молекуле), но для веществ с массивным углеводородным радикалом его применять не стоит.

Таким образом, применение метода групповых инкрементов позволяет более глубоко интерпретировать природу солевых эффектов в водных растворах солей различной природы.

Список использованных источников

1. Коренман, И. М. Экстракция органических веществ / И. М. Коренман. – Горький: Изд-во Горьков. ун-та, 1973. – 160 с.

2. Коренман, И. М. Экстракция в анализе органических веществ / И. М. Коренман. – М.: Химия, 1977. – 200 с.

3. Танганов, Б. Б. Методы выделения и определения (экстракция и хроматография): учебное пособие / Б. Б. Танганов, Н. В. Сячинова, М. В. Славгородская. – Улан-Удэ: из-во ВСГТУ, 2004. – 104 с.

4. Петров, Б. И. Жидкость-жидкостная экстракция: вчера, сегодня, завтра / Б. И. Петров // Изв. Алтайского гос. ун-та. – 2010. – № 3–1. – С. 184–191.

5. Влияние высаливания на экстракционное извлечение микрокомпонентов коньячной продукции в органическую фазу для последующего ее исследования методом газовой хроматографии / М. Ф. Заяц [и др.] // Труды Белорусского государственного университета. – 2006. – Т. 1, Ч. 1. – С. 234–240.

6. Лещев, С. М. Влияние солей различной природы на энергетическую прочность структуры водных растворов / С. М. Лещев, Н. П. Новик // Журн. структур. химии. – 2004. – Т. 45, № 2. – С. 339–342.

7. Лещев, С. М. Константы распределения низших спиртов, ацетона и этилацетата в системах н-гексан–водные растворы неорганических солей и природа эффекта высаливания / С. М. Лещев, М. Ф. Заяц // Журн. физ. химии. 2012. – Т. 86, № 6. – С. 1072–1076.

8. Методы разделения и концентрирования: методич. пособие / С. Г. Дмитриенко [и др.]; Московский гос. Университет им. М. В. Ломоносова. – М., 2008. – 48 с.

9. Гулевич, А. Л. Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ : пособие для студентов хим. фак. спец. 1–31 05 01 «Химия (по направлениям) / А. Л. Гулевич, С. М. Лещев, Е. М. Рахманько. – Минск: БГУ, 2009. – 153 с.

10. Основы аналитической химии: учеб. для вузов: в 2 кн. / Ю. А. Золотов [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1999. – Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. – 352 с.

11. Лещев, С. М. Исследование влияния разветвления алифатических углеводородных цепей и их атомов водорода на экстракцию органических неэлектролитов из водных растворов / С. М. Лещев, В. И. Онищук // Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 61, № 8. – С. 1796–1800.

12. 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: A Series of Advances. – New York: Marcel Dekker. – 2001. Vol. 15. – P. 295.

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

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

15. Коган, В. Б. Справочник по растворимости / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров – М.-Л.: изд-во АН СССР, 1962. – 1961 с.

References

1. Korenman I. M. *Extraction of organic substance*s. Gorky, Gorky University Press.б 1973. 160 p. (in Russian).

2. Korenman I. M. *Extraction in Analysis of Organic Compounds*. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 200 p. (in Russian).

3. Tangalov B. B., Syachionova N. V., Slavgorodskaya M. V. *Methods of isolation and determination (extraction and chromatography).* Ulan-Ude, East Siberia State University of Technology and Management, 2004. 140 p. (in Russian).

4. Petrov B. I. Liquid-liquid extraction: yesterday, today, tomorrow. *Izvestiya Altaiskogo gosudarstvennogo universiteta = Izvestiya of Altai State University,* 2010, no 3–1, pp.184–191 (in Russian).

5. Zayats M. F., Leschev S. M., Yurchenko R. A., Vinarskiy V. A. The effect of salting out on the extraction extraction of microcomponents of cognac products in the organic phase for its subsequent study by gas chromatography. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta = Scientific works of the Belarusian State University,* 2006, vol. 1, part 1, pp 234–240 (in Russian).

6. Leschev S. M., Novik N. P. Effects of Salts of Varying Nature on the Energy Stability of the Structure of Aqueous Solutions. *Journal of structural chemistry*, 2004, vol. 45, no. 2, pp. 323–326. https://doi.org/10.1023/b:jory.0000048885.78795.6f

7. Leschev S. M., Zayats M. F. Distribution constants of lower alcohols, acetone, and ethyl acetate in n-hexane-aqueous solutions of inorganic salt systems and the nature of the salting-out effect. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2012, vol. 86, no 6, pp. 965–968. https://doi.org/10.1134/s0036024412060167

8. Dmitrienko S. G., Smirnova S. V., Hatuntseva L. N., Torocheshnikova I. I. *Separation and Concentration Methods*. Moscow, Moscow State University, 2008. 48 p. (in Russian).

9. Gulevich A. L., Leschev S. M., Rakhman'ko E. M. *Extraction methods for the separation and concentration of substances*. Minsk, Belarusian State University, 2009. 159 p. (in Russian).

10. Zolotov Yu. A., Alov T. M., Barbalat Yu. A., Garmash A. V., Dorohova E. N., Dolmanova I. F., Ivanov V. M., Ivanova E. K., Morsanova E. I., Pletnev I. V., Prohorova G. V., Fadeeva V. I., Shehovtcova T. N. *The fundamentals of Analytical Chemistry. Vol. 1. General questions. Separation methods*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1999. 352 p. (in Russian).

11. Leschev S. M., Onishchuk V. I. Investigation of the effect of branching aliphatic hydrocarbon chains and their hydrogen atoms on the extraction of organic non-electrolytes from aqueous solutions. *Zhurnal prikladnoi khimii = Journal of Applied Chemistry*, 1989, vol. 61, no 8, pp. 1796–1800.

12. 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: A Series of Advances.* New York, Marcel Dekker, 2001, vol. 15, pp. 295–330.

13. Leschev S. M., Zaydel A. V., Furs S. F. The possibility of using additive calculation methods to describe and predict the extraction of organic non-electrolytes of cyclic structure. *Vestnik BGU. Ser. 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya = Vestnik BSU. Series 2: Chemistry. Biology. Geography,* 2009, no. 2, pp. 20–25 (in Russian).

14. Leschev S. M.,. Zaydel A. V, Kondrev V. S. The nature and quantitative assessment of the effects of intramolecular interactions in organic non-electrolyte molecules – benzene derivatives. *Vestnik BGU. Ser. 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya = Vestnik BSU. Series 2: Chemistry. Biology. Geography,* 2010, no 2, pp. 22–26 (in Russian).

15. Kogan V. B., Fridman V. M., Kafarov V. V. *Manual on Solubility*. Moscow, Leningrad, USSR Academy of Sciences Publ., 1962. 1961 p. (in Russian).

Информация об авторах

Лещев Сергей Михайлович – д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Information about the authors

Sergey M. Leschev – D. Sc. (Chemistry), Professor, Belarusian State University (14, Leningradskaya, Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Михнюк Ольга Николаевна – аспирант Белорусского государственного университета, главный эксперт таможенной лаборатории, Государственный институт повышения квалификации и переподготовки кадров таможенных органов Республики Беларусь (ул. Могилевская, 45/4, 200007, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mikhniuk.volha@yahoo.com

Немкевич Андрей Владимирович – магистрант Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nemkevic@tut.by

Фурс Сергей Федорович – канд. хим. наук, доцент, Белорусская медицинская академия последипломного образования (ул. П. Бровки, 3, корп. 3, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dhme@tut.by

Olga N. Mikhniuk – Postgraduate Student, State Institute of Advanced Training and Retraining of Customs Authorities of the Republic of Belarus (45/4, Mogilevsraya Str., 200007, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikhniuk.volha@yahoo.com

Andrei V. Nemkevich – Master student, Belarusian State University. (14, Leningradskaya, Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus).

Sergey F. Furs – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian Medical Academy of Postgraduate Education (3/3, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dhme@tut.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 543.544.5.068.7
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-156-162

Поступила в редакцию 09.11.2018
Received 09.11.2018

В. В. Юрачка[1], Л. И. Южик[1], В. А. Тарасевич[1], А. А. Красильников[2], В. П. Филонов[2]

[1]Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь,
[2]ЗАО «БелАсептика», д. Цнянка, Минский район, Беларусь

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА В ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН ГИДРОХЛОРИДЕ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Аннотация. Объектом исследования являлся полимерный биоцидный материал – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ ГХ). Цель настоящей работы – разработка методики количественного определения ГМДА в целевом продукте синтеза – ПГМГ ГХ на основе метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Аналитические данные, полученные в ходе проведения оценки прецизионности системы, специфичности, прецизионности, правильности и линейности методики, соответствовали установленным критериям приемлемости. Предложенная аналитическая методика на основе метода ВЭЖХ валидирована относительно указанных показателей и может быть использована для определения содержания ГМДА в полимерном ПГМГ ГХ при его содержании в диапазоне 0,75–0,025 %. Норма спецификации для содержания ГМДА установлена на уровне 0,5 % (м/м).

Ключевые слова: полигексаметиленгуанидин, гексаметилендиамин, методика, ВЭЖХ, примеси

Для цитирования. Определение примеси гексаметилендиамина в полигексаметиленгуанидин гидрохлориде методом ВЭЖХ / В. В. Юрачка [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. –2019. – Т. 55, № 2. – С. 156–162. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-156-162

V. V. Yurachka[1], L. I. Yuzhik[1], V. A. Tarasevich[1], A. A. Krasilnikov[2], V. P. Filonov[2]

[1]Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]ZAO «BelAseptika», Tsnyanka village, Minsk district, Belarus

DETERMINATION OF THE HEXAMETHYLENDIAMINE IMPURITY IN POLYGEXAMETHYLENE GUANIDINE HYDROCHLORIDE BY HPLC METHOD

Abstract. The object of the study was a polymeric biocidal material – polyhexamethyleneguanidine hydrochloride (PGMG GC). The purpose of this work was to develop a method for the quantitative determination of HMDA in the target synthesis product – PGMG GC by high-performance liquid chromatography (HPLC). Analytical data obtained during the assessment of the system's precision, specificity, precision, accuracy and linearity of the method corresponded to the established acceptance criteria. The proposed analytical method of HMDA determination in polymeric PGMG GC is validated with respect to the indicated parameters and can be used to determine the HMDA content in the range 0,75–0,025 %.

Keywords: polyhexamethyleneguanidine, hexamethylenediamine, procedure, HPLC, impurities

For citation. Yurachka V. V., Yuzhik L. I., Tarasevich V. A., Krasilnikov A. A., Filonov V. P. Determination of the hexamethylenediamine impurity in polyhexamethylene guanidine hydrochloride by HPLC method. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 156–162 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-156-162

Поли- и олигоалкиленгуанидины представляют собой интенсивно развивающийся класс ценных химических соединений, которые могут применяться в качестве антисептиков, катионных полиэлектролитов, ПАВ, комплексообразователей и др. Однако в настоящее время наиболее широкое применение в качестве биоцидов различного действия получили полигексаметиленгуанидины (ПГМГ). Основными преимуществами этих соединений по сравнению с другими дезинфектантами являются их низкая токсичность (IV класс опасности), широкий спектр действия, высокая степень растворимости в водных средах, сохранение свойств при длительном хранении, отсутствие коррозионной активности и относительная простота химического синтеза [1–9].

ПГМГ ГХ эффективно подавляет рост и развитие различных видов микроорганизмов: грамположительные и грамотрицательные бактерии (включая микобактерии туберкулеза), вирусы (в том числе вирусы энтеральных и парентеральных гепатитов, ВИЧ, полиомиелита, гриппа, герпеса и др.), дрожжевые и плесневые грибы.

Традиционный процесс производства ПГМГ ГХ включает реакцию конденсации ГМДА и гуанидин гидрохлорида (ГГХ), проводимую при постепенном повышении температуры вплоть до 200 °С [9]. Медицинское применение ПГМГ ГХ предполагает строгий контроль качества данного вещества и, в частности, контроль содержания примесей, которые могут присутствовать в готовом продукте. Наиболее токсичной примесью ПГМГ ГХ является ГМДА. Поэтому важной и актуальной задачей является разработка надежных методик контроля качества получаемого ПГМГ ГХ. Одной из приведенных в литературе методик определения остаточных количеств ГМДА в ПГМГ ГХ – это метод на основе тонкослойной хроматографии (ТСХ) [10]. Однако данный метод является полуколичественным, низкочувствительным, низкоточным и имеет плохую воспроизводимость [11].

Известен метод определения ГМДА, основанный на его взаимодействии с пентафторпропионовым ангидридом [12]. Продукт реакции анализируют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с масс-спектрометрическим детектированием. Однако в этом методе используется дорогое и не всегда доступное оборудование, поэтому реализовать его в производственных лабораториях контроля качества сложно, а порой и невозможно. Существует также методика определения ГМДА в водных вытяжках из полимерных материалов, применяемых в пищевой промышленности на основе метода газовой хроматографии [13].

Следует отметить, что описанные в литературе способы производства ПГМГ ГХ не приводят достоверных данных по содержанию остаточных количеств ГМДА в готовом продукте. Задача заключалась в разработке высокоточной, воспроизводимой методики количественного определения примеси ГМДА в ПГМГ ГХ на основе ВЭЖХ, пригодной для применения в аналитической лаборатории.

Отсутствие у ГМДА хромофорных групп делает затруднительным его обнаружение при помощи наиболее распространенных УФ-ВИД- и диодно-матричных детекторов. Одним из приемов, позволяющим проводить непосредственное обнаружение аминов в сложных смесях, является использование дериватизирующих агентов. Широкое распространение в качестве дериватизирующих агентов, используемых при проведении анализа аминокислот и аминов, получили 9-флуоренилметилхлорформиат (FMOC) [14] и *о*-фталевый альдегид [15]. Нами в ходе предварительных экспериментов, которые включали дериватизацию ГМДА указанными агентами, была установлена недостаточная стабильность комплекса ГМДА – *о*-фталевый альдегид в условиях проведения хроматографического анализа. Комплекс ГМДА–FMOC стабилен в течение 10–15 мин после приготовления и позволяет проводить количественное определение ГМДА с использованием диодно-матричного детектора.

В качестве основного объекта исследования выступал образец коммерческой серии ПГМГ ГХ, используемый компанией «БелАсептика» (Беларусь) для производства биоцидных композиций. Разработку методики хроматографического определения ГМДА в ПГМГ ГХ проводили с использованием высокоэффективного жидкостного хроматографа UltiMate 3000 («Thermo Scientific Dionex», США), снабженного колонкой OTU TriKala C_{18}, размером 4,6 × 150 мм, заполненной сорбентом с размером частиц 5 мкм и УФ-детектированием. В качестве стандартного образца использовали ГМДА (х.ч.), очищенный перегонкой при пониженном давлении, в качестве подвижной фазы *A* – очищенную воду, а в качестве подвижной фазы *B* – ацетонитрил для градиентной хроматографии.

В качестве холостого раствора использовали смесь ацетонитрила и боратного буферного раствора (pH 9,18) в соотношении 50:50 (об./об.). Для проведения экспериментов готовили раствор для идентификации пиков, холостой раствор, стандартный раствор и испытуемый раствор.

1. Раствор для идентификации пика FMOC–ГМДА.

В чистую и сухую мерную колбу вместимостью 100 мл вносили навеску стандартного образца гексаметилендиамина массой 1,10 мг. Растворяли и доводили до метки растворителем. Полученный раствор 5 мл переносили в мерную колбу вместимостью 10 мл и доводили до метки растворителем. Затем 1,0 мл полученного раствора переносили в виалу для ВЭЖХ вместимостью 2 мл, добавляли 0,1 мл раствора 9-флуоренилметилхлорформиата (1 мг/мл) и тщательно перемешивали. Регистрировали хроматограмму через 9 мин после приготовления раствора.

2. Стандартный раствор (концентрация ПГМГ и ГМДА 1 мкг/мл).

В чистую и сухую мерную колбу вместимостью 50 мл вносили навеску стандартного образца гексаметилендиамина массой 5 мг и навеску стандартного образца ПГМГ массой 5 мг. Растворяли и доводили до метки растворителем. Затем 1,0 мл полученного раствора переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводили до метки растворителем. Полученный раствор 1,0 мл переносили в виалу для ВЭЖХ вместимостью 2 мл добавляли 0,1 мл раствора 9-флуоренилметилхлорформиата (1 мг/мл) и тщательно перемешивали.

3. Испытуемый раствор.

В чистую и сухую мерную колбу вместимостью 50 мл вносили 0,05 г испытуемого образца, растворяли и доводили до метки растворителем. Полученный раствор 2,0 мл переносили в мерную колбу вместимостью 10 мл и доводили до метки растворителем. Аналогичным образом готовили три испытуемых раствора. По 1,0 мл каждого раствора переносили в виалу для ВЭЖХ вместимостью 2 мл, добавляли 0,1 мл раствора 9-флуоренилметилхлорформиата (1 мг/мл) и тщательно перемешивали. Регистрировали хроматограммы через 9 мин после приготовления растворов.

Готовили раствор дериватизирующего агента в ацетонитриле с концентрацией 1 мг/мл и калибровочные растворы ГМДА с концентрациями 1,5, 1,0, 0,7, 0,5, 0,3, 0,1, 0,05, 0,02 мкг/мл. Дериватизировали 1 мл раствора анализируемого образца, добавляя 0,1 мл раствора FMOC. Измерения проводили при 30 ºС в градиентном режиме; объем вводимой пробы составлял 50,0 мкл, время анализа – 25 мин. Программа градиента приведена в табл. 1.

Таблица 1. **Программа градиента**

Table 1. **Gradient program**

Время, мин	Подвижная фаза *A*, %	Подвижная фаза *B*, %
0,0	40	60
1,0	40	60
10,0	90	10
16,0	90	10
17,0	40	60
25,0	40	60

Для валидации разработанной методики контроля примеси ГМДА оценивали такие показатели, как специфичность, прецизионность системы, прецизионность и правильность методики, предел обнаружения (ПО), предел количественного определения (ПКО) и линейность.

На рис. 1 и 2 представлены хроматограммы раствора для идентификации пиков FMOC–OH, FMOC–Cl, FMOC–ГМДА и испытуемого раствора ПГМГ ГХ. Видно, что на хроматограмме раствора для идентификации пика присутствует четкий пик комплекса FMOC–ГМДА с временем удерживания 13,35–13,40 мин, который не перекрывается с другими пиками. Разрешение между пиком комплекса FMOC–ГМДА и соседними пиками составляет более 1,5. Специфичность методики в отношении комплекса FMOC–HMDA установлена, а пики FMOC–OH, FMOC–Cl, FMOC–ГМДА идентифицированы.

Для определения примеси ГМДА с использованием стандартных растворов строили линию регрессии, которая описывается уравнением $y = 14{,}829x + 0{,}0534$ с коэффициентом корреляции 0,998. На рис. 3 представлен график линейности.

Пределы обнаружения методики (ПО) и пределы количественного определения методики (ПКО) определяли на основании отношения сигнал/шум для пика FMOC–ГМДА. За ПО методики принимали концентрацию ГМДА при которой отношение сигнал/шум для пика FMOC–ГМДА было 3:1. За ПКО методики принимали концентрацию ГМДА при которой отношение сигнал/шум для пика FMOC–ГМДА было 10:1. Исходя из результатов испытаний и аналитических данных установлено: ПО методики на уровне 0,01 % на основании результатов анализа 5 %-ного испытуемого раствора, относительное стандартное отклонение которых составило 6,18 %, и ПКО методики для примеси ГМДА, которые представлены в табл. 2.

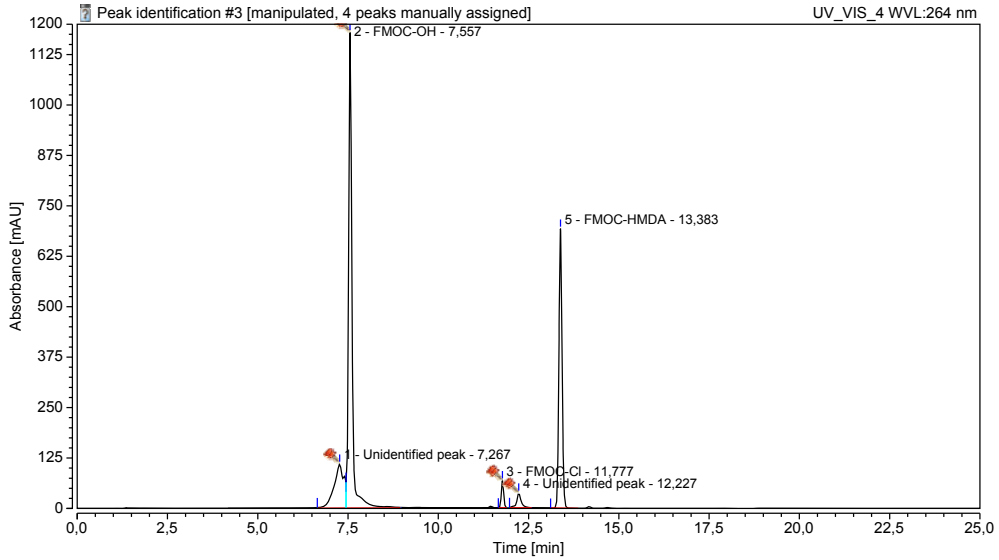


Рис. 1. Хроматограмма раствора для идентификации пиков FMOC-OH, FMOC-Cl, FMOC-ГМДА

Fig. 1. Solution chromatogram for peak identification for FMOC-OH, FMOC-Cl, FMOC-HMDA

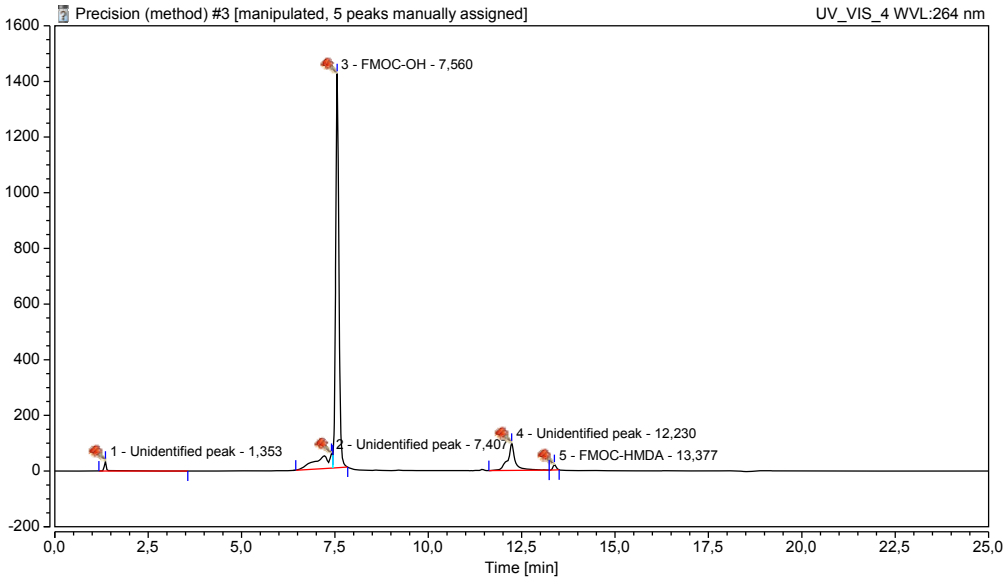


Рис. 2. Типичная хроматограмма испытуемого раствора ПГМГ ГХ

Fig. 2. Typical chromatogram of PHMG HCl sample solution

Расчет содержания (%) ГМДА в твердом образце проводили по формуле:

$$\text{Содержание идентифицированной смеси, \%} = \frac{\text{At}}{\text{As}} \times \frac{\text{Wstd}}{50} \times \frac{1}{100} \times \frac{250}{\text{Wspl}} \times P,$$

где At = средняя площадь пика комплекса FMOC–ГМДА на хроматограмме испытуемого раствора; As = средняя площадь пика комплекса FMOC–ГМДА на хроматограмме стандартного раствора; Wstd = масса навески стандартного образца ГМДА, использованной для приготовления стандартного раствора (мг); Wspl = масса навески испытуемого образца ПГМГ·ГХ, использованной для приготовления испытуемого раствора (мг); P = чистота (%) стандартного образца ГМДА (неподготовленный образец).

Результаты определения степени извлечения (%) представлены в табл. 3 и соответствуют критерию приемлемости.

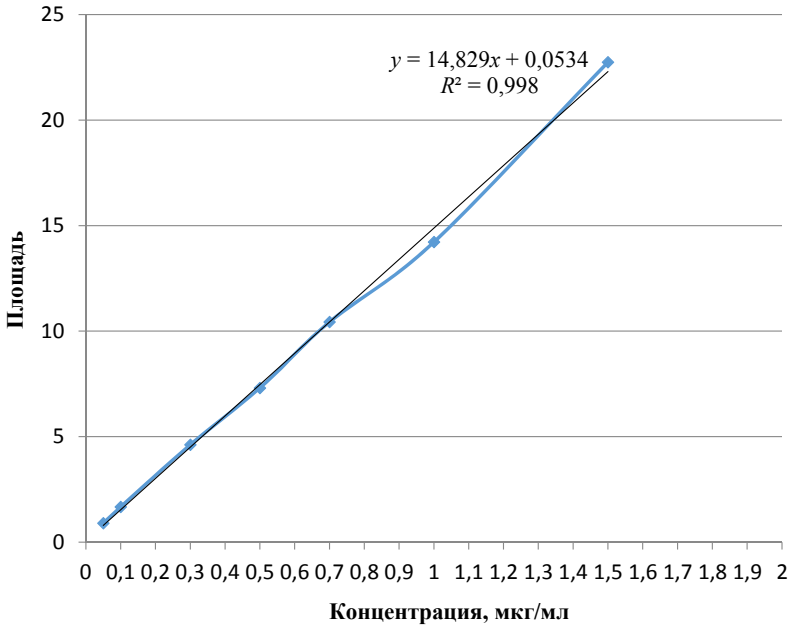


Рис. 3. График линейности

Fig. 3. Linearity graph

Т а б л и ц а 2. **ПО и ПКО методики для примеси ГМДА**

T a b l e 2. **DL and QL for HMDA impurity**

Название примеси	ПО	ПКО
Гексаметилендиамин, %	0,01	0,025

Т а б л и ц а 3. **Результаты определения степени извлечения**

T a b l e 3. **The results of extraction degree determination**

Идентификационный номер раствора	Степень извлечения, %
	Примесь ГМДА
80 %, испытуемый раствор для оценки прецизионности	112,25–116,64
100 %, испытуемый раствор для оценки прецизионности	110,07–113,34
120 %, испытуемый раствор для оценки прецизионности	105,52–107,47

Относительное стандартное отклонение (%) результатов определения степени извлечения (%) примеси ГМДА для растворов с концентрациями, соответствующими 80, 100, 120 % нормы спецификации, составляет 2,09, 1,54, 0,94 % соответственно и отвечает критерию приемлемости (не более 10,0 %).

Таким образом установлена правильность и прецизионность методики для идентифицированной примеси ГМДА в диапазоне концентраций, соответствующих 80–120 % целевой концентрации.

Аналитические данные, полученные в ходе проведения оценки прецизионности системы, специфичности, правильности и линейности методики соответствуют установленным критериям приемлемости. Предел количественного определения методики установлен на уровне 0,025 %, а предел обнаружения методики на уровне 0,01 %. Таким образом, можно сделать вывод, что предложенная аналитическая методика на основе метода ВЭЖХ валидирована относительно указанных показателей и может быть использована для определения содержания гексаметилендиамина в полигексаметиленгуанидин гидрохлориде при его содержании в диапазоне 0,75 – 0,025 % (м/м).

Список использованных источников

1. Зубрилов, С. П. Современные подходы к оснащению морских и речных судов установками по очистке питьевых, сточных и нефтесодержащих вод / С. П. Зубрилов // Вестник Государственного университета морского и речного флота им. адмирала С. О. Макарова. – 2013. – № 1. – С. 95–97.

2. Пантелеева, Л. Г. Вирулицидная активность катионных поверхностно-активных веществ и дезинфицирующих средств на их основе / Л. Г. Пантелеева // Дезинфекционное дело. – 2006. – № 1. – С. 34–38.

3. Кузнецова, Л. С. Полисепт – полимерный биоцид пролонгированного действия / Л. С. Кузнецова. – М.: МГУ ПБ, 2001. – 68 с.

4. Матюшина, Г. П. Создание новых дезинфицирующих салфеток / Г. П. Матюшина // Фармация. – 2004. – № 6. – С. 32–35.

5. Скороходов, В. Д. Защита неметаллических строительных материалов от био-коррозии / В. Д. Скороходов, С. И. Шестакова. – М.: Высш. шк., 2004. – 150 с.

6. Polyhexamethylene guanidine hydrochloride-based disinfectant: a novel tool to fight meticillin-resistant Staphylococcus aureus and nosocomial infections / K. Oule Mathias [et al.] // Journal of Medical Microbiology. – 2008. – Vol. 57, No 12. – P. 1523–1528. https://doi.org/10.1099/jmm.0.2008/003350-0

7. Zhou, Z. Interactions of biocidal guanidine hydrochloride polymer analogs with model membranes: a comparative biophysical study / Zhongxin Zhou, Anna Zheng, Jianjiang Zhong // Acta Biochim Biophys Sin. – 2011. – Vol. 43, No. 9. – P. 729–737. https://doi.org/10.1093/abbs/gmr067

8. Damage of Escherichia coli membrane by bactericidal agent polyhexamethylene guanidine hydrochloride: micrographic evidences / Z. X. Zhou [et al.] // Journal of Applied Microbiology – 2010. – Vol. 108, No. 3. – P. 898–907. https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2009.04482.x

9. Воинцева, И. И. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки / И. И. Воинцева, П. А. Гембицкий. – М.: ЛКМ-пресс, – 2009. – 304 с.

10. Инструкция №4/10 «Препарата антимикробного БИОПАГ» для дезинфекции поверхностей и воды» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.biopag.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=71&Itemid=16. – Дата доступа: 18.12.2017.

11. Разработка метода количественного определения содержания гексаметилендиамина в полигексаметиленгуанидин гидрохлорде / С. А. Кедик [и др.] // На стыке наук. Физико-химическая серия. I Международная научная Интернет-конференция, Казань, 24–25 января 2013 года: материалы конференции : в 2 т. – Казань, 2013. – С. 143–144.

12. Гексаметилендиамин. Определение содержания в воздушной среде: ГОСТ 32533–2013. – М: Стандартинформ, 2013. – 16 с.

13. Газохроматографическое определение гексаметилендиамина в водных вытяжках из полимерных материалов, применяемых в пищевой промышленности: методические указания МУК 4.1.3086–13 М.: Федеральный центр гагиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013. – 15 с.

14. Zhou, W. Liquid-Chromatography Quantitative Analysis of 20 Amino acids after Derivatization with FMOC-Cl and Its Application to Different Origin Radixids isatidis / W. Zhou, Zhang Xiao-Yan, Duan Geng-Li // J. Chinese Chemical Society. – 2011. – Vol. 58, No. 4. – P. 509–515. https://doi.org/10.1002/jccs.201190014

15. Brent, L. Method for Quantitative Amino Acid Analysis Using Precolumn o-Phthalaldehyde Derivatization and High Performance Liquid Chromatography / L. Brent, W. A. Frederick // J. Chromatographic Science. -1981. – Vol. 19, No 5. – P. 259–265. https://doi.org/10.1093/chromsci/19.5.259

References

1. Zubrilov S. P. Modern approaches to sea and river vessels fitting-out with installations for fresh water cleaning, sewage and oil water treatment. *Vestnik gosudarstvennogo universiteta morskogo i rechnogo flota imeni admirala S.O. Makarova,* 2013, no. 1, pp. 95 (in Russian).

2. Panteleeva L. G. Virulicide activity of cationic surface-active materials and disinfection means on their base. *Dezinfektsionnoe Delo = Disinfection Affairs*, 2006, no. 1, pp. 34–38 (in Russian).

3. Kuznetsova L. S. *Polisept – polymeric biocide of prolonged action*. Moscow, Moscow State University of Applied Biotechnology, 2001. 68 p. (in Russian).

4. Matyushina G. P. Creating the new disinfectant wipes. *Farmaciya = Pharmacy*, 2004, no. 6, pp. 32–35 (in Russian).

5. Skorokhodov V. D., Shestakova S. I. *Bio-corrosion protection of non-metallic building materials.* Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004. 150 p. (in Russian).

6. Oule Mathias K., Azinwi R., Bernier A.-M., Kablan T., Maupertuis A.-M., Mauler S., Nevry R. K., Dembe le K., Forbe L., Diop L. Polyhexamethylene guanidine hydrochloride-based disinfectant: a novel tool to fight meticillin-resistant Staphylococcus aureus and nosocomial infections. *Journal of Medical Microbiology,* 2008, vol. 57, no. 12, pp. 1523–1528. https://doi.org/10.1099/jmm.0.2008/003350-0

7. Zhongxin Zhou, Anna Zheng, Jianjiang Zhong. Interactions of biocidal guanidine hydrochloride polymer analogs with model membranes: a comparative biophysical study. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, 2011, vol. 43, no. 9, pp. 729–737. https://doi.org/10.1093/abbs/gmr067

8. Zhou Z. X., Wei D. F., Guan Y., Zheng A. N., Zhong J. J. Damage of Escherichia coli membrane by bactericidal agent polyhexamethylene guanidine hydrochloride: micrographic evidences. *Journal of Applied Microbiology,* 2010, vol. 108, no. 3, pp. 898–907. https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2009.04482.x

9. Vointseva I. I., Gembitsky P. A. *Polyguanidines – disinfectants and polyfunctional additives*. Moscow, LKM-press Publ., 2009. 304 p. (in Russian).

10. Instruction No. 4/10 "Antimicrobial Biopag preparation" for disinfecting surfaces and water". Available at: http://www.biopag.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=71&Itemid= 16 (accessed on 12/18/2017) (in Russian).

11. Kedik S. A., Shatalov D. O., Panov A. V., Suslov V., Ha Kam An, Sedishev I. P., Beksaev S. G. Development of a method for the quantitative determination of the content of hexamethylenediamine in polyhexamethylene guanidine hydrochloride. *Na styke nauk. Fiziko-khimicheskaya seriya. I Mezhdunarodnaya nauchnaya Internet-konferentsiya, Kazan', 24–25 yanvarya 2013 goda: materialy konferentsii* [At the junction of sciences. Physico-chemical series. Materials of the I International Internet Conference]. Kazan, 2013, pp. 143–144 (in Russian).

12. State Standart 32533–2013. *Hexamethylenediamine. Determination of air content*. Moscow, Standardinform Publ., 2013. 16 p. (in Russian).

13. MUK 4.1.3086–13. *Gas chromatographic determination of hexamethylenediamine in aqueous extracts of polymeric materials used in the food industry*. Moscow, State Sanitary and Epidemiological Standardization of the Russian Federation, 2013. 15 p.

14. Zhou W., Zhang Xiao-Yan, Duan Geng-Li. Liquid-Chromatography Quantitative Analysis of 20 Amino acids after Derivatization with FMOC-Cl and Its Application to Different Origin Radixids isatidis. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2011, vol. 58, no. 4, pp. 509–515. https://doi.org/10.1002/jccs.201190014

15. Brent L., Frederick W. A. Method for Quantitative Amino Acid Analysis Using Precolumn o-Phthalaldehyde Derivatization and High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatographic Science,* 1981, vol. 19, no. 5, pp. 259–265. https://doi.org/10.1093/chromsci/19.5.259

Информация об авторах

Юрачка Владимир Владимирович – мл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: uladzimir83@gmail.com

Южик Любовь Ивановна – мл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yozh_ru@mail.ru

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

Красильников Андрей Алексеевич – врач-консультант, ЗАО «БелАсептика» (д. Цнянка, Минский р-н, Республика Беларусь). E-mail: info@belaseptika.by

Филонов Валерий Петрович – д-р мед. наук, профессор, ЗАО «БелАсептика» (д. Цнянка, Минский р-н, Республика Беларусь). E-mail: info@belaseptika.by

Information about the authors

Vladimir V. Yurachka – 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: uladzimir83@mail.ru

Lyubov I. Yuzhik – 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: yozh_ru@mail.ru

Vladimir A. Tarasevich – D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory, 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

Andrey A. Krasilnikov – consultant-doctor, «BelAseptika» ZAO (vil. Tsnyanka, Minsk district, v/g 137 «A», Republic of Belarus). E-mail: info@belaseptika.by

Valery P. Filonov – D. Sc. (Medicine), Professor, «BelAseptika» ZAO (vil. Tsnyanka, Minsk district, v/g 137 «A», Republic of Belarus). E-mail: info@belaseptika.by

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

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

ORGANIC CHEMISTRY

УДК 574:539.1.04
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-163-170

Поступила в редакцию 13.03.2018
Received 13.03.2018

Е. А. Дикусар[1], А. Л. Пушкарчук[1], Т. В. Безъязычная[1], В. И. Поткин[1], А. Г. Солдатов[2], С. А. Кутень[3], С. Г. Стёпин[4], А. П. Низовцев[5], С. Я. Килин[5]

[1]Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[3] Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь
[4]Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет, Витебск, Беларусь
[5]Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОТРЕКСАТ-ФУЛЛЕРЕНОЛОВЫХ РАДИОНУКЛИДНЫХ АГЕНТОВ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Аннотация. С целью терапевтического уничтожения онкологических новообразований обычно применяют химиотерапию или лучевую терапию, а в изотопной медицине – вводят в опухоль соответствующие короткоживущие радионуклиды (^{59}Fe, ^{90}Y, ^{95}Zr, ^{99m}Tc, ^{106}Ru, ^{114*}In, ^{147}Eu, ^{148}Eu, ^{155}Eu, ^{170}Tm, ^{188}Re, ^{210}Po, ^{222}Rn, ^{230}U, ^{237}Pu, ^{240}Cm, ^{241}Cm, ^{253}Es). Бинарная (или нейтронозахватная) – технология, разработанная для избирательного воздействия на злокачественные новообразования и использующая тропные к опухолям препараты, содержащие нерадиоактивные нуклиды (^{10}B, ^{113}Cd, ^{157}Gd и др.) Триадная – последовательное введение в организм комбинации из двух и более, по отдельности неактивных и безвредных компонентов, тропных к опухолевым тканям и способных в них селективно накапливаться или вступать друг с другом в химическое взаимодействие и уничтожать опухолевые новообразования под действием определенных сенсибилизирующих внешних воздействий. Целью настоящей работы является квантово-химическое моделирование электронной структуры и анализ термодинамической устойчивости новых метотрексатсодержащих фуллереноловых радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований. Необходимость предварительных исследований по моделированию такого рода объектов обусловлена очень высокой трудоемкостью, стоимостью и сложностью их практического получения.

Ключевые слова: DFT-моделирование электронной структуры, метотрексат, фуллереноловые кластеры, агенты-истребители опухолевых новообразований

Для цитирования. Квантово-химическое моделирование метотрексат-фуллереноловых радионуклидных агентов терапии онкологических заболеваний / Е. А. Дикусар [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 163–170. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-163-170

E. A. Dikusar[1], A. L. Pushkarchuk[1], T. V. Bezyazychnaya[1], V. I. Potkin[1], A. G. Soldatov[2], S. A. Kuten[3], S. G. Stepin[4], A. P. Nizovtsev[5], S. Ya. Kilin[5]

[1]Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Scientific-practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[3]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[4]Vitebsk State Order of Peoples' Friendship Medical University, Vitebsk, Belarus
[5]B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF METHOTREXATE FULLERENOL RADIONUCLIDE AGENTS FOR CANCER THERAPY

Abstract. In order to therapeutically destroy cancer neoplasms, chemotherapy or radiotherapy are commonly used. In the isotope medicine, however, medical isotopes of the short-lived radionuclides are injected into the tumor (^{59}Fe, ^{90}Y, ^{95}Zr, ^{99m}Tc, ^{106}Ru, ^{114*}In, ^{147}Eu, ^{148}Eu, ^{155}Eu, ^{170}Tm, ^{188}Re, ^{210}Po, ^{222}Rn, ^{230}U, ^{237}Pu, ^{240}Cm, ^{241}Cm, ^{253}Es). Binary, or neutron-capturing, technology is a technology developed for the selective effect on malignant tumors and using a tropic to tumors preparations containing non-radioactive nuclides (^{10}B, ^{113}Cd, ^{157}Gd et. al.). Triadic technology is a sequential administration

of a combination of two or more separately inactive and harmless components tropic to tumor tissues that can selectively accumulate in them or react with each other to destroy tumors under certain external impacts. The aim of this work is the quantum-chemical modeling of the electronic structure and the analysis of the thermodynamic stability of the new methotrexate containing nanoscale fullerenolic radionuclide tumor-fighting agents. The need for preliminary studies on modeling of such objects is caused by the very high labor intensity, cost and complexity of their practical preparation.

Keywords: DFT-modeling of electronic structure, methothrexate, fullerenol clusters, tumor neoplasm fighters

For citation. Dikusar E. A., Pushkarchuk A. L., Bezyazychnaya T. V., Potkin V. I., Soldatov A. G., Kuten S. A., Stepin S. G., Nizovtsev A. P., Kilin S. Ya. Quantum-chemical modeling of methotrexate fullerenol radionuclide agents for cancer therapy. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 163–170 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-163-170

С целью терапевтического уничтожения онкологических новообразований обычно применяют химиотерапию или лучевую терапию [1], а в изотопной медицине вводят в опухоль соответствующие короткоживущие радионуклиды (^{59}Fe, ^{90}Y, ^{95}Zr, ^{99m}Tc, ^{106}Ru, ^{114*}In, ^{147}Eu, ^{148}Eu, ^{155}Eu, ^{170}Tm, ^{188}Re, ^{210}Po, ^{222}Rn, ^{230}U, ^{237}Pu, ^{240}Cm, ^{241}Cm, ^{253}Es). Бинарная (или нейтронозахватная) технология разработана для избирательного воздействия на злокачественные новообразования и использует тропные к опухолям препараты, содержащие нерадиоактивные нуклиды (^{10}B, ^{113}Cd, ^{157}Gd и др.) [2]. Триадная – последовательное введение в организм комбинации из двух и более по отдельности неактивных и безвредных компонентов, тропных к опухолевым тканям и способных в них селективно накапливаться или вступать друг с другом в химическое взаимодействие и уничтожать опухолевые новообразования под действием определенных сенсибилизирующих внешних воздействий [3].

Интерес к эндоэдрическим соединениям включения различных атомов и молекул во внутренние полости фуллеренов постоянно растет [4–6]. Необходимость предварительных исследований по моделированию такого рода объектов (рис. 1) обусловлена очень высокой трудоемкостью и сложностью их получения. Нами были проведены неэмпирические квантово-химические расчеты ряда потенциальных агентов диагностики и терапии онкологических заболеваний – производных фуллеренола C_{60} (с использованием метода DFT с применением уровня теории B3LYP/MIDI) по программе GAMESS. В данном сообщении представлены результаты квантово-химического DFT-моделирования [7–9] строения и электронной структуры фуллереноловых кластерных систем, изученных с целью разработки новых радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований. Для повышения эффективности данных препаратов перспективным является введение в состав их молекул структурных фрагментов известных лекарственных форм, например метотрексата (*Methotrexate*) [10] – цитостатического препарата из группы антиметаболитов, антагонистов фолиевой кислоты. Метотрексат оказывает выраженное иммуносупрессивное действие даже в относительно низких дозах и не обладает заметной гематологической токсичностью.

В качестве эндоэдрических компонентов включения во внутренние сферы метотрексатсодержащего бисфеллеренола **1** были выбраны ^{210}Po **68** (кластеры **2**–**4**), ^{222}Rn **69** (кластеры **5**–**7**) и галогениды щелочных металлов **70**–**99** (кластеры **8**–**67**). Выбор именно этих супрамолекулярных объектов включения во внутренние полости бисфеллеренола **1** обусловлены тем, что радионуклиды ^{210}Po **68** и ^{222}Rn **69** являются удобными источниками терапевтического ионизирующего α-излучения [8, 9]. В частности, полоний ^{210}Po **68** имеет период полураспада 138,38 сут с выделением энергии 5,30 МэВ [13–15], а радон ^{222}Rn **69** – период полураспада 3,82 сут с выделением энергии 5,59 МэВ [16]. Введение галогенидов щелочных металлов **70**–**99** (в виде ионов) во внутренние полости бисфуллеренола **1** приводит к существенному увеличению полярности образующихся эндоэдрических кластеров **8**–**32, 38**–**42, 44**–**48, 50**–**54, 56**–**60, 62**–**66** (табл. 1), что является определяющим фактором, облегчающим их проникновение через клеточные мембраны. Этот транспорт осуществляется при помощи особых транспортных молекул, встроенных в мембраны клеток. Обычно в роли такого рода переносчиков выступают белки, которые необходимы для поступления в клетку естественных метаболитов. Данным видом транспорта могут переноситься лекарственные вещества, близкие по структуре к эндогенным молекулам, например витамины или метотрексат.

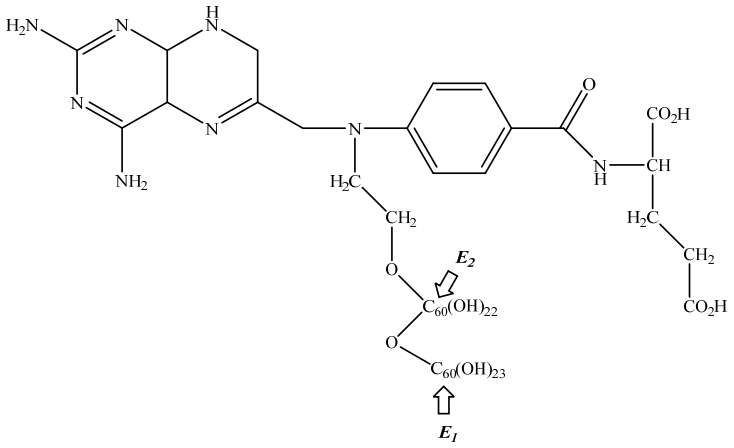
Таблица 1. **Полные энергии систем (*E*, а.е.м.) и дипольные моменты (*D*, Дб) соединений 1–32, 38–42, 44–48, 50–54, 56–60, 62–66, 68–94**

Table 1. **Total system energies (*E*, a.m.u.) and dipole moments (*D*, Debye) of the compounds 1–32, 38–42, 44–48, 50–54, 56–60, 62–66, 68–94**

Номер соединения	*E*	*D*	Номер соединения	*E*	*D*	Номер соединения	*E*	*D*
1	–9707,8160079388	5,46	**29**	–17699,0520758646	32,03	**66**	–38455,2685692396	38,08
2	–30332,7895515087	4,26	**30**	–19805,0138740462	33,87	**68**	–20624,9882378313	0
3	–30332,7945994829	3,83	**31**	–24139,7526601005	33,74	**69**	–21813,0447589198	0
4	–50957,7653731350	3,85	**32**	–38455,2634416121	33,43	**70**	–106,7003851739	0,32
5	–31520,8152247707	4,55	**38**	–9814,5444806115	26,44	**71**	–465,5302923213	8,42
6	–31520,8144673090	4,55	**39**	–9968,4067428588	23,83	**72**	–2571,4873906670	9,53
7	–53333,8104697069	4,28	**40**	–10404,2936924087	27,13	**73**	–6906,2411696398	9,90
8	–9814,5295171676	25,41	**41**	–12735,8614939398	27,38	**74**	–21221,7700714697	9,90
9	–10173,2845731642	28,63	**42**	–17340,3069698143	27,45	**75**	–260,5353049103	6,52
10	–12279,2461539937	30,60	**44**	–10173,2964601875	31,19	**76**	–619,3761608306	9,13
11	–16613,9849323920	30,55	**45**	–10327,1561193893	31,55	**77**	–2725,3373191808	10,37
12	–30929,4959644029	30,33	**46**	–10763,0454972400	32,07	**78**	–7060,0925727661	10,80
13	–9968,3955632500	25,36	**47**	–13094,6134813407	32,21	**79**	–21375,6214854562	10,86
14	–10327,1501067102	29,42	**48**	–17699,0588058719	32,26	**80**	–696,3995963709	7,68
15	–12433,1119628692	30,74	**50**	–12279,2588599003	31,86	**81**	–1055,2543501855	11,20
16	–16767,8506796129	30,70	**51**	–12433,1185117461	32,07	**82**	–3161,2207349841	12,94
17	–31083,3615844587	30,44	**52**	–12869,0079442280	32,73	**83**	–7495,9785289096	13,66
18	–10404,2827000536	28,13	**53**	–15200,5758326118	32,90	**84**	–21811,5088909353	14,02
19	–10763,0381383664	31,71	**54**	–19805,0212305704	32,96	**85**	–3027,9638343238	8,08
20	–12868,9998739218	33,45	**56**	–16613,9977572555	31,85	**86**	–3386,8216551602	11,92
21	–17203,7386185790	33,40	**57**	–16767,8575348653	32,04	**87**	–5492,7898598444	13,84
22	–31519,2494339754	33,08	**58**	–17203,7468768117	32,69	**88**	–9827,5483478994	14,67
23	–12735,8509083650	28,50	**59**	–19535,3148091720	32,90	**89**	–24143,0791829652	15,12
24	–13094,6064768810	31,99	**60**	–24139,7601439307	32,95	**90**	–7632,4087303342	8,78
25	–15200,5682962957	33,78	**62**	–30929,5090656128	31,82	**91**	–7991,2718587494	13,08
26	–19535,3069898737	33,72	**63**	–31083,3652920664	37,43	**92**	–10097,2437532871	15,06
27	–33850,8178066021	33,37	**64**	–31519,2551769199	37,95	**93**	–14432,0028264439	16,06
28	–17340,2965462444	28,60	**65**	–33850,8231693509	38,07	**94**	–28747,5341337105	16,72

Различают две разновидности транспорта при помощи переносчиков: облегченная диффузия – осуществляется по градиенту концентрации и активный транспорт – осуществляется против градиента концентрации [17]. Специализированный транспорт не подчиняется закону диффузии Фика и не зависит от наличия заряда у лекарственного вещества. Он является насыщаемым процессом, т. е. скорость абсорбции увеличивается лишь до тех пор, пока количество молекул лекарственного вещества не сравняется с количеством переносчиков. Дальнейшего роста скорости абсорбции, несмотря на повышение концентрации лекарственного препарата, при этом не происходит [18, 19].

Весьма перспективным является изучение методом квантово-химического моделирования возможности нанокапсулирования радионуклидов (^{8}Li, ^{21}Na, ^{22}Na, ^{24}Na, ^{25}Na, ^{37}K, ^{40}K, ^{47}K, ^{79}Rb, ^{81}Rb, ^{87}Rb, ^{97}Rb, ^{112}Cs, ^{133}Cs, ^{135}Cs, ^{137}Cs, ^{151}Cs, ^{223}Fr) и (^{18}F, ^{36}Cl, ^{38}Cl, ^{80m}Br, ^{80}Br, ^{81}Br, ^{125}I, ^{128}I, ^{131}I, ^{211}At, ^{218}At, ^{219}At) [14, 20] во внутренние полости бисфеллеренола 1. В качестве примера актуальности этих исследований можно привести тот факт, что ^{211}At превосходит радиоактивный йод по своему разрушающему воздействию на опухоль щитовидной железы, что обусловлено локализованным действием излучаемых α-частиц с энергией 5,9 МэВ на расстоянии порядка 70 мкм в живых тканях, в то время как наименее активное β-излучение радиоактивного йода действует на расстоянии до 2000 мкм [21].



E_1 и E_2 отсутствуют **1**; E_1 = Po, E_2 отсутствует **2**; E_1 отсутствует, E_2 = Po **3**; $E_1 = E_2$ = Po **4**; E_1 = Rn, E_2 отсутствует **5**; E_1 отсутствует, E_2 = Rn **6**; $E_1 = E_2$ = Rn **7**; E_1 = Li, E_2 = F **8**, Cl **9**, Br **10**, I **11**, At **12**; E_1 = Na, E_2 = F **13**, Cl **14**, Br **15**, I **16**, At **17**; E_1 = K, E_2 = F **18**, Cl **19**, Br **20**, I **21**, At **22**; E_1 = Rb, E_2 = F **23**, Cl **24**, Br **25**, I **26**, At **27**; E_1 = Cs, E_2 = F **28**, Cl **29**, Br **30**, I **31**, At **32**; E_1 = Fr, E_2 = F **33**, Cl **34**, Br **35**, I **36**, At **37**; E_1 = F, E_2 = Li **38**, Na **39**, K **40**, Rb **41**, Cs **42**, Fr **43**; E_1 = Cl, E_2 = Li **44**, Na **45**, K **46**, Rb **47**, Cs **48**, Fr **49**; E_1 = Br, E_2 = Li **50**, Na **51**, K **52**, Rb **53**, Cs **54**, Fr **55**; E_1 = I, E_2 = Li **56**, Na **57**, K **58**, Rb **59**, Cs **60**, Fr **61**; E_1 = At, E_2 = Li **62**, Na **63**, K **64**, Rb **65**, Cs **66**, Fr **67**; Po **68**; Rn **69**; LiF **70**, LiCl **71**, LiBr **72**, LiI **73**, LiAt **74**; NaF **75**, NaCl **76**, NaBr **77**, NaI **78**, NaAt **79**; KF **80**, KCl **81**, KBr **82**, KI **83**, KAt **84**; RbF **85**, RbCl **86**, RbBr **87**, RbI **88**, RbAt **89**; CsF **90**, CsCl **91**, CsBr **92**, CsI **93**, CsAt **94**; FrF **95**, FrCl **96**, FrBr **97**, FrI **98**, FrAt **99**.

Т а б л и ц а 2. **Оценка энергии взаимодействия эндоэдрических кластеров 2–32, 38–66 (ΔE_{Int})**

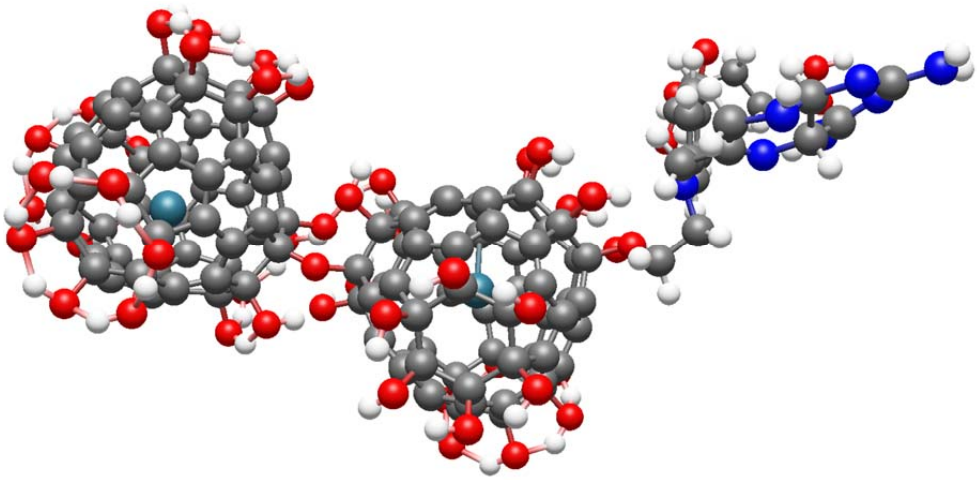
T a b l e 2. **Evaluation of the interaction energy of endohedral clusters 2–32, 38–66 (ΔE_{Int})**

Номер соединения	$\Delta E_{\text{Int.}}$, а.е. (Хартри)	$\Delta E_{\text{Int.}}$, кДж/моль	Номер соединения	$\Delta E_{\text{Int.}}$, а.е. (Хартри)	$\Delta E_{\text{Int.}}$, кДж/моль	Номер соединения	$\Delta E_{\text{Int.}}$, а.е. (Хартри)	$\Delta E_{\text{Int.}}$, кДж/моль
2	0,0146942614	38,58	**21**	0,0559182694	146,81	**46**	0,0248608843	65,27
3	0,0096462872	25,33	**22**	0,0754648987	198,13	**47**	0,0241817583	63,49
4	0,0271104664	71,18	**23**	–0,0710661024	–186,58	**48**	0,0290608163	76,30
5	0,0455420879	119,57	**24**	0,0311862180	81,88	**50**	0,0445387055	116,94
6	0,0462995496	121,56	**25**	0,0375714875	98,64	**51**	0,0348153735	91,41
7	0,0950560715	249,57	**26**	0,0573659645	150,61	**52**	0,0287986949	75,61
8	–0,0131240549	–34,46	**27**	0,0773843019	203,17	**53**	0,0300351714	78,86
9	0,0617270959	162,06	**28**	–0,0718079714	–188,53	**54**	0,0385306555	101,16
10	0,0572446121	150,30	**29**	0,0357908236	93,97	**56**	0,0594203231	156,01
11	0,0722451866	189,68	**30**	0,0458871797	120,48	**57**	0,0510458396	134,02
12	0,0901150056	236,60	**31**	0,0661742822	173,74	**58**	0,0476600367	125,13
13	–0,0442504009	–116,18	**32**	0,0867000372	227,63	**59**	0,0495466662	130,08
14	0,0420620592	110,43	**38**	–0,0280874988	–73,74	**60**	0,0586904520	154,09
15	0,0413642504	108,60	**39**	–0,0554300097	–145,53	**62**	0,0770137957	202,20
16	0,0579010920	152,02	**40**	–0,0780880990	–205,02	**63**	0,0722013286	189,56
17	0,0759089363	199,30	**41**	–0,0816516772	–214,38	**64**	0,0697219542	183,05
18	–0,0670957439	–176,16	**42**	–0,0822315413	–215,90	**65**	0,0720215531	189,09
19	0,0322197579	84,59	**44**	0,0498400726	130,86	**66**	0,0815724097	214,17
20	0,0368690011	96,80	**45**	0,0360493801	94,65			

П р и м е ч а н и е. 1 а.е. Хартри = 2625,5 кДж/моль.

Из данных квантово-химических расчетов следует (табл. 1 и 2), что энергия взаимодействия ($\Delta E_{\text{Int.}}$) эндоэдрических кластеров (**2**–**67**), полученная по формуле [22, 23]

$$\Delta E_{\text{Int.}(\mathbf{2, 3, \ldots, 32, 38–66})} = E_{(\mathbf{2, 3, \ldots, 32, 38–66})} - [E_{(\mathbf{1})} + E_{(\mathbf{68, 69,\ldots,94})}]$$



Модель метотрексатсодержащего бисфуллеренолового кластера **7** с двумя атомами радона, которые инкапсулированы в его внутренних полостях

Model of methotrexate-containing bisfullerenol cluster 7 with two radon atoms encapsulated in its internal cavities

показывает их устойчивость и понижение или повышение полной энергии системы при гипотетическом «растворении» 1 или 2 грамм-атомов Po или Rn, или 1 грамм-моля соли E_1E_2 во внутренних полостях бисфуллеренола **1**. С другой стороны, процесс формирования эндо-структур можно рассматривать как аналог процесса «сольватации» ионов щелочных металлов и галогенов, образующихся во внутренних полостях бисфуллеренола для кластеров **9–12, 14–17, 19–22, 24–27, 29–32, 34–37, 44–66**, который описывается уравнением Борна–Бьеррума [24].

Результаты квантово-химических расчетов, проведенные для кластеров **2–32, 38–66** (табл. 1 и 2, уравнение) показывают, что термодинамическая устойчивость [19, 20] эндоэдрических бакминстерфуллереноловых кластерных систем C_{60} **9–12, 14–17, 19–22, 24–27, 29–32, 44–48, 50–54, 56–60, 62–66** на ~63–237 кДж/моль ниже, чем устойчивость систем, состоящих из «пустых» бакминстерфуллереноловых кластеров C_{60} (**1**) и изолированных недиссоциированных молекул галогенидов щелочных металлов E_1E_2 **71–74, 76–78, 80–84, 86–89, 91–94**.

Для фторидов $(E_1)@C_{60}(OH)_{23}OC_{60}(OH)_{22}OMet@(F)$ **8, 13, 18, 23, 28** и $(F)@C_{60}(OH)_{23}OC_{60}(OH)_{22}OMet@(E_2)$ **38–42** полученные данные не столь однозначны, что связано с возникновением ковалентных связей C–F внутри бакминстерфуллерноловых сфер этих соединений. Их устойчивость оказалась выше исходных компонентов на ~34–216 кДж/моль. Устойчивость изомерных супрамолекулярных кластерных систем **9–12, 14–17, 19–22, 24–27, 29–32** ниже на ~13–34 кДж/моль по сравнению с **44–48, 50–54, 56–60, 62–66**, а фторсодержащих **8, 13, 18, 23, 28** – ниже на ~27–39 кДж/моль по сравнению с **38–42**. Полонийсодержащие кластеры **2–4** на ~25–71 кДж/моль, а радонсодержащие кластеры **5–7** на ~119–250 кДж/моль менее устойчивы, чем составляющие их изолированные компоненты **1, 68, 69**.

Была проведена прямая экстраполяция недостающих данных ($\Delta E_{Int.}$) для францийсодержащих соединений **33–37, 43, 49, 55, 61, 67**: относительно арифметической суммы входящих в состав солей **70–99** ионов (M^+, Hal^-), нм; рассчитанных методом DFT длин связей в солях MHal **70–94** (нм) и арифметической суммы атомных номеров элементов, входящих в состав солей **70–99**, по методике, описанной в нашей работе по моделированию эстронсодержащих бисфуллереноловых радионуклидных соединений [25]. Согласно данной экстраполяции, термодинамическая устойчивость францийсодержащих соединений **33–37, 43, 49, 55, 61, 67** должна быть на 10–30 кДж/моль ниже, чем у аналогичных цезийсодержащих соединений **28–32, 42, 48, 54, 60, 66**.

Выводы. Метотрексатсодержащие бисфуллереноловые радионуклидные агенты терапии онкологических заболеваний – соединения **2–67** могут оказаться перспективны для разработки на их основе нанокапсулированных радионуклидных агентов терапии онкологических заболеваний. Из полученных данных об устойчивости бисфуллереновых кластеров **2–67** можно сделать вывод о возможности их практической реализации.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований «Конвергенция 2020».

Acknowledgements. This work has been performed with the financial support of the State program of scientific research «Convergence 2020».

Список использованных источников

1. Mayles, P. Handbook of Radiation Therapy Physics: Theory and Practice / P. Mayles, A. Nahum, J. C. Rosenwald. – Taylon & Francis, 2007. – 1450 p. https://doi.org/10.1201/9781420012026

2. Hosmane, N. S. Boron and Gadolinium Neutron Capture Therapy for Cancer Treatment / N. S. Hosmane, J. A. Maquire, Y. Zhu. – World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2012. – 300 p. https://doi.org/10.1142/8056

3. Vorst, A. V. RF/ Microwave Interaction with Biological Tissues / A. V. Vorst, A. Rosen, Y. Kotsuka. – IEEE Press, Wiley Interscience, A John Wiley & Sons., Inc., Publ., 2006. – 346 p. https://doi.org/10.1002/0471752053

4. Water Entrapped inside Fullerene Cages: A Potential Probe for Evaluation of Bond Polarization / Y. Hashikawa [et al.] // Angew. Chemie. Intern. Ed. – 2016. – Vol. 55, № 42. – P. 13109–13113. https://doi.org/10.1002/anie.201607040

5. Isolation of the simplest hydrated acid / R. Zang [et al.] // Sci. Adv. – 2017. – Vol. 3, № 4. – e1602833. https://doi.org/10.1126/sciadv.1602833.

6. Противоопухолевая активность производных фуллерена и возможности их использования для адресной доставки лекарств / М. А. Орлова [и др.] // Онкогематология. – 2013. – № 2. – С. 83–89.

7. Ghosh, S. K. Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry. Atoms, Molecules and Clusters / S. K. Ghosh, P. K. Chattaraj. – CRC Press, 2013. – 856 p. https://doi.org/10.1201/b15083

8. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M. W. Shmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, № 7. – P. 1347–1363. https://doi.org/10.1002/jcc.540141112

9. Huzinaga, S. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / S. Huzinaga, J. M. Andzelm, M. Klobukowski. – Amsterdam: Elsevier, 1984. – 340 p.

10. Huennekers, F. M. The methotrexate story: a paradigm development of cancer therapeutic agents / F. M. Huennekers // Adv. Enzyme Regulation. – 1994. – Vol. 34, N 1. – P. 392–419. https://doi.org/10.1016/0065-2571(94)90025-6

11. Adelstein, S. J. Isotopes for Medicine and the Life Sciences / S. J. Adelstein, F. J. Manning. – Committee on Biomedical Isotopes, Institute of Medicine, 1995. – 144 p. https://doi.org/10.17226/4818

12. Bergmann, H. Radioactive Isotopes in Clinical Medicine and Research / H. Bergmann, H. Sinzinger. – Basel: Rirkhäuser Verlag, 1995. – 300 p. https://doi.org/10.1007/978-3-0348-7340-6

13. Thayer, J. S. Relativistic Effects and the Chemistry of the Heavier Main Group Elements / J. S. Thayer // Relativistic Methods of Chemists. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics. – N.-Y.: Springer, 2010. – Vol. 10. – P. 63–97. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9975-5_2

14. Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report) / J. R. de Laeter [et al.] // Pure and Appl. Chem. – 2003. – Vol. 75, № 6. – P. 683–800. https://doi.org/10.1351/pac200375060683

15. Polonium-210 as a Poison in London / J. Harrison [et al.] // J. Radiolog. Protection. – 2007. – Vol. 27, № 1. – P. 17–40. https://doi.org/10.1088/0952-4746/27/1/001

16. The Nubase evaluation of nuclear and decay properties / G. Audi *[et al.]* // Nuclear Phys. A. – 2003. – Vol. 729, № 1. – P. 3–128. https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2003.11.001

17. Аномальная диффузия радионуклидов в сильно неоднородных геологических формациях / В. М. Головизнин [и др.]; под. ред. Л. А. Большова; Ин-т проблем безопасного развития атомной энергетики РАН. – М.: Наука, 2010. – 342 с.

18. The Structure of Biological Membrans / Ed. P. L. Yeagle. – The 3-th edit. – CRC Press Book: Tailor and Frances Gr., 2011. – 398 p. https://doi.org/10.1201/b11018

19. Membrane Transport in Biology / Ed. G. Giebisch, D. C. Tosteson, H. H. Ussing; Assoc. Ed. M. T. Tosteson. – Berlin, Heidelberg, N.-Y.: Springer-Verlag, 1979. – Vol. 2. Transport Across Single Biological Membranes. – 444 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-46375-4

20. Nanotargeted Radionuclides for Cancer Nuclear Imaging and Internal Radiotherapy / G. Ting [et al.] // Journal of Biomedicine and Biotechnology. – 2010. – Vol. 2010. – Article ID 953537. – P. 1–17. https://doi.org/10.1155/2010/953537

21. Coenen, H. H. No-Carrier-Added Radiohalogenation Methods with Heavy Halogens / H. H. Coenen, S. M. Moerlein, G. Stöckin // Radiochem. Acta. – 1983. – Vol. 34, № 1–2. – P. 47–68. https://doi.org/10.1524/ract.1983.34.12.47

22. Sandler, S. I. Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics / S. I. Sandler. – John Wiley & Sons., Inc., 2006. – 760 p.

23. Demerel, Y. Nonequilibrium thermodynamics: Transport and rate processes in physical, chemical and biological systems / Y. Demerel. – 3rd ed. – Amsterdam, Oxford: Elsevier Science, 2014. – 792 p. https://doi.org/10.1016/C2012-0-00459-0

24. Mullin, J. W. Crystallization / J. W. Mullin – 4 th ed. – Oxford, Boston, Johannesburg, Melburne, New Delhi, Singapoure: Butterworth Heinemann, 2001. https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-4833-2.X5000-1

25. Квантово-химическое моделирование строения эстрон содержащих бисфуллереноловых радионуклидных агентов терапии онкологических заболеваний / Е. А. Дикусар [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общ. ред. В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – С. 110–118.

References

1. Mayles P., Nahum A., Rosenwald J. C. *Handbook of Radiation Therapy Physics: Theory and Practice*. Taylon & Francis, 2007. 1450 p. https://doi.org/10.1201/9781420012026

2. Hosmane N. S., Maquire J. A., Zhu Y. *Boron and Gadolinium Neutron Capture Therapy for Cancer Treatment*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2012. 300 p. https://doi.org/10.1142/8056

3. Vorst A. V., Rosen A., Kotsuka Y. *RF/Microwave Interaction with Biological Tissues*. IEEE Press, Wiley Interscience, A John Wiley & Sons., Inc., Publ., 2006. 346 p. https://doi.org/10.1002/0471752053

4. Hashikawa Y., Murata M., Wakamiya A., Murata Y. Water Entrapped inside Fullerene Cages: A Potential Probe for Evaluation of Bond Polarization. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, vol. 55, no. 42, pp. 13109–13113. https://doi.org/10.1002/anie.201607040

5. Zang, R., Murata M., Wakamiya A., Shimoaka T., Hasagawa T., Murata Y. / Isolation of the simplest hydrated acid. *Science Advances*, vol. 3, no. 4, e1602833. https://doi.org/10.1126/sciadv.1602833

6. Orlova M. A., Trofimova T. P., Orlov A. P., Shatalov O. A., Napolov Yu. K., Svistunov A. A., Chekhonin V. P. Antitumor activity of fullerene derivatives and their possible use for target drug delivery. *Onkogematologiya = Oncohematology,* 2013, no. 2, pp. 83–89 (in Russian).

7. Ghosh S. K., Chattaraj P. K. *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry. Atoms, Molecules and Clusters*. CRC Press, 2013. 856 p. https://doi.org/10.1201/b15083

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

9. Huzinaga S., Andzelm J. M., Klobukowski M. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. Amsterdam: Elsevier, 1984. 340 p.

10. Huennekers F. M. The methotrexate story: a paradigm development of cancer therapeutic agents. *Advances in Enzyme Regulation*, 1994, vol. 34, no. 1, pp. 392–419. https://doi.org/10.1016/0065–2571(94)90025–6

11. Adelstein S. J., Manning F. J. *Isotopes for Medicine and the Life Sciences*. Committee on Biomedical Isotopes, Institute of Medicine, 1995. 144 p. https://doi.org/10.17226/4818

12. Bergmann H., Sinzinger H. *Radioactive Isotopes in Clinical Medicine and Research*. Basel, Rirkhäuser Verlag, 1995. 300 p. https://doi.org/10.1007/978-3-0348-7340-6

13. Thayer J. S. Relativistic Effects and the Chemistry of the Heavier Main Group Elements. *Relativistic Methods of Chemists. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*. N.-Y., Springer, 2010, vol. 10, pp. 63–97. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9975-5_2

14. de Laeter J. R., Böhlke J. K., Bièvre P. D., Hidaka H., Peiser H. S., Rosman K. J. R., Taylor P. D. P. Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry,* 2003, vol. 75, no. 6, pp. 683–800. https://doi.org/10.1351/pac200375060683

15. Harrison J., Leggett R., Lloyd D., Phipps A., Scott B. Polonium-210 as a Poison in London. *Journal of Radiological Protection*, 2007, vol. 27, no. 1, pp. 17–40. https://doi.org/10.1088/0952-4746/27/1/001

16. Audi G., Berscillon O., Blachot J., Wapstra A. H. The Nubase evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics A*, 2003, vol. 729, no. 1, pp. 3–128. https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2003.11.001

17. Goloviznin V. M., Kondratenko P.S., Matveev L.V., Korotkin I. A., Dranikov I.L. *Abnormal diffusion of radionuclides in highly heterogeneous geological formations*. Moscow, Nauka Publ., 2010. 342 p. (in Russian).

18. Yeagle P. L. (ed.). *The Structure of Biological Membrans*. 3-th edit. CRC Press Book: Tailor and Frances Gr., 2011. 398 p. https://doi.org/10.1201/b11018

19. Giebisch G., Tosteson D. C., Ussing H. H. (eds.) *Membrane Transport in Biology. Vol. 2. Transport Across Single Biological Membranes*. Berlin, Heidelberg, N.-Y., Springer-Verlag, 1979. 444 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-46375-4

20. Ting G., Chang C.-H., Wang H.-E., Lee T.-W. Nanotargeted Radionuclides for Cancer Nuclear Imaging and Internal Radiotherapy. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2010, vol. 2010, Article ID 953537, pp. 1–17. https://doi.org/10.1155/2010/953537

21. Coenen H. H., Moerlein S. M., Stöckin G. No-Carrier-Added Radiohalogenation Methods with Heavy Halogens. *Radiochimica Acta,* 1983, vol. 34, no. 1–2, pp. 47–68. https://doi.org/10.1524/ract.1983.34.12.47

22. Sandler, S. I. *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics*. John Wiley & Sons., Inc., 2006. 760 p.

23. Demerel Y. *Nonequilibrium thermodynamics: Transport and rate processes in physical, chemical and biological systems*. 3rd ed. Amsterdam, Oxford, Elsevier Science, 2014. 792 p. https://doi.org/10.1016/C2012-0-00459-0

24. Mullin J. W. *Crystallization*. 4 th ed. Oxford, Boston, Johannesburg, Melburne, New Delhi, Singapoure, Butterworth Heinemann, 2001. https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-4833-2.X5000-1

25. Dikusar E. A., Pushkarchuk A. L., Bezjazychnaja T. V., Soldatov A. G., Kuten S. A. Quantum chemical modeling of the molecular and electronic structures of the estron-containing bisfullerenol radionuclide cancer fighting agents. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov: mezhvuz. sb. nauch. tr.* [Physico-chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials: interun. collection of scientific papers]. Tver, Tver State University, 2016, iss. 8, pp. 110–118 (in Russian).

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

Пушкарчук Александр Леонидович – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexp@ifoch.bas-net.by

Безъязычная Татьяна Владимировна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvant@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

Солдатов Андрей Геннадьевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreisoldatov@mail.ru

Кутень Семен Адамович – канд. физ.-мат. наук., зав. лаб. теоретической физики и моделирования ядерных процессов, Институт ядерных проблем, Белорусский государственный университет (ул. Бобруйская, 11, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kut@inp.bsu.by

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

Низовцев Александр Павлович – д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник, Институт физики им. Б. И. Степанова, Национальная академия наук Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: apniz@ifanbel.bas-net.by

Килин Сергей Яковлевич – академик, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. Центром квантовой оптики и квантовой информатики, Институт физики им. Б. И. Степанова, Национальная академия наук Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kilin@ifanbel.bas-net.by

Information about the authors

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

Alexander L. Pushkarchuk – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexp@ifoch.bas-net.by

Tatsiana V. Bezyazychnaya – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by

Vladimir I. Potkin – Corresponding Member, 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: potkin@ifoch.bas-net.by

Andrei G. Soldatov – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher, Scientific-practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreisoldatov@mail.ru

Siamion A. Kutsen – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory, Belarusian State University (11, Bobruiskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kut@inp.bsu.by

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

Alexander P. Nizovtsev – D. Sc. (Physics and Mathematics), Leading researcher, B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus (68, Independence Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: apniz@ifanbel.bas-net.by

Sergei Y. Kilin – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Center of Quantum Optics and Quantum Informatics, B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus (68, Independence Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kilin@ifanbel.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
UDC 547.1
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-171-174

Поступила в редакцию 17.08.2018
Received 17.08.2018

P. V. Senin[1], L. S. Stanishevskii[2], Y. B. Akayeu[2]

[1]Atotech-Khemeta Ltd., Moscow, Russian Federation
[2]Belarusian State University, Minsk, Belarus

AN IMPROVED METHOD FOR PREPARATION OF HEPTYL (4-TRIFLUOROACETYL)BENZOATE

Abstract. A convenient three-step method for synthesis of heptyl (4-trifluoroacetyl)benzoate, an important neutral anion carrier, has been developed. The key step of the method is acylation of toluene by trifluoroacetic anhydride in presence of aluminium chloride at –8 – –10 °C. The procedure gives high overall yield and, unlike the earlier methods, does not include any organometallic reagents, therefore allowing scaling it up to several hundred grams, that makes the target compound much more readily available.

Keywords: heptyl (4-trifluoroacetyl)benzoate, neutral anion carrier, trifluoroacetic anhydride, trifluoroacetylation

For citation. Senin P. V., Stanishevskii L. S., Akayeu Y. B. An improved method for preparation of heptyl (4-trifluoroacetyl) benzoate. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 171–174. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-171-174

П. В. Сенин[1], Л. С. Станишевский[2], Е. Б. Окаев[2]

[1]ООО «Атотех-Хемета», Москва, Россия
[2]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГЕПТИЛОВОГО ЭФИРА 4-ТРИФТОРАЦЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. Разработан удобный трехстадийный метод синтеза гептилового эфира 4-трифторацетилбензойной кислоты, широко применяющегося в потенциометрическом анализе в качестве нейтрального переносчика анионов. Ключевой стадией метода является ацилирование толуола трифторуксусным ангидридом в присутствии хлорида алюминия при –8 – –10 °С. Данная процедура позволяет получить высокий общий выход продукта и, в отличие от описанных в литературе методик, не требует использования металлоорганических реагентов, что позволяет увеличить масштаб синтеза до сотен граммов и сделать целевой продукт значительно более доступным.

Ключевые слова: гептиловый эфир 4-трифторацетилбензойной кислоты, нейтральный переносчик анионов, трифторуксусный ангидрид, трифторацетилирование

Для цитирования. Сенин, П. В. Усовершенствованный метод получения гептилового эфира 4-трифторацетилбензойной кислоты / П. В. Сенин, Л. С. Станишевский, Е. Б. Окаев // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 171–174. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-171-174

Introduction. It is known [1] that double charged anions, being more hydrophilic than single-charged ones, are less likely to be extracted into an organic phase, including the membrane of an ion-selective electrode. To improve their extraction and, therefore, selectivity of their potentiometric determination, usually some neutral ion carrier binding to such anions is introduced into the electrode membrane. For such hydrophilic anions as sulfate, oxalate, acetate and, especially, carbonate, the most popular neutral carriers are trifluoroacetophenone derivatives, notably heptyl (4-trifluoroacetyl)benzoate, or (4-trifluoroacetyl)benzoic acid heptyl ester (TFABAHE), also known as *Carbonate ionophore I* [2].

Despite being commercially available, this compound is not as widely used as it might be, mainly due to its high cost caused by laboriousness of synthesis and necessity for use of organomagnesium or organolithium reagents [3]. The latter factor limits the possibility of large scale preparation and necessitates maintaining water- and air-tight conditions, thus greatly increasing production costs. Therefore, the development of some viable alternative procedure for preparation of TFABAHE is much desired.

The simplest possible way for synthesis of the target compound would be, obviously, through Friedel-Crafts type trifluoroacetylation of a suitable aromatic substrate (such as toluene) using trifluoroacetic anhydride as a reagent, followed by oxidation and esterification. Trifluoroacetic anhydride is known as

© Senin P. V., Stanishevskii L. S., Akayeu Y. B., 2019

a good promoter of aromatic substrate acylation by various carboxylic acids, due to formation of mixed anhydrides as intermediates. However, in those reactions trifluoroacetyl derivatives were never obtained (see, for example, [4]). Several successful trifluoroacetylations of aromatic compounds have been performed up to date. For instance, Ruiz at al [5] introduced trifluoroacetyl group into an aromatic moiety using $CoCl_2$ as a catalyst, but in this reaction diphenyl derivatives are formed as by-products, and besides, the method seems to be limited only to alkoxy substituted arenes. A non-catalytic double trifluoroacetylation occurred in [6], but the substrate was a highly reactive tertiary aromatic amine. Similarly, trifluoroacetylation of azulene proceeds without a catalyst [7], due to increased reactivity of its 5-membered ring. The only reference to direct trifluoroacetylation of plain arenes in the literature up to date seems to be in a paper of 1996 [8] where it has been achieved by two-step reaction sequence including preparation of 4-dimethylamino-1-trifluoroacetylpyridinium trifluoroacetate as an acylating agent. Despite reasonably good yields and convenient workup, scaled-up production of 4-trifluoroacetyltoluene and other trifluoroacetylated arenes by this method is not viable from the practical viewpoint, due to considerable amount of waste generated, large excess (more than twofold in total for two steps, taking into account the yield of the first step) of trifluoroacetic anhydride and use of highly flammable and toxic carbon disulfide.

Here we propose the alternative method for trifluoroacetylation of aromatics as a primary step for synthesis of heptyl (4-trifluoroacetyl)benzoate. The whole three step sequence includes treatment of toluene by trifluoroacetic anhydride in presence of aluminium chloride at –8 – –10 °C, followed by dichromate oxidation to a carboxylic acid with its subsequent esterification. As our experiments show, the method is easily scalable to hundred-gram amounts of the target product.

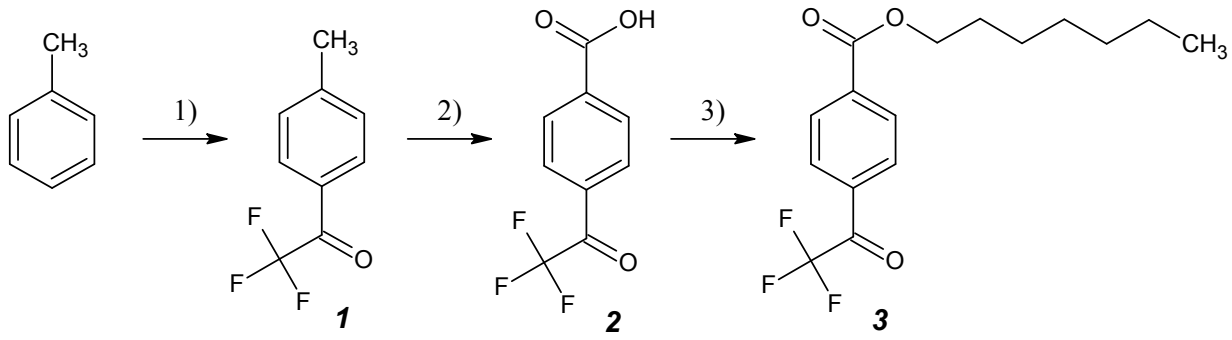
Results and discussion. At the first step (Scheme 1), toluene is trifluoroacetylated by the corresponding anhydride in dichloromethane. The reaction proceeds smoothly and in high yield, and the product contains no or almost no *ortho*-isomer admixture, as confirmed by ^{1}H NMR spectra. It is very important, however, to maintain the temperature of the reaction mixture no higher than –8 – –10 °C, for which purpose it is best to use a large ice-salt or snow-salt bath. If the temperature raises above this limit (and, especially, if it is allowed to get above 0 °C), considerable poly-acylation and tarring occurs, and the yield drops dramatically. It has been also found that the second important factor affecting the yield is quality of the catalyst; aluminium chloride purchased recently or purified by sublimation just before use, is strongly preferred.

The only significant drawback of this reaction, from the green chemistry viewpoint, is that aluminium chloride is used in excess, not in catalytic amounts, and is irrecoverably lost after the reaction. But, taking into account that it is not a highly toxic waste, the method still appears reasonably good, especially as compared to other synthetic procedures for preparation of the same target compound. It should be also noted that all attempts to decrease the amount of catalyst used without significant yield decrease, have proven unsuccessful.

The conversion of 4-trifluoroacetyl toluene ***1*** into the corresponding acid has been also improved over the procedure described earlier [3]. First, the use of acetic anhydride in acetic acid was avoided, thus simplifying extraction of the product, acid ***2***, from the resulting mixture, and decreasing the amount of organic solvent used. It is essential to note that sodium dichromate, not potassium dichromate, should be used as an oxidizer, because of the risk of potassium hydrogen sulfate crystallization during the synthesis. This can impede stirring and mixing, causing local overheating and possible reaction mixture outburst. However, chromium (VI) oxide works as well as sodium dichromate, although it is more expensive.

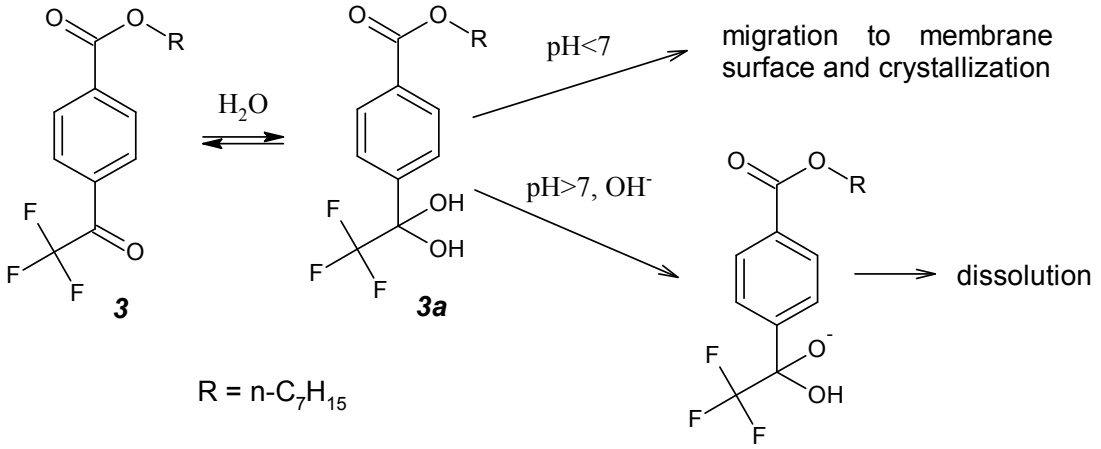
Finally, the third step is a standard esterification reaction. The possible alternative sequence of converting the acid to chloroanhydride, with subsequent ester formation, has proven to give no advantage over direct esterification.

It should be noted that compound ***3***, a clear, viscous liquid, easily absorbs water, including atmospheric moisture, producing its hydrated *gem*-diole form ***3a***. This process, shown in more detail at Scheme 2, is reversible, but in the water solution the equilibrium is shifted toward hydration. The effect of hydrate formation upon the analytical characteristics of ion-selective electrodes has been earlier discussed in [9].



1) $(CF_3CO)_2O$, $AlCl_3$, CH_2Cl_2, -10°C; 2) $Na_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, 60°C; 3) n-$C_7H_{15}OH$, H^+

Scheme 1. Synthesis of 4-trifluoroacetylbenzoic acid heptyl ester (TFABAHE)



Scheme 2. The behavior of compound **3** (TFABAHE) in acidic and basic solutions

Conclusion. We report here the improved method for synthesis of heptyl (4-trifluoroacetyl)benzoate (TFABAHE), an important neutral anion carrier. The method does not require any use of organometallic reagents and is easily scalable up to several hundred grams, allowing to produce the target ionophore in much cheaper and cleaner fashion.

Experimental. Trifluoroacetic anhydride and aluminium chloride have been purchased from Sigma-Aldrich and had the reagent grade of purity. IR spectra were recorded on Bruker ALPHA spectrometer by attenuated total reflection method (ATR Di) in the range from 4000 to 400 cm^{-1}. ^1H NMR (500.03 MHz) spectra were recorded on a Bruker AVANCE-500 NMR spectrometer. $CDCl_3$ was used as a solvent and the residual solvent signals (δ 7.26 ppm) served as an internal reference standard.

*1-(4-methylphenyl)-2,2,2-trifluoroethanone **1***. Into a 2L three-necked round-bottom flask, equipped with a mechanical stirrer, a thermometer and a dropping funnel, 228 g (1.7 mol) of aluminium chloride and 1200 mL of dichloromethane are placed. The mixture is then cooled to –10 °C or below by ice-salt or snow-salt mixture. A mixture of toluene (80 mL, 0.753 mol) and dichloromethane (100 mL) is added dropwise, stirred for a short while, and then a mixture of trifluoroacetic anhydride (100 mL, 0,709 mol) and dichloromethane (100 mL) is added dropwise, with vigorous stirring, maintaining the temperature at -8 °C – –10 °C or below. Normally the addition is complete within 2h, and the mixture is stirred for 1 additional hour, then poured into 1 kg of broken ice containing 100 ml of concentrated hydrochloric acid. The organic phase is separated, washed with water until neutral, and dried over magnesium sulfate. The solvent is distilled off, the rest is purified by vacuum distillation, collecting the fraction with b.p. 74–75 °C (15 torr). Yield 125 g (94 %), physical constants correspond to those given in [3]. NMR ^1H: 2,46 s (3H, CH_3), 7,34 d (2H, J = 7,9 Hz, ArH), 7,97 d (2H, J = 7,9 Hz, ArH).

4-(Trifluoroacetyl)benzoic acid ***2***. To a mixture of 125 mL of water, 300 mL of sulfuric acid and 100 g (0,531 mol) of ***1*** at 50–60 °C, 214 g (0,718 mol) of sodium dichromate dihydrate is added portion-wise with vigorous stirring, for approximately 1 hour, keeping the temperature below 70°C. The mixture then is stirred at the same temperature for 2 hours, and then heated on a boiling water bath for 15 min, cooled to room temperature and diluted with 500 mL of ice water. The product is extracted with ether (3x200 мл), the combined extracts are dried with magnesium sulfate. The solvent is evaporated in vacuo and the residue is crystallized from toluene, affording compound ***2*** with m.p. 178–179 °C. Yield 104 g (87 %), physical constants correspond to those given in [3].

4-(Trifluoroacetyl)benzoic acid heptyl ester ***3***. To a round-bottom flask, equipped with a reflux condenser and Dean-Stark receiver, 44 g (0,2 mol) of acid 2, 42 mL (0,29 mol) of heptanol-1, 200 mL of toluene and 2 g of *p*-toluenesulfonic acid. The mixture is refluxed for approximately 2 hours, until the calculated amount of water is separated. Then the solution is filtered through hydrated silica and toluene is distilled off. The residue is purified by distillation in vacuo (2 torr), collecting a fraction with b.p. 150–155°C and n_D^{15} 1.4720. Yield 65,7 g (88,5 %). IR spectrum, cm^{-1}: 2958, 2930, 2859 (CH), 1720 (C = O), 1612, 1588, 1506, 1468 (C = C_{arom}). NMR ^{1}H: 0,84 т (3H, J = 6,8 Hz, CH_3), 1,36 m (8H, CH_2), 1,78 m (2H, CH_2), 4,34 t (2H, J = 7,0 Hz, OCH_2), 8,09 d (2H, J = 8,5 Hz, ArH), 8,16 d (2H, J = 8,5 Hz, ArH).

The hydrate ***3a***, obtained from ***3*** in presence of water, is a white crystalline compound with no exact melting point (decomposes upon melting). IR spectrum, cm^{-1}: 3386, 3323 (broad, OH), 2956, 2937, 2920, 2860, 2848 (CH), 1690 (C = O), 1611, 1579, 1507, 1464 (C = C_{arom}). NMR ^{1}H: 0,84 t (3H, J = 6,8 Hz, CH_3), 1,37 m (8H, CH_2), 1,76 m (2H, CH_2), 4,06 s (2H, OH), 4,29 t (2H, J = 7,0 Hz, OCH_2), 7,74 d (2H, J = 8,5 Hz, ArH), 7,96 d (2H, J = 8,5 Hz, ArH).

References

1. Sessler J. L., Gale P. A., Cho W.-S. *Anion Receptor Chemistry*. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2006. 413 p.

2. Behringer C., Lehmann B., Haug J-P., Seiler K., Morf W. E., Hartman K., Simon W. Anion selectivities of trifluoroacetophenone derivatives as neutral ionophores in solvent-polymeric membranes. *Analytica Chimica Acta*., 1990, vol. 233, pp. 41–47. https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)83459-5

3. Knuniants I. L., Yakobson G. G. (eds.). *Syntheses of organofluorine compounds: monomers and intermediate products*. Moscow, Khimiya Publ., 1977, pp. 251–253 (in Russian).

4. Bourne E. J., Stacey M., Tatlow J. C., Tedder J. M. Studies of trifluoroacetic acid. Part III. The use of trifluoroacetic anhydride in the synthesis of aromatic ketones and sulphones. *Journal of the Chemical Society (Resumed), 1951, pp.* 718–720. https://doi.org/10.1039/jr9510000718

5. Ruiz J., Gilbert L., Astruc D. $CoCl_2$ catalyzed trifluoroacetylation of aromatics using trifluoroacetic anhydride. *Industrial Chemistry Library. Vol. 8. The Roots of Organic Development*, 1996, pp. 39–47. https://doi.org/10.1016/s0926-9614(96)80008-6

6. Hojo M., Masuda R., Okada E. Nucleophilic nitrogen-nitrogen exchange reaction at aromatic carbon atoms – reaction of N,N-dimethyl-2,4-bistrifluoroacetyl-1-naphthylamine with various amines. *Tetrahedron Letters*, 1987, vol. 28, no 49, pp. 6199–6200. https://doi.org/10.1016/s0040-4039(00)61845-2

7. Anderson A. G., Anderson R. J. The Reaction of Azulenes with Trifluoro- and Trichloroacetic Anhydride. *Journal of Organic Chemistry*, 1962, vol. 27, no. 10, pp. 3578–3581. https://doi.org/10.1021/jo01057a044

8. Simchen G., Schmidt A. Eine einfache Methode zur Darstellung von Aryl-trifluormethylketonen. *Synthesis,* 1996, no. 9, pp. 1093–1094. https://doi.org/10.1055/s-1996-4444

9. Matveichuk Y., Akayeu Y., Rakhman'ko E. Hydration of p-trifluoroacetyl benzoic acid heptyl ester: how it affects analytical characteristics of sulfate selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts. *Chemical Papers*, 2018, vol. 72, no. 2, pp. 509–514. https://doi.org/10.1007/s11696-017-0294-5

Информация об авторах

Сенин Павел Владимирович – инженер по продажам, ООО «Атотех-Хемета» (Волоколамское шоссе 73, оф. 623, 125424, Москва, Российская Федерация). E-mail: senin_pv@mail.ru

Станишевский Леонид Станиславович – д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет.

Окаев Евгений Борисович – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: akayeu@bsu.by

Information about the authors

Pavel V. Senin – Sales Engineer, Atotech-Khemeta Ltd. (73, Volokolamskoe Highway, office 623, 125424, Moscow, Russian Federation). E-mail: senin_pv@mail.ru

Leonid S. Stanishevskii – D. Sc. (Chemistry), Professor, Belarusian State University.

Yauhen B. Akayeu – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: akayeu@bsu.by

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

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.92
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-175-181

Поступила в редакцию 26.11.2018
Received 26.11.2018

А. Л. Гурский, В. Н. Жабинский, В. А. Хрипач

Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ПРЯМАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ *i*-СТЕРОИДНЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ В 6-КЕТОНЫ: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ БРАССИНОСТЕРОИДОВ

Аннотация. Разработан одностадийный метод трансформации 3α,5-цикло-6β-метиловых эфиров стероидов в соответствующие 3α,5-цикло-6-кетоны – ключевые интермедиаты в синтезе брассиностероидов под действием метил(трифторметил)диоксирана. Возможности метода продемонстрированы на примере получения биосинтетического предшественника брассинолида – 3-дегидротеастерона.

Ключевые слова: брассиностероиды, брассинолид, *i*-стероидная перегруппировка, окисление, диоксираны

Для цитирования. Гурский, А. Л. Прямая трансформация *i*-стероидных метиловых эфиров в 6-кетоны: использование в синтезе брассиностероидов / А. Л. Гурский, В. Н. Жабинский, В. А. Хрипач // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 175–181. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-175-181

A. L. Gurskii, V. N. Zhabinskii, V. A. Khripach

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

DIRECT TRANSFORMATION OF *i*-STEROID METHYL ETHERS IN 6-KETONES: THE USE IN THE SYNTHESIS OF BRASSINOSTEROIDS

Abstract. A one-step method for the transformation of 3α,5-cyclo-6β-methyl ethers of steroids into the corresponding 3α,5-cyclo-6-ketones under the action of methyl (trifluoromethyl) dioxirane has been developed. The possibilities of the method have been demonstrated by preparing 3-dehydrotesterone, the biosynthetic precursor of brassinolide.

Keywords: brassinosteroids, brassinolide, *i*-steroid rearrangement, oxidation, dioxiranes

For citation. Gurskii A. L., Zhabinskii V. N., Khripach V. A. Direct transformation of *i*-steroid methyl ethers in 6-ketones: the use in the synthesis of brassinosteroids. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 175–181 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-175-181

Введение. Большинство методов построения циклической части брассиностероидов (БС) основаны на использовании *i*-стероидной перегруппировки [1]. Данная реакция обычно проводится кипячением тозилатов **2** в водном ацетоне или в метаноле в присутствии оснований. В первом случае происходит образование *i*-стероидных спиртов **3**, а при сольволизе тозилатов **2** метанолом образуются метиловые эфиры **5** (рис. 1). Получаемые окислением спиртов **3** 6-кетоны **4** являются удобными интермедиатами в синтезе БС при условии, что требуемый углеродный скелет боковой цепи целевых соединений уже сформирован. Если же это только предстоит сделать, использование *i*-стероидных метиловых эфиров **5** является предпочтительным, поскольку, в отличие от кетонов **4**, данный элемент структуры устойчив к действию используемых для построения боковой цепи металлорганических реагентов. Недостатком такого подхода является необходимость введения 6-кетогруппы путем регенерации 3β-гидрокси-Δ^5-функциональности и дальнейшего проведения цепи превращений **1**-> **2**-> **3**-> **4** [2–4]. Решением проблемы могла бы стать прямая трансформация метиловых эфиров **5** в кетоны **4**. Поэтому цель настоящей работы – разработка метода такой трансформации и демонстрация его полезности для получения БС.

© Гурский А. Л., Жабинский В. Н., Хрипач В. А., 2019

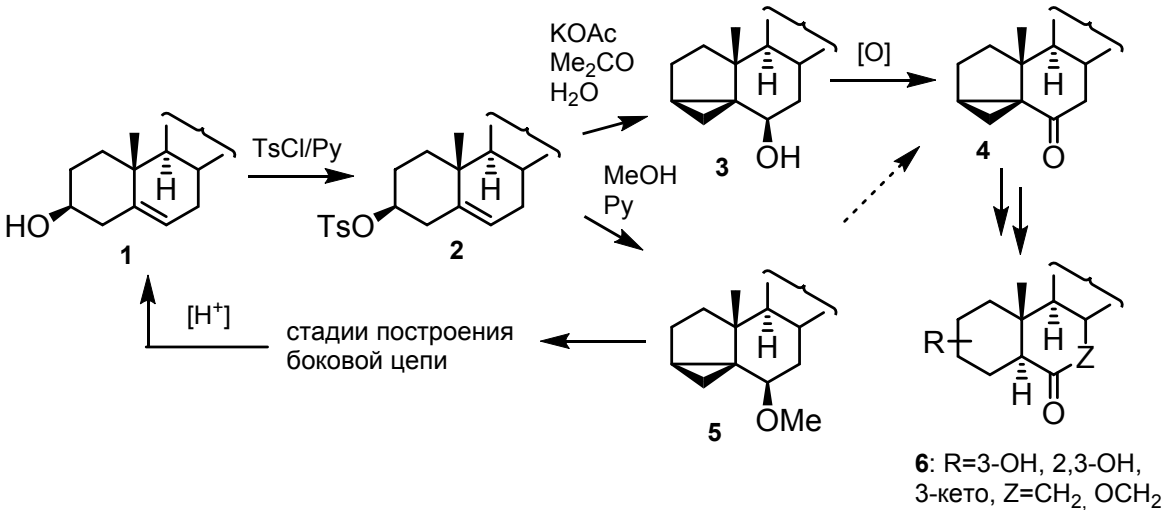


Рис. 1. Использование *i*-стероидной перегруппировки в синтезе БС

Fig. 1. *i*-Steroid rearrangement in the synthesis of BS

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР ^{1}H регистрировали на приборе фирмы Bruker BioSpin AVANCE 500 (500 МГц) в дейтерохлороформе. Значения химических сдвигов даны относительно сигнала остаточного $CHCl_3$ (δ_H 7,26). Использованные в работе реактивы приобретены у фирмы Sigma-Aldrich. Протекание реакций контролировали методом ТСХ на пластинах Merck 60 F254. Очистку синтезируемых соединений проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Merck 60 (0,063–0,2 мм).

(22*R*,23*R*)-22,23-Диацетокси-3α,5-цикло-5α-кампестан-6-он (10). К раствору (22*R*,23*R*)-22,23-диацетокси-6β-метокси-3α,5-цикло-5α-кампестан-6-она **9** (1,1 г, 2,1 ммоль, получен по методике [5, 6]) и 1,1,1-трифторацетона (0,6 г, 5,4 ммоль) в смеси диметоксиметана (13 мл) и ацетонитрила (7 мл) прибавляли 4×10^{-4} М водный раствор Na_2EDTA (7 мл) и полученную смесь охлаждали до 0 °С. При перемешивании к реакционной смеси за 4 ч прибавляли порциями сухую смесь оксона (14,2 г, 46 ммоль) и гидрокарбоната натрия (6,2 г, 0,074 моль). К полученной суспензии добавляли воду (50 мл) и этилацетат (150 мл). Органический слой отделяли, промывали насыщенным раствором NaCl, сушили безводным сульфатом натрия, фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент: этил ацетат-петролейный эфир). Получали исходный стероид **9** (0,40 г) и продукт **10** (0,46 г, 43 %, 67 % brsm) в виде масла. Спектр ЯМР ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 5,32 (dd, *J* = 9,0, 1,6 Hz, 1H), 5,15 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H), 2,49 – 2,36 (m, 1H), 2,01 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 1,01 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H), 0,99 (s, 3H), 0,95 (d, *J* = 8,1 Hz, 3H), 0,93 (d, *J* = 6,7 Hz, 3H), 0,89 (d, *J* = 6,7 Hz, 3H), 0,73 (s, 3H), 0,70 (t, *J* = 4,8 Hz, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ 209,64, 170,68 (2C), 75,88, 74,28, 56,99, 52,43, 46,84, 46,40, 46,10, 44,77, 42,68, 39,94, 39,76, 37,07, 35,42, 34,90, 33,58, 30,52, 28,30, 26,01, 24,05, 22,96, 21,08, 21,01(2C), 20,45, 19,80, 12,96, 11,97, 11,75, 11,19.

(22*R*,23*R*)-22,23-Диацетокси-5α-кампестан-3,6-дион (12). К раствору кетона **10** (100 мг, 0,19 ммоль) в диоксане (1,6 мл) добавляли 1М водный раствор серной кислоты (0,3 мл) и полученную смесь нагревали при 100 °С 6 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли водой (20 мл) и водный слой экстрагировали хлороформом (80 мл). Органический слой объединяли, сушили безводным сульфатом натрия, фильтровали, концентрировали при пониженном давлении. Остаток растворяли в дихлорметане (2 мл) и к полученному раствору при комнатной температуре добавляли реагент Десса–Мартина (133 мг, 0,31 ммоль). Суспензию перемешивали 30 мин при комнатной температуре, после чего к реакционной смеси прибавляли растворы тиосульфата натрия (1 мл) и гидрокарбоната натрия (5 мл). Органический слой отделяли, водный – экстрагировали этилацетатом (3×10 мл). Объединенные органические слои дополнительно промывали раствором гидрокарбоната натрия, сушили над сульфатом натрия, фильтровали и упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле (элюент:

этилацетат–петролейный эфир). Получали продукт **12** (81 мг, 78 %) в виде масла. Спектр ЯМР ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 5,33 (d, *J* = 8,9 Hz, 1H), 5,16 (d, *J* = 8,9 Hz, 1H), 2,65 – 2,52 (m, 2H), 2,46–2,26 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,99 (s, 3H), 1,02 (d, *J* = 6,7 Hz, 3H), 0,96 (d, *J* = 6,9 Hz, 3H), 0,96 (s, 3H), 0,94 (d, *J* = 6,9 Hz, 3H), 0,90 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H), 0,72 (s, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ 211,31, 209,03, 170,68, 170,64, 75,78, 74,21, 57,53, 56,56, 53,44, 52,44, 46,54, 42,92, 41,28, 39,91, 39,39, 38,15, 38,07, 37,43, 37,02, 30,48, 28,14, 23,96, 21,72, 21,03, 20,96, 20,40, 12,90, 12,65, 11,92, 11,14.

(22*R*,23*R*)-3β,22,23-Тригидрокси-5α-кампестан-6-он 22,23-ацетонид (16). К раствору кетона **10** (150 мг, 0,29 ммоль) в уксусной кислоте (5 мл) добавляли 10 %-ный водный раствор серной кислоты (0,03 мл) и полученную смесь нагревали при 110 °С в течение 3 ч. Растворитель упаривали при пониженном давлении, к остатку добавляли раствор КОН (250 мг) в метаноле (5 мл), полученный раствор выдерживали при 45 °С в течение 12 ч и разбавляли водой (50 мл). Водный слой экстрагировали хлороформом (3×30 мл). Органические слои объединяли, сушили безводным сульфатом натрия, фильтровали, концентрировали при пониженном давлении. Остаток растворяли в смеси сухих ацетона (5 мл) и тетрагидрофурана (2 мл) и к полученному раствору добавляли 2,2-диметоксипропан (0,07 мл, 0,57 ммоль) и *n*-толуолсульфокислоту (5 мг). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 3 ч, добавляли триэтиламин (0,1 мл) и концентрировали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на колонке с силикагеле (элюент: этилацетат–петролейный эфир). Получали продукт **16** (97 мг, 68 % за три стадии) в виде масла. Спектр ЯМР ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 3,83 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 3,73 (dd, *J* = 8,2, 4,3 Hz, 1H), 3,62–3,53 (m, 1H), 2,32 (dd, *J* = 13,2, 4,4 Hz, 1H), 2,22 (d, *J* = 10,4 Hz, 1H), 1,37 (s, 3H), 1,34 (s, 3H), 0,98 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H), 0,94 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H), 0,89 (d, *J* = 6,9 Hz, 3H), 0,85 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H), 0,76 (s, 3H), 0,67 (s, 3H), Спектр ЯМР ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ 210,97, 107,73, 80,61, 79,29, 70,83, 56,88, 56,64, 54,01, 53,53, 46,83, 43,08, 41,10, 40,75, 39,42, 38,12, 36,78, 36,32, 30,85, 30,78, 30,19, 27,96, 27,41, 24,01, 21,68, 21,33, 18,56, 13,30, 12,78, 11,91, 10,11.

(22*R*,23*R*)-22,23-Дигидрокси-5α-кампестан-3,6-дион (13). К раствору спирта **16** (86 мг, 0.18 ммоль) в дихлорметане (2 мл) при комнатной температуре добавляли реагент Десса–Мартина (150 мг, 0,35 ммоль). Полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин, после чего к реакционной смеси прибавляли насыщенные растворы тиосульфата натрия (2 мл) и гидрокарбоната натрия (10 мл). Органический слой отделяли, водный – экстрагировали этилацетатом (3×10 мл). Объединенные органические слои дополнительно промывали насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, сушили безводным сульфатом натрия, фильтровали и упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в смеси уксусной кислоты (5 мл) и воды (1 мл) и полученный раствор нагревали при 100 °С в течение 1 ч. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток хроматографировали на силикагеле (элюент: этилацетат–петролейный эфир). Получали продукт **13** (40 мг, 51 %) в виде масла. Его ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектры совпадают с опубликованными для данного соединения [7].

Результаты и их обсуждение. Известны различные методы трансформации метиловых эфиров в кетоны: триоксидом хрома в уксусной кислоте [8], перекисью водорода в присутствии Br_2 или HBr [9], диоксидом азота [10], гексафторидом урана [11], надуксусной кислотой в присутствии терпиридинового комплекса марганца [12], броматом натрия в присутствии церий аммоний нитрата [13], гипохлоритом кальция [14]. Недостатки большинства из них (жесткие условия проведения реакции, токсичность и малая доступность реагентов, низкие выходы) вынуждают химиков разрабатывать новые методы для превращения метиловых эфиров в кетоны на конкретном классе химических соединений. Наше внимание в этой связи привлекла работа [15], в которой описано превращение стероидных С-3 метиловых и бензиловых эфиров в 3-кетоны под действием диметилдиоксирана. Возможность проведения аналогичной трансформации на С-6 метиловых эфирах была показана нами в ходе синтеза 24-алкил-22-гидроксистероидов [16], когда при эпоксидировании Δ^{22}-связи производного с 6β-метильной группой под действием метил(трифторметил)диоксирана наряду с ожидаемым 22,23-эпоксидом наблюдалось образование в качестве побочного продукта соответствующего 6-кетона.

В качестве исходного соединения для проведения реакции окисления использовано соединение **9** (рис. 2), доступное из стигмастерина **7** через стадии получения альдегида **8** и дальнейшего

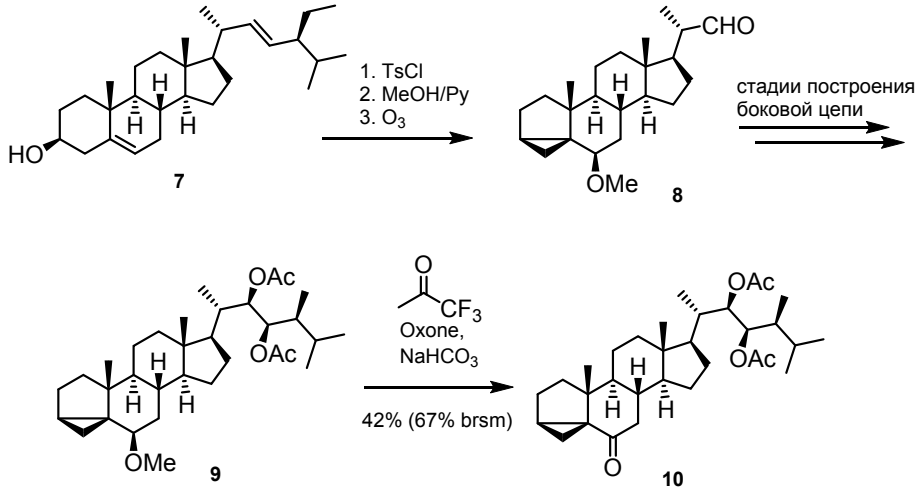


Рис. 2. Реакция метилового эфира **9** с метил(трифторметил)диоксираном
Fig. 2. The reaction of the methyl ether **9** with methyl(trifluoromethyl)dioxirane

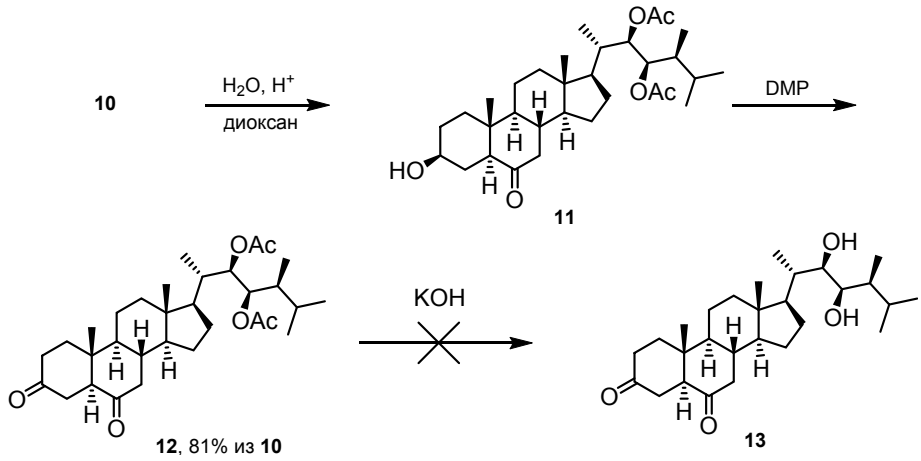


Рис. 3. Попытка синтеза 3-дегидротеастерона **13** через дикетондиацетат **12**
Fig. 3. Attempted synthesis of 3-dehydroteasterone **13** *via* diketodiacetate **12**

построения боковой цепи [5, 6]. Выбор реагента для проведения трансформации **9** в **10** был сделан в пользу более активного (в сравнении с диметилдиоксираном) метил(трифторметил)диоксирана. Последний генерировали *in situ* при обработке 1,1,1-трифторацетона оксоном. Реакция получения диоксирана и последующего окисления метилового эфира **9** протекала в очень мягких условиях (0 °C). Важным условием достижения хорошего выхода целевого продукта **10** была остановка процесса до полного использования соединения **9**, что позволило достичь выхода 67 % в расчете на использованный эфир **9**.

Соединение **10** неоднократно было использовано в качестве ключевого интермедиата для синтеза БС, включая получение брассинолида, кастастерона, теастерона и тифастерина [17], секастерина [18], [26–$^2H_3$]-брассиностероидов [2]. В настоящей работе оно использовано для синтеза биосинтетического предшественника брассинолида – 3-дегидротеастерона **13** [19, 20].

Первоначальный план превращения **10** в **13** включал раскрытие пропанового цикла под действием кислоты, окисление образующегося 3β-спирта **11** в 3,6-дикетондиацетат **12** и омыление последнего (рис. 3). Однако стадия омыления протекала с очень низким выходом с образованием в качестве побочного продукта Δ^4-3,6-дикетона, который наблюдался даже при проведении реакции в среде аргона. Очевидно, что стероидные 3,6-дикетоны неустойчивы в щелочной среде. Проблема была решена путем использования ацетонидной защиты 22,23-диольной группировки

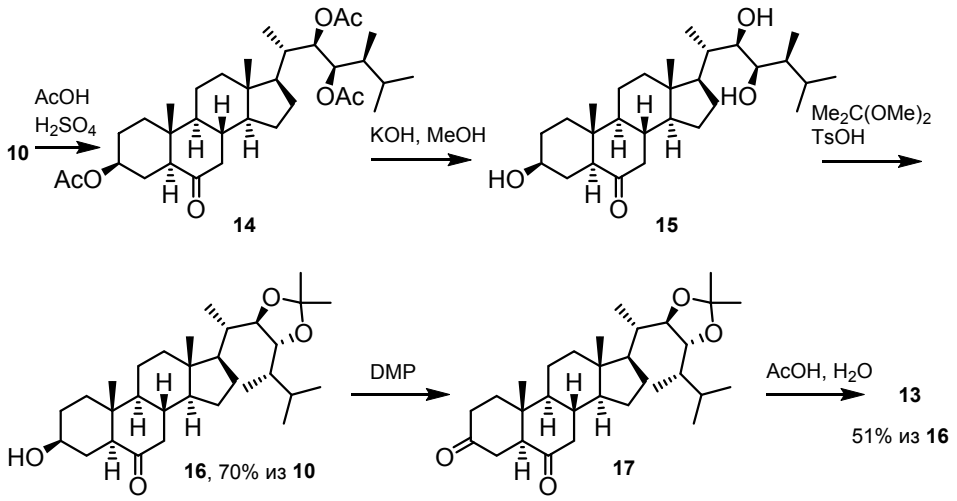


Рис. 4. Синтез 3-дегидротеастерона **13**

Fig. 4. Synthesis of 3-dehydroteasterone **13**

триола **15** после омыления триацетата **14** (рис. 4). Окисление 3β-гидроксильной группы спирта **16** реагентом Десса-Мартина дало соединение **17**, снятие защитной группировки в котором обработкой водной уксусной кислотой привело к целевому 3-дегидротеастерону **13**.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработан одностадийный метод трансформации 3α,5-цикло-6β-метиловых эфиров стероидов в соответствующие 3α,5-цикло-6-кетоны и осуществлен синтез биосинтетического предшественника брассинолида – 3-дегидротеастерона.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Х18УКА-010).

Acknowledgement. The work has ben performed with the financial support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project no. Х18УКА-010).

Список использованных источников

1. Khripach, V. A. Brassinosteroids. A New Class of Plant Hormones / V. A. Khripach, V. N. Zhabinskii, A. de Groot. – San Diego, 1999. – 456 c. https://doi.org/10.1016/B978–0–12–406360–0.X5000-X

2. Synthesis of [26–$^2H_3$]brassinosteroids / V. A. Khripach [et al.] // Steroids. – 2002. – Vol. 67, No 7. – P. 587–595. https://doi.org/10.1016/S0039–128X(02)00004-1

3. Litvinovskaya, R. P. Synthesis of 28-homobrassinosteroids modified in the 26-position / R. P. Litvinovskaya, M. E. Raiman, V. A. Khripach // Chem. Nat. Compd. – 2009. – Vol. 45, No 5. – P. 647–652. https://doi.org/10.1007/s10600-009-9439-2

4. Synthesis of deuterium-labeled (24R)-methyl brassinosteroids / V. A. Khripach [et al.] // J. Labelled Compd. Radiopharm. – 2011. – Vol. 54. – P. 332–336. https://doi.org/10.1002/jlcr.1874

5. Khripach, V. A. Synthesis of (22R,23R,24S)-24-methyl-5α-cholestane-3β,6α,22,23-tetraol, a biosynthetic precursor of brassinolide / V. A. Khripach, V. N. Zhabinskii, N. D. Pavlovskii // Russ. J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 37, No 11. – P. 1570–1574. https://doi.org/10.1023/A:1013804119279

6. Hurski, A. A short convergent synthesis of the side chains of brassinolide, cathasterone, and cryptolide / A. Hurski, V. Zhabinskii, V. Khripach // Tetrahedron Lett. – 2013. – Vol. 54, No 6. – P. 584–586. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.11.094

7. 3-Oxoteasterone and the epimerization of teasterone – identification in lily anthers and *Distylium racemosum* leaves and its biotransformation into typhasterol / H. Abe [et al.] // Biosci. Biotechnol. Biochem. – 1994. – Vol. 58, No 5. – P. 986–989. https://doi.org/10.1271/bbb.58.986

8. Angyal, S. J. Oxidative demethylation with chromium trioxide in acetic acid / S. J. Angyal, K. James // Carbohydr. Res. – 1970. – Vol. 12, No 1. – P. 147–149. https://doi.org/10.1016/S0008–6215(00)80237-2

9. Catalytic processes of oxidation by hydrogen peroxide in the presence of Br_2 or HBr / A. Amati [et al.] // Org. Process Res. Dev. – 1998. – Vol. 2, No 4. – P. 261–269. https://doi.org/10.1021/op980028j

10. Suzuki, H. Direct oxidation of methyl ethers to carbonyl compounds with a combination of nitrogen dioxide and water in the presence or absence of ozone / H. Suzuki, T. Takeuchi, T. Mori // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1997. – Vol. 70, No 12. – P. 3111–3115. https://doi.org/10.1246/bcsj.70.3111

11. Olah, G. A. Synthetic methods and reactions. 17. Uranium hexafluoride, a convenient new oxidizing agent for organic synthesis / G. A. Olah, J. Welch, T.-L. Ho // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98, No 21. – P. 6717–6718. https://doi.org/10.1021/ja00437a059

12. Manganese terpyridine artificial metalloenzymes for benzylic oxygenation and olefin epoxidation / C. Zhang [et al.] // Tetrahedron. – 2014. – Vol. 70, No 27. – P. 4245–4249. https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.03.008

13. Olah, G. A. Cerium(IV) ammonium nitrate-catalyzed oxidative cleavage of alkyl and silyl ethers with sodium bromate / G. A. Olah , B. G. Gupta , A. P. Fung // Synthesis. – 1980, No 11. – P. 897–898. https://doi.org/10.1055/s-1980-29258

14. Gilissen, P. J. Oxidation of secondary methyl ethers to ketones / P. J. Gilissen, D. Blanco-Ania, F. P. J. T. Rutjes // J. Org. Chem. – 2017. – Vol. 82, No 13. – P. 6671–6679. https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b00632

15. van Heerden, F. R. Direct transformation of steroidal ethers into ketones by dimethyldioxirane / F. R. van Heerden, J. T. Dixon, C. W. Holzapfel // Tetrahedron Lett. – 1992. – Vol. 33, N 48. – P. 7399–7402. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)60199-5

16. Hurski, A. L. A new approach to the side chain formation of 24-alkyl-22-hydroxy steroids: application to the preparation of early brassinolide biosynthetic precursors / A. L. Hurski, V. N. Zhabinskii, V. A. Khripach // Steroids. – 2012. – Vol. 77, No 7. – P. 780–790. https://doi.org/10.1016/j.steroids.2012.03.010

17. Aburatani, M. Facile syntheses of brassinosteroids: brassinolide, castasterone, teasterone and typhasterol / M. Aburatani, T. Takeuchi, K. Mori // Agric. Biol. Chem. – 1987. – Vol. 51, No 7. – P. 1909–1913. https://doi.org/10.1271/bbb1961.51.1909

18. Synthesis of secasterol and 24-episecasterol and their toxicity for MCF-7 cells / V. A. Khripach [et al.] // Russ. J. Bioorg. Chem. – 2010. – Vol. 36, No 6. – P. 746–754. https://doi.org/10.1134/S1068162010060117

19. 3-Dehydroteasterone, a 3,6-diketobrassinosteroid as a possible biosynthetic intermediate of brassinolide from wheat grain / T. Yokota [et al.] // Biosci. Biotechnol. Biochem. – 1994. – Vol. 58, No 6. – P. 1183–1185. https://doi.org/10.1271/bbb.58.1183

20. Possible involvement of 3-dehydroteasterone in the conversion of teasterone to typhasterol in cultured cells of *Catharanthus roseus* / H. Suzuki [et al.] // Biosci. Biotechnol. Biochem. – 1994. – Vol. 58, No 6. – P. 1186–1188. https://doi.org/10.1271/bbb.58.1186

References

1. Khripach V. A., Zhabinskii V. N., de Groot A. *Brassinosteroids. A New Class of Plant Hormones*. San Diego, Academic Press, 1999. 456 p. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-406360-0.X5000-X

2. Khripach V. A., Zhabinskii V. N., Konstantinova O. V., Antonchick A. P., Schneider B. Synthesis of [26–$^{2}H_{3}$] brassinosteroids. *Steroids*, 2002, vol. 67, no 7, pp. 587–595. https://doi.org/10.1016/S0039-128X(02)00004–1

3. Litvinovskaya R. P., Raiman M. E., Khripach V. A. Synthesis of 28-homobrassinosteroids modified in the 26-position. *Chemistry of Natural Compounds*, 2009, vol. 45, no 5, pp. 647–652. https://doi.org/10.1007/s10600-009-9439-2

4. Khripach V. A., Zhabinskii V. N., Gulyakevich O. V., Ermolovich Y. V., Konstantinova O. V. Synthesis of deuterium-labeled (24R)-methyl brassinosteroids. *Journal of Labelled Compounds & Radiopharmaceuticals*, 2011, vol. 54, pp. 332–336. https://doi.org/10.1002/jlcr.1874

5. Khripach V. A., Zhabinskii V. N., Pavlovskii N. D. Synthesis of (22R,23R,24S)-24-methyl-5α-cholestane-3β,6α,22,23-tetraol, a biosynthetic precursor of brassinolide. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, vol. 37, no 11, pp. 1570–1574. https://doi.org/10.1023/A:1013804119279

6. Hurski A., Zhabinskii V., Khripach V. A short convergent synthesis of the side chains of brassinolide, cathasterone, and cryptolide. *Tetrahedron Letters*, 2013, vol. 54, no 6, pp. 584–586. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.11.094

7. Abe H., Honjo C., Kyokawa Y., Asakawa S., Natsume M., Narushima M. 3-Oxoteasterone and the epimerization of teasterone – identification in lily anthers and *Distylium racemosum* leaves and its biotransformation into typhasterol. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 1994, vol. 58, no 5, pp. 986–989. https://doi.org/10.1271/bbb.58.986

8. Angyal S. J., James K. Oxidative demethylation with chromium trioxide in acetic acid. *Carbohydrate Research*, 1970, vol. 12, no 1, pp. 147–149. https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)80237-2

9. Amati A., Dosualdo G., Zhao L., Bravo A., Fontana F., Minisci F., Bjørsvik H.-R. Catalytic processes of oxidation by hydrogen peroxide in the presence of Br_2 or HBr. *Organic Process Research & Development*, 1998, vol. 2, no 4, pp. 261–269. https://doi.org/10.1021/op980028j

10. Suzuki H., Takeuchi T., Mori T. Direct oxidation of methyl ethers to carbonyl compounds with a combination of nitrogen dioxide and water in the presence or absence of ozone. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1997, vol. 70, no 12, pp. 3111–3115. https://doi.org/10.1246/bcsj.70.3111

11. Olah G. A., Welch J., Ho T.-L. Synthetic methods and reactions. 17. Uranium hexafluoride, a convenient new oxidizing agent for organic synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 1976, vol. 98, no 21, pp. 6717–6718. https://doi.org/10.1021/ja00437a059

12. Zhang C., Srivastava P., Ellis-Guardiola K., Lewis J. C. Manganese terpyridine artificial metalloenzymes for benzylic oxygenation and olefin epoxidation. *Tetrahedron*, 2014, vol. 70, no 27, pp. 4245–4249. https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.03.008

13. Olah G. A., Gupta B. G., Fung A. P. Cerium(IV) ammonium nitrate-catalyzed oxidative cleavage of alkyl and silyl ethers with sodium bromate. *Synthesis*, 1980, no 11, pp. 897–898. https://doi.org/10.1055/s-1980-29258

14. Gilissen P. J., Blanco-Ania D., Rutjes F. P. J. T. Oxidation of secondary methyl ethers to ketones. *The Journal of Organic Chemistry*, 2017, vol. 82, no 13, pp. 6671–6679. https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b00632

15. van Heerden F. R., Dixon J. T., Holzapfel C. W. Direct transformation of steroidal ethers into ketones by dimethyldioxirane. *Tetrahedron Letters*, 1992, vol. 33, no 48, pp. 7399–7402. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)60199-5

16. Hurski A. L., Zhabinskii V. N., Khripach V. A. A new approach to the side chain formation of 24-alkyl-22-hydroxy steroids: application to the preparation of early brassinolide biosynthetic precursors. *Steroids*, 2012, vol. 77, no 7, pp. 780–790. https://doi.org/10.1016/j.steroids.2012.03.010

17. Aburatani M., Takeuchi T., Mori K. Facile syntheses of brassinosteroids: brassinolide, castasterone, teasterone and typhasterol. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1987, vol. 51, no 7, pp. 1909–1913. https://doi.org/10.1271/bbb1961.51.1909

18. Khripach V. A., Zhabinskii V. N., Gulyakevich O. V., Konstantinova O. V., Misharin A. Y., Mekhtiev A. R., Timofeev V. P., Tkachev Y. V. Synthesis of secasterol and 24-episecasterol and their toxicity for MCF-7 cells. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2010, vol. 36, no 6, pp. 746–754. https://doi.org/10.1134/S1068162010060117

19. Yokota T., Nakayama M., Wakisaka T., Schmidt J., Adam G. 3-Dehydroteasterone, a 3,6-diketobrassinosteroid as a possible biosynthetic intermediate of brassinolide from wheat grain. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 1994, vol. 58, no 6, pp. 1183–1185. https://doi.org/10.1271/bbb.58.1183

20. Suzuki H., Inoue T., Fujioka S., Takatsuto S., Yanagisawa T., Yokota T., Murofushi N., Sakurai A. Possible involvement of 3-dehydroteasterone in the conversion of teasterone to typhasterol in cultured cells of *Catharanthus roseus*. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 1994, vol. 58, no 6, pp. 1186–1188. https://doi.org/10.1271/bbb.58.1186

Информация об авторах

Гурский Алексей Леонидович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ahurski@iboch.by

Жабинский Владимир Николаевич – член-корреспондент, д-р хим. наук, доцент, гл. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vz@iboch.by

Хрипач Владимир Александрович – академик, д-р хим. наук, профессор, зав. лабораторией, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: khripach@iboch.by

Information about the authors

Alaksei L. Gurskii – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ahurski@iboch.by

Vladimir N. Zhabinskii – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Chief researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vz@iboch.by

Vladimir A. Khripach – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: khripach@iboch.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 577.17.083:175.322
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-182-187

Поступила в редакцию 26.11.2018
Received 26.11.2018

А. М. Горькавая, А. А. Гилеп, Г. В. Сергеев

Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

МОЛЕКУЛЯРНОЕ КЛОНИРОВАНИЕ, ГЕТЕРОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПРЕССИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ СОМАТОТРОПИНА ЧЕЛОВЕКА

Аннотация. Соматотропин – гормон пептидной природы, синтезирующийся в передней доле гипофиза и усиливающий пролиферацию клеток и рост организма. В результате проведенного исследования разработана конструкция для периплазматической экспрессии рекомбинантного соматотропина человека на основе плазмиды pNic, подобраны условия для периплазматической бактериальной экспрессии (42 ч, 30 °С), способы выделения и очистки препарата целевого белка, не содержащего гистидинового кластера. Получен препарат целевого белка высокой степени очистки и соответствующего природному по молекулярной массе (MW 22301,9 Да). Общее количество полученного рекомбинантного соматотропина человека составило 2,85 мг на литр среды.

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

Для цитирования. Горькавая, А. М. Молекулярное клонирование, гетерологическая экспрессия и получение соматотропина человека / А. М. Горькавая, А. А. Гилеп, Г. В. Сергеев // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 182–187. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-182-187

A. M. Gorkavaya, A. A. Gilep, G. V. Sergeev

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

MOLECULAR CLONING, HETEROLOGICAL EXPRESSION AND PRODUCTION OF THE HUMAN GROWTH HORMONE

Abstract. Growth hormone (GH) is a polypeptide produced in the anterior pituitary lobe that triggers different biochemical pathways and increases cell proliferation and growth. In this work, the pNic based vector for periplasmatic secretion was developed. Recombinant human growth hormone was produced via periplasmatic secretion (42h, 30 °C) followed by several steps of purification. GH obtained does not contain His-tag. Expression level of 2,85 mg per 1 liter of bacterial culture was achieved.

Keywords: Growth hormone, recombinant protein, bacterial expression, periplasmatic secretion, *E.coli*

For citation: Gorkavaya A. M., Gilep A. A., Sergeev G. V. Molecular cloning, heterological expression and production of the human growth hormone. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 182–187 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-182-187

Введение. Соматотропин – гормон пептидной природы, синтезирующийся в передней доле гипофиза и усиливающий пролиферацию клеток и рост организма. У высших позвоночных ген, кодирующий гормон роста, состоит из пяти экзонов и четырех интронов. Существует несколько изоформ соматотропина человека, наиболее распространенная – с молекулярной массой 22 кДа, состоящая из 191 аминокислотного остатка и содержащая две дисульфидные связи [1–3].

Существуют различные подходы к получению рекомбинантых белков методом бактериальной экспрессии. При цитозольной экспрессии под сильным промотором многие белки, накапливаясь в цитоплазме, формируют тельца включения, что приводит к необходимости довольно длительной процедуры солюбилизации и рефолдинга, который не всегда является успешным и снижает выход нативного продукта. Этого можно избежать путем добавления бактериального сигнального пептида к N-концевой последовательности синтезируемого белка. В этом случае рекомбинантные белки могут проходить через мембрану и накапливаться в периплазматическом пространстве клеток *E. coli* в нативной форме. После транспортировки белка в периплазму сигнальный пептид отщепляется лидерной пептидазой, локализованной на внутренней мембране

© Горькавая А. М., Гилеп А. А., Сергеев Г. В., 2019

клетки [4, 5]. Существует ряд преимуществ периплазматической экспрессии рекомбинантных ферментов: белок синтезируется в активной форме и его накопление происходит в периплазме, что позволяет облегчить его последующие выделение и очистку. Дисульфидные оксидоредуктазы и изомеразы, локализованные в периплазме *E. coli,* катализируют формирование дисульфидных мостиков, обеспечивая накопление нативных и растворимых белковых продуктов и делая периплазматическую экспрессию идеальным способом для получения ряда терапевтических белков, в том числе гормонов роста [6–10].

При получении рекомбинантных белков человека, таких как соматотропин, важно максимальное соответствие их природной форме, т. е. без дополнительных фрагментов, которые могут вводиться для облегчения процедуры выделения и очистки (например His-tag кластер).

Материалы и методы исследования. ***Реагенты.*** Были использованы реактивы следующих фирм-производителей: LB среда; ТВ среда (Fluka, США); канамицин (Kan), IPTG, гистидин, бромфеноловый синий, β-меркаптоэтанол (Sigma, США); Tris Base, фенилметилсульфонилфторид (ФМСФ, PMSF), NaCl и глицерин (Acros organics, Германия); Ni-NTA агароза (Qiagen, США); SDS (sodium dodecyl sulfate), акриламид, TEMED и персульфат аммония (USB, США); In-Fusion HD Cloning Kit (ClonTech, США).

Конструирование экспрессионного вектора для периплазматической экспрессии соматотропина человека в клетках *E. coli*. При создании конструкции для периплазматической экспрессии соматотропина человека использовался вектор pNic, содержащий лидерный пептид pelB, 10 His- Tag, сайт узнавания TEV-протеазы, сайт для LIC-клонирования и ген устойчивости к канамицину.

Последовательность, кодирующая соматотропин человека, вводилась при помощи LIC-клонирования с использованием набора In-Fusion HD Cloning Kit.

Полученной готовой конструкцией трансформировали клетки *E. coli* (*DH5α и BL21*). Нуклеотидная последовательность полученной плазмидной конструкции была проверена при помощи секвенирования. Постановку реакции секвенирования осуществляли, используя набор BigDye® Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kit (Applied Biosystems). Секвенирование каждого образца проводили с прямым и обратным праймерами. Сиквенс-продукты очищали, используя набор Applied Biosystems BigDye XTerminator Purification Kit. Анализ сиквенс продуктов проводили на приборе Applied Biosystems 3130 Genetic Analyzer (POP7 polymer, capillary length 36 cm).

Периплазматическая экспрессия соматотропина в клетках *E. coli*. Ночную культуру клеток *E. coli BL21* (*DE3*), содержащую плазмиду pNic-HGH, разводили 1:200 ТВ-средой, содержащей 35 мкг/мл Kan, и инкубировали в течение 3,5 ч при температуре 37 °С и интенсивности перемешивания 180 об./мин. Индукцию белкового синтеза осуществляли добавлением IPTG до конечной концентрации 0,5 мМ. Экспрессию осуществляли 42 ч при температуре 30 °С и интенсивности перемешивания 160 об./мин. Целевой белок выделяли из периплазмы (клетки осаждали центрифугированием, затем ресуспендировали в буфере, содержащем 200 мМ Трис-HCI (pH 8,0), 0,5 мМ EDTA, 500 мМ сахарозу, 0,1 мМ PMSF и 1 мг/мл лизоцима, инкубировали с перемешиванием в течение часа, затем снова осаждали центрифугированием и отбирали супернатант – периплазматическую фракцию), затем очищали на колонке с Ni-NTA агарозой. Промывку колонки осуществляли буфером, содержащим 50 мМ Трис-HCI (pH 8,0), 0,3 М NaCI и 50 мМ имидазол, а элюцию белка с колонки – 50 мМ Трис-HCI буфером (pH 8,0), содержащим 0,3 М NaCI и 500 мМ имидазол и 20 % глицерин.

Анализ молекулярной массы белков методом масс-спектрометрии осуществляли на настольном MALDI-TOF масс-спектрометре Microflex LRF system («Bruker Daltonik GmbH», Германия). Контроль чистоты полученных белковых препаратов осуществляли с помощью гель-электрофореза в 15 %-ном ПААГ в присутствии Ds-Na методом U. K. Laemmli на приборе Mini Protean II («Bio-Rad», США).

Аналитическая экспрессия соматотропина в клетках *E. coli*. Ночную культуру клеток *E. coli BL21* (*DE3*) разводили 1:200 ТВ-средой, содержащей 50 мкг/мл Kan, и инкубировали в течение 3,5 ч при температуре 37 °С и интенсивности перемешивания 180 об./мин. Индукцию белкового синтеза осуществляли добавлением IPTG до конечной концентрации 0,5 мМ. Экспрессию

осуществляли в течение 4, 12 и 24 ч при температурах 37, 30 и 22 °С и интенсивности перемешивания 180 об./мин. Анализ экспрессии целевого белка проводили методом Вестерн блоттинга на приборе Bio-Rad Trans-Blot turbo transfer system.

Периплазматическая экспрессия соматотропина в клетках *E. coli (альтернативные комбинации условий).* 1. Ночную культуру клеток *E. coli BL21* (*DE3*) разводили 1:200 ТВ-средой, содержащей 50 мкг/мл Kan, и инкубировали в течение 3,5 ч при температуре 37 °С и интенсивности перемешивания 150 об./мин. Индукцию белкового синтеза осуществляли добавлением IPTG до конечной концентрации 0,5 мМ. Экспрессию осуществляли в течение 4 ч при температуре 37 °С и интенсивности перемешивания 140 об./мин. Целевой белок выделяли из периплазмы, затем очищали на колонке с Ni-NTA агарозой. Промывку колонки осуществляли буфером, содержащим 50 мМ Трис-HCI (pH 8,0), 0,3 М NaCI и 50 мМ имидазол, а элюцию белка с колонки – 50 мМ Трис-HCI буфером (pH 8,0), содержащим 0,3 М NaCI и 500 мМ имидазол и 20 % глицерин.

2. Ночную культуру клеток *E. coli BL21* (*DE3*) разводили 1:200 ТВ-средой, содержащей 50 мкг/мл Kan, и инкубировали в течение 3,5 ч при температуре 37 °С и интенсивности перемешивания 150 об./мин. Индукцию белкового синтеза осуществляли добавлением IPTG до конечной концентрации 0,5 мМ. Экспрессию осуществляли в течение 42 ч при температуре 16 °С и интенсивности перемешивания 140 об./мин. Целевой белок выделяли из периплазмы, затем очищали на колонке с Ni-NTA агарозой. Промывку колонки осуществляли буфером, содержащим 50 мМ Трис-HCI (pH 8,0), 0,3 М NaCI и 50 мМ имидазол, а элюцию белка с колонки – 50 мМ Трис-HCI буфером (pH 8,0), содержащим 0,3 М NaCI и 500 мМ имидазол и 20 % глицерин.

Отщепление остатков гистидина у рекомбинантного соматотропина осуществляли при помощи обработки TEV-протеазой (в соотношении к белку 1:100 в присутствии 0,5 мМ EDTA) с последующей очисткой целевого белка от отщепленных фрагментов и TEV-протеазы пропусканием через колонку с Ni-NTA агарозой.

Результаты исследования и их обсуждение. С целью получения целевого продукта высокого качества, облегчения очистки и выделения был использован метод периплазматической экспрессии в клетках *E. coli*, ранее определенный нами [9] как наиболее оптимальный для получения рекомбинантного соматотропина *Gallus gallus.*

Разработанная нами конструкция (рис. 1) на основе плазмиды pNic позволяет синтезировать полипептид, содержащий в своем составе зрелую форму соматотропного гормона с лидерной последовательностью pelB в N-концевой последовательности. Данный полипептид в клетках *E. coli* транспортируется в периплазматическое пространство, где происходит отщепление лидерного сигнала и накопление конечного продукта. Это позволяет избежать синтеза белка в тельца включения, использования мочевины в ходе выделения и не всегда успешной процедуры рефолдинга целевого белка.

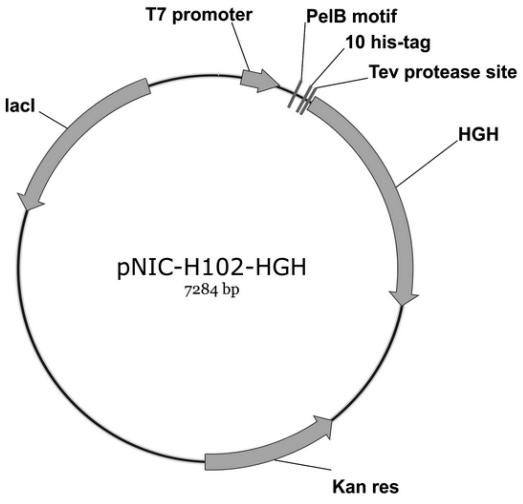


Рис. 1. Векторная конструкция для периплазматической экспрессии рекомбинантного соматотропина человека

Fig. 1. Vector construction for periplasmic expression of recombinant human growth hormone.

В N-концевую область соматотропина включены 10 остатков гистидина (10 His-tag) для обеспечения его связывания при очистке на колонке с Ni-NTA агарозой. Использование 10 His-tag вместо 6 His-tag позволяют применять более высокие концентрации гистидина при промывке, что обеспечивает более качественную очистку соматотропина. Между 10 His-tag и N-концом последовательности целевого нативного белка размещен сайт узнавания TEV-протеазы. Итоговая конструкция была получена при помощи LIC-клонирования с использованием набора In-Fusion HD Cloning Kit.

Нуклеотидная последовательность полученной плазмидной конструкции была подтверждена секвенированием. Анализ данных секвенирования показал,

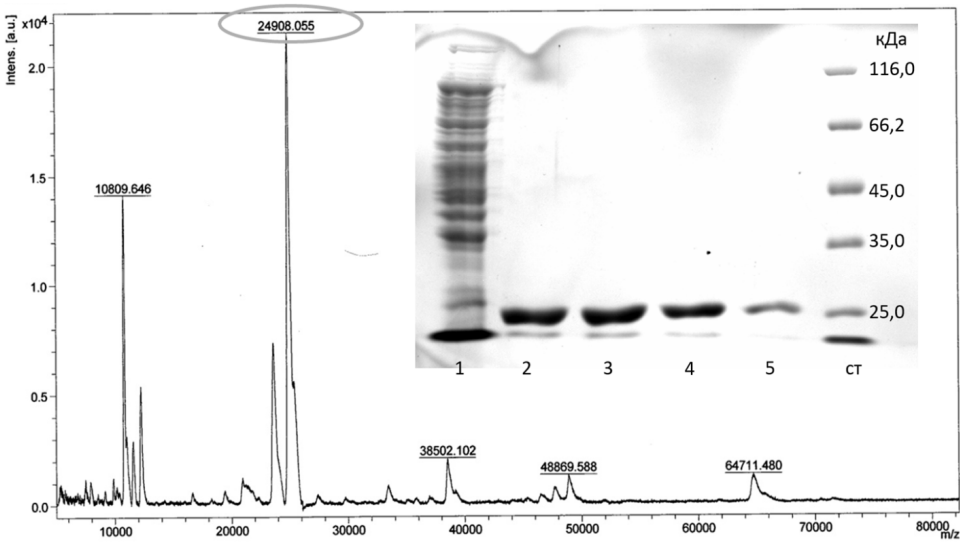


Рис. 2. Масс-спектр рекомбинантного соматотропина человека. Молекулярная масса соматотропина человека, содержащего в N-концевом участке 10 остатков гистидина и сайт узнавания TEV протеазы (7 аминокислотных остатков) составляет 24382 Да. На вставке приведены результаты электрофореза в 15 % ПААГ (в присутствии SDS). *1* – периплазматическая фракция до выделения белка, *2–5* фракции, собранные при элюции, ст – маркер молекулярных масс

Fig. 2. Mass spectrum of recombinant human growth hormone. The molecular mass of human growth hormone containing 10 histidine residues in the N-terminal region and the TEV protease recognition site (7 amino acid residues) is 24,382 Da. The inset shows the results of electrophoresis in 15 % PAAG (in the presence of SDS). *1* – periplasmic fraction prior to isolation of the protein, *2–5* fractions collected during elution, ст – molecular mass marker

что аминокислотная последовательность кодируемого белка соответствует последовательности соматотропина человека. При этом кодоны, которые не характерны для бактериального генома, были заменены на кодоны, тРНК которых широко представлены в транскрипционном аппарате бактериальной клетки.

Далее была проведена препаративная бактериальная экспрессия (42 ч, 30 °С – комбинация условий выбрана исходя из предыдущего опыта [9]) с последующим выделением периплазматических белков и очисткой целевого продукта на колонке с Ni-NTA агарозой. Анализ полученных фракций проводился методом ПААГ-электрофореза и масс-спектрометрии (рис. 2).

Общее количество выделенного рекомбинантного соматотропина составило 3,6 мг на литр культуральной среды. Далее His-tag был отщеплен при помощи обработки TEV-протеазой с последующей очисткой на колонке с Ni-NTA агарозой. Для этого полученную после окончания реакции смесь, содержащую TEV-протеазу, рекомбинантный соматотропин и отщепленные фрагменты, пропускали через небольшую (1 мл) колонку с Ni-NTA агарозой. Отщепленные фрагменты с His-tag и TEV-протеаза (также содержащая гистидиновый кластер) при этом связываются с колонкой, а соматотропин, более не содержащий His-tag, свободно проходит через нее. Этот этап также позволяет дополнительно очистить препарат от примесей, имеющих довольно высокое связывание с колонкой и не устраняемых при промывке. Был получен целевой белковый продукт высокой степени очистки, не содержащий His-tag (рис. 3).

С целью увеличения выхода целевого белка была проведена дополнительная аналитическая экспрессия. Полученные образцы проанализированы методом Вестерн-блоттинга с анти-His антителами. При повышении температуры (в ряду 22, 30 и 37 °С) количество белка возрастало, при увеличении времени экспрессии значительных изменений не наблюдалось. Также было обнаружено, что рекомбинантный соматотропин начинает в значительной степени расщепляться в клетках и, следовательно, не накапливаться при длительной экспрессии. Наиболее оптимальной выбрана стратегия быстрой экспрессии (4 ч, 37 °С). Однако при использовании этого метода препаративной экспрессии белок из периплазматического пространства получен не был. Предположительно высокий уровень экспрессии, обусловленный сильным промотором, приводит к накоплению избытка целевого белка в цитоплазме, что обуславливает его наличие на электрофорограмме при Вестерн-блоттинге. Но в периплазму белок поступает в крайне малом количестве.

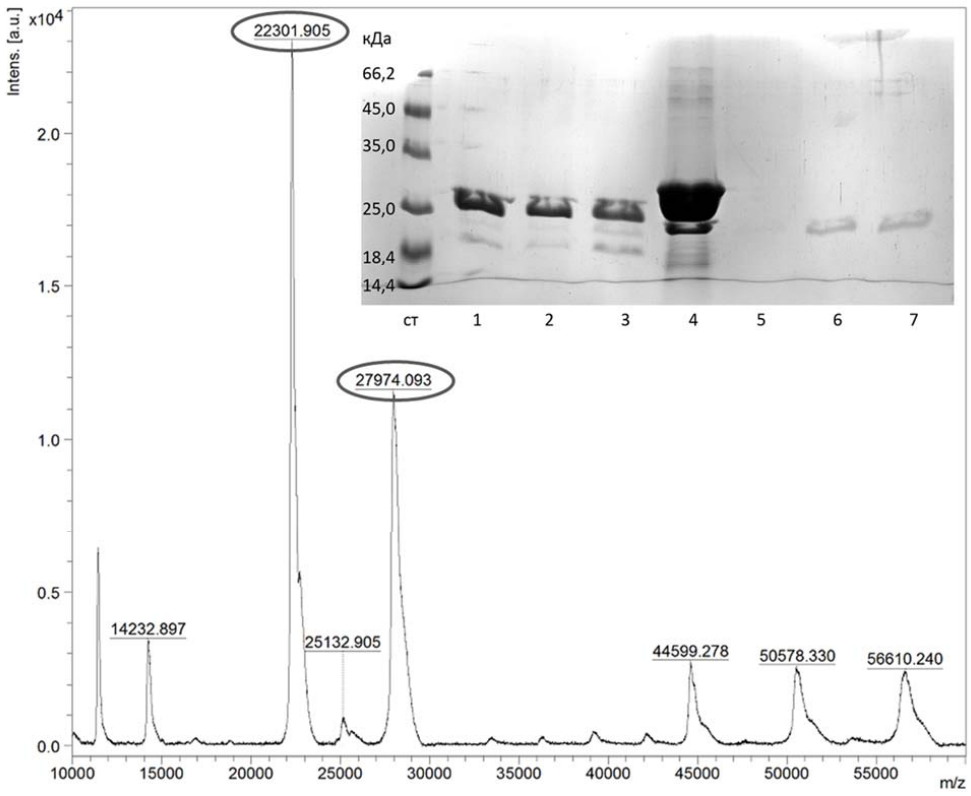


Рис. 3. Масс-спектр обработанного TEV протеазой рекомбинантного соматотропина человека. Молекулярная масса зрелого соматотропина человека 22 кДа, изоформы – 22129 Да. Молекулярная масса TEV протеазы около 28 кДа. На вставке приведены результаты электрофореза в 15 % ПААГ (в присутствии SDS). *1*, *2* – фракции, собранные при элюции; *3* – фракция после диализа; *4* – реакционная смесь с TEV после прохождения реакции; *5*–*7* – фракции после обработки TEV и очистки на Ni-NTA агарозе; ст – маркер молекулярных масс

Fig. 3. Mass spectrum of human growth hormone treated with TEV protease. The molecular mass of mature human growth hormone is 22 kDa, of the isoform – 22129 Da. The molecular weight of the TEV protease is about 28 kDa. The inset shows the results of electrophoresis in 15 % PAAG (in the presence of SDS). *1*, *2* – fractions collected during elution, *3* – fraction after dialysis, *4* – reaction mixture with TEV after passing the reaction, *5*–*7* – fractions after treatment with TEV and purification on Ni-NTA agarose, ст – molecular mass marker

Исходя из этого предположения была проведена экспрессия 42 ч при температуре 16 °С. Предположительно низкая температура должна была снизить уровень синтеза белка, что позволило бы ему свободно выходить в периплазматическое пространство. Однако этим способом целевой белок также не был получен в значимом количестве.

Исходя из результатов проведенных исследований, сделан вывод, что при периплазматической экспрессии с использованием конструкции на основе плазмиды pNic значимое количество рекомбинантного соматотропина человека можно получить при длительности экспрессии после индукции 42 ч при температуре 30 °С.

Заключение. В результате проведенного исследования разработана конструкция для периплазматической экспрессии рекомбинантного соматотропина человека на основе плазмиды pNic, подобраны условия для периплазматической бактериальной экспрессии (42 ч, 30 °С), способы выделения и очистки препарата целевого белка, не содержащего гистидинового кластера.

Получен препарат целевого белка высокой степени очистки и соответствующего природному по молекулярной массе (MW 22301,9 Да). Общее количество полученного рекомбинантного соматотропина человека составило 2,85 мг на литр среды.

Благодарности. Работа была представлена на Международной научной коференции «Молодежь в науке – 2018», которая проходила в Минске с 29 октября по 1 ноября 2018 года.

Acknowledgements. This work was presented at the International Scientific Conference «Youth in Science – 2018», which was held in Minsk from October 29th to November 1st 2018.

Список использованных источников

1. Lewis, U. J. Structure and Properties of Members of the hGH Family: A Review / U. J. Lewis, Y. N. Sinha, G. P. Lewis // Endocrine Journal. – 2000. – Vol. 47. – P. 1–8. https://doi.org/10.1507/endocrj.47.supplmarch_s1

2. Lindholm, J. Growth hormone: Historical notes / J. Lindholm // Pituitary. – 2006. – Vol. 9, No 1. – P. 5–10. https://doi.org/10.1007/s11102-006-7557-4

3. Growth hormone isoforms and segments/fragments: Molecular structure and laboratory measurement / E. F. De Palo [et al.] // Clinica Chimica Acta. – 2006. – Vol. 364. – P. 67–76. https://doi.org/10.1016/j.cca.2005.06.009

4. Dalbey, R. E. Leader peptidase / R. E. Dalbey // Molecular Microbiology. – 1991. – Vol. 5, No 12. – P. 2855–2860. https://doi.org/10.1111/j.1365–2958.1991.tb01844.x

5. Paetzel, M. Structure and mechanism of *Esherichia coli* type I signal peptidase / M. Paetzel // Biochim. Biophys. Acta. – 2014. – Vol. 1843. – P 1497–1508.

6. Sockolosky, J. T. Periplasmic production via the pET expression system of soluble, bioactive human growth hormone / J. T. Sockolosky, F. C. Szoka // Protein Expression and Purification. – 2013. – Vol. 87, No. 2. – P. 129–135. https://doi.org/10.1016/j.pep.2012.11.002

7. High-level expression and purification of recombinant human growth hormone produced in soluble form in *Escherichia coli* / Z. Levarski [et al.] // Protein Expression and Purification. – 2014. – Vol. 100. – P. 40–47. https://doi.org/10.1016/j.pep.2014.05.003

8. Chang C. N., Rey M., Bochner B., Heyneker H., Gray G. High-level secretion of human growth hormone by *Escherichia coli* / C. N. Chang [et al.] // Gene. – 1987 – Vol. 55, No 2–3. – P. 189–196. https://doi.org/10.1016/0378-1119(87)90279-4

9. Горькавая, А. М. Молекулярное клонирование, гетерологическая экспрессия и получение рекомбинантного соматотропина *G. Gallus* / А. М. Горькавая, Г. В. Сергеев, А. А. Гилеп // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 2. – P. 76–82.

References

1. Lewis U. J., Sinha Y. N, Lewis G. P. Structure and Properties of Members of the hGH Family: A Review. *Endocrine Journal*, 2000, vol. 47, pp. 1–8. https://doi.org/10.1507/endocrj.47.supplmarch_s1

2. Lindholm J. Growth hormone: Historical notes. *Pituitary*, 2006, vol. 9, no. 1, pp. 5–10. https://doi.org/10.1007/s11102-006-7557-4

3. De Palo E. F., De Filippis V., Gatti R., Spinella P. Growth hormone isoforms and segments/fragments: Molecular structure and laboratory measurement. *Clinica Chimica Acta*, 2006, vol. 364, pp. 67–76. https://doi.org/10.1016/j.cca.2005.06.009

4. Dalbey R.E. Leader peptidase. *Molecular Microbiology*, 1991, vol. 5, no.12, pp. 2855–2860. https://doi.org/10.1111/j.1365–2958.1991.tb01844.x

5. Paetzel M. Structure and mechanism of *Esherichia coli* type I signal peptidase. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2014, vol. 1843, pp. 1497–1508.

6. Sockolosky J.T., Szoka F. C. Periplasmic production via the pET expression system of soluble, bioactive human growth hormone. *Protein Expression and Purification*, 2013, vol. 87, no. 2, pp. 129–135. https://doi.org/10.1016/j.pep.2012.11.002

7. Levarski Z., Šolty´sová A., Krahulec J., Stuchlík S., Turn˘a J. High-level expression and purification of recombinant human growth hormone produced in soluble form in *Escherichia coli*. *Protein Expression and Purification*, 2014, vol. 100, pp. 40–47. https://doi.org/10.1016/j.pep.2014.05.003

8. Chang C. N., Rey M., Bochner B., Heyneker H., Gray G. High-level secretion of human growth hormone by *Escherichia coli*. *Gene*, 1987, vol. 55, no. 2–3, pp. 189–196. https://doi.org/10.1016/0378–1119(87)90279-4

9. Gorkavaya A. M, Sergeev G. V., Gilep A. A. Molecular cloning, heterological expression and production of the recombinant G. Gallus growth hormone. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series,* 2016, no. 2, pp. 76–82 (in Russian).

Информация об авторах

Горькавая Анна Михайловна – науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: annagorkavaya@gmail.com

Гилеп Андрей Александрович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: agilep@ iboch.by

Сергеев Геннадий Валерьевич – канд. хим. наук, зав. лаб., Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gvserg@iboch.by

Information about the author

Anna M. Gorkavaya – Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Science of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: annagorkavaya@gmail.com

Andrei A. Gilep – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Science of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: agilep@ iboch.by

Gennady V. Sergeev – Ph. D. (Chemistry), Head of the laboratory, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Science of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gvserg@iboch.by

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

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

POLYMER CHEMISTRY

УДК 541.64
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-188-195

Поступила в редакцию 30.10.2018
Received 30.10.2018

Д. Н. Давлюд, Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьева, Д. В. Чередниченко, П. Д. Воробьёв

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

АНИОННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛАМИДА И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ГИДРОАККУМУЛИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. Предложен способ получения гидрогелей путем образования сшитых бинарных полимерных комплексов. Определены необходимые условия синтеза, обеспечивающие высокую степень набухания гидроаккумулирующих полимерных материалов на основе анионных сополимеров акриламида и полиакриловой кислоты. Доказано химическое взаимодействие компонентов полимерного комплекса методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования. Показана возможность регулирования влагопоглощения гидрогелей в результате изменений условий синтеза в зависимости от направления их использования.

Ключевые слова: сополимер, полиакриловая кислота, поливиниловый спирт, полимерный комплекс, сшивка, ИК-спектроскопия, степень набухания

Для цитирования. Гидроаккумулирующие полимерные материалы на основе анионных сополимеров акриламида и полиакриловой кислоты / Д. Н. Давлюд [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 188–195. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-188-195

D. N. Davlyud, Yu. V. Matrunchik, E. V. Vorobieva, D.V. Cherednichenko, P. D. Vorobiev

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

ANIONIC COPOLYMERS OF ACRYLAMIDE AND POLYACRYLIC ACID AS HYDROACCUMULATING POLYMERIC MATERIALS

Abstract. A method for hydrogels production by the formation of cross-linked binary polymer complexes is proposed. Necessary conditions for synthesis were determined, providing a high degree of swelling of hydroaccumulating polymeric materials based on anionic copolymers of acrylamide and polyacrylic acid. Chemical interaction of components of polymer complex has been proved by the methods of infrared spectroscopy and potentiometric titration. The possibility of moisture absorption control of hydrogels depending on synthesis conditions and application purpose was shown.

Keywords: copolymer, polyacrylic acid, polyvinyl alcohol, polymer complex, cross-linking, infrared spectroscopy, degree of swelling

For citation. Davlyud D. N., Matrunchik Yu. V., Vorobieva E. V., Cherednichenko D. V., Vorobiev P. D. Anionic copolymers of acrylamide and polyacrylic acid as hydroaccumulating polymeric materials. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Procceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series,* 2019, vol. 55, no. 2, pp. 188–195 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-188-195

Введение. Гидроаккумулирующие материалы или полимерные гидрогели (ПГГ), состоящие из макромолекул полимеров, химически связанных друг с другом, имеют структуру трехмерной сетки, которая может деформироваться в значительных пределах. Способность к взаимодействию такой сетки с водой определяет уникальные свойства ПГГ: поглощение экстремально больших количеств воды и водных растворов; удерживание поглощенной жидкости в течение длительного времени и ее высвобождение в заранее заданном регулируемом режиме. В настоящее время известны полимерные гидрогели, способные поглощать и удерживать до 2000 г воды/г сухого полимера [1–3].

Основным способом синтеза ПГГ является сополимеризация мономеров под действием излучения или в присутствии инициаторов реакций. Чувствительность таких гидрогелей к тому или иному внешнему воздействию позволяет использовать их в различных областях, однако эти же качества являются причиной дестабилизации ПГГ и могут вызывать их разрушение при колебаниях pH, температуры, совмещении с солями, органическими растворителями, кислотами и т. д. В некоторых случаях представляется трудным достижение высокой влагоабсорбционной способности и сохранение устойчивости ПГГ без коллапса системы [4, 5].

Несмотря на большое количество работ, посвященных синтезу и применению гидроаккумулирующих материалов, в литературе практически не рассматриваются способы получения ПГГ путем химического взаимодействия полимеров через образование полимерных комплексов. В практическом плане такие способы получения более просты, а полимерные компоненты, в отличие от мономеров, нетоксичны. Физико-химические свойства таких гидрогелей в меньшей степени зависят от внешних параметров (pH, температуры, состава среды набухания), что обусловливает их преимущество при получении композиций, перспективных для использования в различных областях: медицине, сельском хозяйстве, строительстве, промышленности и т. д.

В настоящей статье рассматривается получение гидроаккумулирующих полимерных материалов с регулируемым влагопоглощением на основе сополимеров акриламида с акриловой кислотой с различным содержанием анионных групп, полиакриловой кислоты и поливинилового спирта.

Экспериментальная часть. В работе использовали образцы сополимера акриламида и акрилата натрия с содержанием карбоксилатных групп 10 ($САА_1$), 15 ($САА_2$), 20 ($САА_3$), 30 ($САА_4$) и 40 ($САА_5$) % от общего количества амидных групп, полиакриамида (ПАА) с молекулярной массой (ММ) $1{,}4 \cdot 10^7$, полиакриловой кислоты (ПАК) с ММ $1{,}9 \cdot 10^5$ и поливинилового спирта (ПВС, ММ = $0{,}4 \cdot 10^5$) (BASF, Германия). Термическую обработку образцов осуществляли в интервале температур 120–160 °С в течение различного времени.

Набухание сшитых термообработкой образцов проводили в дистиллированной воде при комнатной температуре, контролируя изменение их массы через определенные промежутки времени. Значение степени набухания, рассчитанное на 1 г сухого продукта, находили по формуле

$$Q = (m_н - m_с) / m_с,$$

где $m_н$ и $m_с$ – масса равновесно набухшего и высушенного образцов соответственно.

ИК-спектры получали на спектрометре Avatar-330 с Фурье-преобразованием в спектральном диапазоне 4000–400 $см^{-1}$, используя приставку диффузного отражения. В качестве носителя и фонового образца использовали KCl и KBr. Методом потенциометрического титрования определяли количество карбоксильных групп ПАК, не вступивших в реакцию с ПВС (S, %). При расчетах усредняли результаты, полученные при измерении степени набухания трех параллельных опытов. Ошибка в определении не превышала 5 %.

Результаты исследований и их обсуждение. Начальной стадией растворения полимеров является набухание – процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением массы, объема полимера и изменением конформации его макромолекул. Набухание обусловлено большой разницей в размерах и, следовательно, в скоростях диффузии молекул полимера и низкомолекулярного растворителя, а также сильным межмолекулярным взаимодействием в макромолекулах полимера [6, 7]. Результаты исследования набухания полиакриламида и сополимеров акриламида с различным содержанием ионогенных групп, полученные нами методом оптической микроскопии, показали, что последовательность и продолжительность стадий изменения состояния и формы частиц порошкообразного полимера после контакта с растворителем и степень набухания практически не зависят от типа полимера [8].

Степень набухания образцов исследуемых полимеров, полученных термообработкой их водных растворов при 120 и 140 °С, зависит от типа полимера. Максимальная степень набухания образца ПАА (120 °С) в воде составляет 40–45 г воды из расчета на 1 г сухого полимера. Масса образца ПАА, помещенного в воду, возрастает в течение первого получаса, затем в процессе набухания постепенно уменьшается. Образцы ПАА, обработанные при 140 °С, набухают в воде

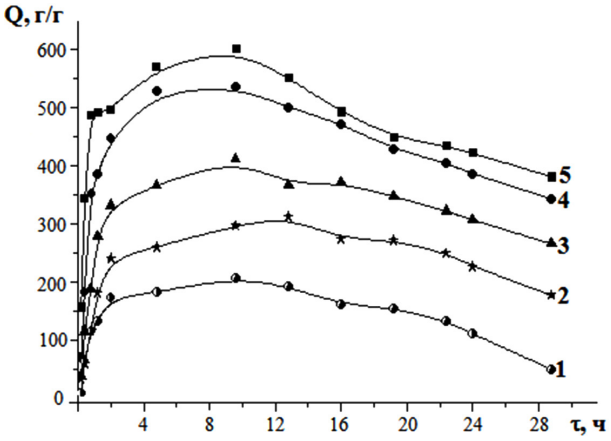


Рис. 1. Степень набухания образцов анионных сополимеров акриламида: *1* – $САА_1$; *2* – $САА_2$; *3* – $САА_3$; *4* – $САА_4$; *5* – $САА_5$

Fig. 1. The swelling degree of anionic copolymers of acrylamide samples: *1* – $САА_1$; *2* – $САА_2$; *3* – $САА_3$; *4* – $САА_4$; *5* – $САА_5$

и не растворяются, сохраняя степень набухания около 40 г/г, что обусловлено более эффективным взаимодействием амидных групп ПАА при данной температуре.

Как показал анализ ИК-спектров ПАА, увеличение температуры выше 120 °С приводит к изменению спектра и некоторому уменьшению интенсивности полосы поглощения 1664 $см^{-1}$, характеризующей колебания связей амидных групп полимера, что свидетельствует об имидизации и появлении сшитых структур [9].

Степень набухания образцов сополимеров акриламида, содержащих различное количество анионных групп, термообработанных при 140 °С, резко увеличивается в течение первых двух часов набухания, затем рост поглощения воды замедляется и постепенно уменьшается (рис. 1). Степень набухания возрастает с увеличением содержания карбоксильных групп от 10 до 40 % и достигает максимального значения для $САА_5$. Уменьшение степени набухания образцов сополимеров сопровождается изменением их состояния от гелеобразного к вязкотекучему, и образцы постепенно растворяются. Очевидно, сшивки в полимерной цепи, образовавшиеся при термообработке полимера, не могут обеспечить прочности пространственной структуры, достаточной для нерастворимого состояния образца в течение продолжительного времени.

Полученные результаты показали повышение степени набухания полимерных гидрогелей, полученных на основе ряда полиакриламидных соединений (ПАА – $САА_1$ – $САА_2$ – $САА_3$ – $САА_4$ – $САА_5$), в 12,6 раза по мере роста содержания ионогенных групп от 0 до 40 %, обусловленное увеличением степени диссоциации карбоксильных групп гидрогелей в процессе набухания, а также постепенное их растворение, связанное с низкой прочностью полимерной основы. В связи с тем что присутствие ионогенных групп является необходимым, но недостаточным условием получения полимерного гидрогеля, обладающего высокой влагоудерживающей способностью, целесообразно использование бинарной системы полимеров, в которой один из компонентов выполняет функцию сшивающего агента, а другой является полиэлектролитом.

Для дальнейших исследований использовали смесь полимеров с мольным соотношением компонентов $САА_5$ и ПВС, равным 5:1. Термообработку водных растворов проводили при 140 °С и pH 6,0. Экспериментально установлено, что повышение температуры выше 160 °С приводит к уменьшению степени набухания образцов. Гидрогель, синтезированный при температуре менее 140 °С, растворяется при набухании в воде.

Уменьшение pH смеси полимеров приводит к снижению степени набухания термообработанных образцов (рис. 2). В кислой среде диссоциация карбоксильных групп анионного сополимера уменьшается и увеличивается вероятность их взаимодействия с гидроксильными группами ПВС наряду с амидными. В этом случае доля «свободных» карбоксильных групп снижается, и степень набухания ПГГ падает.

Степень набухания ПГГ на основе сополимера и ПВС не превышает 300 г/г (рис. 2), а при увеличении количества ПВС в смеси до эквимольного соотношения $САА_5$ и ПВС снижается в 1,5 раза. Можно предположить, что химическое взаимодействие неионогенных групп полимеров при термообработке приводит к образованию сшитого продукта, который не обладает развитой пространственной структурой. В связи с этим ячейки полученного гидрогеля не могут «развернуться» даже при наличии достаточного количества ионизированных карбоксильных групп.

Для получения полимерного гидрогеля, обладающего высоким влагопоглощением, необходимо образование сшитого, не растворимого в воде продукта, обладающего пространственной структурой и имеющего достаточное количество ионизированных групп в «свободном» состоянии.

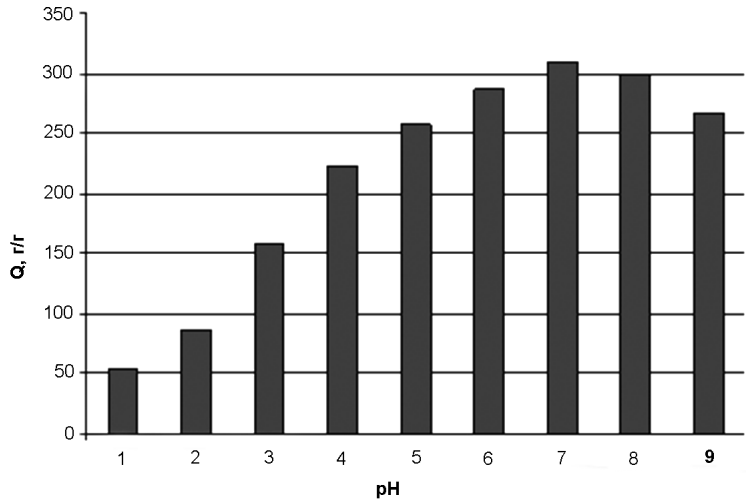
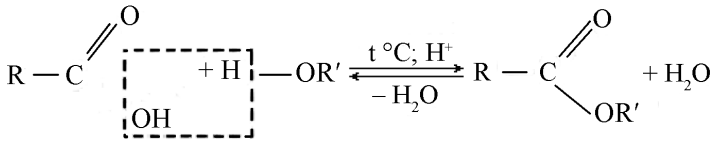


Рис. 2. Зависимость равновесной степени набухания гидрогелей на основе CAA_5 и ПВС от pH исходной смеси
Fig. 2. Dependence of the equilibrium swelling degree of hydrogels based on CAA_5 and PVA on the pH of initial mixture

В связи с этим в работе вместо анионного сополимера акриламида использовали полиакриловую кислоту. Известно, что в водных растворах при низких значениях pH недиссоциированные карбоксильные группы слабой поликислоты (ПАК) образуют водородные связи с гидроксильными группами слабого основания – ПВС, вступают в реакцию этерификации, катализируемую ионами водорода по следующей схеме [10]:



При набухании полученного сшитого полимерного комплекса в воде происходит диссоциация карбоксильных групп ПАК: одноименно заряженные звенья полимерной сетки отталкиваются друг от друга и цепи, изначально свернутые в клубки, распрямляются. В результате образец синтезированного полимерного комплекса значительно увеличивается в размерах – набухает, поглощая растворитель.

Взаимодействие карбоксильных групп ПАК и гидроксильных групп ПВС в кислой среде при термообработке и образование полимерного комплекса подтверждены методами ИК-спектроскопии, дифференциально-термического анализа и кислотно-основного титрования.

Исходя из анализа спектров индивидуальных компонентов (ПАК, ПВС) и полимерного комплекса (термообработанная смесь водных растворов ПАК и ПВС) были рассчитаны значения коэффициентов сшивки [11]. Для полимерного комплекса коэффициент сшивки более чем в два раза выше в сравнении с механической смесью, а доля карбоксильных групп, не участвующих в процессе образования фрагментов сетки (–COOCH–), т. е. эфирных связей, образующихся по реакции этерификации, больше для комплекса почти на 26 %. Учитывая, что после термообработки в образце механической смеси содержится ПАК и ПВС и взаимодействие компонентов исключается, доля вступивших в реакцию этерификации и оставшихся в «свободном» состоянии групп определяется присутствием ПАК. В таком случае разница между показателями для полимерного комплекса и механической смеси свидетельствует о взаимодействии полиакриловой кислоты с ПВС при термообработке. В результате взаимодействия компонентов происходит образование химически сшитого продукта, который не растворяется в воде.

Определена степень взаимодействия полимеров как доля карбоксильных групп ПАК, прореагировавших с гидроксильными группами ПВС, причем значения, полученные методом ИК-спектроскопии (28,8 %) и кислотно-основного титрования (28,5 %) для полимерного комплекса (ПАК:ПВС = 10:1), близки.

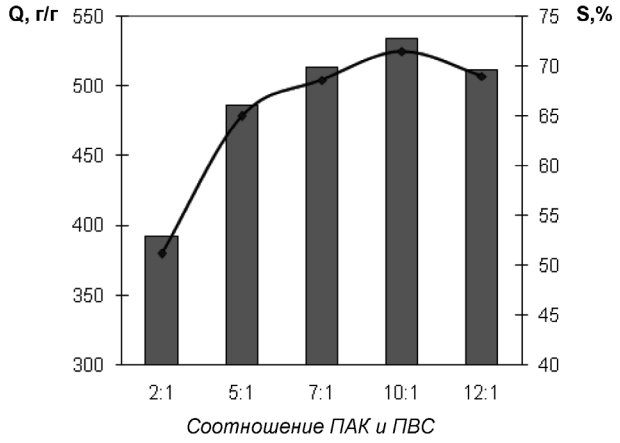


Рис. 3. Количество не прореагировавших карбоксильных групп (*S*, %) ПАК и равновесная степень набухания (*Q*, г/г) гидрогеля (ПАК–ПВС) при различном соотношении компонентов в исходной смеси

Fig. 3. The number of unreacted carboxyl groups (*S*, %) of PAA and the equilibrium swelling degree (*Q*, g/g) of hydrogel (PAA–PVA) with a different ratio of components in the initial mixture

Равновесное влагосодержание гидрогеля при прочих равных условиях (pH исходной смеси < 3; температура синтеза 120 °С) зависит от содержания ПВС в исходной смеси. При эквимольном соотношении полимеров степень набухания имеет минимальное значение (рис. 3). Повышение количества ПАК в исходной смеси сопровождается ростом влагопоглощения и при увеличении содержания поликислоты в смеси в 10 раз (при изменении основомольного соотношения ПАК и ПВС от 1:1 до 10:1) степень набухания увеличивается в 1,6 раза.

Как видно из данных, представленных на рис. 3, степень взаимодействия реагирующих функциональных групп зависит от соотношения полимеров в исходной смеси: при изменении основомольного соотношения компонентов в 10 раз количество не прореагировавших карбоксильных групп меняется ~ на 20 %.

Степень набухания гидроаккумулирующего комплекса (ПАК–ПВС) зависит от pH исходной смеси растворов полимеров. Изменение массы образцов комплекса, полученных в одинаковых условиях (температура синтеза 120 °С; соотношение ПАК:ПВС = 10:1), в течение 40 мин после набухания в дистиллированной воде максимально в интервале pH исходной смеси 1,2–1,4 (рис. 4). Полученные результаты позволили определить условия получения гидрогелей, обеспечивающие максимальную равновесную степень набухания (около 700 г воды/г полимерной основы): синтез осуществляется в кислой среде (pH < 3) при температуре 120–160 °С до получения гелеобразного продукта с остаточным содержанием воды 20–23 %.

Результаты исследования зависимости равновесной степени набухания образцов комплекса на основе ПАК и ПВС от температуры и продолжительности синтеза приведены в таблице.

Экспериментальные данные, характеризующие равновесную степень набухания образцов, приготовленных в одинаковых условиях (pH исходной смеси 1,2; соотношение ПАК:ПВС = 10:1; pH внешнего раствора 6,5) и обработанных при различных температурах, свидетельствуют о том, что понижение температуры синтеза ниже 120 °С приводит к получению продукта с низкой плотностью сшивок, со временем растворяющегося при набухании. При повышении температуры выше 140 °С и увеличении продолжительности синтеза жесткость гидрогеля возрастает, а его поглощающая способность снижается [12].

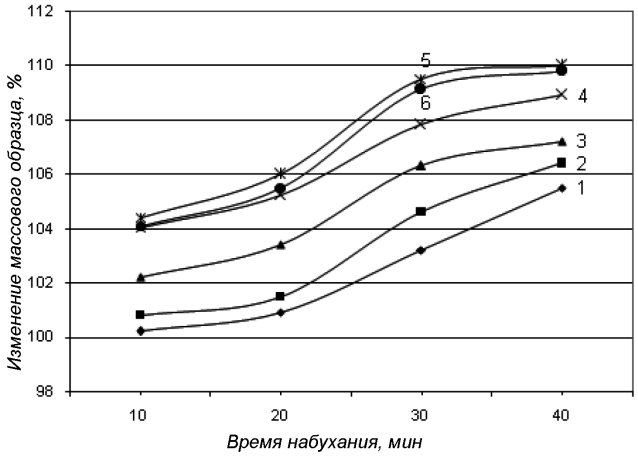


Рис. 4. Изменение массы образцов (ПАК–ПВС) при набухании в воде в зависимости от pH исходных растворов: *1* – 2,0; *2* – 1,8; *3* – 1,4; *4* – 1,3; *5* – 1,2; *6* – 1,05

Fig. 4. The change in sample mass (PAA-PVA) when swelling in water, depending on the pH of the original solutions: *1* – 2.0; *2* – 1.8; *3* – 1.4; *4* – 1.3; *5* – 1.2; *6* – 1.05

Карбоксильные группы полиакриловой кислоты, оставшиеся в «свободном» состоянии после взаимодействия с ПВС, способны к ионизации при изменении кислотности внешнего раствора. Ионизация карбоксильных групп вызывает электростатическое отталкивание одноименно заряженных звеньев макромолекул полимеров и набухание гидрогеля. При набухании в кислой среде, где

ионизация групп подавлена, степень набухания минимальна (рис. 5). Гидрогели начинают набухать по мере повышения pH, причем раньше других набухает комплекс с избытком поликислоты (ПАК:ПВС = 10:1).

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что высокая способность поглощать воду обусловлена наличием в гидрогеле ионогенных групп, диссоциирующих с образованием заряженных звеньев макромолекул и низкомолекулярных противоионов. Степень набухания полиэлектролитного геля в воде зависит от распределения зарядов в двойном электрическом слое на границе гидрогель–раствор [13]. Образование двойного электрического слоя на поверхности полимерной матрицы в процессе набухания препятствует дальнейшему проникновению катионов в толщу гидрогеля. В связи с чем введение в систему щелочи и увеличение pH выше 7, как видно из рис. 5, практически не влияет на степень набухания гидрогеля.

Равновесная степень набухания образцов комплекса (ПАК–ПВС) в зависимости от температуры и продолжительности синтеза

Equilibrium swelling degree of the samples of the complex (PAA–PVA) depending on the temperature and duration of the synthesis

Температура, °С	Продолжительность термообработки, ч			
	0,5	1	2	3
110	растворяется	растворяется	растворяется	556,4
120	растворяется	растворяется	675,3	594,8
130	654,8	634,6	595,5	319,4
140	518,6	502,4	428,6	296,5
160	463,5	435,6	270,6	158,2

Таким образом установлено, что степень набухания гидроаккумулирующего полимерного комплекса на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта увеличивается при выполнении следующих условий: pH исходной смеси растворов полимеров 1,2–1,4; температура синтеза 120–140 °С; избыток полиакриловой кислоты в комплексе (основомольное соотношение ПАК:ПВС = 7:1–12:1); диапазон pH внешнего раствора при набухании от 6 до 8.

Синтезированный ПГГ, аналогично известным полимерным гидрогелям, может быть использован в различных областях: в сельском хозяйстве – в качестве влагосодержащих добавок в почву; в строительстве; в медицине; в производстве предметов санитарно-гигиенического назначения;

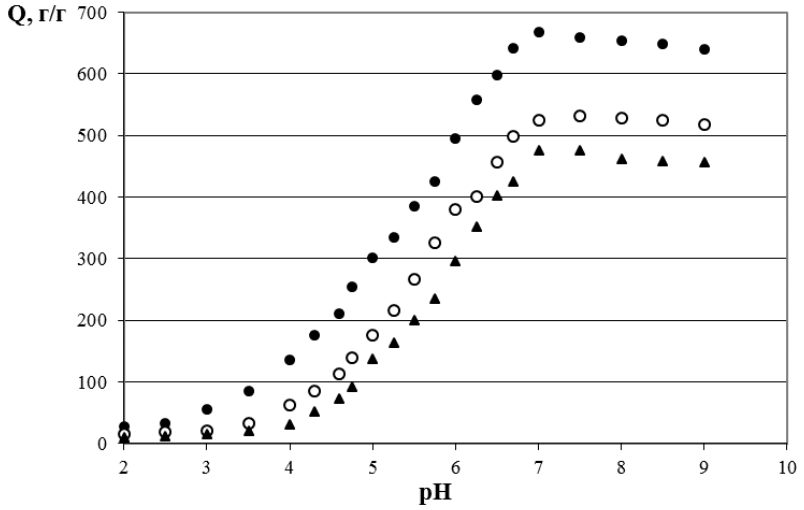


Рис. 5. Зависимость равновесной степени набухания образцов комплекса (ПАК–ПВС) от pH внешнего раствора при соотношении (ПАК:ПВС): *1* – 10:1; *2* – 7:1; *3* – 5:1

Fig. 5. Dependence of the equilibrium swelling degree of the complex (PAA–PVA) samples on the pH of the external solution at the ratio PAA: PVA: *1* – 10:1; *2* – 7:1; *3* – 5:1

в пожаротушении – для повышения огнетушащей эффективности и охлаждающей способности воды и т. д. Перспективным направлением является использование полимерных гидрогелей для получения композиций. Уникальные свойства ПГГ поглощать и удерживать воду и водные растворы в больших количествах позволяют вводить водорастворимые добавки (лекарства, экстракты растений, удобрения, средства защиты растений и т. д.) и получать материалы пролонгированного действия. Гидрогели, полученные на основе мономеров, нестабильны при изменении pH, состава растворителя, температуры. При получении композиций уменьшение или потеря стабильности является нежелательным: например, при его использовании в качестве основы для композиций фармакологического и косметического назначения (дезинфицирующих гелей, мазей, препаратов для очистки и защиты кожи рук и пр.) присутствие добавок (этанола, ПАВ, глицерина, каолина), колебания температуры при хранении могут вызвать расслоение готовых композиций.

Нами проведено сравнение стабильности (отсутствие расслаивания, выделения жидкой фазы) полимерного гидрогеля, полученного на основе мономеров акриловой кислоты, выпускаемого в промышленном масштабе, и разработанного ГПК на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта при смешивании с раствором этанола (50 %), сульфата меди (0,1 %), кислоты (HCI, pH ≤ 3) и при повышении температуры (≥ 40 °C). В первом случае наблюдалось выделение жидкой фазы (расслаивание) из набухшего гидрогеля при добавлении кислоты, низкомолекулярной соли и этанола; при повышении температуры разделения фаз не происходило. Синтезированный нами ПГГ во всех исследованных случаях оставался в стабильном состоянии. Таким образом, разработанный ПГГ обладает хорошей совместимостью с различными средами, что обуславливает возможность и перспективность его использования в составе композиций.

Заключение. Показана возможность получения гидроаккумулирующих полимерных материалов (гидрогелей) на основе анионных сополимеров акриламида и полиакриловой кислоты. Установлены закономерности процесса получения ПГГ, характеризующие зависимость степени сшивки компонентов от химического строения и соотношения компонентов, условий химической реакции (pH, температуры). Разработан метод синтеза ПГГ с высоким влагопоглощением (до 700 г воды на 1 г полимера), влагоудерживающей способностью в течение длительного времени (несколько месяцев) и устойчивостью к изменению внешних параметров (температура, pH, состав среды набухания).

Список использованных источников

1. Успенская, М. В. Акриловые гидрогели / М. В. Успенская. – Саарбрюккен, Германия: LAP Lambert Academic Publishing, 2012. – 324 с.

2. Филиппова, О. Е. «Умные» полимерные гидрогели / О. Е Филиппова // Природа. – 2005. – № 5. – С. 71–73.

3. Хохлов, А. Р. Восприимчивые гели / А. Р. Хохлов // Сорос. Образоват. журн. – № 11. – 1998. – С. 138–142.

4. Получение сополимеров акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты методом фронтальной полимеризации / Е. В. Гринюк [и др.] // Журн. прикл. химии – 2014. – Т. 87, № 12. – С. 1841–1845.

5. Бектуров, Е. А. Полимерные гидрогели / Е. А. Бектуров, И. Э. Сулейменов. – Алматы: Фылым, 1998. – 240 с.

6. Ширинов, Ш. Д. Исследование кинетики набухания синтезированных гидрогелей на основе гидролизованного полиакрилонитрила [Электронный ресурс] / Ш. Д., Ширинов, А. Т. Джалилов // Universum: Химия и биология. – 2018. – № 3 (45). – Режим доступа: http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5601

7. Самченко, Ю. М. Набухание гидрогелей в неводных средах / Ю. М. Самченко // Коллоид. журн. – 2000. – Т. 62, № 2. – С. 228–231.

8. Растворение анионных (со)полимеров акриламида в водно-солевых средах / Д. Н. Давлюд [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 329–337. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-329-337

9. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.

10. Изучение механизма синтеза гелеобразующего декстрана с фосфорнокислыми и карбаматными группами / Т. Л. Юркштович [и др.] // Труды Белорусского государственного университета. Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем. – 2014. – Т. 9, Ч. 2. – С. 164–172.

11. Полимерные комплексы на основе полиакриловой кислоты, полиэтиленгликоля и поливинилового спирта / Е. В. Воробьева [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 1. – С. 28–32.

12. Гидроаккумулирующий полимерный комплекс на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта / Ю. В. Матрунчик [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 4. – С. 81–84.

13. Кабанов, В. А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе / В. А. Кабанов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 5–23.

References

1. Uspenskaya M. V. *Acrylic hydrogels*. Saarbrucken, Germany: LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 324 p.

2. Filippova O. E. "Smart" polymer hydrogels. *Priroda* [Nature], 2005, no. 8, pp. 71–73 (in Russian).

3. Khokhlov A. R. Susceptible gels. S*orosovskii obrazovatel'nyi zhurnal = Soros Educational Journal,* 1998, no. 11, pp. 138–142 (in Russian).

4. Grinyuk E. V., Duk O. G., Scheres I. V., Krul L. P. Synthesis of acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid copolymers by front polymerization method. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, № 12, pp. 1913–1917. https://doi.org/10.1134/s1070427214120192

5. Bekturov E. A., Suleimenov I. E. *Polymer hydrogels*. Almaty, Fylym Publ., 1998. 240 p. (in Russian).

6. Shirinov Sh. D., Dzhalilov A.T. Investigation of the swelling kinetics of the synthesized hydrogels based on hydrolyzed polyacrylonitrile. *Universum: Khimiya i biologiya* [Universum: Chemistry and Biology], 2018, № 3 (45). Available at: http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5601 (in Russian).

7. Samchenko Yu. M. Hydrogels swelling in non-aqueous media. *Kolloidnyi zhurnal = Colloid Journal,* 2000, vol. 62, no. 2, pp. 228–231 (in Russian).

8. Davlyud D. N., Vorobiev P. D., Matrunchik Yu. V., Vorobieva E. V., Krutko N. P. Acrylamide (co)polymers dissolution in water-saline solutions. *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. 329–337 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-329-337

9. Smith A. *Applied IR spectroscopy*. Moscow, Mir Publ., 1982. 328 p. (in Russian).

10. Yurkshtovich T. L., Solomevich S. O., Bychkovsky P. M., Golub N. V., Alinovskaya V. A., Kosterova R. I. The study of the mechanism of the synthesis of dextran gelling with phosphoric acid and carbamate groups. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Fiziologicheskie, biokhimicheskie i molekulyarnye osnovy funktsionirovaniya biosistem* [Proceedings of the Belarusian State University. Physiological, biochemical and molecular basis of the functioning of biosystems], 2014, vol. 9, part 2, pp. 164–172 (in Russian).

11. Vorobieva E. V., Krutko N. P., Basalyga I. I., Matrunchik Yu. V. Polymer complexes based on polyacrylic acid, polyethylene glycol and polyvinyl alcohol. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2008, no. 1, pp. 28–32 (in Russian).

12. Matrunchik Yu. V., Vorobieva E. V., Basalyga I. I., Krutko N. P. Hydroaccumulating polymer complex based on polyacrylic acid and polyvinyl alcohol. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2008, no. 4, pp. 81–84 (in Russian).

13. Kabanov V. A. Polyelectrolyte complexes in solution and in the condensed phase. *Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 74, no. 1, pp. 3–20. https://doi.org/10.1070/rc2005v074n01abeh001165

Информация об авторах

Давлюд Дарья Николаевна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: davlud.d@tut.by

Матрунчик Юлия Владимировна – 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: Yuliya.M@tut.by

Воробьёва Елена Викторовна – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб. полимерсодержащих дисперсных систем, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

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

Information about the authors

Daria N. Davlyud – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: davlud.d@tut.by

Yuliya V. Matrunchik – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Yuliya.M@tut.by

Elena V. Vorobieva – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Polymer-Containing Disperse Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

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

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

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 544.478-03, 542.06
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-196-204

Поступила в редакцию 18.09.2019
Received 18.09.2019

A. V. Zuraev[1,2], Y. V. Grigoriev[1], C. M. Verbilo[2], L. S. Ivashkevich[1], A. S. Lyakhov[1], O. A. Ivashkevich[2]

[1]Research Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus
[2]Belarusian State University, Minsk, Belarus

PALLADIUM-POLYMER NANOCOMPOSITE: AN EFFICIENT CATALYST FOR GREEN SUZUKI–MIYAURA CROSS-COUPLING AND MOTT-SCHOTTKY NITROBENZENE REDUCTION PROCESSES

Abstract. A new catalyst for green Suzuki–Miyaura cross-coupling and Mott-Schottky nitrobenzene reduction processes was prepared by thermolysis of palladium (II) poly-5-vinyltetrazolate. Heterogeneous catalyst includes Pd-nanoparticles supported on polymeric matrix. It presents recoverable and recyclable catalyst and the catalyzed reactions proceed in aqueous media at room temperature in aerobic conditions.

Keywords: palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate; palladium nanoparticles; Suzuki–Miyaura cross-coupling; Mott-Schottky nitroarene reduction; 1,1'-biphenyl

For citation. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Verbilo C. M., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Ivashkevich O. A. Palladium-Polymer Nanocomposite: An Efficient Catalyst for Green Suzuki–Miyaura Cross-Coupling and Mott-Schottky Nitrobenzene Reduction Processes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2019, vol. 55, no. 2, pp. 196–204. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-196-204

А. В. Зураев[1,2], Ю. В. Григориев[1], К. М. Вербило[1], Л. С. Ивашкевич[1], А. С. Ляхов[1], О. А. Ивашкевич[2]

[1]Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь
[2]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ПАЛЛАДИЙ-ПОЛИМЕРНЫЙ НАНОКОМПОЗИТ: ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ЗЕЛЕНЫХ ПРОЦЕССОВ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ ПО СУЗУКИ–МИЯУРЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА ПО МОТТ-ШОТКИ

Аннотация. Посредством термолиза поли-5-винилтетразолата палладия(II) был получен новый катализатор для зеленых процессов кросс-сочетания Сузуки–Мияуры и восстановления нитробензола по Мотт-Шотки. Гетерогенный катализатор содержит наночастицы Pd, стабилизированные полимерной матрицей. Данный катализатор является легко восстанавливаемым и пригодным для повторного использования, а также катализирует реакции, проводимые в водной среде при комнатной температуре в аэробных условиях.

Ключевые слова: поли-5-винилтетразолат палладия(II), наночастицы палладия, кросс-сочетание Сузуки–Мияуры, восстановление нитробензола по Мотт-Шотки, 1,1′-бифенил

Для цитирования. Палладий-полимерный нанокомпозит: эффективный катализатор зеленых процессов кросс-сочетания по Сузуки–Мияуре и восстановления нитробензола по Мотт-Шотки / А. В. Зураев [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 196–204. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-196-204

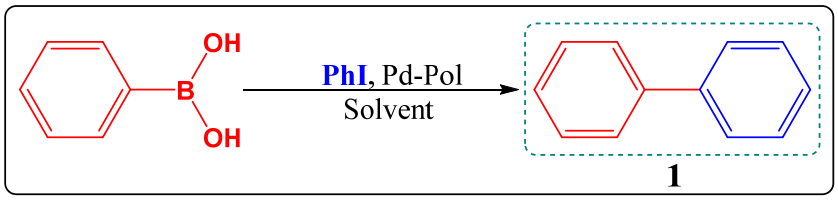
Introduction. Nanostructured materials have been burgeoning in recent years due to their application in such areas as sensory systems, electronics, catalysis, environmental and biological applications [1–4]. Among such materials, palladium nanoparticles have been attracting huge attention owing to their unique catalytic properties. It is a well-known fact that palladium nanoparticles are excellent catalysts in various reactions, in particular in Suzuki–Miyaura C–C coupling, and nitroarene to aminoarene Mott-Schottky reduction [5–8].

Usually, nanoparticles can be prepared through various chemical and physical techniques. When nanoparticles are synthesized in solutions, they aggregate together due to Van der Waals forces. Therefore, in such cases, it is necessary to introduce suitable stabilizers to prevent the agglomeration of nanoparticles. Nowadays, the immobilization of palladium nanoparticles onto supports to produce heterogeneous and reusable catalysts has attracted much attention [9]. Different inorganic, organic, and hybrid porous

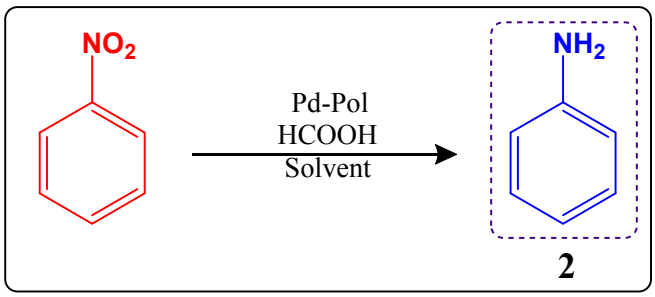
systems such as polymers [10], zeolites [11], and metalloorganic frameworks (MOFs) [12] have been applied for supported palladium catalysts. Such heterogeneous catalysts are highly efficient, but sometimes the reagents for synthesis of nanoparticles and supported materials are expensive, and the synthesis of the catalysts can be quite time-consuming. Therefore, the search for alternative catalysts, being less expensive and more conveniently produced, remains relevant for many catalyzed systems.

In the present work, we propose an efficient heterogeneous catalyst for Suzuki–Miyaura C–C cross-coupling and Mott-Schottky nitrobenzene reduction processes. Although many heterogeneous catalytic systems have been proposed for these processes to date [5–8], the synthesis of most of them is quite difficult and expensive. Taking into account these circumstances, we have synthesized nanopalladium-based heterogeneous catalyst and studied its catalytic activity in relation to a) catalytic synthesis of 1,1'-biphenyl by Suzuki–Miyaura reaction; b) the catalytic Mott-Schottky nitrobenzene reduction.

Results and Discussion. 1,1′-Biphenyl (**1**) was obtained by the catalyzed reaction between phenylboronic acid and benzene iodine (Scheme 1), and the catalytic Mott-Schottky reduction of nitrobenzene to aniline (**2**) was carried out in water media with formic acid as hydrogen source (Scheme 2). The product of thermolysis of palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate (hereinafter referred to as Pd–Pol) was used as a catalyst for these reactions.



Scheme 1. Synthesis of 1,1'-biphenyl

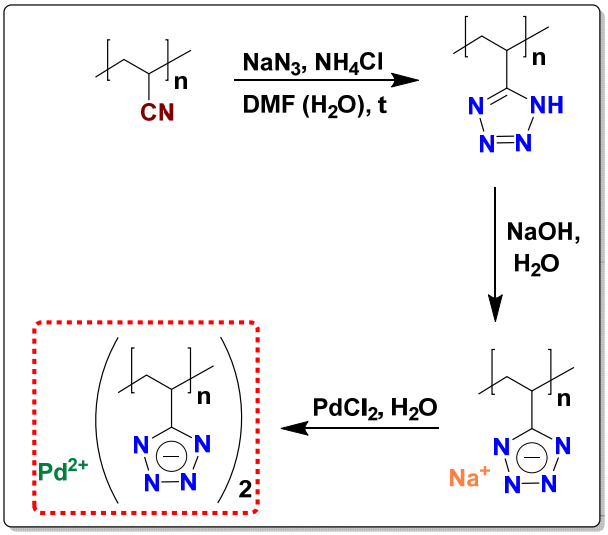


Scheme 2. Synthesis of aniline

The palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate was obtained from poly-5-vinyltetrazole, synthesized by polymer-analogous reaction from polyacrylonitrile [13] and palladium(II) chloride (Scheme 3) by the method described in our previous works [14–15] for the synthesis of copper (II) poly-5-vinyltetrazolate.

Characterization of the prepared poly-5-vinyltetrazole by IR spectroscopy, thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) showed that all the obtained data corresponded to those presented for this polymer in the literature [16]. For synthesis of palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate, poly-5-vinyltetrazole was dissolved in aqueous solution of sodium hydroxide to give sodium poly-5-vinyltetrazolate, which then resulted in palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate in the reaction with palladium (II) chloride. The metal content of palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate was found to correspond to the molar ratio Pd^{2+} : $(CH_2–CH–CN_4)–$ ≈ 1 : 2. The palladium content in palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate was found equals to 31 wt-%.

As a result of the thermolysis of palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate, a black powder product was obtained. The obtained powder was investigated by X-ray diffraction (XRD). As can be seen from Fig. 1, XRD pattern of the powder revealed Bragg's reflections 111, 200, 220 and 311 of metallic palladium (PDF #5–681) in 2θ range of 5–84°. As follows from the analysis of reflections broadening,



Scheme 3. Synthesis of palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate

the palladium particles show an average size of about 20 nm, indicating the formation of palladium nanocrystals (hereinafter referred to as Pd NCs). Besides nanosized metallic palladium, practically no other crystalline phases are found on XRD pattern. However amorphous component is clearly seen if to pay attention to the scattering in the first half of the registered pattern.

SEM investigation, focused on a separate powder particle of the thermolysis product, was carried out to characterize the components of particles. It is seen from SEM image (Fig. 2) that the above-mentioned amorphous component is a polymeric matrix, and palladium particles are deposited onto its surface. According to SEM, the average size of palladium particles is about 350 nm, so that they are nanoparticles (NPs). However, this value is higher in comparison with that obtained from XRD data (about 20 nm). This difference cannot be attributed to particles agglomeration, because the particles seen in SEM image are rather uniform. We believe that Pd NPs are polycrystalline particles composed of Pd NCs. The obtained data showed that thermolysis of palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate resulted in Pd–polymer (Pd–Pol) nanocomposite. Palladium content of nanocomposite was found to be 37 wt.%.

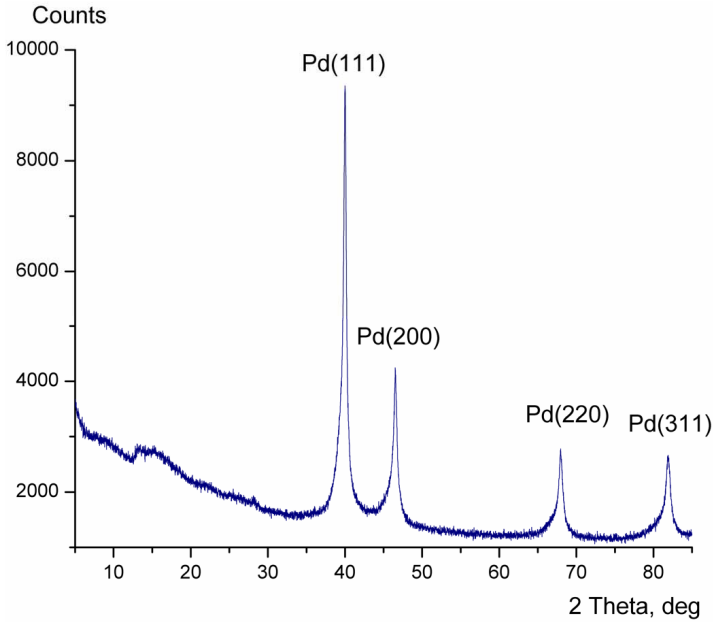


Fig. 1. XRD pattern of a powder obtained by thermolysis of palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate (Cu-Kα radiation, λ = 1.5405 Å)

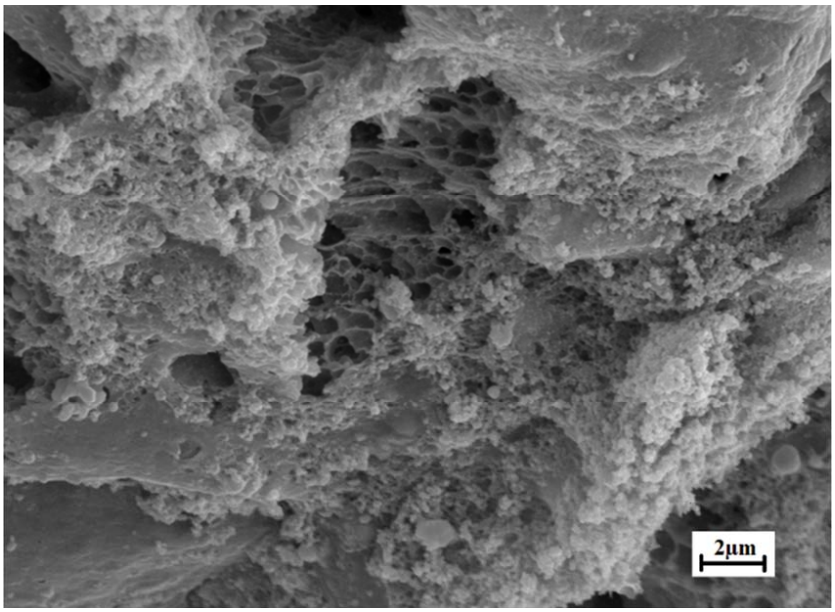


Fig. 2. SEM image of a powder obtained by thermolysis of palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate

IR spectrum of Pd–Pol nanocomposite was registered to characterize polymeric matrix. The IR spectrum reveals continuous absorption region 3000–3600 cm^{-1}, corresponding to stretching N–H vibrations (the bands of high-frequency part of the region are probably caused by =N–H vibrations). There are also weak bands at 2800–3000 cm^{-1}, which can be due to C–H stretching vibrations. Registered continuous absorption in the region 1000–1600 cm^{-1} includes the bands of C–H (1376, 1409 cm^{-1}) and N–H (1534 cm^{-1}) bending vibrations. There are also weak bands at 2031, 2134, and 2180 cm^{-1}, which can be assigned to nitrile C≡N or to conjugated imine C=N groups. These data are consistent with the expectation that amorphous polymeric matrix belongs to a nitrogen-containing polymer.

Noteworthy, that palladium nanoparticles, supported on polymer matrix, are resistant to oxidation on air and to solvents action including water. Hence, polymer matrix increases stability of the particles despite their inherent sensitivity to oxygen and solvents.

By investigating the catalytic activity of the obtained Pd–Pol nanocomposite in the synthesis of **1** (Scheme 1), different solvents were scanned to find their effect on the activity of the catalyst. As can be seen from Table 1, compound **1** was obtained in good yields in all protonic solvents (Entries 4–6), the best result being obtained for water. This result is important, because water is a green solvent. It should be noted that other heterogeneous catalysts for Suzuki–Miyaura C–C coupling also showed the best results in water as a solvent. Thus, Pd–Pol nanocomposite is highly effective catalyst for Suzuki–Miyaura C–C cross-coupling reaction, proceeding in water at room temperature.

T a b l e 1. **Effects of solvents on the catalytic activity of Pd–Pol in Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction[1; 2]**

No	Solvent	Time/h	Isolated yield of **1** /wt-%
1	THF	12	42
2	1,4-Dioxane	48	37
3	Toluene	14	65
4	MeOH	6.5	83
5	EtOH	7	81
6	H_2O	5	92

[1] All reactions were performed with benzene boronic acid (1.0 mmol), benzene iodine (1.0 mmol), Pd–Pol nanocomposite (5.7 mg, 5 mol-%) and 3.0 mL of solvent under air at room temperature.

[2] The structure of 1 was confirmed by mass-spectrometry and ^{13}C NMR spectroscopy.

It should be noted, that high catalytic activity of Pd–Pol nanocomposite can be explained by its high dispersity in water and interaction of organic reactants with the surface of Pd NPs attached to polymeric matrix. During the reaction, the hydrophobic nature of the polymeric matrix surface allows the phenylboronic acid and benzene iodine to interact on the surface of polymeric matrix thereby increasing the yields of **1**.

The influence of Pd–Pol catalyst loading on the reaction time and yield of **1** is demonstrated in Table 2. As can be seen, the catalyst loading of 5–15 mol-% (Entries 1–4) provides good reaction characteristics, namely reaction time of 5h and the yield of **1** 91–93 wt-%.

T a b l e 2. **Different amounts of Pd–Pol nanocomposite catalyst in synthesis of 1**[1]

No	Catalyst loading/mol-%	Synthesis duration/h	Isolated yield of **1** /wt-%
1	15	5	91
2	12	5	93
3	9	5	90
4	5	5	92
5	1	7	89
6	0.8	14	87
7	0.5	19	89
8	0.1	48	87

[1] All reactions were performed with benzene boronic acid (1.0 mmol), benzene iodine (1.0 mmol), Pd–Pol nanocomposite (0.1–15 mol-%) and 3.0 mL of solvent under air at room temperature.

It was shown in our investigation, that in the synthesis of **1**, Pd-Pol nanocomposite presents a reusable heterogeneous catalyst. Table 3 demonstrates changes in its catalyst efficiency for eight successive cycles of the use. If to be limited to 90% yield of **1** as acceptable for the practical use, the catalytic system can be reused six times without considerable loss of the catalytic activity. After six cycles, the catalytic activity of Pd–Pol nanocomposite begins to decrease more noticeably. We believe that the decrease in catalytic activity is caused by the loss of palladium particles from the polymeric matrix surface, which can take place as a result of recovery procedure as well as during liquid phase Suzuki–Miyaura synthesis. After eight cycles, palladium content of nanocomposite is about 26 wt-%.

T a b l e 3. **Reusability of Pd–Pol nanocomposite catalyst in synthesis of 1**[1]

Cycle number	Isolated yield of **1** /wt-%
1	92
2	90
3	91
4	92
5	91
6	90
7	87
8	85

[1]After completion of a previous cycle, the catalyst was recovered by a procedure, described in Experimental Section, and then used again in the next cycle.

By investigating Mott-Schottky processes for obtaining **2** (Scheme 2), different solvents also were scanned to find their effect on the activity of the catalyst (Table 4). Product **2** was obtained in excellent yields in all solvents but the best results was obtained for water. Thus, Pd-Pol nanocomposite also can be used as effective catalyst for Mott-Schottky reduction of nitrobenzene to aniline.

Further, the Mott-Schottky model process was performed at room temperature catalyzed by different amounts of Pd-Pol nanocomposite catalyst (Table 5). As can be seen from Table 5 (Entries 2–4), the Mott-Schottky reaction could still finish in 3h, being catalyzed by 1–8 mol-% Pd–Pol, with almost the same yields of 92–94 wt-%, as in the case of 11 mol-% of the catalyst (Entry 1).

Table 4. **Effects of solvents on the catalytic activity of Pd–Pol in Mott-Schottky reduction of nitrobenzene to aniline[1; 2]**

No	Solvent	Time/h	Isolated yield of **2** /wt-%
1	MeOH	4	88
2	EtOH	5	87
3	MeOH/H_2O (1:1)	3	90
4	EtOH/H_2O (1:1)	3.5	92
5	H_2O	3	94

[1] All reactions were performed with nitrobenzene (1.0 mmol) and Pd–Pol nanocomposite (1.14 mg, 1 mol-%). The reaction mixture were suspended in deionized water (5.0 mL) by sonication for 2 min, after what formic acid (215µl, 5.0 mmol) was added to the solution and then the reaction mixture was stirred at 25°C for a certain time.

[2] The structure of 2 was confirmed by GC-MS spectrometry.

Table 5. **Different amounts of Pd–Pol nanocomposite catalyst in synthesis of 2[1]**

No	Catalyst loading/mol-%	Synthesis duration/h	Isolated yield of **2** /wt-%
1	11	3	91
2	8	3	93
3	4	3	92
4	1	3	94
5	0.75	6	88
6	0.3	9	86
7	0.15	14	85

[1] All reactions were performed with nitrobenzene (1.0 mmol) and Pd–Pol nanocomposite (1.14 mg, 1 mol-%). The reaction mixture were suspended in deionized water (5.0 mL) by sonication for 2 min, after what formic acid (215µl, 5.0 mmol) was added to the solution and then the reaction mixture was stirred at 25°C for a certain time.

Our model experiments, concerned about the synthesis of **2** by using Pd–Pol nanocomposite catalyst, show that it can be used as a reusable heterogeneous catalyst too. Table 6 demonstrates changes in its catalyst efficiency for nine successive cycles of the use. If to be limited to 90% yield of as acceptable for the practical use, the catalytic system can be reused eight times without considerable loss in the catalytic activity. After nine cycles, the catalytic activity of Pd–Pol nanocomposite begins to decrease also more noticeably. We believe that the reason of decrease in catalytic activity is the loss of palladium particles from the polymeric matrix surface, which can take place as a result of recovery procedure as well as during Mott-Schottky catalytic reaction. After eight cycles, palladium content of nanocomposite is about 27 wt-%.

Table 6. **Reusability of Pd–Pol nanocomposite catalyst in synthesis of 2[1]**

Cycle number	Isolated yield of **2** / wt-%
1	94
2	92
3	93
4	90
5	91
6	92
7	91
8	90
9	89

[1] After completion of a previous cycle, the catalyst was recovered by a procedure, described in Experimental Section, and then used again in the next cycle.

Conclusions. In summary, we obtained a new catalyst for green Suzuki–Miyaura cross-coupling and Mott-Schottky nitrobenzene reduction processes. The catalyst presents Pd nanoparticles, supported on nitrogen-containing polymer matrix. It demonstrated valuable catalyst qualities such as: a) high catalytic activity; b) low catalytic loading; c) easily recoverable for further usage; d) cheapness; e) resistance to oxidation on air and different solvents include water action. By using this catalyst, Suzuki–Miyaura cross-coupling and catalytic Mott-Schottky nitrobenzene reduction processes proceed in aerobic conditions and without any ligands at room temperature in water with relatively short reaction time.

Experimental Section

CAUTION: The prepared palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate and poly-5-vinyltetrazole are energetic compounds with increased sensitivities against heat. Although we had no problems in synthesis, the use of safety equipment such as leather gloves, face shield and use of Teflon spatulas is mandatory.

Materials and Physical Techniques. All reagents and solvents were obtained from commercial sources and used without purification. Infrared spectra were recorded on a Nicolet Thermo Avatar 330 FT-IR system over the 400–4000 cm^{-1} range in SiC cavities. The TG and DSC curves were obtained using a Netzsch STA429 thermoanalyzer in a dynamic nitrogen atmosphere (heating rate 10°C·min^{-1}, aluminium oxide, mass 1–3 mg, and temperature range from room temperature up to 500°C). The scanning electron microscopy (SEM) images were obtained on a LEO-1420 equipment. XRD powder data were collected on a difractometer Empyrean (PANalytical, Netherlands) using CuKα radiation (Ni filter). XRD powder pattern of the standard compound LaB6 was also registered to determine instrumental broadening, used for obtaining copper crystal sizes. The NMR spectra were recorded in $CDCl_3$ on a Bruker Avance 600 NMR spectrometer. Gas chromatography mass-spectrometry investigation was carried out with a spectrometer Shimadzu GCMS-QP2010 Plus.

Synthesis of poly-5-vinyltetrazole. Poly-5-vinyltetrazole was obtained through polymer-analogous transformation of polyacrylonitrile [13]. Polyacrylonitrile (25 g) was dissolved in DMF (250 mL). Then to resulting solution was added a mixture of sodium azide (32 g) and ammonium chloride (27 g). The reaction mixture was stirred at 100 °C for 25 h. After that the solution was diluted with water, and the resulting mixture was added to a solution of hydrochloric acid (0.7 mole/L). The obtained product was filtered out, washed with water, and dried in vacuum oven for 8 h.

Preparation of palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate and Pd–Pol nanocomposite. For synthesis of Pd–Pol nanocomposite, poly-5-vinyltetrazole (6.5 g) was dissolved in aqueous solution of sodium hydroxide (200 mL, 1.2 wt-%). The resulting solution of sodium poly-5-vinyltetrazolate was added to aqueous solution of palladium(II) chloride (100 mL, 5.3 wt-%). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. After that the solution was filtered through the cellulose membrane. The obtained precipitate of palladium(II) poly-5-vinyltetrazolate was washed with water and ethanol and dried in a vacuum oven for 4 h. Further, this salt was subjected to thermolysis in a muffle oven at 280 °C for 5 min to give Pd–Pol nanocomposite. IR: $\tilde{\nu}$ = 3374, 2180, 2134, 2031, 1534, 1497, 1409, 1376, 1362, 1294, 1250, 996 cm^{-1}.

General procedure for Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. 1,1′-Biphenyl was obtained in 10 mL round bottom flask by mixing benzene boronic acid (1.0 mmol), benzene iodine (1.0 mmol), Pd–Pol nanocomposite (5.7 mg, 5 mol-%) and 3 mL of deionized water. The resulting mixture was stirred at room temperature for 5h, and the reaction was monitored by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) until the starting reagents disappeared. After the completion of the reaction, the mixture was filtered, and the mother solution was evaporated. The solid residue was recrystallized from 2-propanol to give colorless needle crystals with m.p. 70°C. ^{13}C NMR: 140.8, 128.4, 126.8, 126.7; MS: EI (75 eV), 154 (100.0) [M+], 128 (3.3), 115 (3.5), 76 (10.3), 63 (3.7), 51 (4.8).

General procedure for Mott-Schottky catalytic hydrogenation of nitrobenzene. Nitrobenzene (1.0 mmol) and Pd–Pol nanocomposite (1.14 mg, 1 mol-%) were suspended in deionized water (5.0 mL) by sonication for 2 min, after what formic acid (215μl, 5.0 mmol) was added to the solution and then the reaction mixture was stirred at 25°C for a certain time. The resulting mixture was stirred

at room temperature for 3h. The product was extracted with ethyl acetate (3 × 5 ml) and dried over anhydrous magnesium sulfate. The reaction was monitored by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) until the starting reagents disappeared. MS: nitrobenzene (EI (75 eV)), 123 (52.7),78 (6.7) [M+1], 77 (100.0) [M], 65 (12.0), 50 (13.0); aniline (EI (70 eV)), 94 (14.2) [M+1], 93 (100.0), 92 (22.1), 66 (50.0), 65 (24.0).

Recovering procedure of Pd–Pol nanocomposite catalyst. After completion of a previous cycle of the synthesis of **1** or **2**, the Pd–Pol nanocomposite catalyst was recovered by the following procedure. It was filtered over a Teflon membrane (PTFE, 0.2 mm pore size), washed with ethyl alcohol and kept in THF at 50°C for 10 min. Then the catalyst was filtered out and dried on air, becoming ready for the use in the next cycle.

References

1. Choi S. K. Mechanistic basis of light induced cytotoxicity of photoactive nanomaterials. *NanoImpact*, 2016, vol. 3–4, pp. 81–89. https://doi.org/10.1016/j.impact.2016.09.001

2. Yola M. L., Eren T., Atar N. A novel efficient photocatalyst based on TiO_2 nanoparticles involved boron enrichment waste for photocatalytic degradation of atrazine. *Chem. Eng. J.*, 2014, vol. 250, pp. 288–294. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.116

3. Yola M. L., Eren T., Atar N. A sensitive molecular imprinted electrochemical sensor based on gold nanoparticles decorated graphene oxide: Application to selective determination of tyrosine in milk. *Sens. Actuators B Chem.*, 2015, vol. 210, pp. 149–157. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.098

4. Beytur M., Kardas F., Akyildirim O., Ozkan A., Bankoglu B., Yuksek H., Yola M. L., Atar N. A highly selective and sensitive voltammetric sensor with molecularly imprinted polymer based silver@gold nanoparticles/ionic liquid modified glassy carbon electrode for determination of ceftizoxime. *J. Mol. Liq.*, 2018, vol. 251, pp. 212–217. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.060

5. Barbaro P., Liguori F. Ion Exchange Resins: Catalyst Recovery and Recycle. *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, no. 2, pp. 515–529. https://doi.org/10.1021/cr800404j

6. Kazmaier U., Pohlman M. Cross-Coupling Reactions via π-Allyl Metal Intermediates / U. Kazmaier, M. Pohlman // Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions / Wiley-VCH ; A. de Meijere, F. Diederich (Eds.). – Weinheim, 2004. – P. 531–583.

7. Chartoire A., Nolan S.P. Advances in C–C and C–X Coupling Using Palladium-N-Heterocyclic Carbene (Pd-NHC) Complexes / A. Chartoire, S.P. Nolan // New Trends in Cross-Coupling: Theory and Applications / Royal Society of Chemistry ; J. Spivey [et al.] (Eds.). – Cambridge, 2014. – P. 139–219.

8. Jekab A., Dalicsek Z., Holczbauer T., Hamza A., Papai I., Finta Z., Timari G., Soos T. Superstable Palladium(0) Complex as an Air- and Thermostable Catalyst for Suzuki Coupling Reactions. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015. vol. 2015, no. 1, pp. 60–66. https://doi.org/10.1002/ejoc.201403214

9. Cantillo D., Kappe C. O. Immobilized Transition Metals as Catalysts for Cross-Couplings in Continuous Flow-A Critical Assessment of the Reaction Mechanism and Metal Leaching. *ChemCatChem.*, 2014, vol. 6, no. 12, pp. 3286–3305. https://doi.org/10.1002/cctc.201402483

10. Becht J. M., le Drian C. Biaryl Synthesis via Decarboxylative Pd-Catalyzed Reactions of Arenecarboxylic Acids and Diaryliodonium Triflates. *Org. Lett.*, 2008, vol. 10, no. 14, pp. 3161–3164. https://doi.org/10.1021/ol8011293

11. Farrusseng D., Tuel A. Perspectives on zeolite-encapsulated metal nanoparticles and their applications in catalysis. *New J. Chem.*, 2016, vol. 40, no. 5, pp. 3933–3949. https://doi.org/10.1039/C5NJ02608C

12. Kalidindi S. B., Nayak S., Briggs M. E., Jansat S., Katsoulidis A. P., Miller G. J., Warren J. E., Antypov D., Cora F., Slater B., Prestly M. R., Marti-Gastaldo C., Rosseinsky M. J. Chemical and Structural Stability of Zirconium-based Metal–Organic Frameworks with Large Three-Dimensional Pores by Linker Engineering. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2015, vol. 54, no. 1, pp. 221–226. https://doi.org/10.1002/anie.201406501

13. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Karavai V. P., Lesnikovich A. I., Chernavina N. I., Sukhanov G. T., Gareev G. A. Polymers and copolymers based on vinyl tetrazoles, 1*. Synthesis of poly(5-vinyl tetrazole) by polymer-analogous conversion of polyacrylonitrile. *Angew. Makromol. Chem.*, 1994, vol. 219, no. 1, pp. 77–88. https://doi.org/10.1002/apmc.1994.052190107

14. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Ivashkevich O. A. Copper-Polymer Nanocomposite Catalyst for Synthesis of 1,4-Diphenylbutadiyne-1,3. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, vol. 643, no. 19, pp. 1215–1219. https://doi.org/10.1002/zaac.201700213

15. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Budevich V. A., Ivashkevich O. A. Copper-polymer nanocomposite: An efficient catalyst for green Huisgen click synthesis. *Tetrahedron Lett.*, 2018, vol. 59, no. 16, pp. 1583–1586. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.03.028

16. Levchik S. V., Bolvanovich E. E., Lesnikovich A. I., Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Vyazovakin S. V. Thermal decomposition of tetrazole-containing polymers. I. Poly-5-vinyltetrazole thermolysis. *Thermochim. Acta.*, 1990, vol. 168, pp. 211–221. https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80640-K

Информация об авторах

Зураев Александр Викторович – аспирант кафедры неорганической химии, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь); мл. науч. сотрудник, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alex.zuraev@gmail.com

Григориев Юрий Викторович – канд. хим. наук, зав. лаб., Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: azole@bsu.by

Вербило Кирилл Маратович – студент, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: cyrilvermar@gmail.com

Ивашкевич Людмила Сергеевна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб., Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: iva@bsu.by

Ляхов Александр Семенович – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lyakhov@bsu.by

Ивашкевич Олег Анатольевич – академик, д-р хим. наук, профессор, первый проректор Белорусского государственного университета (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: IvashkevichO@bsu.by

Information about the authors

Alexandr V. Zuraev – Postgraduate student, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus); Junior researcher, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alex.zuraev@gmail.com

Yurii V. Grigoriev – Ph. D. (Chemistry), Head of the laboratory, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: azole@bsu.by

Ciryl M. Verbilo – student, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: cyrilvermar@gmail.com

Ludmila S. Ivashkevich – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of Laboratory, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: iva@bsu.by

Alexandr S. Lyakhov – Ph. D. (Chemistry), the Professor, assistant, Leading research, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lyakhov@bsu.by

Oleg A. Ivashkecich – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, the First Pro-rector of Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: IvashkevichO@bsu.by

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

ГЕАХІМІЯ

GEOCHEMISTRY

УДК 546.296:536.16(476)«195/1986»
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-205-211

Поступила в редакцию 18.01.2019
Received 18.01.2019

А. К. Карабанов[1], А. Л. Чеховский[2,3], А. В. Беляшов[4], И. В. Жук[5], Л. А. Чунихин[3]

[1]Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь
[3]Институт радиобиологии Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Беларусь
[4]Научно-производственный центр по геологии, Минск, Беларусь
[5]Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

РАДОН И ДОЧЕРНОБЫЛЬСКИЙ РАДИАЦИОННЫЙ ФОН В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Аннотация. По данным многолетних исследований были построены карты дочернобыльского радиационного фона и объемной активности радона в помещениях зданий территории Беларуси. Впервые проведено сопоставление названных карт.

Ключевые слова: дочернобыльский гамма-фон, мощность экспозиционной дозы, объемная активность, радон, картирование

Для цитирования. Радон и дочернобыльский радиационный фон в Республике Беларусь / А. К. Карабанов [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 205–211. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-205-211

A. K. Karabanov[1], A. L. Chehovsky[2,3], A. V. Beljashov[4], I. V. Zhuk[5], L. A.Chunichin[3]

[1]Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus
[3]Institute of Radiobiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Belarus
[4]Researh and production Centre for Geology, Minsk, Belarus
[5] Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny, Minsk, Belarus

RADON AND PRECHERNOBYL RADIATION BACKGROUND WITHIN THE TERRITORY OF THE REPUBLIC OF BELARUS

Abstract. According to the years of research, maps of pre-Chernobyl background radiation and radon volumetric activity in buildings within the territory of Belarus were constructed. For the first time the comparison of the listed maps was carried out.

Keywords: pre-Chernobyl gamma background, exposure dose rate, volume activity, radon, mapping

For citation. Karabanov A. K., Chehovsky A. L., Beljashov A. V., Zhuk I. V., Chunichin L. A. Radon and prechernobyl radiation background within the territory of the Republic of Belarus. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 205–211 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-205-211

Введение. Радиационная обстановка в Республике Беларусь в настоящее время определяется радионуклидами, выпавшими после аварии на Чернобыльской АЭС и естественным радиационным фоном. Со временем доля чернобыльских радионуклидов в радиационном фоне снижается. При этом вклад чернобыльских радионуклидов в формирование радиационной обстановки будет существенным в течение достаточно длительного времени, а дочернобыльская радиационная обстановка не восстановится практически никогда. Ведущим чернобыльским радионуклидом является цезий-137 – бета-, гамма-излучатель с периодом полураспада 30 лет, стонций-90 – бета-излучатель с периодом полураспада 29 лет и группа изотопов плутония альфа-, бета-излучатели

с максимальным периодом полураспада 24 тыс. лет. Количество выпавшего на территорию Беларуси стронция-90 примерно в 10–100 раз, а изотопов плутония в 1000–10000 раз меньше, чем цезия-137. Распределение выпавших радионуклидов по территории Беларуси неравномерно, наиболее рассеянным является цезий-137, вносящий, как гамма-излучатель, наибольший вклад в техногенный радиационный фон [1].

Естественный радиационный фон обусловлен в основном естественными радионуклидами семейства урана-235, урана-238, тория-232 и калия-40. Данные радионуклиды имеют величины периодов полураспада от десятков миллионов до нескольких миллиардов лет, и цепочки распадов этих радионуклидов находятся в вековом равновесии. Калий-40 является бета-, гамма-излучателем с периодом полураспада несколько миллиардов лет, входит в состав биогенных изотопов калия и легко мигрирует по пищевым цепочкам.

Наибольший интерес среди естественных радионуклидов представляет радиоактивный газ радон, который образуется в цепочке распада ^{235}U, ^{238}U и ^{232}Th. Четыре изотопа радона входят в природные радиоактивные ряды: ^{222}Rn, или просто радон, образующийся в радиоактивном семействе ^{238}U; ^{220}Rn или торон, образующийся в семействе ^{232}Th; ^{219}Rn, или актион, образующийся в семействе ^{235}U; ^{218}Rn, образующийся в одной из побочных ветвей семейства ^{238}U. Изотоп ^{222}Rn вместе с его дочерними продуктами распада (ДПР) вносят наиболее существенный вклад в облучение человека [2].

Согласно оценке экспертов Национального комитета по действию атомной радиации (НКДАР) ООН, радон и его ДПР определяют примерно 2/3 годовой индивидуальной эффективной дозы облучения, получаемой населением от земных источников радиации, и примерно половину дозы от всех источников радиации [2]. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), радон повышает риск возникновения и развития рака легкого [3], что обусловлено воздействием высокоэнергетического альфа-излучения при распаде радона и его ДПР на клетки и ткани дыхательной системы. Доказано, что начиная со значения объемной активности (ОА) радона примерно 50 Бк/м^3 существует линейная зависимость числа заболеваний раком легкого от ОА радона [4]. При значении ОА радона более 400 Бк/м^3 количество заболеваний является существенным, что можно определить как радоноопасность. По оценкам экспертов Международной комиссии по радиологической защите (МКРЗ) облучение населения за счет радона обусловливает до 15 % общего количества заболеваний раком легкого [4, 5].

В настоящее время радон является первой мировой проблемой радиобиологии и радиоэкологии. Оценка ОА радона в жилых и рабочих помещениях является весьма затратной по временным и материальным ресурсам процедурой, поэтому разрабатываются методы оценки ОА радона по косвенным признакам, одним из которых является естественный дочернобыльский радиационный фон.

Цель данного исследования – сравнение карты дочернобыльского радиационного фона, построенной по измеренным до аварии на Чернобыльской АЭС результатам гамма-фона с картой радонового риска Беларуси, построенной по результатам измерений ОА радона и определение соотношения вклада природных и техногенных факторов в формирование радиационной обстановки на территории Беларуси.

Материалы и методы. Для настоящего анализа были использованы результаты измерений естественного радиационного фона территории Беларуси в период с 1963 по 1985 г. Всего были выполнены измерения мощности экспозиционной дозы (МЭД, величина, вышедшая сейчас из употребления) в 3200 точках на всей территории Беларуси для всех существующих типов почв. Для построения карты дочернобыльского радиационного фона измеренные значения были присвоены аналогичным типам почв. Впервые исследование естественного радиационного фона было предпринято Г. В. Гурским и К. И. Лукашовым в рамках изучения геохимии четвертичных отложений [6]. В результате были установлены корреляции между генетическим типом четвертичных отложений и почв с их гамма-излучением, зарегистрированным над местами измерений. При измерениях, выполненных до 1970 г., применялись радиометры с газоразрядными счетчиками, а с 1968 г. преимущественно использовались сцинтилляционные счетчики. Эталонирование обоих типов аппаратуры производилось радиевым эталоном, а настройка аппаратуры выполнялась в соответствии с требованиями «Инструкции по гамма-каротажу скважин при массовых поис-

ках урана» [7]. Поэтому результаты двух типов аппаратуры сопоставимы между собой. В соответствии с указанной инструкцией среднеквадратичная ошибка измерений на нижней границе (1–3 мкР/ч) находится в пределах 30 % от измеряемой величины, а на верхней границе (9–12 мкР/ч) – в пределах 10 % от измеряемой величины. Характеристики приборов, которые использовали для измерения естественного фона гамма-излучения на территории Беларуси, приведены в таблице.

Характеристика приборов, использовавшихся для измерения естественного фона гамма-излучения на территории Беларуси в 1963–1985 гг.

Characteristics of devices used to measure the natural background of gamma radiation in Belarus in 1963–1985

Наименование аппаратуры	Период использования, года	Тип счетчика	Энергетический порог, КэВ	Чувствительность имп/мин на 1 мкР/ч
РАРК	1963–1970	Газоразрядный	Не более 100 КэВ	Не менее 150
	1966–1967	Газоразрядный	Не более 100 КэВ	Не менее 150
ДРСТ-2	1968–1975	Сцинтилляционный	Не более 30 КэВ	400–600
РСК, РСК-У, РСК-М	1968–1984	Сцинтилляционный	Не более 30 КэВ	200–500
КУРА-2	1981–1986	Сцинтилляционный	Не более 30 КэВ	500

Для построения карты естественного радиационного фона территории Беларуси данные измерений были нанесены на карту масштаба 1:500000. Территория Беларуси поделена на районы с однородной величиной гамма-фона в 9 градациях (1–2, 2–3, 3–5, 5–6, 7–8, 8–9, 9–10, 10–11 и 11–12 мкР/ч). В сложных случаях для определения контуров однородных районов использовалась Геологическая карта четвертичных отложений масштаба 1:500000. Карта была построена при помощи прикладного пакета программ MAPINFO.

Для составления карты радонового риска были использованы результаты исследований, проведенных специалистами ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» (г. Минск, Сосны) в течение 2005–2016 гг. [8–10]. Были обследованы 6 областей Республики Беларусь и г. Минск. Плотность размещения дозиметров обусловлена распределением населенных пунктов (НП) на данной территории. Количество измерений по областям: Брестская – 178 измерений в 71 НП, Витебская – 372 в 90 НП, Гомельская – 960 в 48 НП, Гродненская – 900 в 101 НП, Минская – 201 в 54 НП, г. Минск – 398, Могилевская – 585 в 89 НП. Всего для составления карты было использовано 3594 измерения в 454 НП.

Для измерений ОА радона в помещениях радонометры устанавливались на расстоянии не менее 1 м от возможных источников поступления радона – водопровода, газовой плиты, колонки и строительных конструкций (стен, пола, потолка и т. д.) в комнате наибольшего времени пребывания (спальня, жилая комната). После установки радонометр находился в помещении 70–120 сут (в зависимости от предполагаемой ОА радона), что позволяет учесть колебания концентрации радона за время экспозиции, в том числе изменения концентраций, связанных с частотой открытия дверей, проветриванием помещения и т. п. По истечении заданного времени проводился сбор радонометров из обследуемых помещений. Травление проэкспонированных трековых детекторов осуществлялось с использованием прибора для травления трековых детекторов – термостата ТРАЛ-1. ОА радона в воздухе помещения рассчитывается по соответствующим формулам с учетом длительности экспозиции, плотности треков на детекторе по средствам программно-аппаратного комплекса КСИОАР-01 [11]. Дальнейшее построение картограммы было произведено при помощи прикладного пакета MAPINFO 10.5.

Обсуждение результатов. Неравномерность естественного гамма-фона на территории Беларуси обусловлена в основном гамма-излучением радия и его ДПР. Радон является составляющим элементом цепочки распада радия, интенсивность его эксгаляции из почв и грунтов положительно коррелирует с величиной дочернобыльского гамма-фона. Доминирующий вклад в естественный гамма-фон радия и его ДПР подтверждается и таким интегральным показателем, как гамма-постоянная, равным 9,36 (р·см^2) / (ч·мКи) (для цезия-137 и калия-40 соответственно 3,1 и 0,8) [12]. Высокие концентрации природных радионуклидов урана в сочетании с малыми значениями мощности и плотности перекрывающих коренные породы грунтов повышают величину эксгаляции радона.

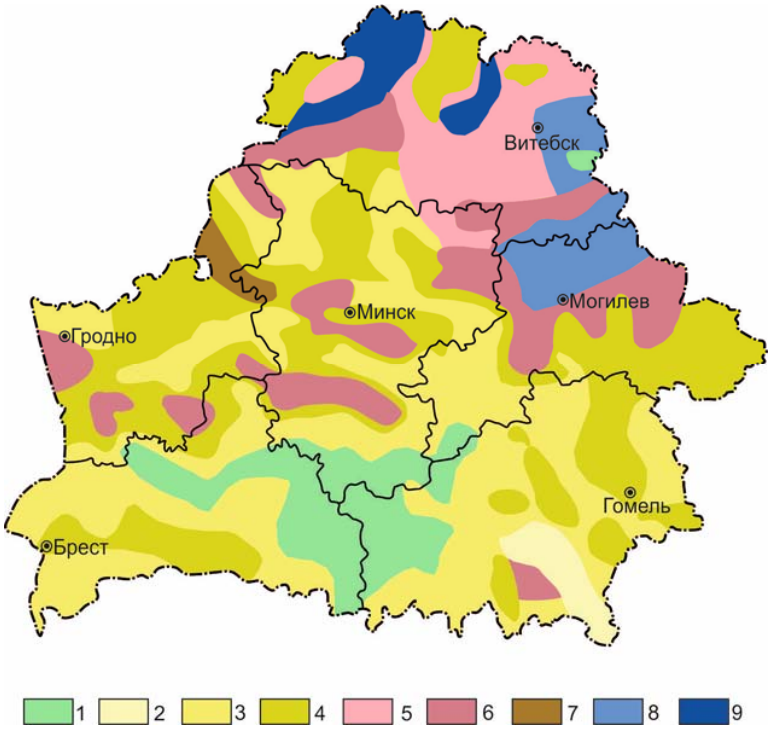


Рис. 1. Карта дочернобыльского гамма-фона территории Беларуси. Площади с показателями естественной радиоактивности, мкР/ч: *1* – 1–2; *2* – 2–3; *3* – 3–5; *4* – 5–6; *5* – 7–8; *6* – 8–9; *7* – 9–10; *8* – 10–11; *9* – 11–12

Fig. 1. Map of the pre-Chernobyl gamma-radiation background within the territory of the Republic of Belarus. Areas with the value of the naturally radioactivity, microrentgen/hour: *1* – 1–2; *2* – 2–3; *3* – 3–5; *4* – 5–6; *5* – 7–8; *6* – 8–9; *7* – 9–10; *8* – 10–11; *9* – 11–12

Приведенная на рис. 1 карта дочернобыльского гамма-фона Беларуси показывает, что дифференциация гамма-поля была обусловлена особенностями геологического строения и геохимическими характеристиками горных пород территории региона, которая относилась к районам с естественной радиоактивностью 2–12 мкР/ч.

Так, лессовидные (алевритистые и глинистые) породы обладают естественной радиоактивностью, определяющей МЭД гамма-излучения от 8 до 12 мкр/ч, а флювиогляциальные, аллювиальные и озерно-болотные – от 1 до 5 мкР/ч. Радиоактивность почв изменяется от типа к типу и по возрастанию радиоактивности представляется следующим рядом: торфяно-болотные, дерново-подзолистые песчаные, дерново-подзолистые супесчаные, дерново-подзолистые суглинистые и глинистые.

На рис. 2 представлена карта объемной активности радона в помещениях зданий на территории Республики Беларусь [9].

Сопоставление двух карт показывает, что наблюдается существенная неоднородность в распределении радоноопасности по территории Беларуси. В населенных пунктах южных районов республики (Брестская, Гомельская, южная часть Минской и Могилевской областей) установлены относительно низкие уровни ОА радона в помещениях. На севере Витебской, севере Могилевской и западе Гродненской областей средние значения выше в 2–3 раза. На карте выявлены аномальные «пятна» с критическим уровнем радоноопасности – ОА радона в диапазоне 200–400 Бк/м^3. При концентрации радона более 200 Бк/м^3 причинно-следственная зависимость заболеваемость раком легкого и содержания радона в помещениях статистически обоснована. При концентрации радона 400 Бк/м^3 и выше жилище считается опасным для проживания [4, 5].

На севере и северо-востоке Беларуси на обеих картах прослеживается общая тенденция – значения МЭД и ОА радона в помещениях зданий здесь в 5–10 раз выше, чем на юге, юго-востоке и юго-западе нашего региона. В центральной и западной частях наблюдаются средние по терри-

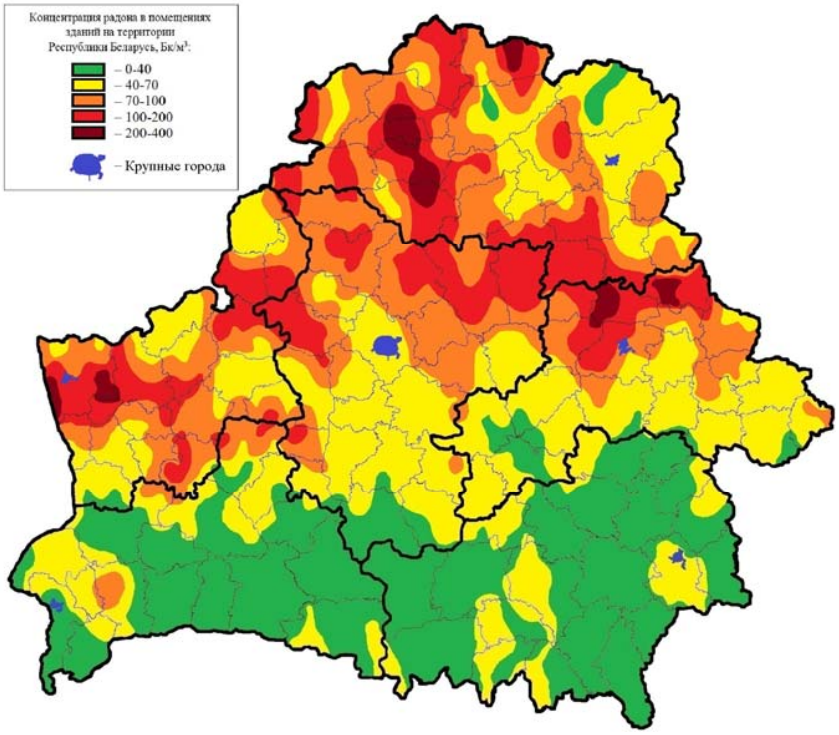


Рис. 2. Карта объемной активности радона в помещениях зданий на территории Республики Беларусь

Fig. 2. Map of the volumetric radon activity in the buildings within the territory of the Republic of Belarus

тории республики значения МЭД и ОА радона. Была сделана количественная оценка сопоставимости результатов измерения МЭД на местности и ОА радона в помещениях зданий.

Регрессионная зависимость измеренных среднерайонных значений ОА радона в помещениях и аналогичных значений МЭД на местности, приведенная на рис. 3, отражает положительную регрессионную зависимость с недостаточно высоким коэффициентом корреляции. В данном случае главным фактором является наличие положительной регрессии, что указывает на существование причинно-следственной связи. Очевидно, что имеется много факторов, влияющих на поступление радона из почвы в помещения зданий. К числу таких факторов относятся: геологическое строение, наличие активных разломов в земной коре, тип здания, стройматериалы, из которых построено здание (дерево, кирпич, бетон), близость грунтовых вод, тип почв, состав грунтов, концентрация урана в горных породах и др.

Согласно Публикации № 65 МКРЗ, некорректно рассматривать биологические последствия облучения от техногенных радионуклидов без учета влияния радона. Принимая во внимание, что радиационная обстановка спустя более 30 лет после аварии на Чернобыльской АЭС существенно улучшилась, проблема радона становится более значимой. Трудности в исследованиях по радону связаны с необходимостью значительных временных и материальных затрат на проведение исследований, поэтому целесообразна разработка и использование косвенных методов оценки ОА радона в помещениях зданий.

Заключение. По данным многолетних исследований построены карты дочернобыльского радиационного фона и радонового риска (ОА радона в помещениях зданий) и проведены количественные и качественные сопоставления полученных картограмм в масштабе территории всей Республики Беларусь. Значение результатов прямых полевых измерений дочернобыльского гамма-фона и построенной на основе результатов таких измерений карты заключается в том, что показанные на карте значения дочернобыльского гамма-фона результаты измерений дочернобыльского гамма-фона позволяют оценить радиационные характеристики почв территории Республики Беларусь, дают основу для разработки достаточно корректных методов оценки чернобыльской составляющей текущей и накопленной дозы облучения, а также методов косвенной

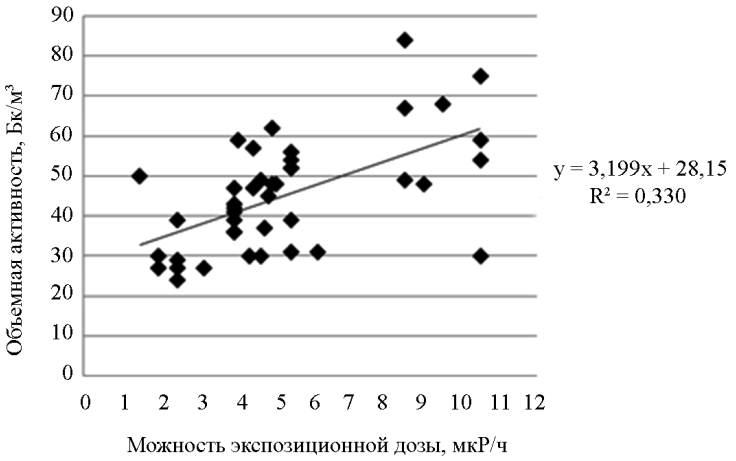


Рис. 3. Зависимость объемной активности радона (Бк/м^3) от мощности экспозиционной дозы (мкР/ч)

Fig. 3. Dependency of the volumetric radon activity on the value of the exposition dose (microrentgen/hour of exposion)

оценки ОА радона в помещениях зданий [13, 14]. Анализ факторов формирования радиационной ситуации, сложившейся в настоящее время в Республике Беларусь, должен включать все существующие радиационные риски: как вклад от естественных радионуклидов, так и от чернобыльского загрязнения техногенными радионуклидами. Это позволит адекватно оценить существующие радиационные риски возможных радиационных эффектов и повысить уровень радиационной безопасности путем проведения противорадоновых мероприятий, а также изменения подхода к нормированию облучения.

Благодарности. Авторы статьи выражают благодарность Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований, при финансовой поддержке которого выполнялись исследования (проект Б18М–115 «Оценка распределения объемной активности радона на территории Гомельской области»).

Acknowledgements. Authors are grateful to the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Researchfor the financial support in frames of the project no. B18M–115 «Assessment of distribution of radon volumetric activity in the Gomel region».

Список использованных источников

1. Международный Чернобыльский Проект. Оценка радиологических последствий и защитных мер: Доклад Международного Консультативного Комитета. – МАГАТЭ, Вена. – 1992. – 740 с.

2. Источники и эффекты ионизирующего излучения: Отчет НКДАР ООН 2000 года Генеральной Ассамблее с научными приложениями / под ред. Л. А. Ильна, С. П. Ярмоненко. – М.: РАДЭКОН, 2002. – Т. 2. – 319 с.

3. Радон и рак: информационный бюллетень. – Женева: ВОЗ, 2005. – № 291. – 4 с.

4. Риск возникновения рака легкого при облучении радоном и продуктами его распада. Заявление по радону / под ред. М. В. Жуковского, С. М. Киселева, А. Т. Губина. – М.: ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А. И. Бурназяна ФМБА России, 2013. – 92 с.

5. Защита от радона-222 в жилых зданиях и на рабочих местах. Публикация № 65 МКРЗ. – М., 1995. – 78 с.

6. Лукашев, К. И. Геохимические провинции покровных отложений БССР / К. И. Лукашев. – Минск: Наука и техника, 1969. – 387 с.

7. Инструкция по гамма-каротажу при массовых поисках урана: утв. Мин. Геологии СССР 01.09.81 г. – Л.: Минво геологии СССР, 1982. – 101 с.

8. Радон и дочерние продукты распада в воздухе зданий на территории Беларуси / А. К. Карабанов [и др.] // Природопользование: сборник научных трудов. – Минск: СтройМедиаПроект, 2015. – Вып. 27. – С. 49–53.

9. Карта радонового риска Беларуси / А. К. Карабанов [и др.] // Природные ресурсы. – 2015. – № 2. – С. 73–78.

10. Чунихин, Л. А. Карта радоновой опасности территории Республики Беларусь / Л. А. Чунихин, А. Л. Чеховский, Д. Н. Дроздов // Радиационная гигиена. – 2016. – Т. 9. – № 4. – С. 43–46.

11. Методика определения объемной активности радона в воздухе жилых и производственных помещений с использованием интегральных радонометров на основе твердотельных трековых детекторов альфа-частиц: МВИ. МН 1111–99: Методические указания. – Минск: Бел. гос. ин-т метрологии, 2002. – 19 с.

12. Козлов, В. Ф. Справочник по радиационной безопасности / В. Ф. Козлов. – 3-е изд. – М., 1987. – 192 с.

13. Чеховский, А. Л. Оценка радоновой опасности по косвенным показателям радона (на примере восточных областей Беларуси): автореф. дис. … канд. биол. наук. – Минск: БГУ, 2017. – 24 с.

14. Чеховский, А. Л. Определение критических зон радоноопасности по методу комплексного радонового показателя и картированию радонового риска / А. Л. Чеховский // Изв. Гомел. гос. ун-та им. Ф. Скорины. – 2015. – № 6 (93). – С. 46–52.

References

1. International Chernobyl Project. Assessment of radiological consequences and protective measures: Report of the International Consultative Committee. Vienna, MAGATE 1992. 740 p. (in Russian).

2. Il'na L. A., Jarmonenko S. P. (eds.). *Sources and effects of ionizing radiation*. *UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly with Scientific Appendices. Vol. 2.* Moscow, RADEKON Publ., 2002. 319 p. (in Russian).

3. *Radon and Cancer*: Newsletter. Zheneva: WHO, 2005, no. 291. 4 p. (in Russian).

4. Zhukovskiy M. V., Kiselev S. M., Gubin A. T. (eds.). *The risk of lung cancer when irradiated with radon and its decay products. Radon Statement*. Moscow, State Research Center – Burnasyan Federal Medical Biophysical Center of Federal Medical Biological Agency, 2013. 92 p. (in Russian).

5. *Radon-222 protection in residential buildings and workplaces. ICRP Publication № 65.* Moscow, Energoatomizda Publ., 1995. 78 p. (in Russian).

6. Lukashev K. I. *Geochemical provinces of surface sediments of the BSSR*. Minsk, Nauka i Tehnika Publ., 1969. 387 p. (in Russian).

7. *Instructions for gamma logging during mass searches for uranium*: approved by USSR Geology Ministry 01.09.81 g. Leningrad, USSR Geology Ministry, 1982. 101 p. (in Russian).

8. Karabanov A. K., Matveev A. V., Chunihin L. A., Drozdov D. N., Chehovskii A. L., Zhuk I. V., Yaroshevich O. I., Konopel'ko M. V. Radon and daughter decay products in the air of buildings in Belarus. *Prirodopol'zovanie: sbornik nauchnykh trudov* [Nature use: collection of scientific papers]. Minsk, StrojMediaProekt Publ., 2015, iss.. 27, pp. 49–53 (in Russian).

9. Karabanov A. K., Chunihin L. A., Drozdov D. N., Chehovskii A. L., Zhuk I. V., Yaroshevich O. I., Konopel'ko M. V. Radon risk map of Belarus. *Prirodnye resursy* [Natural resources], 2015, no 2, pp. 73–78 (in Russian).

10. Chunihin L. A., Chehovskii A. L., Drozdov D. N. Radon hazard map of the territory of the Republic of Belarus. *Radiatsionnaya gigiena = Radiation Hygiene* 2016, vol. 9, no. 4, pp. 43–46 (in Russian).

11. Guidelines MVI. MN 1111–99. *Method for determining the volumetric activity of radon in the air of residential and industrial premises using integrated radonometers based on solid-state alpha-particle track detectors.* Minsk, Belarusian State University of Metrology, 2002. 19 p.(in Russian).

12. Kozlov V. F. *Radiation safety handbook*. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1987. 192 p. (in Russian).

13. Chehovskii A. L. *Radon hazard assessment using indirect indicators of radon (on the example of the eastern regions of Belarus*). Minsk, 2017. 24 p. (in Russian).

14. Chehovskii A. L. Determination of critical zones of radon hazard using the complex radon index method and radon risk mapping. *Izvestiya Gomel'skogo gosudarstvennogo universiteta imeni F. Skoriny = Proceedings Francisk Scorina Gomel State University*, 2015, no 6, pp. 46–52 (in Russian).

Информация об авторах

Карабанов Александр Кириллович – академик, д-р геол.-минерал. наук, профессор, директор Института природопользования, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nature@ecology.basnet.by

Чеховский Артур Леонидович – канд. биол. наук, ст. преподаватель, Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины, ст. науч. сотрудник, Институт радиобиологии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Свиридова, 32/34, 246038, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: chehovskii@mail.ru

Беляшов Александр Васильевич – главный геофизик, Белорусская комплексная геологоразведочная экспедиция, Научно-производственный центр по геологии Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды (ул. Геологическая, 121/55, 220138, Минск, Республика Беларусь). E-mail: beljashov@tut.by

Жук Игорь Владимирович – канд. техн. наук, зав. лаб., Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны, Национальная академия наук Беларуси (а/я 119, 220109, Минск Республика Беларусь). E-mail: zhuk@sosny.bas-net.by

Чунихин Леонид Александрович – канд. биол. наук, доцент, Институт радиобиологии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Свиридова, 32/34, 246038, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: leochun_rcrm@mail

Information about the authors

Aleksandr K. Karabanov – Academician, D. Sc. (Geology and Mineralogy), Director Institute for Nature Management, National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoryna Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nature@ecology.basnet.by

Artur L. Chakhouski– Ph. D. (Biology), Senior lecturer, Francisk Skorina Gomel State University, Senior researcher, Institute of Radiobiology, National Academy of Sciences of Belarus (32/34, Sviridov Str., 246038, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: chehovskii@mail.ru

Aliaksandr V. Belyashou – Chief geophysicist of branch, Belarusian Integrated Geological Prospecting Expedition, Scientific and Practical Center on geology Ministry of Natural Resources and Environmental Protection (121/55, Geologicheskaya Str., 220138, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: beljashov@tut.by

Ihar V. Zhuk – Ph. D. (Technical), Head of the Laboratory, Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny, National Academy of Sciences of Belarus (P.O. box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus. E-mail: zhuk@sosny.bas-net.by

Leanid A. Chunikhin – Ph. D. (Biology), docent, Institute of Radiobiology, National Academy of Sciences of Belarus (32/34, Sviridov Str., 246038, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: leochun_rcrm@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 504.53.054; 504.056:574; 502.58:574
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-212-222

Поступила в редакцию 19.03.2019
Received 19.02.2019

Г. А. Соколик, С. В. Овсянникова, М. В. Попеня

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАДМИЯ, СВИНЦА И УРАНА В ПОЧВЕННОЙ ПОРОВОЙ ВЛАГЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В УСЛОВИЯХ ПОНИЖЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ

Аннотация. Установлено содержание кадмия, свинца и урана в поровых водах образцов (0–20)-см слоя дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы при пониженной влажности почвенной среды и различных температурных условиях. Характер и степень изменения концентрации и общего запаса каждого из тяжелых металлов (Cd, Pb, U) в почвенном поровом растворе в зависимости от температуры почвы определялись химической природой тяжелого металла и особенностями почвенной среды. В температурном диапазоне 14–40 °С при влажности почвы 60 % от полной влагоемкости (ПВ) почвы доли рассмотренных тяжелых металлов в почвенном поровом растворе от общего содержания соответствующего элемента в почве соотносились следующим образом: a_{Cd} (0,2–0,4 %) > a_{Pb} (0,06–0,07 %) > a_{U} (0,03–0,04 %). Концентрация и запас кадмия, свинца и урана в почвенном поровом растворе увеличивались по мере снижения температуры почвы. Наиболее заметно при снижении температуры в почвенном поровом растворе увеличивалось содержание кадмия: в среднем на 25 % на каждые 5 °С, тогда как свинца – на 5,2, а урана – на 4,6 %. Содержание железа в почвенном растворе также увеличивалось по мере снижения температуры, что свидетельствовало об уменьшении сорбционной способности присутствовавших в почве гидроксидов железа, которые вероятно играли заметную роль в закреплении кадмия, свинца и урана в почве.

Ключевые слова: тяжелые металлы, кадмий, свинец, уран, почвенный поровый раствор, температурный фактор

Для цитирования. Соколик, Г. А. Изменение содержания кадмия, свинца и урана в почвенной поровой влаге в зависимости от температуры в условиях пониженной влажности почвы / Г. А. Соколик, С. В. Овсянникова, М. В. Попеня // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 212–222. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-212-222

G. A. Sokolik, S. V. Ovsiannikova, M. V. Papenia

Belarusian State University, Minsk, Belarus

CHANGE OF THE CADMIUM, LEAD AND URANIUM CONTENT IN THE SOIL PORE WATER DEPENDING ON THE TEMPERATURE IN CONDITIONS OF LOW SOIL MOISTURE

Abstract. Effect of the soil temperature on concentration and total reserve of cadmium, lead and uranium in the interstitial (pore) water of (0–20)-cm samples of sod-podzolic soil with moisture content of 60 % of the water capacity (WC) after their keeping at the definite temperature (in the range of 14–40 °C) was established. It was found that character and extent to which temperature effects on concentration and total reserve of every heavy metal (Cd, Pb, U) in the soil pore solution depended on the chemical nature of heavy metal and peculiarities of soil. In the temperature range of 14–40 °C and moisture content in the soil samples 60 % of the WC, portions of the cadmium, lead and uranium in the soil pore solution decreased in the following way: a_{Cd} (0.2–0.4 %) > a_{Pb} (0.06–0.07 %) > a_{U} (0.03–0.04 %). The concentrations and total reserves of cadmium, lead and uranium in the soil pore solution increased with lowering the temperature and it was especially true in regard to cadmium. The 5 °C temperature decrease in the range of 14–40 °C caused the content of cadmium in the soil pore solution to increase an average of 25 %, lead – 5.2 and U – 4.6 %. The iron content in the soil solution also increased with decreasing temperature, which indicated a decrease in the sorption capacity of iron hydroxides present in the soil, which probably played a prominent role in fixing cadmium, lead and uranium in the soil studied.

Keywords: heavy metals, cadmium, lead, uranium, interstitial (pore) solution of soil, temperature factor

For citation. Sokolik G. A., Ovsiannikova S. V., Papenia M. V. Change of the cadmium, lead and uranium content in the soil pore water depending on the temperature in conditions of low soil moisture. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2019, vol. 55, no. 2, pp. 212–223. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-212-222

Введение. К числу важнейших факторов, определяющих экологическое состояние наземных экосистем, относятся содержание и подвижность тяжелых металлов (ТМ) в почве. Избыточное содержание ТМ в почве представляет опасность для человека и среды его обитания.

Кадмий, свинец и уран являются высокотоксичными ТМ. Их присутствие в окружающей среде зависит от природных условий и антропогенных факторов. Основное количество свинца

© Соколик Г. А., Овсянникова С. В., Попеня М. В., 2019

и кадмия поступает в наземные экосистемы из антропогенных источников и концентрируется в верхнем наиболее плодородном гумусовом горизонте почв. К числу антропогенных источников поступления этих ТМ в окружающую среду относятся металлургические предприятия и тепловые электростанции, сельскохозяйственные удобрения и пестициды. Свинец и кадмий поступают в экосистемы также в составе выхлопных газов автомобилей, при изготовлении и переработке аккумуляторных батарей, из сточных вод бытовых отходов, кадмий – в составе отходов, образующихся в кожевенном производстве [1, 2].

Уран является радиоактивным ТМ, присутствующим во всех природных экосистемах. Токсичность урана определяют радиационные свойства его изотопов и химические свойства соединений. При этом химическая токсичность урана значительно превосходит его радиотоксичность. На территории, где отсутствуют месторождения урана и предприятия по переработке содержащих его природных ископаемых, дополнительное поступление урана в окружающую среду в прошлом было обусловлено глобальными выпадениями в результате испытаний ядерного оружия и аварий искусственных спутников, оснащенных ядерными и ядерно-изотопными источниками энергии, а также авариями на предприятиях ядерного топливного комплекса. На современном этапе дополнительным источником поступления урана в наземные экосистемы являются предприятия ядерной энергетики, теплоэлектростанции, работающие на органическом топливе (особенно угольном), минеральные удобрения и др. [3].

Присутствующие в почве ТМ усваиваются растениями и включаются в процессы биологической миграции, по трофическим цепям они поступают в организм человека [4–7]. Повышенное содержание ТМ в почве отражается на состоянии биологических систем, понижает их устойчивость и приводит к сокращению биопродуктивности [1, 6–8]. Загрязненные почвы становятся источником поступления ТМ в поверхностные и грунтовые воды. В целом загрязнение окружающей среды ТМ влияет на здоровье населения и ведет к экономическим потерям [1].

При поступлении ТМ из почвы в растительность важную роль играют формы их нахождения в почвенных поровых водах. Вместе с питательными элементами растения усваивают и присутствующие в почве ТМ. В почвенной поровой влаге химические элементы содержатся в миграционно-активных формах, отличающихся наиболее высокой подвижностью и биологической доступностью растениям [9, 10]. Поэтому при оценке способности наземной растительности накапливать ТМ, информация об их содержании в поровых водах почв в области корневого питания растений представляет особый интерес.

Подвижность ТМ в наземных экосистемах существенно зависит от химической природы металла и свойств почвенной среды, в которую они попадают: гранулометрического состава почвы, содержания и структуры минеральных и органических компонентов, кислотности, окислительно-восстановительного потенциала, микробиологической активности и др. [5, 9, 11, 12]. При изменении почвенных характеристик под влиянием природных условий и антропогенных факторов могут меняться химические и физико-химические формы ТМ в почве, что отражается на их подвижности и доступности растениям [2, 4, 9].

Метеорологические условия существенно влияют на состояние почвы [13], что в свою очередь может приводить к трансформации форм нахождения ТМ [11, 14, 15]. Температура окружающей среды и количество атмосферных осадков относятся к числу наиболее значимых метеорологических параметров, от которых зависит состояние почвы и формы нахождения ТМ, определяющие их миграционные свойства и накопление растительностью [2, 14]. Резкие изменения метеорологических условий дестабилизируют условия произрастания растительных культур и снижают их продуктивность [4, 8, 15–18]. В последние годы на территории Республики Беларусь наметилась тенденция к повышению температуры в летний период, особенно во второй половине лета. Изменилось также и количество атмосферных осадков. В отдельных регионах страны выделяются зоны как увеличения, так и сокращения количества атмосферных осадков [16].

Информация о влиянии температуры и влажности почвы на формы нахождения ТМ, определяющие их накопление растениями, ограничена. Практически отсутствуют данные о содержании ТМ в почвенной поровой влаге, где сосредоточены ТМ в наиболее мобильных и биологически доступных растениям формах. При этом от содержания ТМ в поровой влаге почвы в области

корневого питания растений зависит содержание ТМ в растительной биомассе и экологическое качество растительной продукции [10, 19–21].

Цель работы – установить запас кадмия, свинца и урана в почвенном поровом растворе и степень его изменения в зависимости от температуры в условиях пониженной влажности почвы.

В засушливых условиях предельный уровень увлажнения почвы в области корневого питания растений, выше которого сохраняется жизнеспособность наземной растительности, составляет 60 % от полной почвенной влагоемкости (ПВ).

Задачи исследования: получить поровые растворы из почвенных образцов с уровнем влажности 60 % от ПВ, выдержанных при заданных температурах в течение 3 недель; определить концентрации Cd, Pb и U в полученных почвенных растворах и установить общий запас этих ТМ в составе почвенной поровой влаги; оценить коэффициенты распределения Cd, Pb и U между твердой фазой и поровой влагой почвы и влияние температуры на содержание ТМ в почвенном поровом растворе и их закрепление в твердой фазе почвы пониженной влажности.

Объекты и методы исследования. Объектами изучения являлись образцы (0–20)-см слоя дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы, содержащие кадмий, свинец и уран естественного и антропогенного происхождения и миграционно-активные формы этих элементов, сосредоточенные в почвенной поровой влаге. Почвы подобного типа широко распространены на территории Беларуси. Образцы почвы были отобраны с помощью металлического бура в августе 2017 г. в районе населенного пункта Анусино Минского района Минской области. Почвенные образцы были тщательно перемешаны, высушены до воздушно-сухого состояния при температуре (18 ± 2) °С и просеяны через сито с диаметром отверстий 2 мм.

После изучения по стандартным методикам почвенных характеристик гомогенизированные образцы почвы помещали в светонепроницаемые контейнеры из химически инертного полимерного материала. Почву увлажняли дистиллированной водой до уровня 60 % от ПВ, контейнеры герметично закрывали и помещали в ротатор RRMini, вращающийся в различных плоскостях со скоростью 50 об./мин для равномерного распределения воды по всему объему почвы. В течение 3 недель почвенные образцы выдерживали в термостате при заданной температуре, после чего из них извлекали поровые воды. Поровые воды выделяли из почвы методом высокоскоростного центрифугирования на установке SIGMA-4-10 и дополнительно пропускали через мембранные фильтры с диаметром пор 450 нм. Полученные почвенные растворы практически соответствовали жидкой фазе почвы [10]. Все эксперименты проводили в двукратной повторности с образцами почвы без дополнительного обогащения тяжелыми металлами.

Содержание кадмия и свинца в анализируемых пробах устанавливали методом атомно-абсорбционной спектрофотомерии с использованием установки ZEEnit 700 и пламени смеси газов ацетилен–воздух для перевода исследуемого вещества в атомно-дисперсное состояние. Содержание урана в пробах определяли посредством радиохимического анализа с идентификацией радионуклидов альфа-спектрометром SOLOIST U0450 фирмы EG&G ORTEC, оснащенным детекторами 576 A-600 RV [22, 23]. Из-за незначительного вклада активности ^{235}U в суммарную активность урана общее содержание элемента в анализируемых пробах оценивали по суммарной активности ^{234}U и ^{238}U.

Запас в почвенном образце каждого из ТМ (Cd, Pb, U) в миграционно-активной форме оценивали по концентрации соответствующего элемента в пробе порового раствора и количеству поровой влаги в почвенном образце. Полученные данные выражали в миллиграммах или Беккерелях (для урана) на 1 кг почвенного порового раствора, на 1 кг твердой фазы почвы и в процентах от общего содержания соответствующего элемента в почвенном образце.

Характеристики почвенных образцов. Массовая доля гранулометрической фракции с размером частиц менее 1×10^{-5} м (физическая глина) во взятой для исследования дерново-подзолистой почве составляла 37 %, что позволило отнести ее к среднесуглинистым почвам [24]. Остальные характеристики почвы приведены в таблице.

Из полученных данных следует, что рассматриваемая почва по реакции среды (pH_{H_2O} – 7,9) относится к щелочным почвам с ПВ (51 ± 2) % от массы абсолютно сухого вещества, общим содержанием органических компонентов ($ОК_П$) – (4,5 ± 0,1) %, подвижного кальция – (500 ± 73) мг/кг и подвижного калия – (75 ± 5) мг/кг абсолютно сухой почвы.

Характеристики почвы

Soil characteristics

Почва	pH_{KCl}	pH_{H_2O}	ПВ, %	$ОК_П$, %	$[Ca_{подв}]$, мг/кг	$[K_{подв}]$, мг/кг	[Cd], мг/кг	[Pb], мг/кг	[U], Бк/кг
Дерново-подзолистая среднесуглинистая	7,0 ± 0,1	7,9 ± 0,1	51 ± 2	4,5 ± 0,1	500 ± 73	75,0 ± 4,9	0,38 ± 0,03	9,3 ± 0,5	39 ± 3

Примечание. $ОК_П$ – общее содержание в почве органических компонентов, % от массы абсолютно сухого почвенного образца. ПВ – полная почвенная влагоемкость, % от массы абсолютно сухого образца почвы. pH_{KCl} и pH_{H_2O} – pH почвенной суспензии в растворе 1 моль/дм^3 KCl и дистиллированной воде. [Me] и $[Me_{подв}]$ – общее содержание в почве соответствующего металла и содержание металла в подвижной форме в расчете на абсолютно сухой почвенный образец.

Согласно действующим в Республике Беларусь гигиеническим нормативам [25], предельно допустимая концентрация (ПДК) свинца в почвах сельскохозяйственного назначения составляет 32 мг/кг абсолютно сухого вещества. Ориентировочно допустимая концентрация (ОДК) кадмия в суглинистых почвах сельскохозяйственного назначения с pH 5,6–7,0 не должна превышать 2 мг/кг. Содержание природного урана в почвах не нормируется. Как видно из таблицы, общее содержание кадмия и свинца в почве ниже установленных в республике гигиенических нормативов.

Содержание ТМ в поровой влаге почвы при различных температурных условиях. Среди различных видов природных вод поровые растворы почв занимают особое положение. Это специфический вид водных дисперсных систем, которые пропитывают почвенный покров земной коры и удерживаются почвенными частицами силами поверхностного взаимодействия. В отличие от свободных гравитационных вод, транзитом проходящих через почвенный покров, поровые воды в течение продолжительного периода времени контактируют с твердой фазой почв и являются средой первичной аккумуляции наиболее подвижных форм химических элементов, в том числе ТМ. Почвенные поровые растворы определяют процессы накопления элементов растениями через корневую систему, составляя важное звено в их биологической миграции. Находясь в генетической связи с другими видами природных вод, поровые растворы почв играют важную роль и в процессах геохимической миграции элементов [10, 26–28]. За три недели выдерживания искусственно увлажненных почвенных образцов практически достигалось равновесное распределение ТМ между твердой и жидкой фазами почвы. Об этом свидетельствуют постоянный уровень концентрации ТМ в отдельных порциях выделенных поровых вод.

Содержание кадмия в почвенной поровой влаге. Результаты определения концентрации кадмия в поровой влаге дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ в расчете на 1 кг порового раствора ($Cd_{ПР}$, мкг/кг) приведены на рис. 1.

Концентрация кадмия в поровом растворе почвы при температуре от 14 до 40 °С варьировала в пределах 2,2–4,9 мкг/кг раствора или 0,65–1,5 мкг/кг твердой фазы почвенного комплекса. Содержание кадмия в почвенной поровой влаге увеличивалось по мере снижения температуры. В целом при снижении температуры с 40 до 14 °С содержание кадмия в поровой влаге выросло в 2,3 раза (на 130 %). Это означало, что содержание кадмия в почве в миграционно-активной форме увеличивалось в среднем на 25 % при снижении температуры на каждые 5 ºС. Рассмотрим возможные причины подобного поведения кадмия.

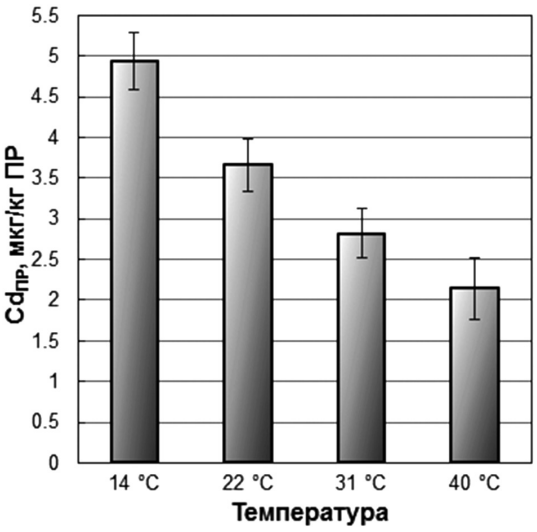


Рис. 1. Изменение концентрации кадмия в поровой влаге почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ ($Cd_{ПР}$, мкг/кг ПР) в зависимости от температуры

Fig. 1. Change in the concentration of cadmium in the pore solution of soil with moisture level of 60 % of WC (Cd_{PS}, μg/kg of PS), depending on temperature

В природных условиях кадмий встречается в основном в состоянии окисления +2. В почвенном растворе он может находиться в виде катионов Cd^{2+}, комплексных ионов: $CdCl^{+}$, $CdOH^{+}$, $CdHCO_3^{+}$, $CdCl_3^{-}$, $CdCl_4^{2-}$, $Cd(OH)_3^{-}$, $Cd(OH)_4^{2-}$ и др., а также входить в состав органических хелатов [29].

Химические формы, растворимость соединений кадмия и его подвижность в почве зависят от pH и температуры почвенной среды. Важную роль играет природа сорбирующих компонентов и состав почвенных органических лигандов. При pH почвенной среды более 7,5 возможно осаждение соединений кадмия на компонентах твердой фазы почвы в виде карбоната $CdCO_3$ или фосфата $Cd_3(PO_4)_2$ [2]. В анализируемой почве показатель pH_{H_2O} составлял 7,9 (таблица), что указывало на возможность осаждения карбоната и фосфата кадмия из почвенного раствора.

Имеющиеся литературные данные свидетельствуют, что повышение температуры при постоянной влажности почвы может приводить к увеличению pH почвенной среды [1, 2]. Увеличение pH способствовало поглощению углекислого газа почвой, однако с повышением температуры – наоборот, его уменьшению. В результате при постоянной влажности почвы концентрация анионов CO_3^{2-} в почвенном поровом растворе с ростом температуры существенно не менялась. Ее изменение вряд ли заметно повлияло на осаждение $CdCO_3$ и на содержание кадмия в почвенном поровом растворе.

Наблюдавшееся с ростом температуры сокращение содержания кадмия в поровом растворе почвы, скорее всего, могло быть результатом увеличения с температурой степени гидролиза соединений кадмия, протекавшего с образованием малорастворимых гидролизных продуктов, которые закреплялись в твердой фазе почвенного комплекса.

Содержание свинца в почвенной поровой влаге. Экспериментальные данные по содержанию свинца в поровой влаге дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ в расчете на 1 кг почвенного порового раствора ($Pb_{ПР}$, мкг/кг ПР) при различных температурных условиях приведены на рис. 2.

Содержание свинца в почвенном поровом растворе находилось в пределах 18–23 мкг/кг почвенного раствора или 5,4–6,9 мкг/кг твердой фазы почвенного комплекса. При всех изученных температурах концентрация свинца в соответствующих почвенных растворах заметно превышала концентрацию кадмия, что, скорее всего, было обусловлено более высоким валовым содержанием свинца в почве (таблица).

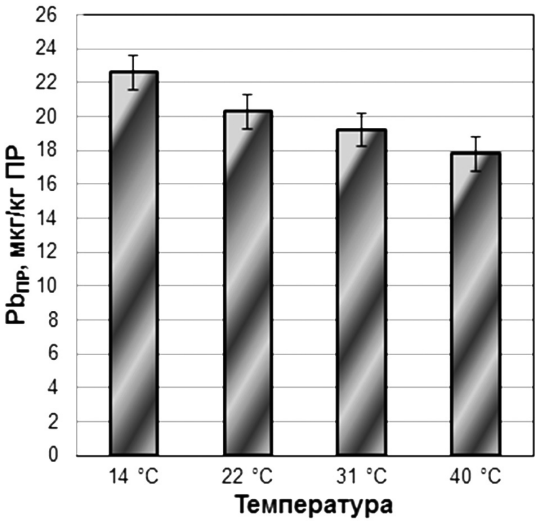


Рис. 2. Изменение концентрации свинца в поровой влаге почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ ($Pb_{ПР}$, мкг/кг ПР) в зависимости от температуры

Fig. 2. Change in the concentration of lead in the pore solution of soil with moisture level of 60 % of WC (Pb_{PS}, μkg/kg of PS), depending on temperature

Как и в случае кадмия, содержание свинца в почвенной поровой влаге при относительно низких температурах было выше, чем его содержание при более высоких температурах. В целом при снижении температуры с 40 до 14 ºС оно увеличилось ~ 1,3 раза (на 27 %). Следовательно, в температурном диапазоне от 14 до 40 ºС в условиях пониженной влажности почвы содержание свинца в миграционно-активной форме, увеличивалось в среднем на 5,2 % при снижении температуры на каждые 5 ºС, т. е. в меньшей степени, чем в случае кадмия. Рассмотрим возможные причины подобного поведения свинца.

Поскольку при постоянной влажности почвы концентрация анионов CO_3^{2-} в поровом растворе с ростом температуры мало менялась, ее изменение существенно не отражалось на осаждении свинца в виде карбоната $PbCO_3$, являющегося одним из наименее растворимых соединений свинца.

Сокращение с ростом температуры содержания свинца в поровом растворе рассматриваемой почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ, вероятнее всего, могло быть обусловлено увеличением степени ги-

дролиза соединений свинца, протекающего с образованием малорастворимых продуктов, которые закреплялись в твердой фазе почвенного комплекса. Между тем известно, что по сравнению с кадмием поведение свинца в большей степени контролируют процессы комплексообразования с органическими компонентами почвенного комплекса [1, 6, 30]. Различные фракции органического вещества почвы оказывают противоположное влияние на поступление свинца в почвенную влагу. Нерастворимые в почвенных водах фракции высокомолекулярных гуминовых кислот прочно связывают часть свинца, закрепляя его в твердой фазе почвы. Относительно низкомолекулярные органические фракции, присутствующие в почвенных водах, образуют мобильные комплексы с катионами Pb^{2+} и $PbOH^{+}$, способствуя поступлению свинца в поровую влагу. Связь катионов свинца с гумусовыми кислотами может осуществляться через карбоксильные или гидроксильные группы. Недиссоциированные слабокислые гидроксильные группы сахаров и фенолов также могут участвовать в образовании органических комплексов свинца [29].

Повышение температуры почвы способствовало увеличению содержания гумусовых компонентов в почвенном растворе и количеству свинца в составе комплексных соединений с этими компонентами. Образованием комплексов свинца с органическими компонентами почвенного раствора можно объяснить меньший по сравнению с кадмием эффект влияния температуры на содержание свинца в поровой влаге почвы.

Содержание урана в почвенной поровой влаге. Изменение содержания урана в поровом растворе почвы в зависимости температуры показаны на рис. 3. Концентрация урана в почвенном поровом растворе составляла 44,4–54,2 мБк/кг почвенного раствора или 13,2–16,5 мБк/кг твердой фазы почвенного комплекса.

При снижении температуры содержание урана в поровой влаге почвы возрастало. При снижении температуры почвы с 40 до 14 ºС содержание урана в почвенном растворе выросло на 24 %. Это означало, что в рассмотренном температурном диапазоне содержание урана в почве в миграционно-активной форме увеличивалось в среднем на 4,6 % при снижении температуры на каждые 5 °С.

Сокращение с температурой содержания урана в поровом растворе почвы, как в случае кадмия и свинца, могло быть связано с увеличением степени гидролиза соединений урана, протекающего с образованием малорастворимых продуктов. Однако повышение с ростом температуры pH почвенной среды способствовало увеличению содержания гумусовых компонентов в почвенном растворе и урана в составе комплексных соединений с поступившими в раствор гумусовыми компонентами. Образованием комплексов урана с органическими компонентами почвенного раствора, можно объяснить меньший по сравнению с кадмием эффект влияния температуры на содержание урана в поровой влаге почвы.

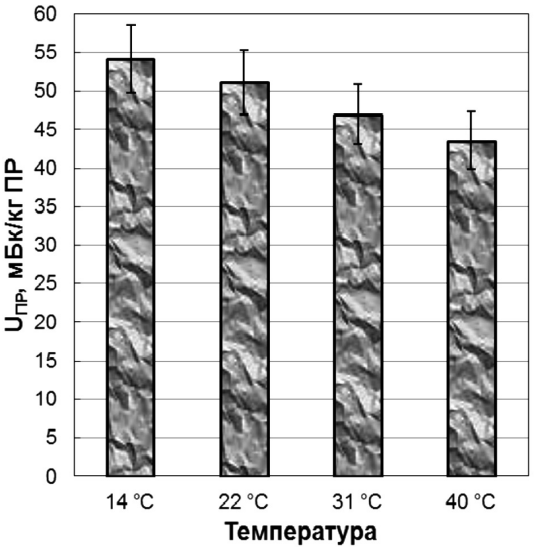


Рис. 3. Изменение концентрации урана в поровой влаге почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ ($U_{ПР}$, мБк/кг ПР) в зависимости от температуры

Fig. 3. Change in the concentration of uranium in the pore solution of soil with moisture level of 60 % of WC (U_{PS}, mBq/kg of PS), depending on temperature

Более слабое по сравнению с кадмием и свинцом влияние температурного фактора на содержание урана в почвенном поровом растворе могло быть также связано с изменением окислительно-восстановительных условий в почвенной среде в результате изменения с температурой содержания кислорода в почвенной влаге. С повышением температуры содержание кислорода в почвенном растворе сокращалось, что способствовало восстановлению шестивалентного урана до четырехвалентного состояния. Поскольку соединения четырехвалентного урана отличаются более низкой растворимостью в природных водах [3, 31], это могло послужить одной из причин сокращения содержания урана

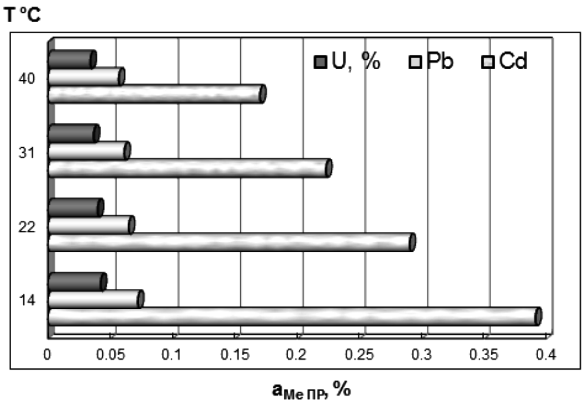


Рис. 4. Изменение с температурой доли кадмия, свинца и урана в составе поровой влаги почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ ($a_{Me\ ПР}$, %)

Fig. 4. Change in the portion of cadmium, lead and uranium in the pore solution of soil with moisture level of 60 % of WC ($\alpha_{Me\ PS}$, %), depending on temperature

в почвенном поровом растворе при повышении температуры.

Об изменении доли каждого из ТМ в составе почвенной поровой влаги от общего содержания соответствующего элемента в почве можно судить по данным, представленным на рис. 4.

При температуре от 14 до 40 °С и влажности почвы 60 % от ПВ доли рассмотренных ТМ в составе поровой влаги от общего содержания соответствующего элемента в почве соотносятся следующим образом: α_{Cd} (0,2–0,4 %) >> α_{Pb} (0,06–0,07 %) > α_{U} (0,03–0,04 %). Из полученных данных следует, что доля свинца в составе почвенной поровой влаги в 3–5 раз уступала соответствующей доле кадмия, а доля урана – примерно в 2 раза доле свинца.

Изменение сорбционной способности гидроксидов железа в почве. Содержание ТМ в почвенном растворе зависит от сорбционной способности почвы по отношению к рассматриваемым металлам. В почвенном растворе ТМ могут находиться в виде гидратированных простейших ионов, а также растворимых в воде комплексных форм с органическими, минеральными и элементоорганическими компонентами, которые наиболее подвижны и доступны для корневого усвоения растениями. В твердой фазе почвы ТМ находятся в обратимо и необратимо связанном состоянии, входят в состав малорастворимых минеральных и гумусовых веществ, сорбируются аморфными и окристаллизованными формами гидроксидов железа, алюминия и марганца [2, 6, 9].

Одной из причин изменения сорбционной способности почвы по отношению к ТМ может служить изменение сорбционной способности гидроксидов железа, о котором можно судить по содержанию железа в почвенном поровом растворе. Экспериментальные данные по изменению содержания железа в почвенном поровом растворе ($Fe_{ПР}$) при тех же условиях, что и рассмотренные ТМ, приведены на рис. 5.

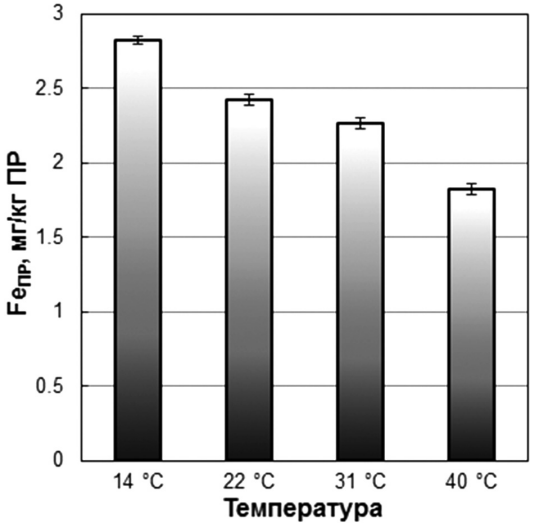


Рис. 5. Изменение концентрации железа в поровой влаге почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ ($Fe_{ПР}$, мг/кг ПР) в зависимости от температуры

Fig. 5. Change in the concentration of iron in the pore solution of soil with moisture level of 60 % of WC (Fe_{PS}, mg/kg of PS), depending on temperature

С ростом температуры при постоянной влажности почвы 60 % от ПВ содержание железа в почвенном поровом растворе сокращалось. Это могло быть вызвано увеличением степени гидролиза соединений железа в почвенном растворе и повышением содержания образующихся в результате гидролиза малорастворимых гидроксидов железа в твердой фазе почвенного комплекса. Уменьшение с температурой концентрации железа в почвенном растворе свидетельствовало об увеличении сорбционной способности гидроксидов железа за счет увеличения их содержания в твердой фазе почвы.

Сопоставление данных, представленных на рис. 1–3 и 5, позволяет заключить, что в рассматриваемых условиях гидроксиды железа играют заметную роль в закреплении кадмия, свинца и урана в анализируемой почве.

Коэффициенты распределения кадмия, свинца и урана между твердой фазой и поровой влагой почвы в условиях пониженной влажности. Коэффициент распределения ТМ между твердой фазой и поровой влагой почвы – это отношение между

концентрациями ТМ в соответствующих почвенных фазах в состоянии межфазного равновесия или близком к нему:

$$K_d = \frac{C_{\text{ТФ}}}{C_{\text{ПР}}}, \quad (1)$$

где K_d – коэффициент распределения ТМ между твердой фазой и поровым раствором почвы; $C_{\text{ТФ}}$ (мг/кг) – концентрация ТМ в твердой фазе почвенного комплекса; $C_{\text{ПР}}$ (мг/кг) – концентрация ТМ в почвенном поровом растворе.

Коэффициент распределения K_d характеризует способность почвы закреплять ТМ и препятствовать его распределению в почвенно-растительном покрове [10]. Более высокие коэффициенты K_d соответствуют более высокой степени закрепления и соответственно более низкой подвижности ТМ в почве. По результатам определения общего содержания кадмия, свинца и урана в образцах почвы и пробах поровых растворов почвы при влажности 60 % от ПВ и разных температурных условиях оценены коэффициенты межфазного распределения ТМ (K_d). Соответствующие данные приведены на рис. 6.

В температурном диапазоне от 14 до 40 °С коэффициенты межфазного распределения K_d для рассматриваемой почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ находились в пределах 77–178 для кадмия, 421–535 для свинца и 717–892 для урана. При этом коэффициенты распределения всех изученных ТМ увеличивались с повышением температуры почвы. Следовательно, в условиях пониженной влажности почвы сорбционная способность почвы по отношению к изученным ТМ увеличивалась с повышением температуры. В соответствии с величинами коэффициентов распределения K_d закрепление ТМ в твердой фазе почвенного комплекса возрастало для элементов, расположенных в следующей последовательности: Cd < Pb < U.

Заключение. В результате проведенных исследований изучено влияние температуры почвенной среды на концентрацию и общий запас кадмия, свинца и урана в поровой влаге дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы, где элементы находятся в наиболее подвижных и биологически доступных формах. На основании полученных результатов можно заключить, что в условиях пониженной влажности почвы концентрация и запас кадмия, свинца и урана в почвенной поровой влаге зависят от температуры почвы. Характер и степень их изменения в зависимости от температуры определяются химической природой элемента и особенностями почвы. При температуре от 14 до 40 °С и влажности почвы 60 % от ПВ по содержанию в почвенной поровой влаге относительно общего запаса элемента в почве рассмотренные ТМ соотносятся следующим образом: Cd >> Pb > U.

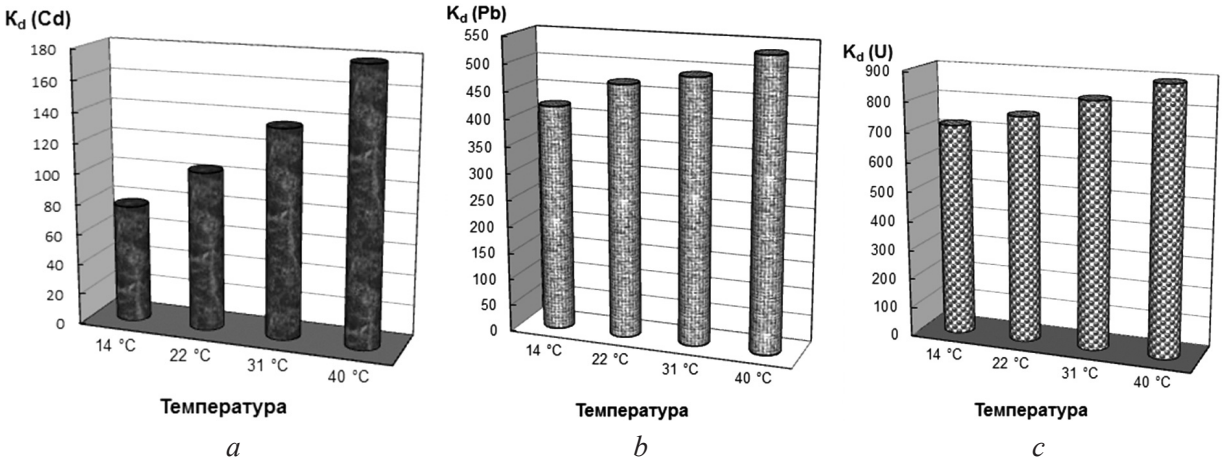


Рис. 6. Изменение с температурой коэффициента распределения ТМ между твердой фазой и поровым раствором почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ (K_d): *a* – K_d(Cd), *b* – K_d(Pb), *c* – K_d(U)

Fig. 6. Change in distribution coefficient of heavy metal between solid phase and pore solution of soil with moisture content of 60 % of WC (K_d): *a* – K_d(Cd), *b* – K_d(Pb), *c* – K_d(U)

При пониженной влажности почвы концентрация и запас Cd, Pb и U в поровой влаге увеличиваются по мере снижения температуры. При влажности почвы 60 % от ПВ в диапазоне от 14 до 40 °С наиболее существенно в зависимости от температуры в составе поровой влаги изменяется содержание кадмия. При снижении температуры на каждые 5 °С содержание кадмия в почвенном поровом растворе возрастает в среднем на 25 %, свинца – на 5,2 и урана – на 4,6 %.

В соответствии с величинами коэффициентов распределения K_d закрепление ТМ в твердой фазе почвенного комплекса возрастало в ряду элементов: Cd – Pb – U. Повышение температуры при пониженной влажности почвы способствовало увеличению коэффициента распределения кадмия, свинца и урана между твердой фазой и поровой влагой почвы, что свидетельствовало о возрастании сорбции этих ТМ компонентами твердой фазы почвенного комплекса.

Данные, полученные в результате исследования, показывают, что при анализе форм нахождения ТМ в почве, определяющих их подвижность и биологическую доступность растениям, следует учитывать условия увлажнения и температуру почвенной среды.

Список использованных источников

1. Информационная оценка состояния тяжелых металлов в почвах / В. Н. Гукалов [и др.] // Вестн. Алтай. гос. аграр. ун-та. – 2015. – № 5 (127). – С. 58–64.

2. Черных, Н. А. Трансформация соединений свинца и кадмия в разных типах почв / Н. А. Черных, Прасанна Джагат // Вестн. РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2000. – № 4. – С. 82–88.

3. Бекман, И. Н. Уран / И. Н. Бекман. – М.: МГУ, 2009. – 305 с.

4. Тяжелые металлы в системе элемент–почва–зерновые культуры // О. Я. Соколова [и др.] // Вестник ОГУ. – 2006. – № 4. – С. 106–110.

5. Изменение подвижности тяжелых металлов в дерново-подзолистых почвах в зависимости от степени гумусированности и применения высоких доз органических удобрений / В. А. Седых [и др.] // Изв. ТСХА. – 2011. – Вып. 3. – С. 17–25.

6. Черных, Н. А. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере / Н. А. Черных, С. Н. Сидоренко. – М.: Изд-во РУДН, 2003. – 430 с. – (Серия «Библиотека эколога»).

7. Тяжелые металлы в компонентах экосистем / А. В. Васильцова [и др.] // Вузовская наука – региону: материалы IV Всерос. науч.-техн. конф. – Вологда, 2006. – Т. 1. – С. 395–397.

8. Сидоров, Н. Ф. Проблемы тяжелых металлов в сельском хозяйстве (биологические аспекты): учебное пособие / Н. Ф. Сидоров. – Иваново, 1995. – 48 с.

9. Головатый, С. Е. Содержание миграционно-активных форм свинца в дерново-подзолистых и торфяных почвах / С. Е. Головатый, Н. К. Лукашенко, З. С. Ковалевич // Экологический вестник. – 2010. – № 3 (13). – С. 15–22.

10. Почвенные растворы в процессах миграции ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{239,240}Pu и ^{241}Am // С. В. Овсянникова [и др.] // Геохимия. – 2000. – № 2. – С. 222-234.

11. Минкина, Т. М. Состав соединений тяжелых металлов в почвах / Т. М. Минкина, Г. М. Мотузова, О. Г. Назаренко. – Ростов-на-Дону: Эверест, 2009. – 208 с.

12. Головатый, С. Е. Тяжелые металлы в агроэкосистемах / С. Е. Головатый / Минск: Ин-т почвоведения и агрохимии, 2002. – 240 с.

13. Тезисы докл. II съезда Общества почвоведов (27-30 июня 1996 г., Санкт-Петербург) : в 2 т. / Рос. акад. наук, О-во почвоведов. – Санкт-Петербург : изд-во СпбГУ, 1996. – Т. 1. – 453 с.

14. Овчаренко, М. М. Подвижность тяжелых металлов в почве и доступность их растениям / М. М. Овчаренко // Аграрная наука. – 1996. – № 3. – С. 39–40.

15. Мансуров, В. В. Влияние погоды на урожай / В. В. Мансуров, А. А. Мелешин // Картофель и овощи. – 2000. – № 5. – С. 21–24.

16. Логинов, В. Ф. Изменения климата и их влияние на различные отрасли экономики: аналитический доклад НАН Беларуси / В. Ф. Логинов, В. С. Микутский. – Минск: Ин-т природопользования, 2013. – 46 с.

17. Стратегия устойчивого развития Беларуси: Экологические аспекты / Е. А. Антипова [и др.]. – Минск: ФУАинформ, 2014. – 336 с.

18. Ермолаев, С. В. Влияние почвенных и погодных условий на формирование урожая и качество клубней картофеля разных сроков созревания в Чувашской Республике / С. В. Ермолаев: Автореф. дис. … канд. сельскохоз. наук. – Чебоксары, 2009.

19. Най, П. Х. Движение растворов в системе почва—растение / П. Х. Най, П. Б. Тинкер. – М.: Наука, 1980 – 368 с.

20. Полевой, В. В. Физиология растений / В. В. Полевой. – М.: Высш. школа, 1984. – 464 с.

21. Сельскохозяйственная радиоэкология / Р. М. Алексахин [и др.]. – М.: Экология, 1992. – 400 с.

22. Методики определения урана в почвах и аэрозольных фильтрах: МВИ. МН1497-2001. – Минск: БелГИМ, 2001.

23. International Atomic Energy Agency. Measurement of radionuclides in food and the environment: a guidebook [Electronic Resource] / Vienna, 1989. – Technical reports series, No 295. – Mode acces: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/trs295_web.pdf.

24. Практикум по агрохимии: Учеб. пособие / В. В. Кидин [и др.] / Под ред. В. В. Кидина. М.: Колос С, 2008. – 599 с.

25. Гигиенические нормативы 2.1.7.12 1 2004. «Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве». Утв. Постановление Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь № 28 от 25.02.2004. – Минск, 2004.

26. Матвеева Л. И. Гидрогеохимия поровых растворов. Минск: Наука и техника, 1995. – 166 с.

27. Interstitial soil solutions – medium and factor of active redistribution of radionuclides in the system "soil substratum – ground water" / A. Kudelsky [et al.] // Proc. of the Int. Conf. "The radioecological consequences of the Chernobyl accident". – Minsk, Belarus, 1996. – P. 185–188.

28. Mobility of Chernobul derived ^{137}Cs in a peatbog system within the catchment of the Pripyat river, Belarus / A. V. Kudelsky // Sci. Total Environ. – 1996. – Vol. 188 (2, 3). –P. 101-103.

29. Greenwood, N. N. Chemistry of the Elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. – Oxford: Butterworth, 1997. – 1600 p.

30. Ильин, В. Б. Тяжелые металлы в системе «почва–растение» / В. Б. Ильин / Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.

31. Химия актиноидов: в 3 т. / ред. Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морсс. – М: Мир, 1991. – Т. 3. – 525 с.

References

1. Gukalov V. N., Savich V. I., Belopukhov S. L., Shapkina O. A., Verkhoturov V. V. Information estimation of heavy metal status in soils. *Vestnik Altaiskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = Bulletin of Altai State Agrarian University,* 2015, no. 5 (127), pp. 58–64 (in Russian).

2. Chernykh N. A., Prasanna Djagat. Transformation of lead and cadmium compounds in different types of soil. *Vestnik Rosyiskogo universiteta druzhby narodov. Seriya Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti = RUDN Journal of Ecoloigy and Life Safety*, 2000, no. 4, pp. 82–88 (in Russian).

3. Beckman I. N. Uranium. Moscow, Moscov State University, 2009. 305 p. (in Russian).

4. Sokolova O. Ya., Stryapkov A. V., Antimonov S. V., Solovykh S. Yu. Heavy metals in the "element-soil-cereal cultures" system. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta = Vestnik of the Orenburg State University*, 2006, no. 4, pp. 106–110 (in Russian).

5. Sedykh V. A., Kashanskiy A. D., Himina E. G., Karaush P. Yu. The change in the mobility of heavy metals in sod-podzolic soils, depending on the degree of humus content and the application of high doses of organic fertilizers. *Izvestiya Timiryazevskoy sel'skokhozyaistvennoi akademii = News of the Timiryazev Agricultural Academy*, 2011, vol. 3, pp. 17–25 (in Russian).

6. Chernykh N. A., Sidorenko S. N. Ecological monitoring of toxins in biosphere. Moscow, Publishing house of Peoples 'Friendship University of Russia, 2003. 430 p. (in Russian).

7. Vasiltsova A. V., Shvedova L. V., Kupriyanovskaya A. P., Nevskiy A. V. The heavy metals in components of ecosystems. *Vuzovskaya nauka – regionu: materialy IV Vserossiiskoi. nauchno-tekhnicheskoi konferentsii.* University Science to the region: materials of the IV All-Russion Scientific and Technical Conference. Vologda, 2006, vol. 1, pp. 395–397 (in Russian).

8. Sidorov N. F. Problems of heavy metals in agriculture (biological aspects), Ivanovo, 1995. 48 p. (in Russian).

9. Golovatyi S. E., Lukashenko N. K., Kovalevich Z. S. The content of migratory active forms of lead in sod-podzol and peat soils. *Ekologicheskii vestnik = Ecological Herald,* 2010, no 3 (13), pp. 15–22 (in Russian).

10. Ovsiannikova S. V., Sokolik G. A., Aismont E. A., Kilchitskaya S. L., Kimlenka I. V., Zhukovich N. V., Rubinchik S. Ya. Soil pore solutions in migration of ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{239,240}Pu and ^{241}Am. *Geokhimiya = Geochemistry*, 2000, no 2, pp. 222–234 (in Russian).

11. Minkina T. M., Motuzova G. M., Nazarenko O. G. Composition of heavy metals' compounds in soils. Rostov-on-Don, Everest Publ., 2009. 208 p. (in Russian).

12. Golovatyi S. E. Heavy metals in agrosystems. Minsk, respublikanskoe unitarnoye predpriyatiye: *Institut of Pochvovedeniya and agrokhimii = Institute of Soil Science and agrochemistry*, 2002. 239 p. (in Russian).

13. Russian Academy of Science, Soil Sci. Soc. Tezisy dokladov II s'ezda Obshchestva pochvovedov (27–30 iyunya 1996 g., Sankt-Peterburg). T. 1. Abstracts of II Conference of soil scientists' society, St. Peterburg, 27–30 June 1996. Vol. 1. St. Peterburg, publ. Saint Peterburg University, 1996. 453 p. (in Russian).

14. Ovcharenko M. M. Mobility of the heavy metals in soil and their availability for plants. *Agrarnaya nauka = Agricultural science,* 1996, no 3, pp. 39–40 (in Russian).

15. Mansurov V. V., Meleshin A. A. Influence of the weather on the harvest. *Kartofel i ovoshchi = Potato and vegetables,* 2000, no. 5, pp. 21–24 (in Russian).

16. Loginov V. F., Mikutsky V. S. Climate change and its impact on various sectors of the economy: analytical report of the NAS of Belarus. Minsk, National Academy of Sciences of Belarus, Institute of Nature Management, 2013. 46 p. (in Russian).

17. Antipov E. A., Khamchukov D. J., Lemesh V. A., Porechina N. I., Czyż D. A., Shushkevich A. M., Dudko D. V., Kuzmin S. I., Loginov V. F., Kakareka S. V., Zubritsky V. S., Struk M. I., Karabanov A. K., Yatsuhno V. M., Pamelov A. S., Neverov A. V., Lopukh P. S., Gledko Yu. A., Maksomenkov M. V., Marcinkevich G. I., Borovik L. S., Tsybulko N. N., Brilevsky M. N., Kharitonova L. M., Belous M. V., Rachevsky A. N. Sustainable Development Strategy of Belarus. Ecological aspects. Minsk, FUAinform, 2014. 336 p. (in Rusian).

18. Ermolaev S. V. Influence of soil and weather conditions on forming of crop and potato nodules' quality of different ripen time in Chuvash Republic. Cheboksary, 2009 (in Russian).

19. Nye P. H., Tinker P. B. Solute movement in the Soil–Root System. Moscow, Nauka Publ., 1980. 368 p. (in Russian).

20. Polevoy V. V. Physiology of plants. Moscow, 1984. 464 p. (in Russian).

21. Aleksahin R. M., Vasilev A. V., Dikarev V. G., Egorova E. A., Zhigareva T. L., Ivanov Yu. A., Koz'min V. G., Kruglikov B. P., Kruglov S. V., Morgunova V. A., Panteeleev L. I., Povalyaev A. P., Popova G. I., Rasin I. M., Ratnikov A. N., Sanzharova N. I., Sarapul'sev I. A., Sokolov V. A., Spirin V. E., Fesenko S. V., Filipas A. S., Hvostunov I. K., Shevchenko F. S., Shuhovtsev B. I. Agricultural radioecology / Ed. by R. M. Aleksahin, N. A. Korneev. Moscow, Ecologiya [Ecology Publ.], 1992. 400 p. (in Russian).

22. Measurement procedure MH 1497 2001. Methods for determination of uranium in soils and aerosol filters. Minsk, Belarusian State Institute of Metrology, 2001.

23. International Atomic Energy Agency. *Measurement of radionuclides in food and the environment: a guidebook*. Technical reports series no 295. Vienna, 1989. Available at: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/trs295_web.pdf.

24. Kidin V. V., Deryugin I. P., Kobzarenko V. I., Kulyukin A. N., Slipchik A. F., Valabueva V. F., Ladonin D. V. Agricultural chemistry practical course / Ed. by V. V. Kidin. Moscow, 2008. 599 p. (in Russian).

25. Health standards 2.1.7.12-1-2004. *List of maximum permissible concentrations (MPC) and approximately permissible concentrations (APC) of chemical substances in soil*. Resolution of the Main state sanitary doctor of the Republic of Belarus no 28 from 25.02.2004. Available at: http://pravo.newsby.org/belarus/postanov19/pst795.htm

26. Matveeva L. I. Hydrochemistry of pore solutions. Minsk: Acad. of Science of Belarus, 1995. 164 p. (in Russian).

27. Kudelsky A., Pashkevich V., Petrovich A., Petryayev E., Sokolik G., Ovsiannikova S. Interstitial soil solutions – medium and factor of active redistribution of radionuclides in the system "soil substratum – ground water" // Proc. of the Int. Conf. "The radioecological consequences of the Chernobyl accident". – Minsk, Belarus, 1996, pp. 185–188 (in Russian).

28. Kudelsky A. V., Smith J. T., Ovsiannikova S. V., Hilton J. Mobility of Chernobyl-derived ^{137}Cs in a peatbog system within the catchmant of the Pripyat' River, Belarus // Sci. Total Environ, 1996, vol. 188 (2, 3), pp. 101–103 (in Russian).

29. Greenwood, N. N. Chemistry of the Elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. Oxford: Butterworth, 1997. 1600 p.

30. Ilyin V. B. The heavy metals in the "soil – plant" system. Novosibirsk: Science, 1991. 151 p. (in Russian).

31. Katz J. J., Seaborg G. T. Morss L. R. *The Chemistry of the Actinide Elements* / Ed. by J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss. Springer, Dordrecht, 1986. 525 pp. 1781. Doi: 10.1007978-94-009-3155-8

Информация об авторах

Соколик Галина Андреевна – канд. хим. наук, зав. лаб. радиохимии, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sokolikga@mail.ru

Овсянникова Светлана Васильевна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svetlanaosv@mail.ru

Попеня Марина Викторовна – науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: marine_p19 @mail.ru

Information about the authors

Galina A. Sokolik – Ph. D. (Chemistry), Head of the Department, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sokolikga@mail.ru

Svetlana V. Ovsiannikova – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetlanaosv@mail.ru

Maryna V. Papenia – Researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marine_p19 @mail.ru

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

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК [661.832'053.2+661.846'027.32'053.2].017:53/54
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-223-232

Поступила в редакцию 20.11.2018
Received 20.11.2018

В. В. Шевчук, Л. В. Дихтиевская, Т. П. Соколова, Л. Ф. Шломина, Н. И. Позняк

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

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТА КАЛИЯ И КАЛИМАГНЕЗИИ

Аннотация. Проведено комплексное исследование важнейших физико-химических и механических свойств (гранулометрический состав, гигроскопичность, слеживаемость, пылимость, уплотняемость, сыпучесть) модельных образцов на основе сульфата калия и опытных образцов сульфата калия и калимагнезии, полученных путем переработки полиминеральной руды в присутствии различных количеств примесных неорганических солей (сульфата и хлорида магния, хлорида натрия). Обладая низкой гигроскопичностью и слабой слеживаемостью, полученные бесхлорные удобрения характеризуются высокой пылимостью. Проведенные исследования влияния пылеподавителей различной химической природы на пылимость модельных и опытных образцов сульфата калия и калимагнезии показали, что наиболее высоким пылеподавляющим действием на указанные удобрения обладает полиэтиленгликоль ПЭГ-400. Использование ПЭГ-400 не оказывает отрицательного влияния на сыпучесть, слеживаемость и уплотняемость удобрений.

Ключевые слова: сульфат калия, калимагнезия, гигроскопичность, слеживаемость, уплотняемость, сыпучесть, пылимость, пылеподавители

Для цитирования. Влияние примесей неорганических солей на физико-химические и механические свойства сульфата калия и калимагнезии / В. В. Шевчук [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 223–232. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-223-232

V. V. Shevchuk, L. V. Dikhtievskaya, T. P. Sokolova, L. F. Shlomina, N. I. Pazniak

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

THE INFLUENCE OF IMPURITY INORGANIC SALTS ON THE PHYSICO-CHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POTASSIUM SULFATE AND POTASSIUM-MAGNESIA

Abstract. Complex research of the most important physico-chemical and mechanical properties (granulometric composition, hygroscopicity, caking, dusting, compactability, friability) of model system based on potassium sulfate and experimental samples of potassium sulfate and potassium-magnesia has been conducted. The experimental samples of potassium sulfate and potassium-magnesia were obtained in the processing of polymineral ore in the presence of various amounts of impurity inorganic salts (magnesium sulfate and chloride, sodium chloride). The obtained chlorine-free fertilizers have low hygroscopicity and low caking, but they are characterized by high dusting. Studies of the influence of dust-suppressors of different chemical nature on dusting of model and experimental samples of potassium sulfate and potassium-magnesia have shown that polyethylene glycol PEG-400 has the highest dust suppression effect on these fertilizers. Using PEG-400 has no negative influence to the friability, caking and compactability of fertilizers.

Keywords: potassium sulfate, potassium-magnesia, hygroscopicity, caking, compactability, friability, dusting, dust-suppressors

For citation. Shevchuk V. V., Dikhtievskaya L. V., Sokolova T. P., Shlomina L. F., Pazniak N. I. The influence of impurity inorganic salts on the physico-chemical and mechanical properties of potassium sulfate and potassium-magnesia. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2019, vol. 55, no. 2, pp. 223–232 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-223-232

Введение. Сульфат калия и калимагнезии являются ценными бесхлорными удобрениями, важным преимуществом которых является наличие в них сульфат-иона, благоприятно воздействующего на рост растений. Сульфат калия и калимагнезии получают двумя способами: конверсионным, где сырьем является хлорид калия, который вступает в реакцию с серной кислотой, сульфатом натрия или аммония, либо путем переработки природного полиминерального сырья. В последнем случае в качестве примесей могут содержаться сульфаты магния (не более 2 %), хлориды магния (не более 2 %) и хлориды натрия (не более 1 %), наличие которых отражается на свойствах бесхлорных калийных удобрений.

Проблема улучшения физико-химических и механических свойств минеральных удобрений является комплексной. С одной стороны, она решается в сфере производства удобрений, где на основе изучения их свойств разрабатываются технические решения, а с другой – в сфере применения, где необходимо оптимизировать условия транспортировки, хранения и внесения продуктов с заданными свойствами. Для характеристики удобрений большое значение имеют следующие свойства: гранулометрический состав, гигроскопичность, слеживаемость, рассеваемость, сыпучесть, пылимость и др.

Цель работы – исследование влияния примесных неорганических солей, таких как сульфат магния, хлорид магния и натрия на физико-химические и механические свойства сульфата калия и калимагнезии.

Объекты исследования. В процессе производства сульфата калия и калимагнезии (высушенный шенит) из полиминеральных руд возможно наличие остаточных количеств сульфатов и хлоридов магния, хлорида натрия. Поэтому первоначально были проведены исследования влияния указанных примесных солей на физико-химические и механические свойства сульфата калия на модельных системах. Модельные системы готовили на основе сульфата калия марки «ч.» путем введения в него определенных количеств указанных солей в виде их водных растворов, высушивания при 120°С в течение 5 ч, охлаждения и растирания до крупности 1 мм. Были приготовлены следующие модельные составы:

1) K_2SO_4 обработан водой;
2) K_2SO_4 + 0,50 % $MgCl_2$ + 0,25 % NaCl;
3) K_2SO_4 + 1,0 % $MgCl_2$ и 0,5 % NaCl;
4) K_2SO_4 + 1,5 % $MgCl_2$ + 0,75 % NaCl;
5) K_2SO_4 + 2,0 % $MgCl_2$ + 1,0 % NaCl;
6) K_2SO_4 + 0,50 % $MgSO_4$;
7) K_2SO_4 + 1,0 % $MgSO_4$;
8) K_2SO_4 + 2,0 % $MgSO_4$;
9) K_2SO_4 + 1,0 % $MgSO_4$ + 1,0 % $MgCl_2$ + 0,5 % NaCl;
10) K_2SO_4 + 2,0 % $MgSO_4$ + 2,0 % $MgCl_2$ + 1,0 % NaCl;
11) калимагнезия 1 (состав: шенит – 69,5 %, лангбейнит – 22,6 %, эпсомит – 4,8 %, гексагидрат сульфата магния – 3,1 %) получена из чистых реактивных солей.

В качестве опытных образцов, полученных из полиминеральной руды, исследованы образцы сульфата калия и калимагнезии следующего состава:

12) сульфат калия (K_2SO_4 – 85,7 %, шенит – 13,1 %, $MgCl_2$ – 0,4 %);
13) калимагнезия 2 (шенит – 97,3 %, гексагидрат сульфата магния – 2,0 %, $MgCl_2$ – 0,8 %, NaCl – 0,05 %);
14) калимагнезия 3 (шенит – 87,0 %, гексагидрат сульфата магния – 4,8 %, эпсомит – 8,2 %);
15) калимагнезия 4 (шенит – 48,5 %, леонит – 48,2 %, гексагидрат сульфата магния – 2,8 %, каинит – 0,5 %);
16) калимагнезия 5 (леонит 84,6 %, гексагидрат сульфата магния – 7,2 %, сильвин – 8,2 %).

Методы исследования. Оценку качества калийных удобрений проводили путем комплексного исследования их основных физико-химических свойств: фракционный состав, гигроскопичность, слеживаемость, пылимость, сыпучесть, уплотняемость [1]. Фракционный состав определяли методом ситового анализа, заключающимся в разделении материала по фракциям путем встряхивания определенной навески материала на механических ситах в течение определенного

времени. Непременным условием ситового анализа является сухость удобрений. Гигроскопичность оценивали по гигроскопической точке, определяемой эксикаторным методом «по Пестову» [2]. Слеживаемость определяли по стандартной методике (ГОСТ 21560.4–76) по величине раздавливающего усилия на брикет удобрения, предварительно увлажненного водой до определенной влажности и выдержанного в пресс-формах при давлении 1,6 кгс/см^2 и температуре 60 °С в течение определенного времени. Уплотняемость определяли путем просеивания образца, разрушенного при изучении слеживаемости на сите с величиной отверстий 1,6 мм. За величину уплотняемости принимали массовый процент продукта, оставшегося на сите. Текучесть (сыпучесть) определяли по методу Меринга путем измерения времени истечения определенной навески (100 г) из стеклянной воронки диаметром 10 см с выпускным отверстием 1,5 см при температуре 20 °С. Определение пылимости удобрения проводили в стеклянной колонке высотой 35 см путем создания псевдоожиженного воздухом кипящего слоя высотой 10 см с одновременным улавливанием пыли матерчатым фильтром. Использовали также упрощенный метод оценки пылимости: по содержанию фракции –0,1 мм в продукте.

Экспериментальная часть. Основными параметрами гигроскопических свойств удобрений являются: 1) гигроскопическая точка, *h*; 2) скорость поглощения влаги при 100 %-ной влажности за определенный промежуток времени, *Q*; 3) кинетическая константа или коэффициент поглощения, *K*. Эти параметры находят графически из зависимостей $Q = f(h)$. На рис. 1 в качестве примера представлены зависимости скорости поглощения влаги за 1 ч опытными образцами калимагнезии фракции (–1+0) мм при различных относительных влажностях воздуха, а в табл. 1 внесены гигроскопические параметры модельных и опытных образцов, определенные графически из зависимостей $Q = f(h)$. Как видно, практически все исследованные образцы имеют гигроскопическую точку выше 70 %, что дает основание отнести данные вещества к негигроскопичным

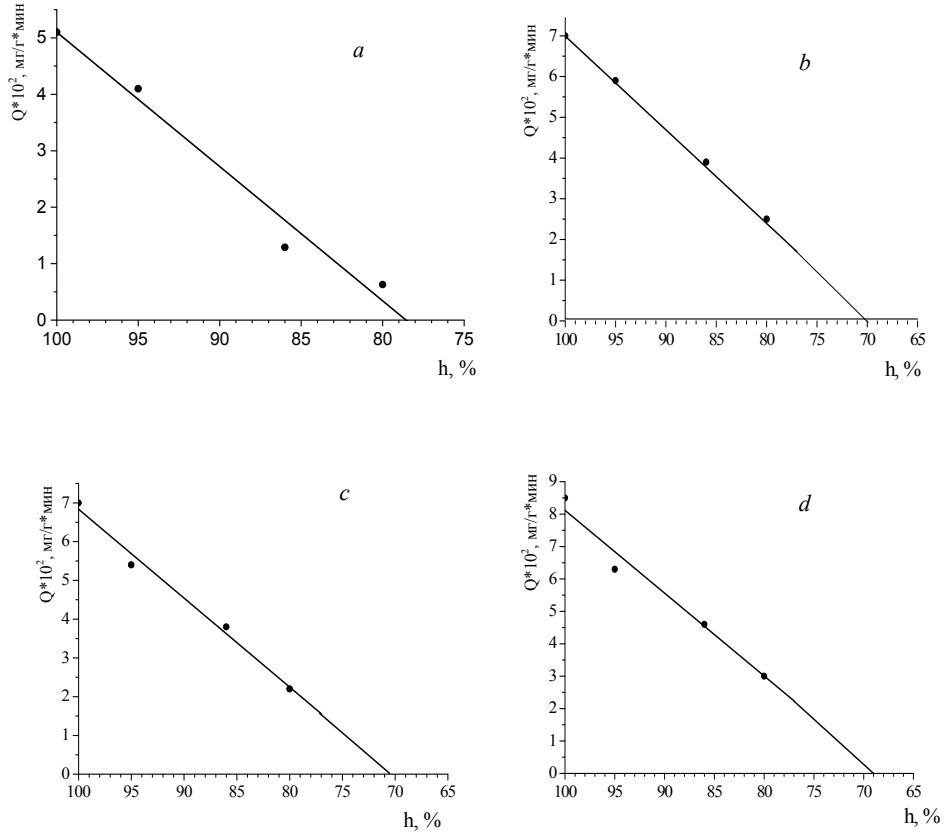


Рис. 1. Зависимость скорости поглощения влаги (*Q*) от относительной влажности воздуха (*h*) для опытных образцов: *a* – калимагнезия 2, *b* – калимагнезия 3, *c* – калимагнезия 4, *d* – калимагнезия 5

Fig. 1. Dependence of moisture absorption rate (*Q*) on relative air humidity (*h*) for experimental samples: *a* – potassium-magnesia 2, *b* – potassium-magnesia 3, *c* – potassium-magnesia 4, *d* – potassium-magnesia 5

или слабогигроскопичным веществам. Так, если гигроскопическая точка сульфата калия марки «ч.» имеет значение 92 %, то после введения в него определенных количеств сульфатов и хлоридов магния, а также хлорида натрия, его гигроскопическая точка снижается на 10–20 %. Причем наибольшее снижение показывают примеси сульфата магния. Опытный образец сульфата калия характеризуется очень высокой гигроскопической точкой, приближающейся к 100 % и малой скоростью поглощения влаги. Снижение гигроскопической точки связано с повышением скорости влагопоглощения, которая возрастает до 0,034–0,037 мг/(г··мин), против 0,021 мг/(г·мин) для чистого сульфата калия. Это объясняется тем, что присутствующие примеси, особенно это касается хлоридов и сульфатов магния, склонны к образованию кристаллогидратов, что и влечет за собой повышение скорости поглощения влаги и снижение гигроскопической точки соли. Известно, что смеси солей, как правило, более гигроскопичны, чем каждый из компонентов в отдельности. Обычно это связывают с действием закона Рауля, поскольку суммарная концентрация солей в насыщенном растворе смеси выше и давление паров воды соответственно меньше. Основной причиной увеличения гигроскопичности смесей по сравнению с их компонентами является образование точечных дефектов замещения в приповерхностном слое кристаллических блоков и их взаимодействие с дислокациями, выходящими на поверхность кристалла. Аналогичная тенденция прослеживается и на опытных образцах калимагнезии. Те образцы, в которых примеси сульфатов и хлоридов магния выше, характеризуются более низкими гигроскопическими точками и более высокой скоростью поглощения влаги. Кинетическая константа K для всех образцов изменяется незначительно (в пределах ошибки опыта), так как во всех опытах соблюдались одинаковые условия эксперимента. Однако отмечено, что константа K увеличивается с повышением размера частиц, влажности продукта, растворимости удобрения.

Таблица 1. **Гигроскопические параметры модельных и опытных образцов сульфата калия и калимагнезии**
Table 1. **Hygroscopic parameters of model and experimental samples of potassium sulfate and potassium-magnesia**

Образец	Гигроскопические характеристики		
	h, %	$Q \cdot 10^2$ мг/(г·мин)	$K \cdot 10^2$ мг/(г·мин %)
Модельные образцы			
K_2SO_4 (ч.) – обработан водой	91,0	2,1	0,23
K_2SO_4(ч.)+2 % $MgCl_2$ + 1 % NaCl	85,2	3,7	0,25
K_2SO_4+2 % $MgSO_4$	81,9	3,5	0,19
K_2SO_4+2 % $MgCl_2$ + 2 % $MgSO_4$ +1 % NaCl	85,8	3,4	0,24
Калимагнезия 1	71,3	6,8	0,23
Опытные образцы			
K_2SO_4	98,5	0,1	0,07
Калимагнезия 2	79,2	5,1	0,24
Калимагнезия 3	70,4	6,9	0,23
Калимагнезия 4	70,5	7,0	0,24
Калимагнезия 5	69,3	8,2	0,26

Для полноты картины необходимо знание кинетики сорбции воды удобрениями, поскольку только совокупность статистических и кинетических данных дает возможность оценить скорость процесса и, следовательно, гигроскопичность образца. Как видно из данных, приведенных на рис. 2, примесные соли в большей или меньшей степени способствуют повышению влагопоглощения с течением времени. Так, если чистый сульфат калия за сутки поглотил 0,38 г воды на 100 г образца, то в присутствии 2 % хлорида магния и 1 % хлорида натрия этот показатель повысился до 0,62, в присутствии 2 % сульфата магния – до 0,64, смеси 2 % хлорида магния, 2 % сульфата магния и 1 % хлорида натрия – до 0,68. С течением времени эти изменения становятся более показательными. Такое влияние примесных солей связано, во-первых, с их более низкой гигроскопической точкой, во-вторых, с их склонностью к образованию кристаллогидратов, в третьих, с образованием точечных дефектов замещения в приповерхностном слое кристаллических блоков.

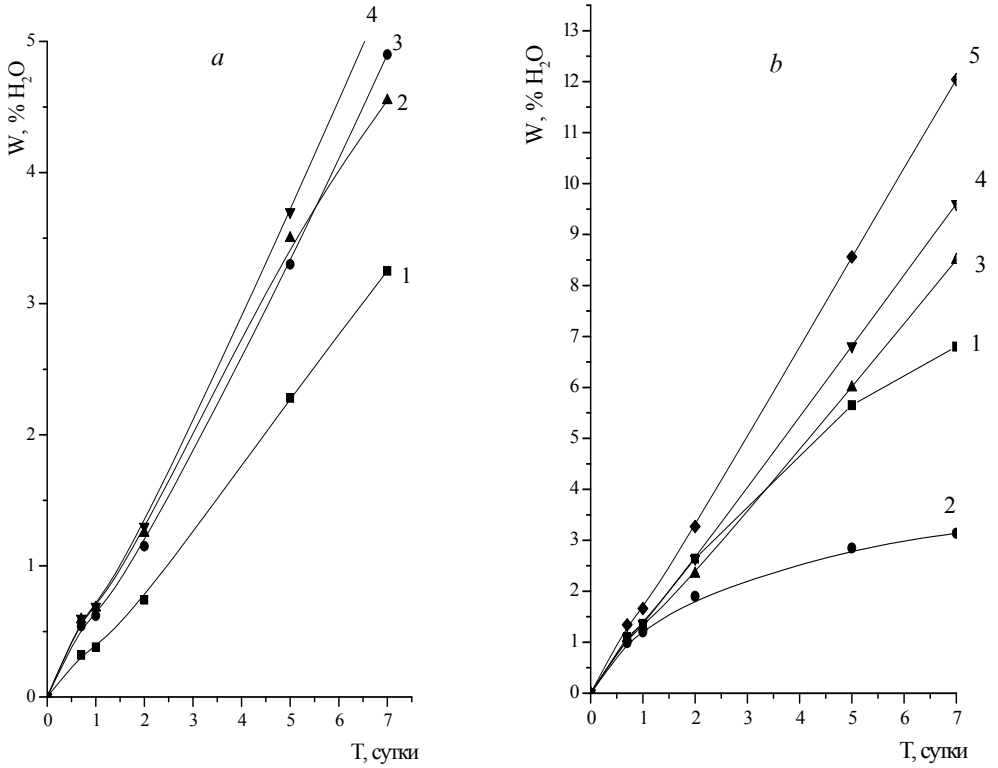


Рис. 2. Кинетические кривые влагопоглощения (г H_2O /100 г удобрения): *a* – модельных образцов сульфата калия с примесными солями: *1* – K_2SO_4, *2* – K_2SO_4 + 2 % $MgCl_2$ +1 % NaCl, *3* – K_2SO_4+2 % $MgSO_4$, *4* – K_2SO_4+2 % $MgCl_2$ + 2 % $MgSO_4$ + 1 % NaCl; *b* – опытных образцов калимагнезии: *1* – калимагнезия 1, *2* – калимагнезия 2, *3* – калимагнезия 3, *4* – калимагнезия 4, *5* – калимагнезия 5

Fig. 2. Kinetic curves of moisture absorption (g H_2O /100 g fertilizer) of: *a* – model system of potassium sulfate with impurity salts: *a 1* – K_2SO_4, *2* – K_2SO_4 + 2 % $MgCl_2$ +1 % NaCl, *3* – K_2SO_4+2 % $MgSO_4$, *4* – K_2SO_4+2 % $MgCl_2$ + 2 % $MgSO_4$ +1 % NaCl; *b* – experimental samples of potassium-magnesia: *1* – potassium-magnesia 1, *2* – potassium-magnesia 2, *3* – potassium-magnesia 3, *4* – potassium-magnesia 4, *5* – potassium-magnesia 5

Калимагнезии, содержащие большее количество примесных солей, поглощают влаги практически вдвое больше, чем модельные образцы сульфата калия.

Таким образом, установлено, что наличие примесных неорганических солей в составе сульфата калия и калимагнезии хотя и способствует некоторому повышению влагопоглощения, однако исследованные модельные и опытные образцы характеризуются высокой гигроскопической точкой и низкой скоростью поглощения влаги из воздуха и относятся к негигроскопичным (сульфат калия) или слабогигроскопичным (калимагнезии) удобрениям и для них не требуется специальной защиты от атмосферной влаги, их можно хранить в любых сухих помещениях в незатаренном виде.

В табл. 2 представлены результаты влияния примесных солей на слеживаемость сульфата калия и калимагнезии (влажность образцов создавали искусственно путем опрыскивания их водой и перемешивания). В табл. 3 представлены результаты влияния примесных солей на слеживаемость опытных образцов калимагнезии. В данном случае влажность создавали путем выдерживания образцов при влажности 94 % в течение 5 сут. Как видно, опытные образцы калимагнезии характеризуются более высокой слеживаемостью по сравнению с сульфатом калия. Это объясняется разнообразием их составов, представленных различными минералами и солями. Как известно, смеси солей более гигроскопичны и сильнее слеживаются, чем каждый из компонентов в отдельности. Однако независимо от способа увлажнения образцов, полученные результаты по слеживаемости позволяют отнести сульфат калия без и с примесными солями к группе неслеживающихся удобрений, а калимагнезии – к группе слабослеживающихся удобрений согласно ГОСТ 21560.4–76. В связи с этим не требуется специальных мероприятий для обеспечения их сохранности при хранении, транспортировке и применении.

Таблица 2. **Слеживаемость модельных и опытных образцов сульфата калия и калимагнезии (влажность создавалась путем опрыскивания образцов водой)**

Table 2. **Caking of model and experimental samples of potassium sulfate and potassium-magnesia (moisture was created by spraying samples with water)**

Образец и его состав	Влажность образца, % воды	Слеживаемость, кПа
Модельные образцы		
K_2SO_4 (ч.)	5,0	30,4
K_2SO_4 (ч.)	10,0	72,4
K_2SO_4(ч.) + 2 % $MgCl_2$ + 1 % NaCl	5,0	35,1
K_2SO_4+2 % $MgSO_4$	5,0	23,4
K_2SO_4 + 2 % $MgCl_2$ + 2 % $MgSO_4$ +1 % NaCl	5,0	32,7
Калимагнезия 1	5,0	120,4
Опытные образцы		
Калимагнезия 2	5,0	114,2
Калимагнезия 3	5,0	125,0
Калимагнезия 4	5,0	145,3
Калимагнезия 5	5,0	130,4

Таблица 3. **Результаты исследования слеживаемости образцов калимагнезии (влажность создавалась путем выдерживания образцов во влажной атмосфере (94 %) в течение 5 сут)**

Table 3. **The results of caking studies of potassium-magnesia samples (moisture was created by storage of the samples in moist atmosphere (94 %) for 5 days)**

Образец и его состав	Влажность образца, % воды	Слеживаемость, кПа
Калимагнезия 1	5,65	128,6
Калимагнезия 2	2,85	57,4
Калимагнезия 3	6,01	139,6
Калимагнезия 4	6,81	162,0
Калимагнезия 5	8,56	190,2

Знание фракционного состава минеральных удобрений важно как для научных исследований, так и для практических целей. Практически все физико-химические и механические свойства удобрений, как-то гигроскопичность, слеживаемость, пылимость и др., определяются и тесно связаны с фракционным составом удобрений. В табл. 4 представлены результаты фракционного состава модельных и опытных образцов сульфата калия и калимагнезии. Видно, что как модельные системы, так и опытные образцы различны по фракционному составу, но все содержат значительное количество пылевидных фракций (–0,1+0) мм. Вода и водные растворы хлоридов и сульфатов магния и натрия приводят в большей или меньшей степени к агломерации порошкообразного сульфата калия, что отражается на повышении содержания фракции (–1+0,5) мм и снижении пылевидной фракции (–0,1+0) мм. Так, если в исходном сульфате калия содержание фракции (–0,1+0) мм составляет около 25 %, то после обработки его водой или водными растворами солей этот показатель снижается на ~10 % и составляет около 12–16 %. И соответственно содержание фракции (–1+0,5) мм возрастает до 20–30 %, против 4 % – для исходного сульфата калия.

Современные требования к качеству минеральных удобрений, в том числе и к сульфату калия и калимагнезии предусматривают их низкую пылимость, обеспечивающую экологические нормы при транспортировке, складировании и использовании. Так, согласно техническим условиям на мелкодисперсный сульфат калия и калимагнезию их пылимость не должна превышать 0,2 кг/т удобрения. Столь низкое содержание пылевых частиц в готовом продукте может быть достигнуто обеспыливанием удобрения в пневмосепараторах и дополнительной обработкой пылеподавителями различного химического состава. Следует отметить, что обработка пылеподавителем не должна отрицательно влиять на другие физико-химические свойства готовой продукции, такие как сыпучесть, гигроскопичность и слеживаемость.

Таблица 4. **Фракционный состав модельных и опытных образцов сульфата калия и калимагнезии**

Table 4. **Fractional composition of model and experimental samples of potassium sulfate and potassium-magnesia**

Образец	Содержание фракций, %			
	–1+0,5	–0,5+0,25	–0,25+0,1	–0,1+0
Модельные образцы				
K_2SO_4 – исходный (ч.)	4,3	10,3	60,7	24,7
K_2SO_4 (ч.) – обработан водой	30,6	27,4	27,9	14,1
K_2SO_4(ч) + 2 % $MgCl_2$ + 1 % NaCl	28,0	26,3	29,4	16,3
K_2SO_4 + 2 % $MgSO_4$	30,4	23,9	33,0	12,7
K_2SO_4 + 2 % $MgCl_2$ + 2 % $MgSO_4$ + 1 % NaCl	25,4	29,2	31,4	14,0
Калимагнезия 1	17,5	16,7	51	14,8
Опытные образцы				
K_2SO_4	7,5	40,2	47,6	4,7
Калимагнезия 2	6,0	30,7	50,5	12,9
Калимагнезия 3	14,0	24,5	39,4	22,1
Калимагнезия 4	13,2	28,9	42,5	15,4
Калимагнезия 5	15,2	17,7	41,7	25,4

В мировой и отечественной научной и патентной литературе имеется относительно небольшое количество публикаций, освещающих вопросы пылеподавления сульфата калия и калимагнезии. Однако пылеподавлению хлорида калия посвящено достаточное количество работ [3–13]. В основу подбора пылеподавителей для сульфата калия и калимагнезии были выбраны пылеподавители, рекомендуемые для хлорида калия.

Механизм действия пылеподавителей обусловлен смачиванием поверхности частиц сульфата калия (или калимагнезии) и образованием жидкостных контактов между ними, приводящими к агломерации мелкодисперсных частиц в более крупные. Эффективность пылеподавителя зависит от величины сил адгезии между пылеподавителем и поверхностью частиц удобрения, а также от величины сил когезии между молекулами пылеподавителя. При недостаточно больших силах адгезии пылеподавителя к поверхности частиц и сил его когезии жидкостные контакты между частицами недостаточно прочны для образования агломератов пылеобразных частиц, а образовавшиеся агломераты легко разрушаются уже при слабом механическом воздействии. При высоких значениях этих сил вместе с образованием агломератов частиц будет образовываться сплошная объемная структура в складированном массиве сульфата калия с потерей его текучести (сыпучести). Степень агломерации мелкодисперсных частиц зависит от величины удельного расхода применяемого пылеподавителя, оптимальное значение которого определяется опытным путем. Количественная теоретическая оценка необходимых сил адгезии и когезии, обеспечивающих образование агломератов мелкодисперсных частиц при сохранении текучести продукта, в настоящее время не представляется возможным. В связи с этим поиск эффективных пылеподавителей для удобрений и определение оптимальных условий их применения осуществляется эмпирическим путем.

В качестве пылеподавителей сульфата калия и калимагнезии исследованы следующие технические продукты: ПЭГ-400 (ТУ 2483–007–71150986), Оксаль (ТУ 38.103429–83), индустриальные масла И-20А, И-30А, И-40А, И-50А (ГОСТ 20799–88), ГАЧ (ТУ 38.401166–90), экстракт нефтяной (ТУ 0258–134–00148636–2004), пластификатор нефтяной (масло ПН-6) (ТУ 38.1011217–89).

Обобщая полученные данные по влиянию пылеподавителей различной химической природы на пылимость мелкодисперсного сульфата калия и калимагнезии, можно констатировать следующее. Все индустриальные масла не обеспечили высокого пылеподавляющего эффекта. Наилучшим пылеподавлящим действием обладают ПЭГ, Оксаль, пластификатор нефтяной ПН, экстракт нефтяной. Однако следует иметь в виду, что пластификатор ПН, экстракт нефтяной наносятся на мелкозернистый продукт подогретыми до 60–80 ^oC. При этих температурах они приобретают под-

вижность и сравнительно легко распыляются. Кроме того, имея темный цвет, эти пылеподавители окрашивали белый сульфат калия и калимагнезию. Чисто визуально были отмечены явления слипаемости частиц удобрения при использовании указанных нефтепродуктов.

Из всех пылеподавителей выделяется ПЭГ-400, при использовании которого в лабораторных условиях уже при расходе 4 кг/т достигаются нормативные показатели по пылимости как сульфата калия, так и калимагнезии (0,2 кг/т K_2SO_4). Полиэтиленгликоль легко растворяется в воде при обычной температуре. Он наносится на поверхность материала в виде водного 50 %-ного раствора, легко смачивает поверхность порошкообразного сульфата калия, не меняет его цвет.

Обработка поверхности дисперсных частиц реагентами различной химической природы может существенно изменять физико-химические свойства дисперсий и, как следствие, потребительские свойства готовой продукции, а именно, текучесть, гигроскопичность, пылимость, уплотняемость и слеживаемость. В связи с этим проведены исследования влияния наиболее эффективного пылеподавителя ПЭГ-400 на указанные свойства сульфата калия и калимагнезии. Полученные данные по влиянию ПЭГ-400 на физико-химические и механические свойства сульфата калия и калимагнезии представлены в табл. 5. Как видно, с увеличением удельного расхода ПЭГ с 3000 г/т до 12000 г/т слеживаемость сульфата калия и калимагнезии практически не изменяется, даже наблюдается незначительное ее снижение, что связано с уменьшением пылевидной фракции. При удельных расходах до 6000 г/т не наблюдается уплотняемости как сульфата калия, так и калимагнезии и только при удельном расходе 8000–12000 г/т происходит образование агрегатов частиц крупнее 1,6 мм в незначительном количестве до 0,5–1 %. Что же касается текучести (сыпучести), то с увеличением удельного расхода пылеподавителей от 3000 до 12000 г/т наблюдается незначительное увеличение времени истечения из воронки навески сульфата калия и калимагнезии, однако продукты сохраняют достаточно высокую текучесть.

Таблица 5. **Влияние ПЭГ-400 на физико-химические и механические свойства сульфата калия и калимагнезии**

Table 5. **The influence of PEG-400 on physico-chemical and mechanical properties of potassium sulfate and potassium-magnesia**

Расход пылеподавителя ПЭГ-400, г/т удобрения	Пылимость, кг/т	Влагопоглощение, %, за сутки при 94 %-ной влажности воздуха	Слеживаемость, кПа, при 5 %-ной влажности	Текучесть, с	Уплотняемость (выход фракции + 1,6 мм), %
Сульфат калия, ч. – модельный образец					
0	14,1	0,68	30,4	5,0	0
3000	5,0	0,79	30,0	5,4	0
4000	2,21	0,40	29,5	6,1	0
5000	0,25	0,42	28,5	6,2	0
6000	0,16	0,44	28,0	7,4	0
8000	0,02	0,50	28,6	7,9	0,6
12000	0	0,54	28,0	8,0	1,0
Сульфат калия – опытный образец					
0	4,7	–	2,4	4,4	0
3000	1,80	–	1,6	4,9	0
4000	0,25	–	0	5,2	0
5000	0,15	–	0	5,5	0
6000	0,09	–	0	6,3	0
8000	0,04	–	0	7,0	0,5
12000	0	–	0	7,4	0,9
Калимагнезия 5					
0	25,4	1,36	128,6	8,0	0
3000	18,0	1,49	120,4	5,4	0
4000	10,4	1,58	120,0	6,1	0
5000	5,2	1,80	114,6	7,2	0,7
6000	1,15	2,05	110,5	8,4	0,8
8000	0,2	2,10	105,4	8,9	1,0
12000	0,06	2,80	100,3	10,2	1,2

Таким образом, показано, что обработка сульфата калия и калимагнезии пылеподавителем ПЭГ-400 приводит к некоторому повышению их гигроскопичности, что практически не отражается негативно на слеживаемости, уплотняемости и сыпучести бесхлорных калийных удобрений.

Выводы. 1. Проведено комплексное исследование важнейших физико-химических и механических свойств (гранулометрический состав, гигроскопичность, слеживаемость, пылимость, уплотняемость, сыпучесть) модельных систем на основе сульфата калия (марки «ч.») и опытных образцов сульфата калия и калимагнезии, полученных на основе переработки полиминеральной руды в присутствии различных количеств остаточных сульфата и хлорида магния, хлорида натрия.

2. Примесные соли – сульфаты и хлориды магния, хлорид натрия, приводят к снижению гигроскопической точки и повышению скорости поглощения влаги как сульфатом калия, так и калимагнезией. Рекомендуется в процессе производства бесхлорных калийных удобрений обеспечить отсутствие или низкое содержание примесных солей.

3. Установлено, что сульфат калия до 5 %-ной влажности практически не подвержен слеживанию. Примесные соли, в частности сульфаты магния, образуя достаточно крупные малоподвижные водно-солевые комплексы, блокируют активные центры поверхности зерен сульфата калия и тем самым практически не оказывают отрицательного воздействия на слеживаемость основного удобрения. Опытные образцы калимагнезии, полученные путем переработки полиминеральной руды, характеризуются более высокой слеживаемостью в сравнении с сульфатом калия, однако по градации слеживаемости они относятся к слабослеживаемым удобрениям.

4. Исследования пылимости бесхлорных удобрений в присутствии примесных неорганических солей показали, что все образцы содержат значительное количество пылевидных фракций (–0,1+0) мм. Для снижения пылимости полученных удобрений необходимо проводить их обеспыливание в пневмосепараторах и дополнительную обработку специальными реагентами-пылеподавителями. Исследования влияния пылеподавителей различной химической природы на пылимость модельных и опытных образцов сульфата калия и калимагнезии показали, что наиболее высоким пылеподавляющим действием на указанные удобрения обладает полиэтиленгликоль ПЭГ-400. Использование ПЭГ-400 не оказывает отрицательного влияния на сыпучесть, слеживаемость и уплотняемость удобрений.

5. Рекомендуется для снижения пылимости сульфата калия, а также калимагнезии до нормативных показателей (0,2 кг/т удобрения) использовать полиэтиленгликоль (ПЭГ-400) в виде 40–60 %-ного водного раствора. Обработку мелкодисперсного сульфата калия и калимагнезии полиэтиленгликолем производить в смесителе перед складированием удобрения. Для подавления вторичной пылимости перед погрузкой в железнодорожные вагоны удобрение дополнительно следует обработать полиэтиленгликолем.

Список использованных источников

1. Кувшинников, И. М. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы улучшения / И. М. Кувшинников. – М.: Химия, 1987. – 256 с.

2. Пестов, Н. Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов / Н. Е. Пестов. – Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 238 с.

3. Способ пылеподавления хлористого калия: пат. BY 8139 / Н. П. Крутько, А. Д. Маркин, В. В. Шевчук, Л. В. Дихтиевская, Л. Ф. Шломина, А. Н. Башура, В. М. Кириенко, М. М. Варава, А. С. Горбачёв. – Опубл. 30.06.2006.

4. Способ пылеподавления водорастворимых солей: a.c. SU 1685969 / А. А. Чистяков, Л. Я. Сквирский, Б. К. Тюрин, Ю. А. Ермилов, В. И. Городецкий, З. Л. Козёл, С. А. Чернова. – Опубл. 23.10.1991.

5. Способ пылеподавления калийного удобрения: пат. RF 2106380 / Л. Я. Сквирский, А. М. Поликша, Р. Х. Сабиров, Н. П. Фролов, А. М. Вахрушев, С. А. Чернова, З. Л. Козел, Н. А. Скарюкина. – Опубл. 10.11.1997.

6. Способ получения непылящего калийного удобрения: пат. BY 2019535/ Е. И. Грушова, В. Н Авилов, М. Г. Шемякина, Г. В. Жевжик, Е. В. Мошкова, М. М. Варава, Л. И. Томчин, Е. И. Щербина. – Опубл. 15.09.1994.

7. Способ получения обеспыленного хлористого калия: пат. RF 21110504/ С. Н. Титков, А. М. Вахрушев, Е. А. Вайсберг, Н. Н. Макаров, В. Г. Чуянов, А. К. Софьин, Н. А. Скарюкина. – Опубл. 10.05.1998.

8. Способ получения непылящих минеральных удобрений: пат. RF 2144013 / В. С. Чернов, А. З. Энтентеев, С. П. Дьяков, А. М. Вахрушев. – Опубл. 10.01.2000.

9. Способ уменьшения пылимости минеральных удобрений: пат. RF 2135436 / Р. Х. Сабиров, В. А. Новоселов, В. С. Чернов, В. Н. Ершов, П. А. Дерябин, С. Н. Алиферова. – Опубл. 27.08.1999.

10. Способ получения непылящего мелкозернистого хлористого калия: пат. RF 2057102 / А. В. Давыдов, В. И. Коновалов, Л. В. Сабурова, А. К. Софьин, Н. П. Фролов. – Опубл. 27.03.1996.

11. Procede de traitement antimottant d'engrais limitant l'emission de poussieres au stockage: pat. FR 2727326/ L. Navascues. – Publ. date 31.05.1996.

12. Dust control composition for fertilizer and method of treatment of fertilizer: pat. US 6355083 / Mark B. Ogzewalla. – Publ. date 12.03.2002.

13. Composition for dust control and improved material handling: pat. US 20170044079 / Daniel N.T. Hay. – Publ. date 16.02.2017.

References

1. Kuvshinnikov I. M. *Mineral fertilizer and salts: Properties and ways of improving*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 256 p. (in Russian).

2. Pestov N. E. *Physico-chemical properties of grain and powdery chemical products*. Leningrad, Publ. AS USSR, 1947. 238 p. (in Russian).

3. Krutko N. P., Markin A. D., Shevchuk V. V., Dikhtievskaya L. V., Chlomina L. F., Bashura A. N., Kirienko V. M., Varava M. M., Gorbachev A. S. *The way of dust suppression of potassium chloride*. Patent BY 8139. Publ. date 30.06.2006 (in Russian).

4. Chistiakov A. A., Skvirskii L. Ya., Tyurin B. K., Ermilov Yu. A., Gorodeckii V. I., Kozel Z. L., Chernova S. A. *The way of dust suppression of water-soluble salts*. A. c. SU no. 1685969. Publ. date 23.10.1991 (in Russian).

5. Skvirskii L. Ya., Poliksha A. M., Sabirov R. H., Frolov N. P., Vahrushev A. M., Chernova S. A., Kozel Z. L., Skaryukina N. A. *The way of dust suppression of potassium fertilizer.* Patent RF no. 2106380. Publ. date 10.11.1997 (in Russian).

6. Grushova E. I., Avilov V. N., Shemyakina M. G., Zhevzhik G. V., Moshkova E. V., Varava M. M., Tomchin L. I., Scherbina E. I. *The way of obtaining of dustless potassium fertilizer*. Patent BY no. 2019535. Publ. date 15.09.1994 (in Russian).

7. Titkov S. N., Vahrushev A. M., Vaysberg E. A., Makarov N. N., Chuyanov V. G., Sof'in A. K., Skaryukina N. A. *The way of obtaining of dedusted potassium chloride*. Patent RF no. 21110504. Publ. date 10.05.1998 (in Russian).

8. Chernov V. S., Ententeev A. Z., D'yakov S. P., Vahrushev A. M. *The way of obtaining of dustless mineral fertilizers.* Patent RF no. 2144013. Publ. date 10.01.2000 (in Russian).

9. Sabirov R. H., Novoselov V. A., Chernov V. S., Ershov V. N., Deryabin P. A., Aliferova S. N. *The way of decreasing of mineral fertilizers dusting.* Patent RF no. 2135436. Publ. date 27.08.1999 (in Russian).

10. Davydov A. V., Konovalov V. I., Saburova L. V., Sof'in A. K., Frolov N. P. *The way of obtaining of dustless fine-grained potassium chloride*. RF no. 2057102. Publ. date 27.03.1996 (in Russian).

11. Navascues L. *Procede de traitement antimottant d'engrais limitant l'emission de poussieres au stockage*. Patent FR no. 2727326. Publ. date 31.05.1996.

12. Daniel N. T. Hay. *Composition for dust control and improved material handling*: Patent US no. 20170044079. Publ. date 16.02.2017.

13. Ogzewalla Mark B. *Dust control composition for fertilizer and method of treatment of fertilizer.* Patent US no. 6355083. Publ. date 12.03.2002.

Сведения 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

Дихтиевская 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

Соколова Татьяна Петровна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Шломина Людмила Федоровна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: liudmila.shlomina@rambler.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: natali_pozniak@mail.ru

Information about the authors

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

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

Tatiana P. Sokolova – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Liudmila F. Shlomina – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: liudmila.shlomina@rambler.ru

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

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 665.948:661.862’027.73
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-233-239

Поступила в редакцию 25.09.2018
Received 25.09.2018

А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер, Я. В. Боркина

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ α-ПИНЕНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ СТЕАРАТА КОБАЛЬТА (II)

Аннотация. Оптимизацию процесса жидкофазного окисления α-пинена проводили с использованием плана Бокса. Установлено, что повышение температуры процесса окисления в интервале 55–85 °С приводит к увеличению количества полимеров от 45 до 55 %, а снижение расхода воздуха с 1000 до 600 мл/мин к уменьшению терпеновых кислородсодержащих соединений (вербенол, вербенон, эпоксид α-пинена) на 10 %. Увеличение продолжительности окисления от 5 до 15 ч ведет к уменьшению содержания α-пинена от 70 до 48 %, что говорит о его высокой конверсии. Осуществлена обработка результатов плана эксперимента, рассчитаны и подтверждены на практике найденные оптимальные условия процесса, которые обеспечивают максимальный выход терпеновых кислородсодержащих соединений и высокую конверсию α-пинена при минимальном содержании полимеров в продуктах окисления. Установлено, что при температуре 70–75 °С, расходе воздуха 1000 мл/мин и продолжительности окисления 5 ч количественное содержание основных продуктов составило: терпеновые кислородсодержащие соединения – 27,04 %, мономеры – 69,70 %, полимеры – 30,30 %.

Ключевые слова: жидкофазное окисление, сосновое масло, α-пинен, живичный скипидар, вербоксид, стеарат кобальта (II), вербенон, вербенол, эпоксид α-пинена, флотореагент

Для цитирования. Сосновская, А. А. Оптимизация процесса жидкофазного окисления α-пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II) / А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер, Я. В. Боркина // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 233–239. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-233-239

A. A. Sosnovskaya, V. L. Fleisher, Y. V. Borkina

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

OPTIMIZATION OF LIQUID-PHASE α-PINENE OXIDATION WITH OXYGEN IN PRESENCE OF COBALT (II) STEARATE

Abstract. Optimization of the liquid-phase oxidation of α-pinene was carried out using the Box plan. It was found that an increase in the temperature of the oxidation process in the interval 55–85 °C leads to an increase in the amount of polymers from 45 to 55 %, and a decrease in the air flow rate from 1000 to 600 ml/min – to a 10 % decrease in terpenic oxygen-containing compounds (verbenol, verbenon, epoxy α-pinene). Increasing the duration of oxidation from 5 to 15 h leads to a reduction in the content of α-pinene from 70 to 48 %, which indicates its high conversion. The results of the experimental plan have been processed, the optimum process conditions found, which ensure the maximum yield terpenic oxygen-containing compounds and a high conversion α-pinene with the minimum content of polymers in the oxidation products, have been calculated and confirmed in practice. It was established that at a temperature of 70–75 °C, an air flow rate of 1000 ml/min and an oxidation time of 5 h, the quantitative content of the main products was: terpenic oxygen-containing compounds – 27.04 %, monomers – 69.70 %, polymers – 30.30 %.

Keywords: liquid phase oxidation, pine oil, α-pinene, turpentine, verboxide, cobalt (II) stearate, verbenone, verbenol, α-pinene epoxide, flotation agent

For citation. Sosnovskaya A. A., Fleysher V. L., Borkina Y. V. Optimization of liquid-phase α-pinene oxidation with oxygen in presence of cobalt (II) stearate. *Vestsi Natsyyanal’nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 233–239 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-233-239

Введение. Большая часть территории Республики Беларусь покрыта хвойными лесами, являющимися основным источником сосновой живицы, из которой после ее переработки получают канифоль и живичный скипидар. В настоящее время существует несколько перспективных и актуальных направлений в области глубокой переработки живичного скипидара во вторичные продукты: получение жидких и твердых политерпеновых, терпеномалеиновых и окситерпеновых смол, производство соснового флотационного масла и ценных синтетических душистых веществ [1–8].

© Сосновская А. А., Флейшер В. Л., Боркина Я. В., 2019

Для получения политерпеновых смол используется скипидар, обогащенный β-пиненом [3]. В настоящее время актуальным направлением для Республики Беларусь является производство политерпеновых смол из α-пинена, поскольку его содержание в отечественном живичном скипидаре составляет более 60 %, а содержание β-пинена находится в пределах от 5,0 до 6,5 %.

Жидкие политерпеновые смолы применяются в качестве замасливателя для стекловолокна, входят в составы для жирования изделий из натуральной кожи, используются в качестве антикомкующей добавки при изготовлении абразивного инструмента и входят в составы различных пленкообразующих композиций [9]. Производство твердых политерпеновых смол представляют наибольший интерес, поскольку они находят широкий спектр применения в лакокрасочных, электроизоляционных и герметизирующих материалах, а также в качестве термопластичных адгезионных добавок при производстве клеев-расплавов и клеев чувствительных к давлению.

Флотация – широко применяемый метод во всем мире, позволяющая обогатить такие полезные ископаемые, как медные, молибденовые, серебряные, титановые, оловянные руды, а также барит, известняк, магнезит и т. п. Флотацию используют не только в горнодобывающих отраслях, ее также можно найти в пищевой и химической промышленностях, в очистке сточных вод, где необходимо ускорить процессы отстаивания, разделения, выделения твердых взвесей. Поскольку данный метод нашел широкое применение, которое привело к возникновению пенной флотации, то для его осуществления необходимы вещества, позволяющие селективно разделять минералы. В качестве таких веществ могут выступать флотореагенты, способные не только эффективно разделять полезные ископаемые, но и способствовать их обогащению [13]. К их числу относится сосновое флотационное масло, представляющее собой смесь терпеновых кислородсодержащих соединений (терпеновые спирты, кетоны, эпоксиды и др.), которое с успехом может применяться на горно-обогатительных комбинатах.

Ранее нами было изучено два основных способа получения терпеновых кислородсодержащих соединений (далее ТКС): кислотно-каталитическая гидратация живичного скипидара и жидкофазное окисление α-пинена кислородом воздуха в присутствии катализаторов металлов переменной валентности [10–12, 14]. Основными продуктами при жидкофазном окислении α-пинена являются: вербенол (*1*), вербенон (*2*), пинен-3-ол-2 (*3*), эпоксид α-пинена (*4*); при кислотно-каталитической гидратации – α-терпинеол (*5*), β-терпинеол (*6*), терпинен-1-ол-4 (*7*) (рис. 1).

В настоящей работе представлены результаты исследований по оптимизации процесса жидкофазного окисления α-пинена, поскольку данный процесс представляет наибольший интерес с точки зрения получения и применения синтезируемых продуктов.

Цель работы – оптимизация процесса жидкофазного окисления α-пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II).

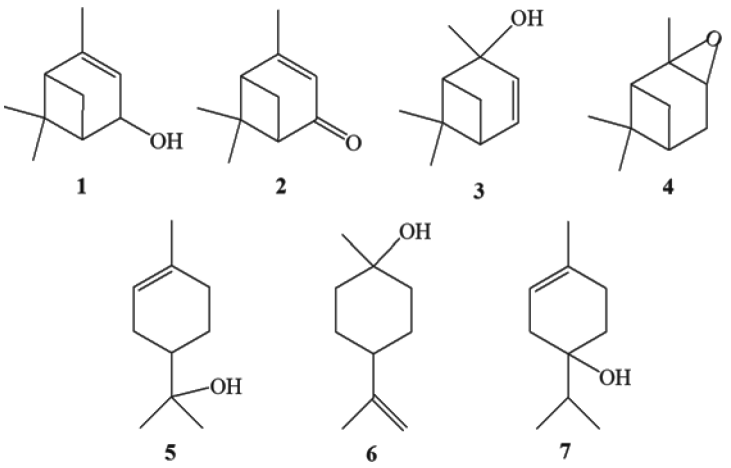


Рис. 1. Структурные формулы терпеновых кислородсодержащих соединений

Fig. 1. Structural formulas of terpenic oxygen-containing compounds

Экспериментальная часть. Исходным сырьем являлся α-пинен (98 мас.%), выделенный методом вакуумной ректификации из живичного скипидара. В качестве катализатора использовали стеарат кобальта (II), полученный в результате обменной реакции между хлоридом кобальта и натриевой солью стеариновой кислоты. Процесс осуществляли в стеклянном реакторе, оснащенном барботажным устройством для подачи воздуха, термометром и обратным холодильником. Для улавливания легколетучих компонентов реакционной смеси использовали каплеотбойник. Нагрев осуществляли в масляной бане, снабженной контактным термометром с автоматическим терморегулятором. Качественный и количественный составы исходного живичного скипидара, выделенного α-пинена и продуктов окисления, определяли методом газожидкостной хроматографии. Условия хроматографического анализа: газовый хроматограф «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором; колонка капиллярная кварцевая длиной 25 м, внутренний диаметр – 0,25 мм; неподвижная фаза – VB–5 – 0,25 мкм; температура термостата колонки – 90–220 °С (90 °С – 15 мин; подъем температуры – 2 °С /мин, до 120 °С; 120 °С – 20 мин), испарителя – 220 °С; детектора – 220°С; скорость газа-носителя (азот) – 50 мл/мин, водорода – 22,2 мл/мин, воздуха – 220 мл/мин. Избыточное давление азота на входе в колонку – 0,045 МПа.

Оптимизацию процесса получения ТКС проводили с использованием плана 2-го порядка (план Бокса). Как известно [15], в наибольшей степени на выход ТКС влияют температура процесса, продолжительность окисления и расход кислорода воздуха. Поэтому в качестве независимых переменных были выбраны следующие факторы: X_1 – температура окисления, °С; X_2 – расход воздуха, мл/мин; X_3 – продолжительность окисления, ч. Выходные параметры: Y_1 – содержание полимеров в смеси, %; Y_2 – содержание окисленных веществ в оксидате, %; Y_3 – содержание мономеров, %. Жидкофазное окисление проводили при постоянной массе катализатора 0,4 мас.% [14]. Основные факторы, а также уровни их варьирования представлены в табл. 1.

Таблица 1. **Основные факторы и уровни их варьирования**

Table 1. **The main factors and levels of their variation**

Уровни варьирования	Факторы		
	температура X_1, °С	расход воздуха X_2, мл/мин	продолжительность процесса X_3, ч
Шаг варьирования, λ	15	200	5
Нижний уровень, (–1)	55	600	5
Основной уровень, (0)	70	800	10
Верхний уровень, (+1)	85	1000	15

Результаты и их обсуждение. Снижение количества полимеров (Y_1) и компонентов, не вступивших в реакцию (Y_3), а также максимизирование выхода вербоксида (Y_2) являлось основной задачей оптимизации, решение которой основывалось на нахождении оптимальных режимов проведения процесса. Для реализации плана Бокса составлена матрица планирования эксперимента (табл. 2).

Таблица 2. **Реализация матрицы планирования эксперимента**

Table 2. **Implementation of the experiment planning matrix**

Номер опыта	Кодированный вид			Натуральный вид			Выходные параметры, %		
	X_1	X_2	X_3	X_1, °С	X_2, мл/мин	X_3, ч	Y_1, %	Y_2, %	Y_3, %
1	–1	+1	–1	55	1000	5	30,46	20,33	69,36
2	–1	–1	–1	55	600	5	18,33	13,65	81,67
3	–1	–1	+1	55	600	15	42,19	37,86	37,86
4	–1	+1	+1	55	1000	15	39,82	52,39	60,18
5	+1	+1	–1	85	1000	5	30,15	31,62	69,85
6	+1	–1	–1	85	600	5	28,84	23,97	71,16
7	+1	–1	+1	85	600	15	54,41	40,01	45,59
8	+1	+1	+1	85	1000	15	67,84	27,41	32,16

Окончание табл. 2

Номер опыта	Кодированный вид			Натуральный вид			Выходные параметры, %		
	X_1	X_2	X_3	X_1, °C	X_2, мл/мин	X_3, ч	Y_1, %	Y_2, %	Y_3, %
9	0	0	–1	70	800	5	37,59	20,92	62,41
10	0	–1	0	70	600	10	31,60	29,12	68,40
11	0	0	+1	70	800	15	45,99	39,13	54,01
12	0	+1	0	70	1000	10	40,67	35,33	59,33
13	+1	0	0	85	800	10	49,71	30,52	50,29
14	–1	0	0	55	800	10	49,76	25,10	50,24

В результате обработки экспериментальных данных (табл. 2) получены уравнения регрессии для следующих критериев оптимизации:

содержание полимеров, Y_1:

$$Y_1 = 44{,}33 + 5{,}04X_1 + 3{,}36X_2 + 10{,}49X_3 + 0{,}62X_1X_2 - 0{,}30X_1X_3 + 3{,}76X_2X_3 + 5{,}41X_1^2 - 8{,}19\,X_2^2 - 2{,}54X_3^2;$$

содержание окисленных веществ, Y_2:

$$Y_2 = 29{,}58 + 0{,}42X_1 + 2{,}25X_2 + 8{,}63X_3 - 3{,}27X_1X_2 - 1{,}55X_1X_3 - 5{,}56X_2X_3 - 1{,}77X_1^2 + +2{,}65X_2^2 + 0{,}45X_3^2;$$

содержание мономеров, Y_3:

$$Y_3 = 55{,}68 - 5{,}02X_1 - 3{,}38X_2 - 10{,}47X_3 - 0{,}60X_1X_2 + 0{,}32X_1X_3 - 3{,}78X_2X_3 - 5{,}42X_1^2 + 8{,}18X_2^2 + 2{,}53X_3^2.$$

На основании полученных уравнений регрессий для трех критериев оптимизации построены графики одномерных сечений, которые представлены на рис. 2.

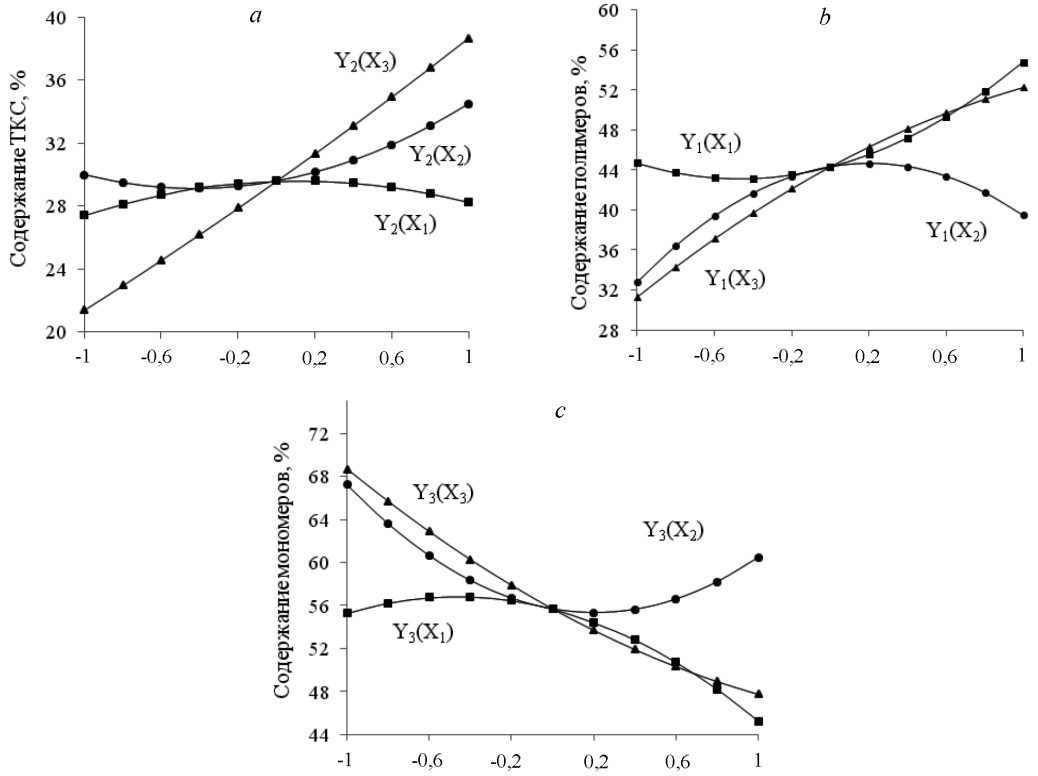


Рис. 2. Зависимости содержания ТКС (*a*), полимеров (*b*) и мономеров *(c)* в оксидате от температуры, расхода воздуха и продолжительности процесса

Fig. 2. Dependences of the content of TOC *(a),* polymers *(b)* and monomers *(c)* in the oxidate on the temperature, air flow and duration of the process

Анализ графиков одномерных сечений (рис. 2) показал, что рост температуры процесса приводит к низкому содержанию ТКС и мономеров (в частности, α-пинена) в оксидате, однако при этом содержание полимеров увеличивается. Максимальное значение ТКС (29–30 %) и минимальное содержание мономеров (56–46 %) наблюдается при температуре 67–70 °С, что соответствует диапазону X_1 = {–0,2 ; 1} на рис. 2, *a*, *c*. Снижение содержания полимеров (56–45 %) наблюдается при X_1 = {0 ; 1}, что соответствует значению температуры 75–85 °С (рис. 2, *b*).

Повышение расхода воздуха приводит к увеличению выхода мономеров, при 800 мл/мин (X_2 = 0) составляет 45 % и далее уменьшается до 40 % при расходе воздуха 800–1000 мл/мин (X_2 = {0 ; 1}). Выход ТКС с повышением расхода воздуха от 600 до 1000 мл/мин увеличивается от 30 до 36 %. Поскольку одно из задач исследований являлось снижение количества полимеров в процессе жидкофазного окисления α-пинена, то увеличение расхода воздуха привело к уменьшению их содержания от 45 до 39 % при X_2 = {0 ; 1}.

Повышение содержания продуктов реакции позволяет сделать вывод, что с ростом продолжительности процесса окисления увеличивается выход ТКС (22–40 %) и полимеров (30–56 %), а также уменьшается выход мономеров (70–48 %). Поэтому оптимальная продолжительность, при которой наблюдается максимальный выход ТКС при минимальном содержании полимеров и мономеров находится в пределах X_3 = {–0,4 ; –0,2}, что соответствует 8–9 ч продолжительности окисления. Стоит отметить, что образующиеся полимеры являются нежелательными продуктами реакции жидкофазного окисления, поскольку препятствуют образованию ТКС.

Решением задачи оптимизации являлся поиск таких значений факторов, которым соответствует оптимальное сочетание значений выходных параметров. Поиск осуществляли с использованием глобального критерия оптимизации W_i с последующим определением такого сочетания факторов, которые обеспечат его максимум. Нахождение глобального критерия оптимизации W_i сводится к нахождению частных функций полезности d_j и коэффициентов уравнения регрессии. Уравнение регрессии для глобального критерия оптимизации имеет следующий вид:

$$W_i = 0{,}641 - 0{,}034X_1 + 0{,}002X_2 - 0{,}009X_3 - 0{,}066X_1X_2 - 0{,}184X_1X_3 - 0{,}078X_2X_3 - \\ -0{,}136X_1^2 + 0{,}095X_2^2 - 0{,}04X_3^2.$$

Полученные значения частных функций полезности d_j и глобального критерия оптимизации W_i представлены в табл. 3.

Таблица 3. **Значения частных функций полезности и глобального критерия оптимизации**

Table 3. **The values of private utility functions and global optimization criterion**

Номер опыта	Выходные параметры			Частные функции полезности			Глобальный критерий оптимизации
	Y_1	Y_2	Y_3	d_{1j}	d_{2i}	d_{3i}	W_i
1	2	3	4	5	6	7	8
1	30,46	20,33	69,36	0,87	0,23	0,87	0,56
2	18,33	13,65	81,67	0,95	0,05	0,95	0,36
3	42,19	37,86	57,81	0,69	0,79	0,69	0,73
4	39,82	52,39	60,18	0,74	0,95	0,74	0,80
5	30,15	31,62	69,85	0,87	0,64	0,87	0,79
6	28,84	23,97	71,16	0,89	0,36	0,89	0,66
7	54,41	40,01	45,59	0,37	0,83	0,37	0,48
8	67,84	27,41	32,16	0,05	0,49	0,05	0,11
9	37,59	20,92	62,41	0,78	0,25	0,78	0,53
10	31,60	29,12	68,40	0,86	0,55	0,86	0,74
11	45,99	39,13	54,01	0,61	0,81	0,61	0,67
12	40,67	35,33	59,33	0,73	0,74	0,73	0,73
13	49,71	30,52	50,29	0,51	0,60	0,51	0,54
14	49,76	25,10	50,24	0,51	0,41	0,51	0,47

Заключение. В результате оптимизации были получены математические модели, которые описывают влияние температуры, расхода воздуха, продолжительности процесса окисления на содержание ТКС, мономеров и полимеров в реакционной смеси. Таким образом, для достижения одновременно максимального выхода ТКС при минимальном содержании полимеров и мономеров процесс окисления следует проводить при следующих параметрах: температура окисления – 70–73°С, расход воздуха – 1000 мл/мин, продолжительность процесса – 5–7 ч. При этом содержание основных продуктов в оксидате составляет: ТКС – 27,04 %, мономеров – 69,70 %, полимеров – 30,30 %.

Список использованных источников

1. Радбиль, А. Б. Направление квалифицированного использования скипидара / А. Б. Радбиль // Химия растительного сырья. – 2005. – № 1. – С. 5–11.

2. Кислицин, А. Н. О химизме жидкофазного окисления α-пинена кислородом воздуха / А. Н. Кислицин, А. Н. Клабукова, А. Н. Трофимов // Химия растительного сырья. – 2004. – № 3. – С. 109–116.

3. Журавлев, И. П. Канифоль и скипидар и продукты их переработки / И. П. Журавлев. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 71 с.

4. Атаманчук, Г. Д. Живица и применение продуктов ее переработки / Г. Д. Атаманчук. – М.: Лесная пром-сть, 1968. – 30 с.

5. Племенков, В. В. Введение в химию природных соединений / В. В. Племенков. – Барнаул: Изд-во Алтайского ун-та, 2007. – 322 с.

6. Becerra, J. A. Thermodynamic analysis of α-pinene and limonene allylic oxidation over a $FePcCl_{16}$–NH_2–SiO_2 catalyst / J. A. Becerra, A. L. Villa // Chem. Eng. Technol. – 2018. – Vol. 41, No 1. – P. 124–133. https://doi.org/10.1002/ceat.201700118

7. Способ получения терпингидрата: пат. 2154049, Российская Федерация, МПК С 07 С 35/08 / А. Б. Радбиль, Б. А. Золин, Б. А. Радбиль, М. В. Куликов, В. Р. Карташов. – Опубл. 10.08.2000.

8. Новые материалы глубокой переработки скипидара / А. Б. Радбиль, И. С. Ильичев, А. А. Шалашова, Л. Л. Семенычева // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. – 2014. – № 2(1).– С. 91–95.

9. Способ получения политерпенов: пат. 2258726, Российская Федерация, МПК С 09 F 1/04, 1/02, С 08 F 2/00, 10/14 / Т. В. Рязанова, Г. В. Тихомирова, С. В. Соболева, Т. В. Климанская, А. Б. Радбиль, С. И. Почекутов, Б. А. Золин, А. В. Власов, И. С. Почекутов, С. М. Репях. – Опубл. 20.08.2005.

10. Получение соснового флотационного масла методом гидратации α-пинена / А. А. Квеско, С. И. Шпак, В. Л. Флейшер, Т. В. Чернышева // Труды БГТУ. – 2016. – №4. – С. 144–148.

11. Квеско, А. А. Жидкофазное окисление α-пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата Co (II) и ацетиацетоната Ni (II) / А. А. Квеско // «Технология – 2017»: материалы XX Междунар. научно-технич. конф., Северодонецк, 21–22 апреля 2017г. / Восточноукраинский нац. ун-т им. В. Даля. – Северодонецк, 2017. – С. 25–28.

12. Квеско, А. А. Перспективные направления переработки живичного скипидара в Республике Беларусь / А. А. Квеско, В. Л. Флейшер // 81-я науч.-практ. конф. проф.-преподават. состава, науч. сотруд. и аспир. (с международ. участием), тез. докл., Минск, 1–12 февраля 2017 г. / БГТУ. – Минск, 2017. – С. 13.

13. Григорьев, А. А. Производство флотореагентов // А. А. Григорьев / Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 9–10. – С. 53–59.

14. Квеско, А. А. Процесс жидкофазного окисления α-пинена кислородом воздуха с использованием различных каталитических систем / А. А. Квеско // 68-я науч.-практ. конф. студ. магистр. и аспир., Минск, 17–22 апреля 2017 г. / БГТУ – Минск, 2017. – С. 15–18.

15. Кислицин, А. Н. Исследование процесса жидкофазного инициированного окисления сульфатного α-пинена кислородом воздуха. Сообщ. 2 / А. Н. Кислицин, А. Н. Каблукова, А. Н. Трофимов // Химия растительного сырья. – 2003. – №4. – С. 31–36.

References

1. Radbil, A. B. The direction of the qualified use of turpentine. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plant raw materials], 2005, no. 1, pp. 5–11 (in Russian).

2. Kislitsin A. N., Klabukova A. N., Trofimov A. N. On the chemistry of liquid-phase oxidation of α-pinene by air oxygen. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plant raw materials], 2004, no. 3, pp. 109–116 (in Russian)..

3. Zhuravlev I. P. *Rosin and turpentine and products of their processing.* Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 71 p. (in Russian).

4. Atamanchuk G. D. Turpentine and the application of products of its processing. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1968. 30 p. (in Russian).

5. Plemenkov V. V. Introduction to the chemistry of natural compounds. Barnaul, Altai university Publ., 2007. 322 p. (in Russian).

6. Becerra J. A., Villa A. L. Thermodynamic analysis of α-pinene and limonene allylic oxidation over a $FePcCl_{16}$–NH_2–SiO_2 catalyst. *Chemical Engineering & Technology*, 2018, vol. 41, no. 1, pp. 124–133. https://doi.org/10.1002/ceat.201700118

7. Radbil A. B., Zolin B. A., Radbil B. A., Kulikov M. V., Kartashov V. R. Method for obtaining terpinhydrate. Patent no. 2154049 Russian Federation. Publ. date 10.08.2000 (in Russian).

8. Radbil A. B., Il'ichev I. S., Shalashova A. A., Semenycheva L. L. New materials for deep processing of turpentine. *Vestnik Nizhegorodskogo un-ta im. N. I. Lobachevskogo = Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod,* 2014, no. 2 (1), pp. 91–95 (in Russian).

9. Ryazanova T. V., Tikhomirova G. V., Soboleva S. V., Klimanskaya T. V., Radbil A. B., Pochekutov S. I., Zolin B. A., Vlasov A. V., Pochekutov I. S., Repyakh S. M. Method for the preparation of polyterpenes. Patent 2258726. Publ. date 20.08.2005 (in Russian).

10. Kvesko A. A., Shpak S. I., Fleysher V. L., Chernysheva T. V. Production of pine flotation oil by hydration of α-pinene. *Trudy BGTU = Proceedings of BSTU*, 2016, no. 4, pp. 144–148 (in Russian).

11. Kvesko A. A. Liquid-phase oxidation of α-pinene by air oxygen in the presence of Co (II) stearate and Ni (II) acetylacetonate. «*Tekhnologiya – 2017»: materialy XX Mezhdunar. nauchno-tekhnich. konf., Severodonetsk, 21–22 aprelya 2017g.* [«Technology – 2017»: Materials of the XX International. scientific and technical. Conf., Severodonetsk, April 21–22, 2017]. Severodonetsk, 2017, pp. 25–28 (in Russian).

12. . Kvesko A. A., Fleysher V. L. Perspective directions of processing of the live turpentine in the Republic of Belarus. *81-ya nauch.-prakt. konf. profes.-prepodavat. sostava, nauch. sotrud. i aspir. (s mezhdunarod. uchasti-yem), tezisy dokladov, Minsk, 1–12 fevralya 2017 g.* [81st scientific-practical. Conf. acad. teach. staff, res. and ЗрюВ students (with international participation), abstracts, Minsk, February 1–12, 2017]. Minsk, 2017, pp. 13 (in Russian).

13. Grigor'ev A. A. Production of Flotation Agents. *Kataliz i neftekhimiya = Catalysis and petrochemistry*, 2001, no. 9–10, pp. 53–59 (in Russian).

14. Kvesko A. A. Process of liquid-phase oxidation of α-pinene by air oxygen using various catalytic systems. 6*8-ya nauch.-prakt. konf. stud. magistr. i aspir., Minsk, 17–22 aprelya 2017 g.* [68th Scientific-Practical. Conf. stud. master. and ЗрюВ students., Minsk, April 17–22, 2017]. Minsk, 2017, pp. 15–18 (in Russian).

15. Kislitsin A. N., Kablukova A. N., Trofimov A. N. Investigation of the process of liquid-phase initiated oxidation of sulfate α-pinene by air oxygen. Msg. 2. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plant raw materials], 2003, no. 4, pp. 31–36 (in Russian).

Информация об авторах

Сосновская Александра Андреевна – аспирант, мл. науч. сотрудник, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: 8shurka8@mail.ru

Флейшер Вячеслав Леонидович – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Боркина Яна Валерьевна - магистрант кафедры химической переработки древесины, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yanaborkina@mail.ru

Information about the authors

Aleksandra A. Sosnovskaya – Postgraduate student, Junior researher, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 8shurka8@mail.ru

Vyacheslav L. Fleisher – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Yana V. Borkina – Master student, Department of Chemical Processing of Wood, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanaborkina@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 666.76:54.057
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-240-246

Поступила в редакцию 18.12.2018
Received 18.12.2018

Р. Ю. Попов[1], Е. О. Богдан[1], Е. М. Дятлова[1], М. В. Комар[2]

[1]Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
[2]Минский керамический завод ОАО «Керамин», Минск, Беларусь

ПРИМЕНЕНИЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНО-УПРОЧНЯЮЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Аннотация. Показана возможность использования метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения защитно-упрочняющих покрытий по футеровке различных тепловых установок. Разработка составов керамических композиций для получения СВС-покрытий осуществлялась на основе алюминиевой пудры, глинистого сырья, отощающих и флюсующих компонентов, а также минерализующих добавок. Приготовленную суспензию, включающую предварительно подготовленные и тщательно перемешанные сырьевые компоненты, с помощью кисти или пульверизатора наносили на предварительно очищенную и увлажненную поверхность алюмосиликатного огнеупора. Обжиг покрытия осуществляли в соответствии с режимом выведения теплового агрегата на рабочую температуру. Температура инициирования процесса СВС, предварительно установленная с помощью дифференциально-термического анализа, находилась в интервале 570–720 °С и зависела от химического состав шихты. Установлено, что наличие в структуре покрытий кристаллических фаз кремнезема, корунда, гематита, а также ряда твердых растворов (преимущественно алюмосиликаты кальция и натрия) обеспечивает необходимое сочетание термомеханических и теплофизических характеристик покрытий. На основании проведенных исследований показана целесообразность применения технологии СВС для получения защитно-упрочняющих покрытий по футеровке тепловых агрегатов, что подтверждено промышленными испытаниями в условиях Минского керамического завода ОАО «Керамин».

Ключевые слова: покрытия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, прочность, структура, фазовый состав, термоциклирование

Для цитирования. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения защитно-упрочняющих алюмосиликатных покрытий / Р. Ю. Попов [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 240–246. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-240-246

R. Yu. Popov[1], E. O. Bohdan[1], E. M. Dyatlova[1], M. V. Komar[2]

[1]Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus
[2]Minsk Ceramic Factory OJSC «Keramin», Minsk, Belarus

THE APPLICATION OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS TO OBTAIN A PROTECTIVE-STRENGTHENING ALUMINA-SILICA COATINGS

Abstract. This article shows the possibility of using the method of self-propagating high-temperature synthesis to obtain protective and hardening coatings for the lining of various thermal installations. The development of compositions of ceramic masses for the production of SHS coatings was carried out on the basis of aluminum powder, clay raw materials, exhausting and fluxing components as well as mineralizing additives. The prepared suspension including pre-prepared and thoroughly mixed raw materials was applied with a brush or a spray gun onto the previously cleaned and moistened surface of an aluminosilicate refractory. The firing of the coating was carried out in accordance with the mode of removing the thermal unit at the operating temperature. The temperature of the initiation of the SHS process, previously established using differential thermal analysis, was in the range of 570–720 °C and depended on the chemical composition of the charge. It has been established that the presence of crystalline phases of silica, corundum, hematite and a number of solid solutions (mainly calcium and sodium aluminosilicates) in the coating structure provides the necessary combination of the thermomechanical and thermophysical characteristics of the coatings. On the basis of the conducted research, the expediency of applying the technology of self-propagating high-temperature synthesis for the production of protective and hardening coatings on the lining of thermal units is demonstrated, which is confirmed by industrial tests in the conditions of the Minsk Ceramic Factory OJSC «Keramin».

Keywords: coatings, self-propagating high-temperature synthesis, strength, structure, phase composition, thermal cycling

For citation: Popov R. Yu., Bohdan E. O., Dyatlova E. M., Komar M. V. The application of self-propagating high-temperature synthesis to obtain a protective-strengthening alumina-silica coatings. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 240–246 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-240-246

Введение. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – химический процесс горения, протекающий в автоволновом режиме в смесях порошков различных сырьевых компонентов, включающих металлы, активно окисляющиеся при воздействии температур или электрического разряда (локальное инициирование процесса зажигания шихты от внешнего источника) и приводящих к образованию полезных конденсированных продуктов, материалов и изделий. Для большинства существующих составов эта температура составляет 570–900 °С. При данном процессе тепловыделение локализовано в узком слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи, а получаемые при синтезе продукты характеризуются достаточной чистотой, что объясняется развитием высоких температур. Достоинство технологии заложено в использовании теплоты, выделяющейся при протекании химической реакции, вместо нагрева вещества, что подразумевает снижение энергоемкости процесса при одновременном развитии высоких температур синтеза вплоть до 2000 °С [1, 2].

Достоинствами применения и развития данной технологии является относительная простота ее реализации, но в то же время существуют и недостатки: сложность управления процессом синтеза и быстрота его протекания, что не всегда позволяет достигать необходимых результатов (получение изделий заданных размеров, достижение необходимых прочностных характеристик, заданной пористости) [2, 3].

Использование метода СВС целесообразно при получении огнезащитных покрытий, а также в случае выполнения ремонтных работ в различных тепловых установках или агрегатах, особенно при восстановлении футеровки вращающихся печей, печных вагонеток, а также с целью продления срока службы футеровки. Весьма перспективным является применение СВС-покрытий для защиты футеровки печей для плавки черных и цветных металлов, соляных ванн для обработки инструментальных сталей, а также футеровки тепловых агрегатов и печных вагонеток, применяющихся при производстве керамических материалов [4].

Нанесенные на поверхность огнеупоров покрытия расширяют область температурного применения огнеупорной основы, приводят к значительному снижению физико-химической и механической эрозий поверхности, повышают температурный ресурс огнеупоров в условиях статических и динамических (в том числе циклических) воздействий агрессивных сред, высокотемпературных газовых и пылевых потоков.

Как известно, наиболее распространенные огнеупорные материалы, применяющиеся в конструкциях различных тепловых агрегатов, алюмосиликатные. Такому широкому распространению указанных огнеупоров способствует доступность сырьевых материалов, их относительно низкая стоимость, простота изготовления изделий, а также необходимые эксплуатационные свойства. Так, механическая прочность при сжатии шамотных огнеупоров составляет от 12 до 30 МПа; огнеупорность – от 1600 до 1750 °С, температура начала деформации под нагрузкой – выше 1300 °С, термостойкость (нагрев 1300 °С – вода) – 10–25 теплосмен. Несмотря на значительные достоинства данных огнеупоров, они характеризуются и некоторыми недостатками: недостаточная термостойкость, а также малая прочность. Совместное влияние механического и термического воздействий приводит к быстрому износу футеровки и ее выкрашиванию, что в итоге снижает эффективность применения тепловых агрегатов в результате простоя теплотехнического оборудования, необходимого для его ремонта и обслуживания.

СВС-покрытия образуются на поверхности шамотных огнеупоров в процессе инициирования реакции СВС в обычном режиме эксплуатации тепловых агрегатов при 700–800 °С. Использование покрытий способствует повышению теплофизических (прочностных и термических) характеристик, а также химической стойкости футеровки, что увеличивает срок ее службы.

Цель работы – разработка составов керамических композиций для получения СВС-покрытий для защиты конструкционных элементов теплотехнических установок.

Материалы и методы. В качестве сырьевых компонентов применялись следующие материалы: алюминиевая пудра марки ПАП-1 или ПАП-2 (ГОСТ 5494 – 95), глинистое сырье, натрий кремнефтористый (ГОСТ 87–77), оксид железа (III), электрокорунд (ГОСТ 28818–90), гранитоидные отсевы (ГОСТ 8267–93), нефелин-сиенит, стеклобой (ГОСТ Р 52233–2004), отходы производства глазурей (ОПГ), образующиеся на ОАО «Керамин» (таблица).

Таблица 1. **Химический состав сырьевых компонентов**

Table 1. **Chemical composition of raw materials**

Наименование сырья	Наименование оксидов и их содержание, %											
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	ZrO_2	BaO	B_2O_3	ппп
Алюминиевая пудра	–	99,98	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,02
Полиминеральная глина	52,12	17,56	7,91	0,88	5,10	2,86	4,52	0,70	–	–	–	8,35
Каолин	70,38	19,00	0,46	0,26	0,09	–	6,02	0,10	–	–	–	3,69
Электрокорунд	–	93,14	0,76	1,83	1,04	–	–	–	–	–	–	3,23
Кварцевый песок	99,8	–	0,08	–	–		–	–	–	–	–	0,12
Кремнефтористый натрий	30,3	–	–	–	–	–	–	31,30	–	–	–	38,40
Оксид железа (III)	–	–	98,64	–	–	–	–	–			–	1,36
Алюмосиликатный шамот	32,51	64,14	0,67	0,4	0,14	0,06	2,07	0,01	–	–	–	–
Гранитоидные отсевы	53,94	17,44	8,80	0,90	6,43	3,25	3,59	3,91	–	–	–	1,74
ОПГ	29,58	10,54	–	–	14,63	0,23	3,14	2,34	2,40	4,54	0,94	31,66

[1] Здесь и далее по тексту содержание приведено в массовых процентах.

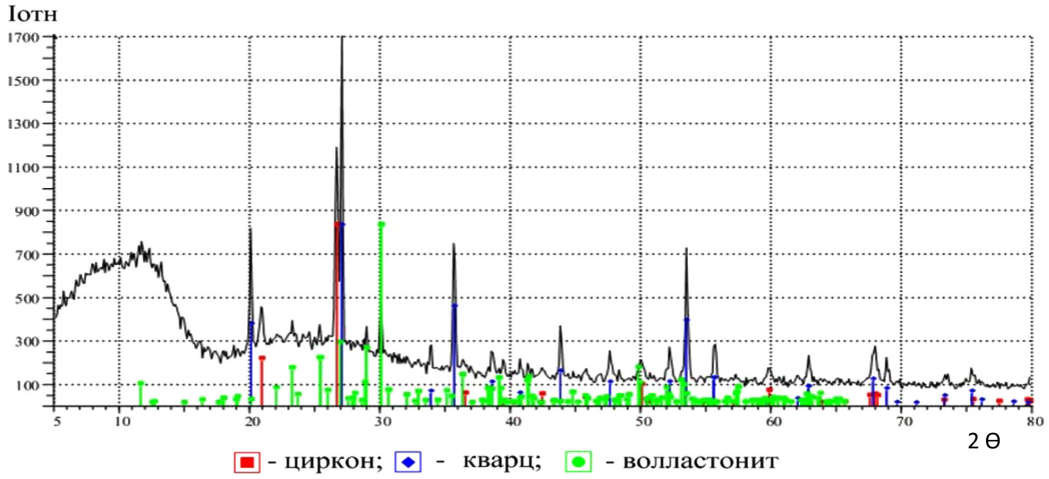


Рис. 1. Дифрактограмма отходов производства глазури

Fig. 1. Diffraction pattern of the glaze waste (GW)

Использование отходов производства глазурей в качестве компонента сырьевой композиции будет способствовать не только интенсификации спекания покрытия, но и насыщению материала оксидами SiO_2, ZrO_2, что приведет к формированию кристаллических фаз, обеспечивающих высокую износостойкость и механическую прочность покрытий. Фазовый состав отходов производства глазурей, образующихся на ОАО «Керамин», представлен преимущественно цирконом, α-кварцем и волластонитом (рис. 1). Значительная площадь имеющегося на рентгенограмме гало свидетельствует о наличии в составе аморфной стекловидной фазы.

Анализ интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам (рис. 2) свидетельствует, что исследуемые отходы производства глазурей являются полидисперсными материалами с различным содержанием частиц и их агломератов размером от 0,2 до 7 мкм. Причем содержание фракции 1–5 мкм составляет около 70 %.

Результаты и их обсуждение. Важной составляющей сырьевых композиций является кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6), который обеспечивает интенсивное образование расплава совместно с другими компонентами (например, оксидом железа). Предварительно подготовленные сырьевые компоненты дозировали согласно рецептуре и тщательно перемешивали в сухом виде в шаровой мельнице в течение 15–20 мин. Затем с целью повышения однородности полученный порошок просеивали через сито с размерами ячейки 0,1 мм.

В подготовленную и усредненную массу добавляли связующее, в качестве которого выступало жидкое стекло, затем добавляли воду. Перемешивание осуществляли с помощью промыш-

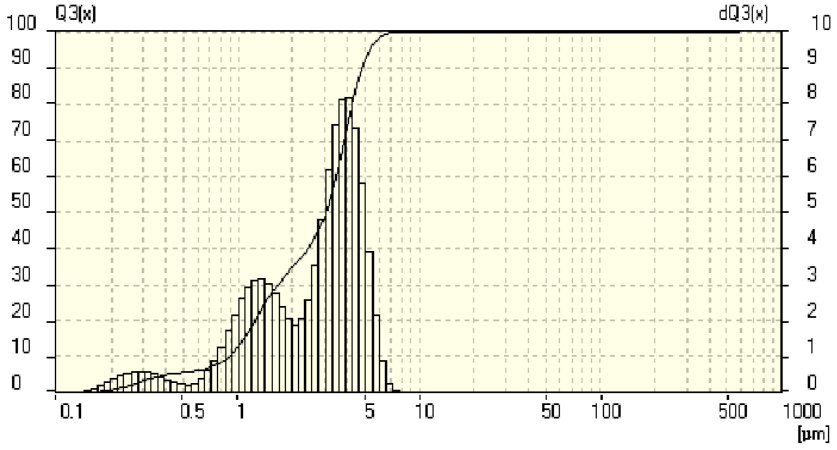


Рис. 2. Кривые интегрального и дифференциального распределения частиц ОПГ по размерам
Fig. 2. Curves of the integral and differential GW particle size distribution

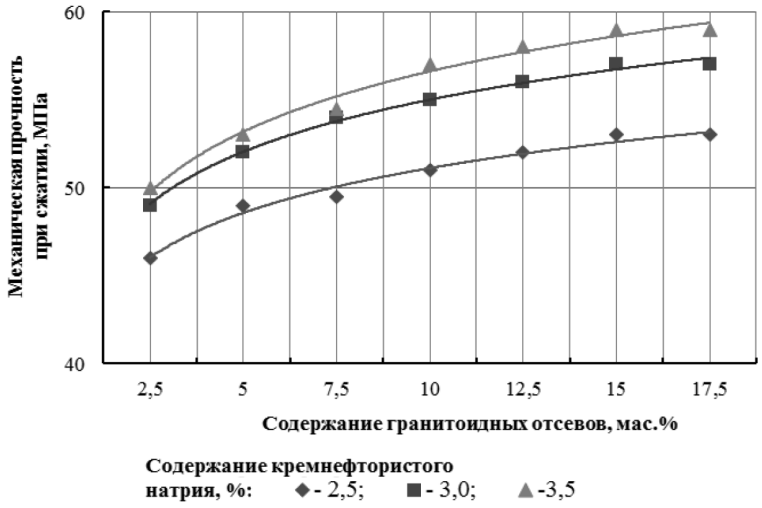


Рис. 3. Зависимость механической прочности при сжатии образцов покрытий от содержания гранитоидных отсевов и кремнефтористого натрия ($T_{обж.}$ = 1150 °С)

Fig. 3. The dependence of mechanical compression resistance of the coating samples on the content of granitic screenings and sodium silicofluoride ($T_{fir.}$ = 1150 °C)

ленного миксера до получения однородной суспензии с влажностью 35–40 %. Приготовленную суспензию с помощью кисти или пульверизатора наносили на предварительно очищенную и увлажненную поверхность алюмосиликатного огнеупора, толщина нанесенного покрытия составляла 1–2 мм. После сушки в естественных условиях проводили обжиг покрытия в соответствии с режимом выведения теплового агрегата на рабочую температуру. Следует отметить, что температура инициирования процесса СВС, предварительно установленная с помощью дифференциально-термического анализа, находилась в интервале 570–720 °С и зависела от химического соства шихты.

Предполагается, что разрабатываемые покрытия будут наноситься на футеровку тепловых установок, работающих при температурах 1100–1150 °С. В связи с этим представляют интерес свойства покрытий, полученных методом СВС, при повторном обжиге при температуре 1150 °С. Зависимость механической прочности при сжатии СВС-покрытий, обожженных при 1150 °С, от содержания гранитоидных отсевов и кремнефтористого натрия представлена на рис. 3.

Установлено, что повышение содержания в сырьевых композициях гранитоидных отсевов (от 2,5 до 17,5 %) и кремнефтористого натрия (от 2,5 до 3,5 %) обеспечивает увеличение проч-

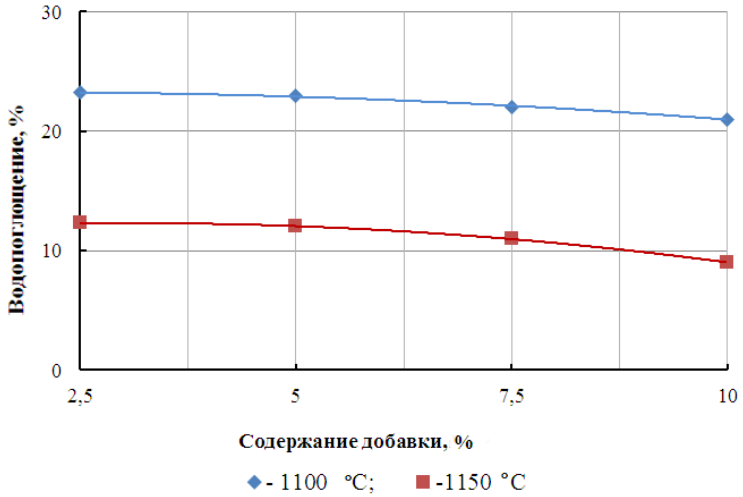


Рис. 4. Влияние отхода производства глазурей на водопоглощение покрытий
Fig. 4. The influence of glaze production waste on the water absorption of coatings

ности полученных покрытий на 5–18 %. Это связано, по нашему мнению, с интенсивным формированием стекловидной фазы за счет совместного влияния указанных выше компонентов, что повышает степень спекания покрытия, а также с формированием мелкокристаллических образований сложного состава при завершении процесса самораспространяющегося синтеза.

Следует отметить, что введение в состав экспериментальных композиций отхода производства глазурей ОАО «Керамин» интенсифицирует процессы спекания. Как видно из рис. 4, повышение содержания ОПГ от 2,5 до 10 % способствует уменьшению водопоглощения на 10–20 %. При этом наблюдается увеличение прочностных характеристик покрытий на 8–15 %.

Рентгенофазовый анализ, проведенный с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (Германия), позволил установить, что основными кристаллическими фазами большинства синтезированных покрытий являются α-кварц, корунд, гематит, а также ряд твердых растворов (преимущественно алюмосиликаты кальция и натрия) криптокристаллической структуры (рис. 5). Наличие в структуре материала указанных кристаллических фаз обеспечивает необходимое сочетание термомеханических и теплофизических характеристик покрытий.

Исследование морфологии поверхности образцов проводили на аттестованном сканирующем электронном микроскопе «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кэВ. Результаты представлены на рис. 6. Установлено, что

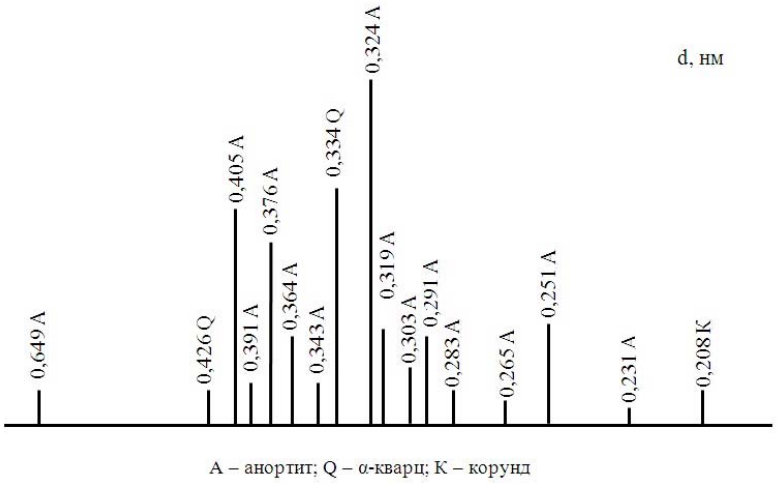


Рис. 5. Штрих-рентгенограмма СВС-покрытия, обожженного при температуре 1150 °С
Fig. 5. X-ray diffractogram of the SHS-coating annealed at 1150 °C

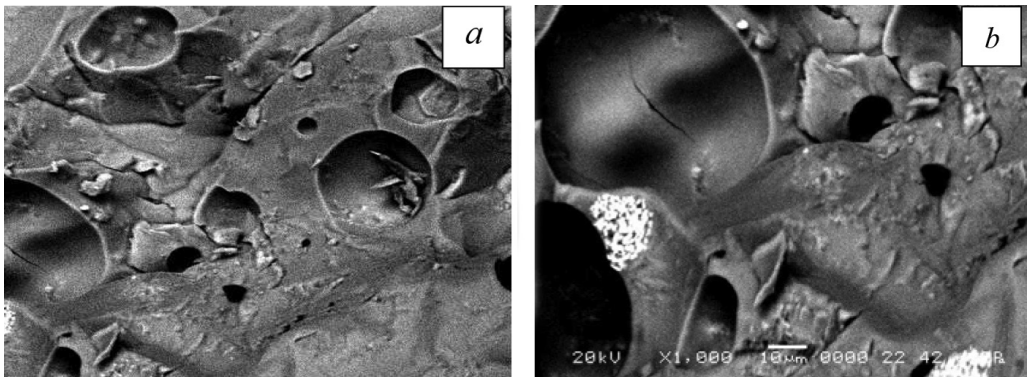


Рис. 6. ЭМ-снимки с поверхности СВС-покрытий, термообработанных при 1150°С (*a*, ×300) и (*b*, ×1000)

Fig. 6. SEM images of the surfaces of SHS coatings annealed at 1150°C (*a*, ×300) and (*b*, ×1000)

поверхность СВС-покрытий, термообработанных при 1150 °С, характеризуется достаточно однородной структурой. Все составляющие фазы (кристаллические и стекловидная) относительно равномерно распределены в структуре материала, четко фиксируются зерна кварца и гематита.

Как видно из рис. 7, СВС-покрытие характеризуется более плотной структурой по сравнению со структурой алюмосиликатного огнеупора. На поверхности огнеупора имеются области, характеризующиеся существенными неоднородностями: присутствуют трещины, а также крупные зерна шамота. В структуре защитного покрытия присутствуют мелкие зерна наполнителя, однако материал характеризуется мелкозернистой однородной, массивной структурой, в которой отсутствуют дефекты. Граница раздела фаз «СВС-покрытие–огнеупор» обозначена стрелками.

Покрытия оптимального состава, полученные по технологии СВС и дополнительно обожженные при температуре 1150 °С, характеризовались следующим набором физико-технических свойств: водопоглощение – 12,0 %; открытая пористость – 23,0 %; кажущаяся плотность – 1890 кг/м^3; твердость по шкале Мооса – 8; теплопроводность (T = 200 °С) – 0,400–0,548 Вт/(м·К). Температурный коэффициент линейного расширения покрытий составлял (2,3–4)·10^{-6} К$^{-1}$, что согласуется с ТКЛР шамотных алюмосиликатных огнеупоров.

Защитно-упрочняющие покрытия оптимального состава были испытаны в условиях Минского керамического завода ОАО «Керамин». Суспензию готовили по вышеописанной технологии и наносили на очищенную и слабоувлажненную поверхность алюмосиликатного блока печных вагонеток размером 400×400 мм туннельной печи фирмы «Sacmi», использующейся при

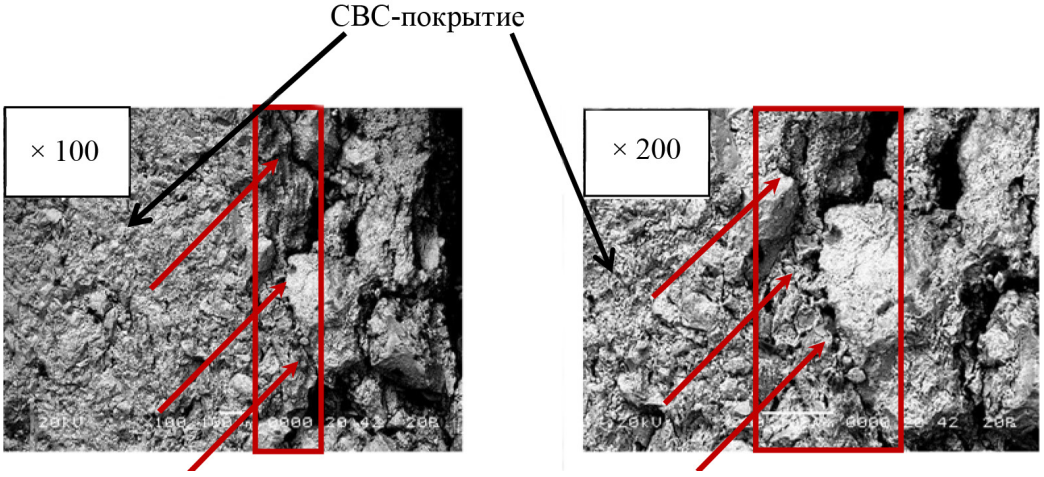


Рис. 7. ЭМ-снимки области адгезионного контакта (выделены красным цветом) защитного покрытия и огнеупора

Fig. 7. SEM images of the area of adhesive contact (highlighted in red) of the protective coating and refractory material

производстве керамического кирпича. Толщина наносимого слоя покрытия составляла 1,2–1,5 мм. Покрытие, нанесенное на алюмосиликатный блок печной вагонетки, выдержало более 15 теплосмен без видимых внешних дефектов и потери своих эксплуатационных характеристик и продолжает дальнейшую работу в условиях термоциклирования в туннельной печи в интервале температур 40–1050 °С.

В условиях ОАО «Керамин» проведены испытания разработанных покрытий на износостойкость (ГОСТ 27180) при нагружении шлифовального диска под давлением 0,06 МПа с помощью абразивного материала, в качестве которого выступал кварцевый песок. Полученные результаты свидетельствуют, что указанная характеристика находится в пределах 0,12–0,15 г/см^2.

Таким образом, на основании проведенных исследований показана целесообразность применения технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения защитно-упрочняющих покрытий по футеровке тепловых агрегатов. Установлено положительное влияние кремнефтористого натрия и отходов производства глазурей на физико-технические характеристики покрытий. Показано, что использование разработанных составов позволяет существенно повысить прочностные характеристики футеровочного материала при сохранении достаточной термостойкости и достижении высокой твердости.

Список использованной литературы

1. Мержанов, А. Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / А. Г. Мержанов, А. М. Столин. – М.: ИСМАН, 2003. – 367 с.

2. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. пособие / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов; под науч. ред. В. Н. Анциферова. – М.: Машиностроение, 2007. – 254 с.

3. Волочко, А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. – Минск: Беларус. навука, – 2013. – 385 с.

4. Шихта для изготовления защитно-упрочняющего композиционного керамического покрытия: пат. 12972 С 1 РБ, МПК (2009) С 04В 41/87 С 04В 35/65 / А. Т. Волочко, К. Б Подболотов, Е. М. Дятлова. – Опубл. 30.04.2009.

References

1. Merzhanov A. G., Stolin A. M. *The concept of development of self-propagating high-temperature synthesis as a field of scientific and technical progress*. Moscow, ISMAN Publ., 2003. 367 p. (in Russian).

2. Amosov A. P., Borovinskaya I. P., Merzhanov A. G. *Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2007. 254 p. (in Russian).

3. Volochko A. T., Podbolotov K. B., Dyatlova E. M. *Refractory and infusible ceramic materials*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2013. 385 p. (in Russian).

4. Volochko A. T., Podbolotov K. B., Dyatlova E. M. *The mixture for the manufacture of protective-reinforcing composite ceramic coating.* Patent Republic of Belarus no. 12972. Publ. date. 30.04.2009 (in Russian).

Информация об авторах

Попов Ростислав Юрьевич – канд. техн. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rospopov@mail.ru

Богдан Екатерина Олеговна – канд. техн. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Bohdan_Ekaterina@mail.ru

Дятлова Евгения Михайловна – канд. техн. наук, доцент, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dyatlova@belstu.by

Комар Максим Владимирович – начальник лаб. по контролю производства Минского керамического завода ОАО «Керамин» (ул. Осиповичская, 16, 220024, Минск, Республика Беларусь). E-mail: komarmv@keramin.com

Information about the authors

Rostislav Yu. Popov – Ph. D. (Engineering), Assosiate Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: popov@belstu.by

Ekaterina O. Bohdan – Ph. D. (Engineering), Assosiate Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Bohdan_Ekaterina@mail.ru

Evgeniya M. Dyatlova – Ph. D. (Engineering), Assosiate Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyatlova@belstu.by

Maxim V. Komar – Head of the Laboratory for the Control of Production of the Minsk Ceramic Factory OJSC «Keramin» (16, Osipovichskaya Str., 220024, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarmv@keramin.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 631.733.2
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-247-253

Поступила в редакцию 15.01.2019
Received 15.01.2019

З. А. Готто, И. И. Гончарик, В. В. Шевчук, А. Л. Навныко, Е. О. Осипова, Ю. К Остапенко

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

РЕГЕНЕРАЦИЯ ТРИЭТАНОЛАМИНА ПРИ КОНВЕРСИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ И ФОСФОГИПСА

Аннотация. Показана возможность очистки оборотных растворов, содержащих триэтаноламин, от примесей $CaCl_2$ путем введения в них карбоната калия. Данный процесс проходит по реакции $K_2CO_3 + CaCl_2 \rightarrow \downarrow CaCO_3 + 2KCl$. Изучено влияние нормы расхода карбоната калия. Показано, что при стехиометрической норме расхода K_2CO_3 содержание ионов Ca^{2+} в жидкой фазе составило 0,02 %, тогда как при недостатке K_2CO_3 от стехиометрической нормы расхода 70 и 50 % этот показатель составил 0,43 и 0,92 % соответственно. Установлено, что очищенные оборотные растворы от $CaCl_2$ могут использоваться при конверсии новых порций KCl и фосфогипса.

Ключевые слова: регенерация, конверсия, хлорид калия, фосфогипс, триэтаноламин, фильтрация, карбонат натрия, карбонат калия

Для цитирования. Регенерация триэтаноламина при конверсии хлорида калия и фосфогипса / З. А. Готто [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 247–253. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-247-253

Z. A. Hotto, I. I. Hancharyk, V. V. Shevchuk, A. L. Navnyko, E. O. Osipova, Y. K. Ostapenko

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

REGENERATION OF TRIETHANOLAMINE IN CONVERSION OF POTASSIUM CHLORIDE AND PHOSPHOGYPSUM

Abstract. The possibility of purification of circulating solutions containing triethanolamine from $CaCl_2$ impurities by introducing into them potassium carbonate is shown. This process procceds according to the reaction $K_2CO_3 + CaCl_2 \rightarrow \downarrow CaCO_3 + 2KCl$. The influence of the consumption rate of potassium carbonate has been studied. It is shown that at the stoichiometric consumption rate of K_2CO_3, the content of Ca^{2+} ions in the liquid phase was 0,02 %, while with a K_2CO_3 deficiency of the stoichiometric consumption rate of 70 and 50 %, this value was 0,43 and 0,92 %, respectively. It has been established that the circulating solutions purified from $CaCl_2$ can be used in the conversion of new portions of KCl and phosphogypsum.

Keywords: regeneration, conversion, potassium chloride, phosphogypsum, triethanolamine, filtration, sodium carbonate, potassium carbonate

For citation. Hotto Z. A., Hancharyk I. I., Shevchuk V. V., Navnyko A. L., Osipova E. O. Regeneration of triethanolamine in conversion of potassium chloride and phosphogypsum. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2019, vol. 55, no. 2, pp. 247–253 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-247-253

Введение. Сульфат калия, являющийся высококонцентрированным удобрением, содержащий от 48 до 53 % K_2O и около 18 % серы и имеющий устойчивый спрос на мировом рынке, может быть получен при переработке природных сульфатно-калийных руд (кизеритовые хартзальцы, каинито-лангбейнитовые руды), а также способами конверсии различного сульфатсодержащего сырья (Na_2SO_4, H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, $CaSO_4$ и др.) с KCl.

Вследствие ограниченности запасов природных сульфатсодержащих руд значительное развитие получили конверсионные способы получения K_2SO_4. Из вышеперечисленных солей наибольший интерес представляет сульфат кальция (гипс), который является многотоннажным отходом при производстве фосфорных удобрений в виде фосфогипса [1, 2]. В основе использования данного способа лежит растворимость солей в системе K^+, $Ca^{2+}||Cl^-$, SO_4^{2-} – H_2O, которая состоит из четырех полей кристаллизации: гипс, сингенит, арканит, сильвин. Поле кристаллизации KCl, сингенита и K_2SO_4 значительно меньше, чем гипса, поэтому получение K_2SO_4 в водной среде практически невозможно.

Однако введение в данную систему ряда органических (спирты, кетоны) и азотсодержащих (моно-, ди-, триэтаноламины, мочевина и др.) соединений увеличивает растворимость $CaSO_4$, а K_2SO_4 уменьшает, что будет способствовать конверсии KCl и $CaSO_4$. В результате возможно получение как сингенита, так и арканита по следующим реакциям:

$$2KCl + CaSO_4 \rightarrow \downarrow K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O + CaCl_2, \quad (1)$$

$$2KCl + CaSO_4 \rightarrow \downarrow K_2SO_4 + CaCl_2. \quad (2)$$

В работе [3] приведены результаты получения сульфата калия в присутствии триэтаноламина (ТЭА) по реакции (2). Определены оптимальные условия проведения данной реакции: температура – 20 °С, время перемешивания – 3 ч, 160 %-ный избыток KCl от стехиометрической нормы и 60 %-ный раствор триэтаноламина. Выход K_2SO_4 составляет 90–91 % при содержании его в твердой фазе 92–93 %.

Однако после отделения методом фильтрации твердой фазы, содержащей K_2SO_4, полученный фильтрат состоит из 40–50 % ТЭА, 5–6 % $CaCl_2$, 3–4 % KCl и воды. С точки зрения охраны окружающей среды, а также для получения экономического эффекта при использовании этого метода необходимо полученный фильтрат направить повторно в голову процесса, т.е. на конверсию новых порций KCl и $CaSO_4$. Но присутствие в растворе ТЭА посторонних примесей, в частности хлорида кальция, значительно ухудшает показатели конверсии, что выражается в снижении содержания K_2SO_4 в конечном продукте (до 50–70 %), тогда как этот показатель при использовании ТЭА реактивной квалификации равен 90–92 %. Поэтому необходимо применять по возможности чистый ТЭА или систематически подвергать очистке ТЭА от $CaCl_2$.

Невозможность возвращения полученных растворов в голову процесса связана еще и с тем, что ТЭА, сочетая в себе свойства аминов и спиртов, обладает уникальной способностью вступления в реакции, характерные для обеих групп. Будучи амином, ТЭА обладает умеренными щелочными свойствами и реагирует с кислотными соединениями с образованием солей и омыляющих веществ. Будучи спиртом, ТЭА отличается гигроскопичностью и подвергается этерификации. На основании вышеописанного ТЭА в растворе с хлоридом кальция будет образовывать соединение типа $2N(CH_2–CH_2–O–)_3 \cdot 3Ca$. Это вызывает необратимые изменения состава раствора, снижающие способность ТЭА принимать активное участие при конверсии KCl и фосфогипса. Поэтому, как уже отмечали ранее, для осуществления данного процесса необходимо применять чистый ТЭА или очищать раствор ТЭА от $CaCl_2$.

В настоящее время нет надежных способов удаления $CaCl_2$ из полученного раствора. В работе [3] предлагают регенерировать ТЭА путем отгонки или ректификации до любых концентраций. Так как температура кипения ТЭА составляет 310–340 °С, то выделение его из раствора таким способом является энергетически затратным.

Известен способ разрушения данного комплекса путем введения в раствор углекислого газа [4]. Этот процесс идет по реакции

$$CaCl_2 + H_2CO_3 \rightarrow \downarrow CaCO_3 + 2HCl. \quad (3)$$

В нашем случае его использовать нельзя, так как образование соляной кислоты приведет к растворению полезного продукта K_2SO_4, а также к коррозии аппаратуры.

Экспериментальная часть. Нами предложено вместо углекислого газа применить углекислые соли, например Na_2CO_3 или K_2CO_3. Тогда в данном случае процесс идет по реакциям:

$$Na_2CO_3 + CaCl_2 \rightarrow \downarrow CaCO_3 + 2NaCl, \quad (4)$$

$$K_2CO_3 + CaCl_2 \rightarrow \downarrow CaCO_3 + 2KCl, \quad (5)$$

в результате чего полученный раствор будет очищен от ионов Ca^{2+}.

Данное предположение было проверено, согласно реакциям (4) и (5), используя соли $CaCl_2$, Na_2CO_3 и K_2CO_3 реактивной квалификации. Опыты проводили следующим образом. В раствор хлорида кальция вводили растворы карбонаты натрия или калия при стехиометрической норме по реакциям (4), (5). Конверсию проводили при непрерывном перемешивании в течение 30 мин. По окончании опыта суспензию фильтровали при температуре опыта и твердую фазу сушили

в сушильном шкафу. Исходные и конечные продукты взвешивали и подвергали полному химическому анализу. Ион SO_4^{2-} определяли комплексонометрическим и гравиметрическим методами, K^+ – пламенно-фотометрическим, Ca^{2+} – комплексонометрическим титрованием трилоном Б, Cl^- – методом прямого титрования раствором $AgNO_3$ в присутствии K_2CrO_4. Содержание ТЭА в фильтрате определяли по работе [5]. Качество проведения данной реакции оценивали по содержанию $CaCl_2$ в жидкой фазе. В данном случае твердая фаза состояла из $CaCO_3$ с небольшими примесями KCl и $CaCl_2$.

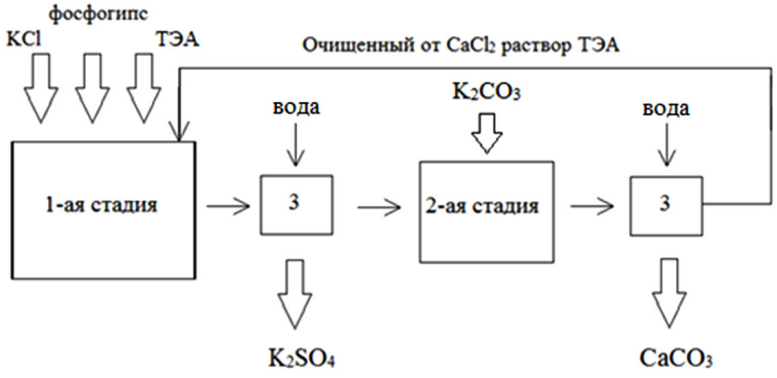
Затем представляло интерес таким же методом осадить хлорид кальция из растворов, полученных при конверсии KCl и фосфогипса. Предварительно провели конверсию KCl и фосфогипса с использованием ТЭА реактивной квалификации. Условия опыта были такие же, как описано в работе [3]. Полученные результаты представлены в табл. 1, из которой видно, что в данном случае в твердую фазу выпадает осадок, содержащий 91,22 % K_2SO_4 (табл. 1, № 1). В случае возврата на основную конверсию фильтрата из № 1 без предварительной его очистки от ионов Ca^{2+} резко понизилось содержание K_2SO_4 в готовом продукте и составило только 50,23 % (табл. 1, № 2), т. е. по сравнению с № 1 содержание K_2SO_4 уменьшилось практически в 2 раза. Данные результаты показывают отрицательное действие ионов Ca^{2+} на конверсию KCl и фосфогипса, что подтверждает образование комплекса – $2N(CH_2–CH_2–O–)_3 \cdot 3Ca$ и отсутствие ТЭА в чистом виде.

Таблица 1. **Качественно-количественные показатели конверсии KCl и фосфогипса**

Table 1. **Qualitative and quantitative conversion indexes of KCl and phosphogypsum**

Номер опыта	Фаза	Ионный состав, мас.%				Солевой состав, мас.%				ТЭА, мас.%
		K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	KCl	$CaCl_2$	$CaSO_4$	K_2SO_4	
1	Жидкая	2,19	2,05	0,10	5,54	4,17	5,57	0,14	–	60,00
	Твердая	41,58	1,06	52,83	0,58	1,22	–	3,61	91,22	–
2	Исходный р-р	2,19	2,05	0,10	5,54	4,17	5,57	0,14	–	54,45
	Жидкая	2,49	2,18	0,08	6,05	4,74	5,94	0,12	–	–
	Твердая	32,48	7,31	44,60	9,44	19,89	–	24,83	50,23	–

На основании проведенных исследований можно утверждать, что для успешного осуществления конверсии KCl и фосфогипса, т.е. чтобы произвести возврат раствора ТЭА, необходимо его очистить от ионов Ca^{2+}, что успешно осуществляется добавлением соли K_2CO_3. Тогда данный способ будет состоять из двух стадий: первая – основная конверсия KCl и фосфогипса с получением K_2SO_4, вторая – очистка фильтрата, полученного на первой стадии от ионов Ca^{2+}. Принципиальная технологическая схема этого процесса представлена на рисунке.



Технологическая схема регенерации растворов ТЭА: *1* – стадия основной конверсии KCl и фосфогипса в присутствии ТЭА; *2* – стадия очистки фильтрата полученного на первой стадии от $CaCl_2$; *3* – фильтры

Technological scheme of regeneration of TEA solutions: *1* – main conversion stage of KCl and phosphogypsum in the presence of TEA; *2* – the stage of purification of the filtrate obtained in the first stage from $CaCl_2$; *3* – filters

С целью подтверждения возможности осаждения карбонатом калия ионов Ca^{2+} из фильтратов, полученных при конверсии KCl и фосфогипса, и их возврата на первую стадию данного процесса, нами проведено 5 циклов с использованием оборотных растворов. После осаждения из фильтрата ионов Ca^{2+} на второй стадии процесса полученную пульпу разделяли на жидкую и твердую фазы фильтрованием. Фильтрат (так называемый оборотный раствор) направляли на первую стадию процесса (рисунок). Как видно из приведенных данных (табл. 2), в каждом цикле содержание ионов Ca^{2+} в оборотном растворе было около 0,02 %, а содержание K_2SO_4 в твердой фазе ниже 90 % не наблюдалось. Поэтому возможность применения K_2CO_3 при очистке раствора ТЭА от $CaCl_2$ не вызывает сомнений.

Таблица 2. **Влияние оборотных растворов, очищенных от ионов Ca^{2+}, на качественно-количественные показатели конверсии KCl и фосфогипса**

Table 2. **Influence of circulating solutions purified from Ca^{2+} ions on the qualitative and quantitative indexes of the conversion of KCl and phosphogypsum**

Номер цикла	Номер стадии	Фаза	Ионный состав, мас.%					ТЭА,	Солевой состав, мас.%				
			K^+	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	мас.%	KCl	$CaCl_2$	$CaSO_4$	K_2SO_4	$CaCO_3$
1	1	Исходный р-р	4,01	0,12	4,01	0,04	–	40,80	8,07	0,28	0,05	–	–
		Жидкая	1,98	1,66	4,62	0,14	–	50,62	3,77	4,43	0,19	–	–
		Твердая	42,86	1,07	0,55	53,73	–	–	1,15	–	3,63	94,16	–
	2	Исходный р-р	1,98	1,66	4,62	0,14	–	50,62	3,77	4,43	0,19	–	–
		Жидкая	3,59	0,02	3,25	0,07	–	41,64	6,84	–	0,05	–	–
		Твердая	2,96	34,37	0,75	1,65	52,07	–	1,58	–	2,34	–	84,12
2	1	Исходный р-р	3,59	0,02	3,25	0,07	–	41,64	6,84		0,05	–	–
		Жидкая	1,66	1,81	4,63	0,09	–	33,31	3,16	6,63	0,10	–	–
		Твердая	40,97	1,75	0,73	53,54	–	–	1,53	–	5,96	92,66	–
	2	Исходный р-р	1,66	1,81	4,63	0,09	–	33,31	3,16	6,63	0,10	–	–
		Жидкая	4,26	0,02	3,79	0,04	–	37,41	8,13	–	0,05	–	–
		Твердая	1,06	36,35	0,98	0,20	52,79	–	2,01	–	2,86	–	90,90
5	1	Исходный р-р	3,55	0,06	3,22	0,14	–	39,12	6,77	–	0,20	–	–
		Жидкая	2,04	1,76	5,15	0,18	–	53,46	3,89	4,66	0,26	–	–
		Твердая	40,70	1,12	0,45	52,23	–	–	0,91	–	3,78	89,59	–
	2	Исходный р-р	2,04	1,76	5,15	0,18	–	53,46	3,89	4,66	0,26	–	–
		Жидкая	4,02	0,02	3,75	0,10	–	40,24	7,66	–	0,08	–	–
		Твердая	2,04	36,20	0,71	1,63	54,14	–	1,49	–	2,31	–	88,70

В целях снижения расхода K_2CO_3, используемого при очистке оборотных растворов, были проведены опыты при различных нормах расхода K_2CO_3 от стехиометрии по реакции (5). Установлено, что введение его в количестве, соответствующем стехиометрической норме, в растворе практически полностью отсутствует ион Ca^{2+} и его концентрация составляет только 0,02 % (табл. 3). Понижение этой нормы до 70 и 50 % от стехиометрии приводит к увеличению содержания ионов Ca^{2+} в растворе до 0,49 и 0,92 % соответственно, а содержание $CaCO_3$ в твердой фазе составляло 90,90–92,60 %.

В дальнейшем были проведены исследования по возврату оборотного раствора, содержащего различное количество ионов Ca^{2+}, на конверсию KCl и фосфогипса. Установлено (табл. 4), что уменьшение концентрации ионов Ca^{2+} в оборотном растворе повышает содержание K_2SO_4 в готовом продукте. Так, при содержании ионов Ca^{2+} в оборотном растворе, равном 1,89 %, концентрация K_2SO_4 в готовом продукте составляет 50,23 %, тогда как при содержании их 0,92 и 0,49 % этот показатель повышается до 91,68 и 91,01 % соответственно. В результате исследований установлено, что качественно-количественные показатели конверсий KCl и фосфогипса, проведенных в оборотных растворах, содержащих низкие количества (0,92 и 0,49 %) ионов Ca^{2+}, практически такие же, как и при содержании их равном 0,02 %, что соответствует стехиометрической норме расхода компонентов по уравнению (5) (табл. 3). Отсюда следует, что нет необходимости полностью очищать раствор ТЭА от ионов Ca^{2+}. Еще один положительный фактор использова-

ния K_2CO_3 для осаждения ионов Ca^{2+} заключается в том, что KCl, полученный по реакции (5), переходит в оборотный раствор и будет возвращен на первую стадию конверсии KCl и фосфогипса, что позволит снизить его первоначальный расход. ТЭА также будет возвращаться с оборотным раствором. Его количество будет только частично обновляться.

Таблица 3. **Качественно-количественные показатели, полученные при осаждении ионов Ca^{2+}, на второй стадии технологического процесса при различных нормах расхода K_2CO_3 от стехиометрии по реакции $CaCl_2 + K_2CO_3 \rightarrow 2KCl + \downarrow CaCO_3$**

Table 3. **Qualitative and quantitative indexes obtained during the deposition of Ca^{2+} ions in the second stage of the technological process with different stoichiometry consumption rates of K_2CO_3 by reaction $CaCl_2 + K_2CO_3 \rightarrow 2KCl + \downarrow CaCO_3$**

№ п/п	Норма K_2CO_3 от стех., %	Фаза	Ионный состав, мас.%					Солевой состав, мас.%				ТЭА, мас.%
			K^+	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	KCl	$CaCl_2$	$CaSO_4$	$CaCO_3$	
1	100	Исходный р-р	1,66	1,81	4,63	0,09	–	3,16	6,63	0,10	–	33,31
		Очищенный р-р	4,26	0,02	3,86	0,04	–	8,13	–	0,05	–	37,41
		Твердая	1,06	36,35	0,96	0,20	54,50	2,01	–	2,86	90,90	–
2	70	Исходный р-р	1,98	1,88	4,89	0,29	–	3,77	4,85	0,42	–	–
		Очищенный р-р	3,28	0,49	3,72	0,18	–	6,25	1,13	0,26	–	34,26
		Твердая	1,72	36,70	0,37	1,22	55,20	0,77	–	–	91,65	–
3	50	Исходный р-р	2,30	2,17	5,80	0,13	–	4,38	5,86	0,18	–	50,55
		Очищенный р-р	3,89	0,92	5,09	0,10	–	7,41	2,44	0,11	–	37,13
		Твердая	1,63	37,8	0,81	1,73	56,08	1,69	–	2,45	92,6	–

Таблица 4. **Влияние концентрации ионов Ca^{2+}, содержащихся в растворе ТЭА, на конверсию KCl и фосфогипса**

Table 4. **Influence of the concentration of Ca^{2+} ions contained in the solution of TEA on the conversion of KCl and phosphogypsum**

Номер опыта	Фаза	Ионный состав, мас.%				Солевой состав, мас.%				ТЭА, мас.%
		K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-–	KCl	$CaCl_2$	$CaSO_4$	K_2SO_4	
1	Исходный р-р	1,91	1,89	0,08	5,95	3,64	4,95	0,10	–	54,45
	Твердая	32,48	7,31	44,6	9,44	19,89	–	24,83	50,23	–
2	Исходный р-р	1,98	1,45	0	4,35	3,77	4,01	–	–	48,70
	Твердая	40,33	2,32	54,09	0,75	1,57	–	7,88	88,03	–
3	Исходный р-р	3,89	0,92	0,10	5,09	7,41	2,44	0,14	–	37,13
	Твердая	41,67	1,23	53,46	0,49	1,03	–	4,19	91,68	–
4	Исходный р-р	3,28	0,88	0,11	4,43	6,25	2,30	0,26	–	36,73
	Твердая	41,79	1,40	53,52	0,85	1,80	–	4,75	91,01	–
5	Исходный р-р	3,28	0,49	0,18	3,72	6,25	1,13	0,26	–	34,26
	Твердая	41,02	1,38	53,27	0,32	0,67	–	4,68	90,63	–

При использовании на второй стадии данного процесса карбоната натрия (Na_2CO_3) в качестве осадителя иона Ca^{2+} из раствора ТЭА по реакции (4) установлено, что этот реагент также полностью осаждает его из раствора. Так, если после первой стадии содержание кальция в фильтрате составило 1,50 % (табл. 5), то после второй стадии эта величина понизилась до 0,05 %. Однако присутствие в этой системе иона Na^{2+} оказывает отрицательное действие на качество продукта (первая стадия), так как на ряду с K_2SO_4 в твердой фазе обнаружен и глазерит $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$. Следует отметить, что из цикла в цикл происходит накопление NaCl как в жидкой, так и в твердой фазах. Так, если в первом цикле его содержание в твердой фазе составило 5,40 %, то в третьем – уже 6,79 %, а глазерита – 23,97 и 33,90 % соответственно, что и вызвало понижение содержания K_2SO_4 с 74,98 до 70,30 % соответственно.

Таким образом, на основании полученных данных Na_2CO_3 не может быть использован как осадитель из раствора ТЭА ионов Ca^{2+}. Для очистки раствора ТЭА от примесей, в частности от $CaCl_2$, намного эффективнее в качестве осадителя использовать карбонат калия.

Таблица 5. **Качественно-количественные показатели конверсии KCl и $CaSO_4$, используя оборотный раствор ТЭА, очищенный от иона Ca^{2+} раствором карбоната натрия**

Table 5. **Qualitative and quantitative indexes of the conversion of KCl and $CaSO_4$, using TEA working solution purified from Ca^{2+} ions with sodium carbonate solution**

Номер цикла	Номер стадии	Фаза	Ионный состав, мас.%						Солевой состав, мас.%									Глазерит, %
			K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	ТЭА	KCl	Na_2CO_3	$CaCl_2$	$CaSO_4$	K_2SO_4	NaCl	$CaCO_3$	Na_2SO_4	
1	1	Исходный р-р	1,65	2,31	0,08	4,99	0,07	0,13	45,77	3,15	0,23	0,14	0,10	–	5,61	–	–	–
		Фильтрат	1,74	1,30	1,50	6,14	0,09	–	–	3,31	–	4,03	0,14	–	3,30	–	–	–
		Твердая	33,66	4,25	1,34	7,03	43,92	–	–	7,89	–	–	4,58	74,98	5,40	–	6,56	23,97
	2	Исходный р-р	1,74	1,30	1,50	6,14	0,09	–	–	3,31	–	4,03	0,14	–	3,30	–	–	–
		Фильтрат	1,41	2,52	0,05	2,32	0,00	–	36,73	2,68	–	0,14	–	–	6,40	–	–	–
		Твердая	0,21	1,26	36,33	0,53	0,10	55,69	–	0,40	2,39	–	0,14	–	0,55	90,63	–	–
2	1	Исходный р-р	1,41	2,52	0,05	2,32	0,00	–	36,73	2,68	–	0,14	–	–	6,40	–	–	–
		Фильтрат	1,43	1,39	1,44	2,15	0,06	–	–	1,09	–	0,14	–	–	1,77	–	–	–
		Твердая	33,12	4,79	1,81	8,45	40,98	–	–	8,89	–	–	6,20	71,02	6,97	–	8,46	30,91
	2	Исходный р-р	1,43	1,39	1,44	2,15	0,06	–	–	1,09	–	0,14	–	–	1,77	–	–	–
		Фильтрат	1,13	2,51	0,07	5,98	0,08	–	42,85	2,15	–	1,80	–	–	6,38	–	–	–
		Твердая	0,18	1,31	36,99	0,50	0,21	56,68	–	0,34	2,51	–	0,30	–	0,56	92,87	–	–
3	1	Исходный р-р	1,13	2,51	0,07	5,98	0,08	–	42,85	2,15	–	1,80	–	–	6,38	–	–	–
		Фильтрат	1,41	1,19	1,44	5,64	0,03	–	–	2,68	–	3,93	0,04	–	3,03	–	–	–
		Твердая	33,00	5,24	1,09	6,77	44,85	–	–	2,76	–	–	3,69	70,30	5,79	–	9,28	33,90
	2	Исходный р-р	1,41	1,19	1,44	5,64	0,03	–	–	2,68	–	3,93	0,04	–	3,03	–	–	–
		Фильтрат	1,59	1,34	0,03	3,55	0,00	–	45,27	3,02	–	0,07	–	–	3,40	–	–	–
		Твердая	0,36	1,75	33,57	1,31	0,00	51,72	–	0,69	2,56	–	–	–	1,62	83,84	–	–

Заключение. В результате исследований установлено, что содержащаяся в растворе триэтаноламина примесь в виде хлорида кальция оказывает отрицательное действие на конверсию фосфогипса и хлорида калия. Показано, что для успешного проведния этого процесса необходимо использовать чистый триэтаноламин или очищенный от ионов кальция.

Установлено, что для осаждения иона кальция необходимо использовать углекислый калий в количестве, соответствущем 50–70 % от стехиометрической нормы по реакции (5). Оборотные растворы могут быть возвращены на основную конверсию с минимальными затратами.

Список использованных источников

1. Ющенко, И. С. Характеристика насыпного грунта (фосфогипс) / И. С. Ющенко // Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий. – 2017. – № 5. – С. 99–102.

2. Букша, Ю. В. Конверсионные способы получения сульфата калия / Ю. В. Букша, Г. В. Осипова, Ю. С. Сафрыгин // Горный журнал. – 2007. – № 8. – С. 83–85.

3. Получение сульфата калия взаимодействием хлорида калия и сульфата кальция / И. И. Гончарик [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 3. – С. 98–103.

4. Способ производства оксида магния или продуктов его гидратации: пат. 1599304 СССР: МПК CS 248963/CS PV 9911-83/27.12.83/ З. Мирослав, М. Венделин, Г. Честмир; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт для петрохимии Приевидза. – № 7774229/23-26; заявл. 09.07.86; опубл. 15.10.90, Бюл. № 38.

5. Способ определения триэтаноламина в воде: пат. 1649395 СССР: МПК A1 (19) (11) (5) 4 G 01 N 21/78 / Л. Н. Демуцкая, Н. В Онола, Н. Ф. Фалендыш; заявитель и патентообладатель Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского. – № 4692473/04; заявл.15.08.89; опубл. 23,06.91, Бюл. № 18.

References

1. Yushchenko I. S. Characteristics of bulk soil (phosphogypsum). *Geology, geo-ecology and resource potential of the Urals and adjacent territories*, 2017, no. 5, pp. 99–102 (in Russian).

2. Buksha Y. V., Osipova G. V., Safrygin Y. S. Conversion methods for producing potassium sulfate. *Gornyi Zhurnal*, 2007, no. 8, pp. 83–85 (in Russian).

3. Goncharik I. I., Shevchuk V. V., Kudina O. A. (eds.) Preparation of potassium sulfate in a reaction of potassium chloride and calcium sulfate. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series,* 2017, no 3, pp. 98–103 (in Russian).

4. Miroslav Z., Vendelin M., Chestmir G. *The method of production of magnesium oxide or products of its hydration*. Institute for petrochemistry, Prievidza, no 159930, 1990 (in Russian).

5. Demutskya L. N., Onola N. V, Falendysh N. F. *The method for determining triethanolamine in water.* Patent USSR, Institute of colloid chemistry and water chemistry by A. V. Dumansky, no 1649395, 1991 (in Russian).

Информация об авторах

Готто Земфира Акифовна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zima.gotto@bk.ru

Гончарик Инна Иосифовна – 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: igiclpns@rambler.ru

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

Навныко Анна Леонидовна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anna.navnyko.86@mail.ru

Осипова Елена Олеговна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: osipovaelena@gmail.ru

Остапенко Юлия Константиновна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yu1iya77@mail.ru

Information about the authors

Zemfira A. Hotto – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zima.gotto@bk.ru

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

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

Anna L. Navnyko – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anna.navnyko.86@mail.ru

Elena O. Osipova – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: osipovaelena@gmail.ru

Yuliya K. Ostapenko – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yu1iya77@mail.ru

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

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

SCIENTISTS OF BELARUS

НИКОЛАЙ ПАВЛОВИЧ КРУТЬКО

(К 70-летию со дня рождения)



20 мая 2019 г. исполняется 70 лет генеральному директору ГНПО «Химические продукты и технологии», заведующему отделом композиционных материалов, академику НАН Беларуси, доктору химических наук, профессору, заслуженному деятелю науки Республики Беларусь, лауреату Государственной премии БССР Крутько Николаю Павловичу.

После окончания Белорусского технологического института им. С. М. Кирова Николай Павлович был распределен на работу в Институт физико-органической химии АН БССР, где в отделе нефтехимии разрабатывает новые каталитические системы на основе оксидов металлов переменной валентности, позволяющие повысить выход низкомолекулярных олефинов в процессе пиролиза углеводородного сырья. Без отрыва от производства он успешно заканчивает аспирантуру и в 1980 г. защищает кандидатскую диссертацию по теме «Исследование природы действия окисно-индиевого катализатора в реакциях пиролиза низших алканов». Труды молодого ученого публикуются в Докладах АН СССР, профильных союзных журналах по нефтехимии и нефтепереработке, новизна работы подтверждена 4 авторскими свидетельствами на разработку новых катализаторов для пиролиза углеводородного сырья.

В 1981 г. Н. П. Крутько был избиран по конкурсу на должность старшего научного сотрудника отдела поверхностно-активных веществ и минеральных удобрений Института общей и неорганической химии (ИОНХ) АН БССР и резко меняет направление своих научных исследований. Со свойственной ему энергией и целеустремленностью он изучает процессы структурообразования в дисперсиях хлорида калия, развивает представления о связующем, флокулирующем и гидрофобизирующем действиях полимерных и нефтяных модификаторов в дисперсиях солей и минералов, разрабатывает и внедряет в ПО «Беларуськалий» новые эффективные технологии производства мелкозернистых неслеживающихся и непылящих калийных удобрений. Результаты этих исследований легли в основу докторской диссертации «Коллоидно-химические основы модифицирования дисперсий солей и почв поверхностно-активными веществами и полимерами», которую Н. П. Крутько успешно защищает в 1990 г., и в этом же году становится лауреатом Государственной премии БССР в области науки и техники за участие в разработке и внедрении на ПО «Беларуськалий» технологии получения калийных удобрений с улучшенными физическими и агрохимическими свойствами.

В 1989 г. Н. П. Крутько утвержден в должности заместителя директора по научной работе, в 1992 г. избран заведующим лабораторией (на общественных началах) конструкционной керамики и композиционных материалов ИОНХ НАН Беларуси, преобразованной в 2004 г. в отдел композиционных материалов. В октябре 1993 г. Николай Павлович избран на должность директора Института общей и неорганической химии НАН Беларуси, которым руководил на протяжении 23 лет – до сентября 2016 г. Возглавив институт в этот сложный для республики период, он сумел не только сохранить творческий потенциал института, но вывести его на новые рубежи.

Во время его руководства в институте формируются новые направления научных и прикладных исследований, в том числе по исследованию коллоидной устойчивости суспензий, пен, эмульсий и микроэмульсий, ведется разработка научных основ создания нанодисперсных порошков оксидов металлов, реакционно-активных волокон и композиционных материалов на их основе; создаются лаборатории композитов, химии дорожно-строительных материалов, полимерсодержащих дисперсных систем, химии лакокрасочных и вяжущих материалов. Н. П. Крутько явился инициатором реализации и научным руководителем подпрограммы «Химические реагенты, материалы и технологии для дорожного, жилищно-гражданского и промышленного строительства, обеспечивающие снижение энергетических, материальных и трудовых затрат» государственной научно-технической программы «Строительные материалы и технологии», которая выполнялась в период 1999–2010 гг.

В 1994 г. Н. П. Крутько избран членом-корреспондентом, в 2003 г. ему присвоено звание профессора, в 2014 г. – заслуженного деятеля науки.

В декабре 2004 г. Н. П. Крутько введен в состав Президиума Национальной академии наук Беларуси и назначен академиком-секретарем Отделения химии и наук о Земле НАН Беларуси (30.12.2004–08.05.2010). В сферу его ответственности включается координация деятельности научных учреждений страны в рамках стратегического сотрудничества Национальной академии наук Беларуси и концерна «Белнефтехим». Под руководством Н. П. Крутько в этот период выполнен ряд крупных проектов в области разработки новых технологий производства удобрений, в том числе реализованная в опытно-промышленном масштабе в ОАО «Беларуськалий» технология получения гранулированных калийных удобрений методом окатывания, предложены способы кондиционирования мелкого агломерированного и гранулированного хлористого калия, реагенты для совершенствования флотации шламов и флотационного обогащения калийной руды.

Как высококвалифицированный руководитель, способный организовать работу коллектива в области проведения научных исследований и их внедрения в практику, Н. П. Крутько в 2008 г. назначается на должность генерального директора государственного научно-производственного объединения «Химические продукты и технологии», в состав которого наряду с научными учреждениями НАН Беларуси входят организации и частной формы собственности.

Высокий научный авторитет Николая Павловича среди ученых обеспечил избрание его в 2009 г. действительным членом (академиком) Национальной академии наук Беларуси. В последнее десятилетие основные исследования, возглавляемые академиком, ведутся в области разработки технологий переработки полиминеральных калийных руд и получения новых форм удобрений, создания перспективных реагентов для модифицирования тяжелых нефтяных остатков с целью снижения и предотвращения образования асфальтено-смолопарафиновых отложений.

По инициативе Н. П. Крутько в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси создан уникальный опытно-технологический центр по отработке технологий производства минеральных удобрений, не имеющий аналогов в странах СНГ, серьезно расширена сфера деятельности института, особенно по галургическому направлению, которое практически отсутствует не только в Беларуси, но и в России, что обеспечило выполнение ряда крупных международных контрактов и вывело институт на передовые позиции в данном направлении. Разработаны и освоено производство жидких высококонцентрированных комплексных микроудобрений для сельскохозяйственных культур с использованием в качестве хелатирующего агента модифицированных биополимеров природного происхождения. Разработаны и внедрены в практику строительства Республики Беларусь новые экологически чистые технологии производства и применения дорожно-строительных материалов на основе модифицированных битумов и битумных эмульсий.

По результатам исследований Н. П. Крутько лично и в соавторстве опубликовано более 380 основных научных работ, в том числе 3 монографии, получено 87 авторских свидетельств на изобретения и патентов, подготовлено 9 кандидатов и 3 доктора наук.

Николай Павлович Крутько – научный руководитель Государственной программы научных исследований «Химические технологии и материалы» на 2016–2020 гг., председатель совета по защите докторских диссертаций, член Государственного экспертного совета по недрам, подкомитета по Государственным премиям Республики Беларусь в области науки и техники и комиссии

Национальной академии наук Беларуси по премиям, научного совета Российской академии наук по коллоидной химии и физико-химической механике, член редакционного совета журналов «Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук» (с 2004 по 2010 г. являлся главным редактором данного журнала), «Наука и инновации», «Вестник Белнефтехима».

За большой вклад в научно-исследовательскую деятельность по разработке и внедрению в производство новых видов минеральных удобрений и дорожно-строительных материалов, активную научно-организационную работу и подготовку научных кадров Николай Павлович награжден орденом «Знак Почета» (2004 г.), Почетной грамотой Совета Министров Республики Беларусь (2006 г.), в 2007 г. – знаком «Ганаровы хімік» (высшая награда концерна «Белнефтехим»).

Достойны восхищения активная жизненная и творческая позиция, та энергия, с которой Н. П. Крутько принимает участие в определении основных научных направлений и организации научно-технологического сопровождения предприятий химической отрасли, его принципиальность, целеустремленность, огромная работоспособность и самодисциплина.

От всей души поздравляем Николая Павловича с юбилеем, желаем ему здоровья, счастья, благополучия, творческих успехов в реализации новых идей и дальнейшей плодотворной деятельности на благо и процветание белорусской науки.

Редколлегия журнала и сотрудники Института общей
и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси