

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2019. Том 55, № 4

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2019. Том 55, № 4

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

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

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

Главный редактор

Сергей Александрович Усанов – академик-секретарь Отделения химии и наук о Земле
Национальной академии наук Беларуси, член-корреспондент,
доктор химических наук, профессор

Редакционная коллегия:

- А. В. Бильдюкевич** – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь (*заместитель главного редактора*)
Н. П. Крутько – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
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

И. В. Войтов – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
А. А. Гилеп – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. И. Иванец – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Е. Н. Калиниченко – Институт биоорганической 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 – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
И. И. Лиштван – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. И. Поткин – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Д. В. Свиридов – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. А. Хрипач – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
О. И. Шадьро – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционный совет:

В. Балтрунас – Центр исследований природы Литвы Института геологии и географии, Вильнюс, Литва
П. Драшар – Пражский университет химии и технологии, Прага, Чехия
Л. Маркс – Варшавский университет, Варшава, Польша
В. Н. Пармон – Сибирское отделение Российской академии наук, Российская Федерация
В. Я. Прушак – Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством, Солигорск, Беларусь
А. В. Рогачев – Гомельский государственный университет имени Франциска 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, № 4.

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Я. В. Роцина*

Компьютерная вёрстка *Ю. А. Агейчик*

Подписано в печать 05.11.2019. Выход в свет 27.11.2019. Формат 60×84 ¹/₈. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 64 экз. Заказ 273.

Цена: индивидуальная подписка – 11,81 руб., ведомственная подписка – 28,27 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».

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

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,

Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2019

PROCEEDINGS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2019, vol. 55, no. 4

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

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

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

Editor-in-Chief

Sergey A. Usanov – Academician-secretary of the Department of Chemistry and Earth Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Corresponding Member, Doctor of Chemistry, Professor

Editorial board:

Alexandr V. Bilyukevich – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus (*Associate Editor-in-Chief*)

Nikolay P. Krutko – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, 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

Igor V. Voitov – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus

Andrey A. Gilep – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Andrei I. Ivanets – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Elena N. Kalinichenko – Institute of Bioorganic 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 – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

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

Editorial Council:

Baltrunas Valentinas – Lithuanian Nature Research Center of the Institute of Geology and Geography, Vilnius, Lithuania
Pavel Drasar – Prague University of Chemistry and Technology, Prague, Czechia
Leszek Marks – University of Warsaw, Warszawa, Poland
Valentin N. Parmon – Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation
Victor Ya. Prushak – Soligorsk Institute of Resource Saving Problems with the Pilot Plant, Soligorsk, Belarus
Alexander V. Rogachev – Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus
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. 4.

Printed in Russian, Belarusian and English languages

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

It is sent of the press 05.11.2019. Appearance 27.11.2019. Format 60×84¹/₈. Offset paper.
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher's signatures 16,4. Circulation 64 copies. Order 273.
Price: individual subscription – 11,81 byn., departmental subscription – 28,27 byn.

Publisher and printing execution:

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

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2019

ЗМЕСТ

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Глазов И. Е., Крутько В. К., Мусская О. Н., Кулак А. И. Жидкофазный синтез карбонатгидрокси-апатита.....	391
---	-----

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

Ульянова Т. М., Крутько Н. П., Витязь П. А., Шевченко А. А., Овсенко Л. В., Титова Л. В., Кашаев Е. А. Роль наноструктурных модификаторов при получении композиционной корундовой керамики.....	400
--	-----

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

Лещёв С. М., Генарова Т. Н., Савчин В. В., Леончик А. И. Определение состава пиролизной воды, образующейся в процессе термической переработки автомобильных шин.....	415
Зяц М. Ф., Лещёв С. М. Определение инсектицида бифеназата в яблоках и огурцах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	422

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Гайдукевич В. А., Петкевич С. К., Каранкевич Е. Г., Курман П. В., Куваева З. И., Поткин В. И., Книжников В. А. Синтез ацильных производных пролиллейцилглицинамида.....	429
Лопатик Д. В., Куваева З. И., Бондарева О. М., Найдёнов В. Э., Тычинская Л. Ю. Синтез ацильных производных тиазоло[5,4-b]индола.....	436
Петушок В. Г., Игнатович Ж. В., Королёва Е. В. Синтез люминесцентных полисопряженных соединений с фенилоксадиазольными фрагментами.....	442

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Лапко А. В., Пустюльга Е. С., Голубович В. П. Конструирование иммуноглобулинсвязывающих пептидов на основе анализа взаимодействия протеина A <i>Staphylococcus aureus</i> с Fc-фрагментом иммуноглобулинов.....	447
--	-----

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

Давлюд Д. Н., Воробьёв П. Д., Липай Ю. В., Воробьёва Е. В., Буча С. В., Черникова А. Р. Гидродинамические и адсорбционные свойства анионных сополимеров акриламида в водно-солевых средах.....	455
---	-----

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Шатило В. И., Минаковский А. Ф. Бескислотная активация Вятско-Камской фосфоритной муки в присутствии азот- и калийсодержащих солей.....	464
Лунёва Н. К., Езовитова Т. И., Шевчук В. В., Ратько А. А. Одностадийный способ получения бифункционального древесного угля и изучение его свойств.....	472
Готто З. А., Гончарик И. И., Навныко А. Л., Осипова Л. О. Получение сульфата калия конверсией фосфогипса карбонатом калия.....	483
Белоус Н. Х., Родцевич С. П., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П., Шевчук В. В., Дударев Д. Е. Оптимизация составов закладочных материалов, содержащих отходы разработки солевых месторождений.....	490

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

Владимир Александрович Хрипач (К 70-летию со дня рождения).....	498
Крутько Н. П., Кохановский В. В., Ульянова Т. М., Шиманович И. Е. Жизненный и творческий путь академика М. М. Павлюченко (К 110-летию со дня рождения).....	502

CONTENTS

INORGANIC CHEMISTRY

- Glazov I. E., Krut'ko V. K., Musskaya O. N., Kulak A. I.** Wet synthesis of carbonated hydroxyapatite 391

PHYSICAL CHEMISTRY

- Ulyanova T. M., Krutko N. P., Vityaz P. A., Shevchenok A. A., Ovseenko L. V., Titova L.V., Kashaed E. A.** Role of nanostructured modifiers in composite corundum ceramics preparation..... 400

ANALYTICAL CHEMISTRY

- Leschev S. M., Henarava T. M., Sauchyn V. V., Liavonchyk A. I.** Determination of pyrolytic water composition forming during thermal processing of automobile tyres..... 415
- Zayats M. F., Leschev S. M.** Determination of the bifenazate insecticide in apples and cucumbers by high performance liquid chromatography..... 422

ORGANIC CHEMISTRY

- Haidukevich V. A., Petkevich S. K., Karankevich E. G., Kurman P. V., Kuvaeva Z. I., Potkin V. I., Knizhnikov V. A.** Synthesis of acyclic derivatives of prolylleucylglycinamide 429
- Lopatik D. V., Kuvaeva Z. I., Bondareva O. M., Naidenov V. E., Tychinskaya L. Yu.** Synthesis of acyl derivatives of thiazolo[5.4-b]indole..... 436
- Petushok V. G., Ihnatovich Zh. V., Koroleva E. V.** Synthesis of luminescent polyconjugated compounds with phenyloxadiazole fragments..... 442

BIOORGANIC CHEMISTRY

- Lapko A. V., Pustyl'ga E. S., Golubovich V. P.** Construction of immunoglobulin-binding peptides based on analysis of the protein A of *Staphylococcus aureus* interaction with immunoglobulins Fc fragment 447

POLYMER CHEMISTRY

- Davlyud D. N., Vorobiev P. D., Lipai Yu. V., Vorobieva E. V., Bucha S. V., Chernikova A. R.** Hydrodynamic and adsorption properties of anionic acrylamide copolymers in water-salt media 455

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

- Shatsilo V. I., Minakouski A. F.** Acid-free activation process of Vyatka–Kama phosphate in the presence of nitrogen- and potassium-containing salts..... 464
- Luneva N. K., Ezovitova T. I., Shevchuk V. V., Ratko A. A.** One-step method for obtaining bifunctional charcoal and study of its properties 472
- Hotto Z. A., Hancharyk I. I., Navnyko A. L., Osipova E. O.** Production of potassium sulphate by conversion of phosphogypsum and potassium carbonate 483
- Belous N. Ch., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Shevchuk V. V., Dudarev D. E.** Optimization of the compositions of filling materials containing waste from the development of salt deposits..... 490

SCIENTISTS OF BELARUS

- Vladimir Aleksandrovich Khripach** (to his 70th birthday) 498
- Krutko N. P., Kokhanovsky V. V., Ulyanova T. M., Shimanovich I. E.** Life and creative development of Academician M. M. Pavlyuchenko 502

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
INORGANIC CHEMISTRY

УДК 661.842.455:546.264
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-391-399>

Поступила в редакцию 21.06.2019
Received 21.06.2019

И. Е. Глазов, В. К. Крутько, О. Н. Мусская, А. И. Кулак

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

ЖИДКОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ КАРБОНАТ-ГИДРОКСИАПАТИТА

Аннотация. Методом жидкофазного синтеза получен карбонат-гидроксиапатит с преимущественным В-типом замещения при варьировании температуры, концентрации карбонат-ионов в реакционной смеси и времени выдерживания под маточным раствором. Карбонат-гидроксиапатит, синтезированный при 80 °С, содержит наибольшее количество (до 9 мас.%) примеси кальцита и обладает невысокой удельной поверхностью (40 м²/г). Понижение температуры синтеза до 20 °С приводит к незначительному уменьшению содержания примеси кальцита (5–7 мас.%) и увеличению удельной поверхности до 125 м²/г. Введение стадии созревания осажденного при 20 °С карбонат-гидроксиапатита длительностью 4 сут способствует подавлению образования примеси кальцита и увеличению удельной поверхности до 155 м²/г.

Ключевые слова: карбонат-гидроксиапатит, жидкофазный синтез, кальцит, созревание, В-тип замещения

Для цитирования. Жидкофазный синтез карбонат-гидроксиапатита / И. Е. Глазов [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 391–399. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-391-399>

I. E. Glazov, V. K. Krut'ko, O. N. Musskaya, A. I. Kulak

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

WET SYNTHESIS OF CARBONATED HYDROXYAPATITE

Abstract. Carbonated hydroxyapatite of predominant B-type of substitution has been synthesized at various temperatures, carbonate concentrations and time of immersion in mother solution. Carbonated hydroxyapatite synthesized at 80 °C contains the largest amount (up to 9 wt.%) of calcite impurity and has a low specific surface area (40 m²/g). Lowering the synthesis temperature to 20 °C leads to a slight decrease in the content of calcite impurity (up to 5–7 wt.%) and an increase in the specific surface up to 125 m²/g. The introduction of the maturation stage for carbonated hydroxyapatite precipitated at 20 °C for 4 days suppresses the calcite impurity formation and leads to the increase in the specific surface up to 155 m²/g.

Keywords: Carbonated hydroxyapatite, wet synthesis, calcite, maturation, B-type of substitution

For citation. Glazov I. E., Krut'ko V. K., Musskaya O. N., Kulak A. I. Wet synthesis of carbonated hydroxyapatite. *Vesti Natsyunal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 391–399 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-391-399>

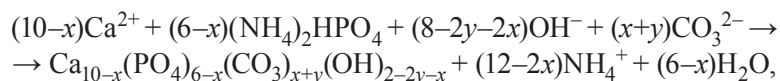
Введение. История изучения костных имплантатов насчитывает уже более четырех десятилетий [1], однако, несмотря на многочисленные исследования, до сих пор не удалось разработать материал, полностью имитирующий костную ткань как по биологическим, так и по механическим свойствам. Среди синтетических костных имплантатов наиболее распространенными являются материалы на основе фосфатов кальция [1–4], которые имеют некоторые недостатки, такие как низкая механическая прочность при высоких нагрузках [5] и неспособность длительное время поддерживать миграцию клеток к зоне имплантации [6]. Для улучшения характеристик биоматериалов на основе фосфатов кальция можно модифицировать их путем ионного замещения [7], а также получать композиты с углеродными материалами [8], оксидами переходных металлов [9], синтетическими полимерами [10] и биополимерами [11].

Биоматериалы на основе стехиометрического гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ обладают наибольшей биосовместимостью среди фосфатов кальция [2, 9], что объясняется его химическим подобием на минеральную составляющую костной ткани – биогенный апатит. Однако в составе биогенного апатита могут содержаться ионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} (10^{-2} – $5 \cdot 10^{-1}$ мас.%), Zn^{2+} , Sr^{2+} , SiO_4^{4-} (10^{-3} – 10^{-2} мас.%) [12, 13], причем наибольшее содержание (3–8 мас.%) характерно для карбонат-ионов CO_3^{2-} . Поэтому введение ионов CO_3^{2-} в решетку ГА можно рассматривать как один из путей повышения биоактивности материала [14]. Биологическая активность карбонатзамещенного ГА (карбонат-ГА) зависит от количества и местоположения карбонат-ионов в решетке апатита. Для описания карбонат-ГА предложено несколько формул [7], наиболее распространенной является $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_{x+y}(\text{OH})_{2-2y-x}$, где $0 \leq y \leq 1$ (А-тип), $0 \leq x \leq 2$ (Б-тип).

Возможность вводить ионы CO_3^{2-} в различные позиции решетки апатита позволяет управлять не только биоактивностью, но и резорбцией карбонат-ГА. Контролируемая резорбция является важным условием при использовании карбонат-ГА в доставке лекарственных средств [15]. В неравновесных условиях при образовании карбонат-ГА преобладает замещение ОН-групп (А-тип), так как в решетке апатита возникает дополнительное напряжение, вызванное разницей размеров CO_3 и ОН-групп. Карбонат-ГА с А-типом замещения обладает избытком свободной энергии в сравнении с незамещенным ГА и поэтому быстрее растворяется [16]. Синтетический карбонат-ГА с А-типом замещения может быть получен нагреванием однофазного ГА в атмосфере сухого CO_2 при 800–1000 °С в течение нескольких часов [7]. У карбонат-ГА замещение PO_4 -групп (Б-тип) преобладает в равновесных условиях [16], так как свободная энергия системы уменьшается ($r_{\text{CO}_3} < r_{\text{PO}_4}$). Порошки карбонат-ГА с преимущественным Б-типом замещения обычно получают осаждением из водных растворов с высокой концентрацией ионов CO_3^{2-} [17], тогда как из растворов с низкой концентрацией ионов CO_3^{2-} осаждается карбонат-ГА смешанного АБ-типа. Известно, что в биогенном апатите преобладает АБ-тип замещения [18], причем соотношение А/Б лежит в диапазоне 0,7–0,9. В молодой костной ткани преобладает замещение по Б-типу, однако с возрастом увеличивается количество карбонат-ионов в А-положении [19].

Цель данной работы – разработка способа синтеза однофазного карбонат-ГА с Б-типом замещения, подходящего для использования в качестве биоматериала для костной пластики.

Экспериментальная часть. По аналогии с известной методикой [7], карбонат-ГА получали осаждением из водных растворов 1,23–1,30 М хлорида кальция CaCl_2 либо 0,75 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,60 М гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и 0,60–0,90 М карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в щелочной среде при pH 9, создаваемой концентрированным раствором аммиака. Концентрация ионов CO_3^{2-} в реакционной смеси составляла 0,50–0,75 М. Количества реагентов рассчитывали с соблюдением стехиометрического соотношения Ca/P 1,67 для ГА согласно уравнению реакции:



где $0 \leq y \leq 1$ (А-тип), $0 \leq x \leq 2$ (Б-тип).

Синтезы проводили при комнатной (20 °С) и повышенной (80 °С) температурах. Некоторые синтезы после осаждения выдерживали под маточным раствором в течение 30 мин, отделяли на фильтре и промывали дистиллированной водой объемом 300 мл [7]. Остальные синтезы выдерживали под маточным раствором в течение 4 сут, после чего промывали методом декантации до нейтрального значения pH, вначале используя разбавленный раствор фосфорной кислоты (pH 3), затем дистиллированную воду (pH 6). Осадки карбонат-ГА высушивали на воздухе при 60 °С до постоянной массы. Величину pH определяли с помощью pH-метра HANNA HI 221 (Венгрия).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ 1,5405 Å с использованием баз данных ICDD PDF-2. ИК-спектроскопический (ИКС) анализ проводили на ИК Фурье-спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в диапазоне

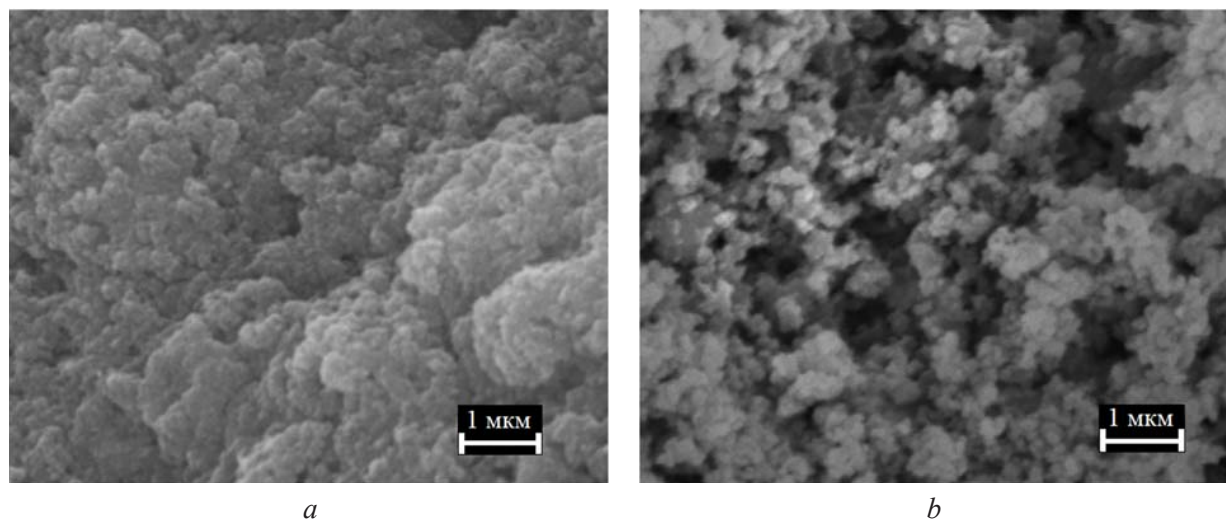


Рис. 1. СЭМ-изображения карбонат-ГА, осажденного при 20 (а) и 80 °С (b)

Fig. 1. SEM images of carbonated HA precipitated at 20 (a) and 80 °C (b)

400–4000 cm^{-1} с использованием таблеток бромида калия (2 мг вещества на 800 мг KBr). Термический анализ образцов осуществляли с использованием совмещенного термического анализатора STA 409 PC LUXX (NETZSCH, Германия) на воздухе при скорости нагрева 10 °C/мин (масса навески 40–50 мг). На сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1420 (CarlZeiss, Германия) получали СЭМ-изображения образцов, на поверхность которых напыляли золото. Удельную поверхность карбонат-ГА рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием анализатора площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США).

Результаты исследований и их обсуждение. Синтез карбонат-ГА при 80 °C сопровождается разрушением коллоидной структуры геля, в результате чего его объем уменьшается более чем в два раза по сравнению с карбонат-ГА, осажденным при 20 °C. Ксерогель карбонат-ГА состоит из сферических частиц размером 100 нм (рис. 1), агрегированных в конгломераты неправильной формы размером до 5 мкм. Причем ксерогель карбонат-ГА (20 °C) достаточно прочный (рис. 1, а), а карбонат-ГА (80 °C) легко переходит в рыхлый порошок с размером частиц от 1 до 5 мкм (рис. 1, б). Максимальной удельной поверхностью 155 $\text{m}^2/\text{г}$ обладает карбонат-ГА (20 °C), выдержанный в течение 4 сут, в отличие от карбонат-ГА, выдержанного в течение 30 мин (125 $\text{m}^2/\text{г}$), и более чем в 3 раза превышает таковую (40 $\text{m}^2/\text{г}$) у карбонат-ГА (80 °C). Можно предположить, что при жидкофазном синтезе карбонат-ГА при повышенной температуре (80 °C) нарушается структура геля карбонат-ГА, из-за чего уменьшается прочность и удельная поверхность ксерогеля после высушивания.

После высушивания при 60 °C карбонат-ГА (20 °C) представляет собой аморфизированный апатит (рис. 2, а, б) с размером кристаллитов около 8,3 нм (таблица). Установлено, что степень кристалличности такого карбонат-ГА после высушивания не зависит от времени выдерживания под маточным раствором и концентрации CO_3^{2-} в реакционной смеси. Карбонат-ГА (20 °C) после термообработки при 400 °C остается аморфизированным (таблица) и начинает кристаллизоваться после 600 °C.

Карбонат-ГА (20 °C), выдержанный в течение 30 мин (рис. 2, а), начинает разлагаться после 600 °C с образованием кристаллических фаз оксида кальция СаО, ГА и увеличением размера кристаллитов до 24 нм. Такие образцы содержат 5–7 мас.% примеси кальцита CaCO_3 . Дальнейшее повышение температуры прогрева до 800 °C способствует кристаллизации ГА и СаО. У карбонат-ГА (20 °C), выдержанного в течение 4 сут, размер кристаллитов увеличивается до 12–14 нм (таблица), а после 700 °C на дифрактограммах образцов (рис. 2, б) наблюдаются рефлексы продуктов термического разложения – ГА и СаО.

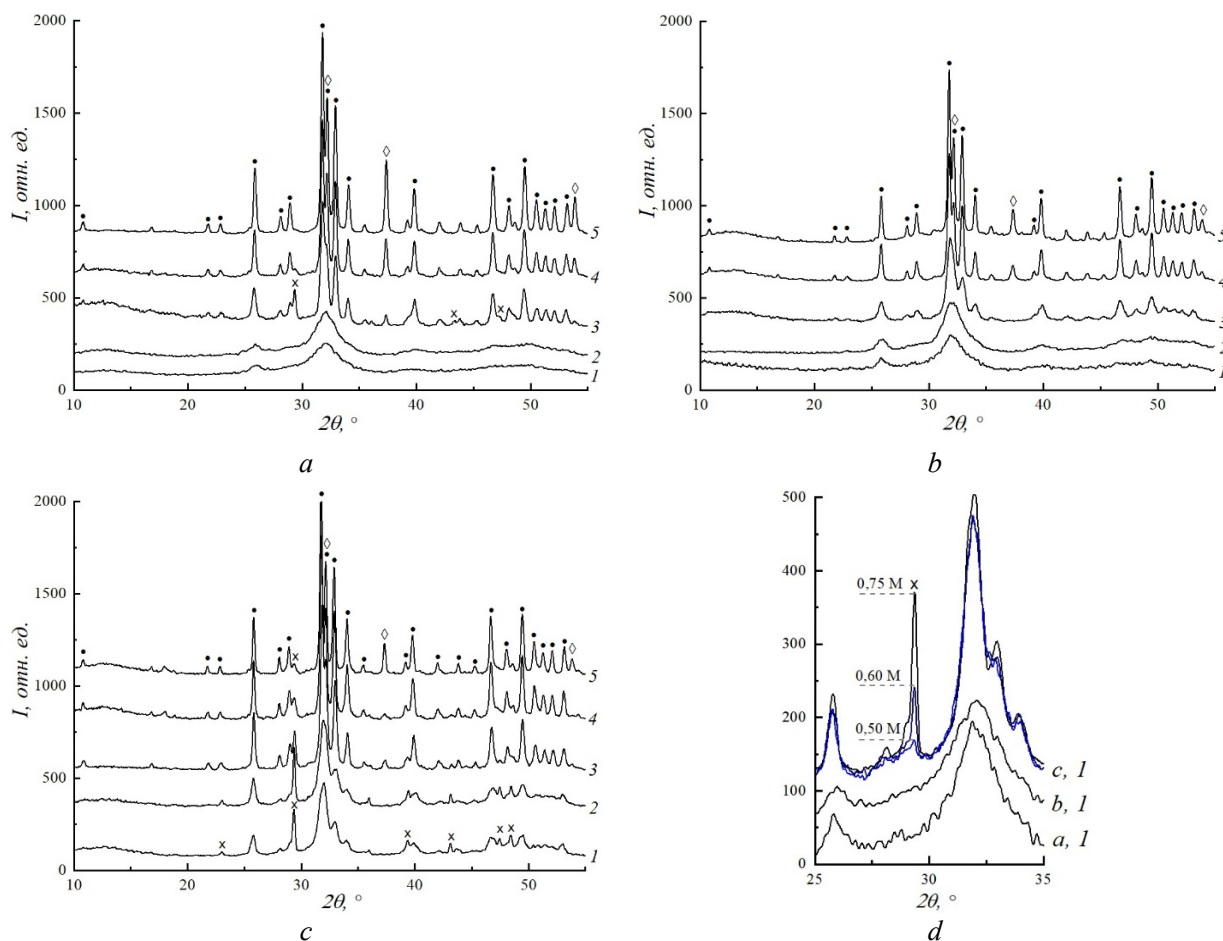


Рис. 2. Дифрактограммы карбонат-ГА, синтезированного при 20 (а, б), 80 °С (с) и различной концентрации ионов CO_3^{2-} в реакционной смеси (д), выдержанного под маточным раствором в течение 30 мин (а) и 4 сут (б, с). Температура прогрева, °С: 1 – 60; 2 – 400; 3 – 600; 4 – 700; 5 – 800; ● – ГА; × – кальцит; ◊ – СаО

Fig. 2. Diffractograms of carbonated HA synthesized at 20 °C (a, b), 80 °C (c) and different carbonate concentrations (d), immersed in mother solution for 30 min (a) and 4 days (b, c). Warming temperature, °C: 1 – 60; 2 – 400; 3 – 600; 4 – 700; 5 – 800; ● – HA; × – calcite; ◊ – CaO

Размер кристаллитов карбонат-ГА после прогрева

Carbonated HA crystallite size after calcination

$C_{\text{CO}_3^{2-}}$, М	$t_{\text{синт}}$, °С	Время выдерживания	Размер кристаллитов после прогрева, нм				
			60 °С	400 °С	600 °С	700 °С	800 °С
0,50	20	30 мин	8,2	8,1	20,7	31,5	43,9
0,60			8,3	8,4	24,3	33,4	41,5
0,75			8,2	8,2	24,1	34,3	42,7
0,50	20	4 сут	8,2	8,2	14,3	30,5	45,3
0,60			8,4	9,1	14,2	34,2	40,6
0,75			8,1	8,1	11,9	26,1	37,5
0,50	80	4 сут	8,9	9,0	23,4	34,1	41,7
0,60			9,5	9,7	29,7	36,0	42,1
0,75			11	11,3	28,7	36,8	42,1

Карбонат-ГА (80 °С) после высушивания представляет собой аморфизированный апатит, содержащий 3–9 мас.% примеси кальцита (рис. 2, с). Размер кристаллитов карбонат-ГА после высушивания составляет 9–11 нм (таблица) и увеличивается при повышении количества кальцита. Можно предположить, что кристаллы кальцита выступают в качестве центров кристаллизации карбонат-ГА. После термообработки при 400 °С карбонат-ГА (80 °С) кристаллизуется незначи-

тельно, а после 600 °С на дифрактограммах появляются рефлексы примеси СаО и размер кристаллитов увеличивается до 29 нм (таблица). При 700 °С начинается интенсивное разложение карбонат-ГА и кальцита с образованием кристаллического ГА и СаО. После прогрева при 800 °С в составе карбонат-ГА (80 °С) присутствует до 6 мас.% примеси кальцита, что свидетельствует о незавершенности процесса разложения.

Данные РФА карбонат-ГА (20 °С) свидетельствуют о том, что выдерживание осадка под маточным раствором в течение 4 сут приводит к образованию аморфизированного карбонат-ГА с повышенной термической устойчивостью без примеси кальцита. Карбонат-ГА (80 °С) содержит примесь кальцита, а также кристаллизуется при более низких температурах, чем карбонат-ГА (20 °С).

На ИК спектрах карбонат-ГА (рис. 3) после высушивания наблюдаются широкая полоса колебания связи О–Н при 3200–3600 см⁻¹ и полоса колебания связи Н–О–Н при 1660 см⁻¹, которые свидетельствуют о присутствии адсорбированной воды.

Широкая интенсивная полоса связи Р–О при 1040 см⁻¹ и полосы колебаний тетраэдров PO₄³⁻ при 600 и 560 см⁻¹ являются характеристическими полосами колебаний ГА. На ИК спектре карбонат-ГА (20 °С) (рис. 3, *d*, кривые 1, 2), полосы колебаний ГА являются менее разрешенными, чем на спектрах карбонат-ГА (80 °С) (рис. 3, *d*, кривые 3), из-за меньшей степени кристалличности карбонат-ГА (20 °С). На ИК спектрах карбонат-ГА (80 °С) присутствуют широкие полосы

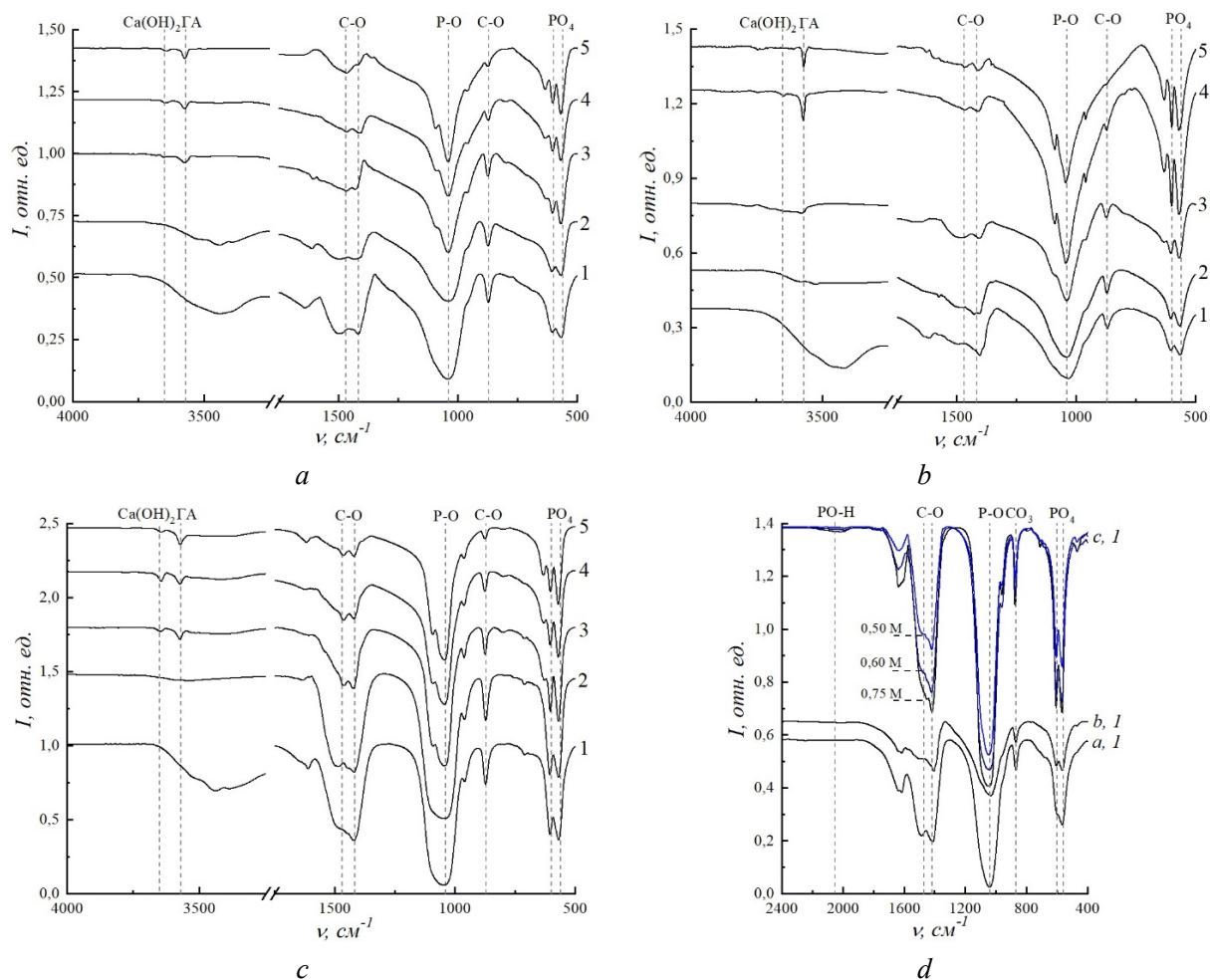


Рис. 3. ИК спектры карбонат-ГА, синтезированного при 20 (*a*, *b*), 80 °С (*c*) и различной концентрации иона CO₃²⁻ в реакционной смеси (*d*), выдержанного под маточным раствором в течение 30 мин (*a*) и 4 сут (*b*, *c*). Температура прогрева, °С: 1 – 60; 2 – 400; 3 – 600; 4 – 700; 5 – 800

Fig. 3. IR spectra of carbonated HA synthesized at 20 (*a*, *b*), 80 °С (*c*) and different carbonate concentrations (*d*), immersed in mother solution for 30 min (*a*) and 4 days (*b*, *c*). Warming temperature, °С: 1 – 60; 2 – 400; 3 – 600; 4 – 700; 5 – 800

с малой интенсивностью при $2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$, принадлежащие HPO_4 -группам [20]. Вероятно, процессы замещения PO_4 -групп ионами HPO_4^{2-} и CO_3^{2-} являются конкурирующими, поэтому в составе карбонат-ГА присутствуют как кислые, так и основные группы $\text{Ca}_{10-x-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-x-z}(\text{CO}_3)_{x+y}(\text{OH})_{2-x-2y-z}$, где $0 \leq y \leq 1$ (А-тип), $0 \leq x \leq 2$ (Б-тип), $0 \leq z \leq 1$. Полосы колебаний при 870 , 1417 и 1470 см^{-1} принадлежат карбонатным группам в Б-положении [21]. Колебания карбонатных групп в А-положении при 1540 см^{-1} на ИК спектрах не наблюдаются. Наибольшее содержание CO_3 -групп характерно для образцов, синтезированных при повышенной температуре (рис. 3, *c*), большей концентрации CO_3^{2-} в реакционной смеси (рис. 3, *d*) и малым временем выдерживания под маточным раствором (рис. 3, *b*). После термообработки при 600 °C на ИК спектрах карбонат-ГА наблюдается полоса при 3570 см^{-1} колебаний ОН-групп ГА. С увеличением интенсивности колебаний карбонатных групп интенсивность колебания ОН-групп ГА уменьшается, что может быть связано с образованием вакансий $\text{V}_{\text{ОН}}$ при замещении по Б-типу [7]. На ИК спектрах карбонат-ГА (80 °C) наблюдается полоса колебаний О–Н при 3640 см^{-1} , свидетельствующая об образовании СаО в ходе синтеза и его частичном переходе в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [22]. Повышение температуры прогрева ведет к интенсификации и разрешению полос колебаний ГА, что свидетельствует о кристаллизации образцов. В интервале температур $700\text{--}800\text{ °C}$ происходит удаление карбонатных групп из структуры карбонат-ГА, при этом карбонатные группы удаляются не полностью, что подтверждает данные РФА о незавершенности процесса разложения после 800 °C .

Согласно данным термического анализа, в интервале температур $25\text{--}250\text{ °C}$ происходит удаление адсорбированной и кристаллизационной воды из образцов карбонат-ГА (рис. 4). Потеря массы карбонат-ГА (20 °C) в данном температурном интервале составляет $10,5\text{--}14,5\%$, а у карбонат-ГА (80 °C) – $4,8\text{--}8,5\%$, что может быть связано с различной удельной поверхностью карбонат-ГА, осажденного при различных температурах.

При $600\text{--}850\text{ °C}$ потеря массы образцов, обусловленная удалением CO_2 при разложении карбонат-ГА и кальцита, составляет $2,0\text{--}7,5\%$ и зависит от температуры синтеза, концентрации CO_3^{2-} в реакционной смеси и времени выдерживания под маточным раствором. Термические эффекты на ДТА-кривых, а также минимумы на ДТГ-кривых, свидетельствующие о разложении карбонат-ГА, находятся в температурном интервале $750\text{--}820\text{ °C}$. На дериватограммах образцов, содержащих кальцит (рис. 4, *b*), присутствуют дополнительные эффекты и минимумы в диапазоне $670\text{--}702\text{ °C}$, соответствующие разложению кальцита. Установлено что, термическая устойчивость карбонат-ГА зависит от температуры синтеза, времени выдерживания под маточным раствором и концентрации ионов CO_3^{2-} в реакционной смеси. Максимальной термической устойчивостью обладает карбонат-ГА, осажденный при 20 °C из раствора с $0,50\text{ М CO}_3^{2-}$ и выдержанный под маточным раствором в течение 4 сут.

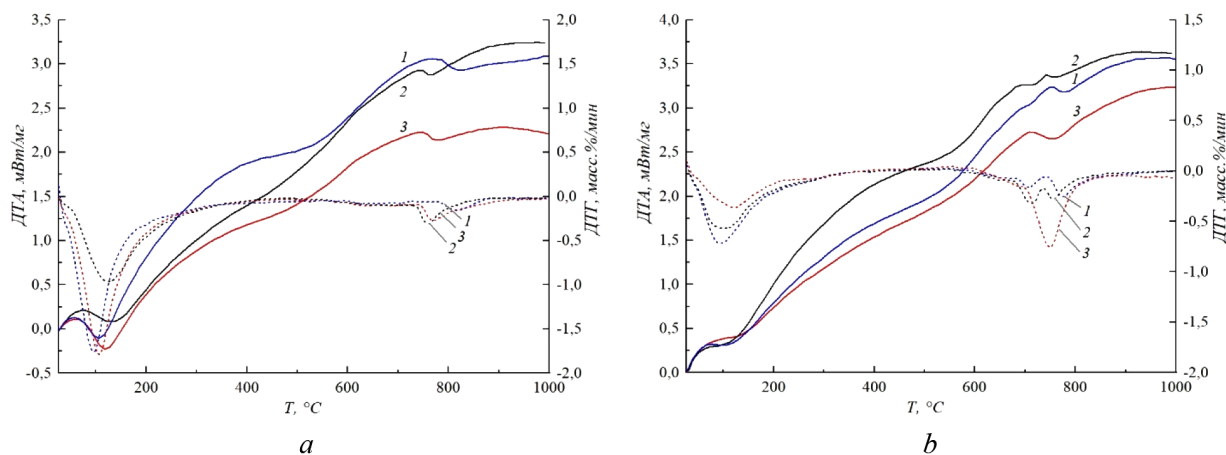


Рис. 4. Дериватограммы карбонат-ГА, осажденного при 20 (a) и 80 °C (b) и выдержанных под маточным раствором в течение 4 сут. Концентрация CO_3^{2-} , М: 1 – $0,50$; 2 – $0,60$; 3 – $0,75$

Fig. 4. Thermograms of carbonated HA synthesized at 20 (a) and 80 °C (b) after immersion in mother solution for 4 days. Concentration CO_3^{2-} , М: 1 – $0,50$; 2 – $0,60$; 3 – $0,75$

Выводы. Жидкофазным синтезом получен карбонат-ГА с преимущественным Б-типом замещения. Синтез при 80 °С и последующее высушивание приводит к образованию хрупкого ксерогеля карбонат-ГА, который содержит 3–9 мас.% примеси кальцита и обладает невысокой удельной поверхностью (40 м²/г). Осаждение карбонат-ГА при 20 °С, выдерживание под маточным раствором в течение 30 мин и последующее высушивание приводит к образованию прочного ксерогеля с достаточно высокой удельной поверхностью (125 м²/г), содержащего 5–7 мас.% примеси кальцита. В данной работе была введена стадия выдерживания осадка под маточным раствором в течение 4 сут, что позволило получить однофазный карбонат-ГА с развитой удельной поверхностью (155 м²/г) и повышенной термической устойчивостью, подходящий к использованию в биоматериалах для костной пластики.

Список использованных источников

1. Bohner, M. Calcium phosphate bone graft substitutes: Failures and hopes / M. Bohner, L. Galea, N. Doebelin // *J. Eur. Cer. Soc.* – 2012. – Vol. 32, N 11. – P. 2663–2671. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.028>
2. Synthesis, identification and determination of impurities in bioactive hydroxyapatite / V. K. Tsuber [et al.] // *Pharmaceutical Chemistry J.* – 2006. – Vol. 40, N 80. – P. 455–458. <https://doi.org/10.1007/s11094-006-0151-23>
3. Preparation of Bioactive Mesoporous Calcium Phosphate Granules / O. N. Musskaya [et al.] // *Inorganic Materials.* – 2018. – Vol. 54, N 2. – P. 117–124. <https://doi.org/10.1134/S0020168518020115>
4. Адсорбционно-структурные свойства ксерогелей фосфатов кальция, полученных жидкофазным синтезом / О. Н. Мусская [и др.] // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2018. – Т. 10. – С. 468–477.
5. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: a review / I. Armentano [et al.] // *Polymer degradation and stability.* – 2010. – Vol. 95, N 11. – P. 2126–2146. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.007>
6. Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications / R. Z. LeGeros [et al.] // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* – 2003. – Vol. 14, N 3. – P. 201–209. <https://doi.org/10.1023/A:1022872421333>
7. Lafon, J. P. Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ ceramics with controlled composition / J. P. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant // *J. Eur. Cer. Soc.* – 2008. – Vol. 28, N 1. – P. 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.009>
8. White, A. A. Hydroxyapatite–carbon nanotube composites for biomedical applications: a review / A. A. White, S. M. Best, I. A. Kinloch // *Int. J. App. Cer. Tech.* – 2007. – Vol. 4, N 1. – P. 1–13. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2007.02113.x>
9. Krut'ko, V. K. Thermal Transformations of Composites Based on Hydroxyapatite and Zirconia / V. K. Krut'ko, A. I. Kulak, O. N. Musskaya // *Inorganic Materials.* – 2017. – Vol. 53, N 4. – P. 429–436. <https://doi.org/10.1134/S0020168517040094>
10. Пленочные композиты на основе гидроксипатита и поливинилового спирта / О. Н. Мусская [и др.] // *Полимерные материалы и технологии.* – 2017. – Т. 3, № 2. – С. 28–33. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2017-3-2-28-33>
11. Синтез композиционных материалов на основе фосфатов кальция и компонентов крови / И. Е. Глазов [и др.] // *Вест. 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>
12. Aoki, H. Outline of hydroxyapatite / H. Aoki // *Science and Medical Applications of Hydroxyapatite.* – Tokyo: JAAS, 1991. – P. 1–10.
13. Корреляционные зависимости между фазовым, элементным и аминокислотным составом физиогенных, патогенных ОМА и их синтетических аналогов / О. А. Голованова [и др.] // *Системы. Методы. Технологии.* – 2012. – № 4. – С. 131–139.
14. Osteoblast and osteoclast responses to A/B type carbonate-substituted hydroxyapatite ceramics for bone regeneration / M. M. Germaini [et al.] // *Biomedical Materials.* – 2017. – Vol. 12, N 3. – P. 035008. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/aa69c3/meta>
15. Novel synthesis of AB-type carbonated hydroxyapatite hierarchical microstructures with sustained drug delivery properties / R. Sun [et al.] // *CrystEngComm.* – 2016. – Vol. 18, N 41. – P. 8030–8037. <https://doi.org/10.1039/C6CE01494A>
16. Effect of processing conditions on the crystallinity and structure of carbonated calcium hydroxyapatite (CHAp) / E. Garskaite [et al.] // *CrystEngComm.* – 2014. – Vol. 16, N 19. – P. 3950–3959. <https://doi.org/10.1039/C4CE00119B>
17. Биорезорбируемые порошковые материалы на основе $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ / Е. С. Ковалёва [и др.] // *Ученые записки Казан. ун-та. Сер. Естественные науки.* – 2010. – Т. 152, № 1. – С. 79–98.
18. Carbonate dhydroxyapatite as bone substitute / E. Landi [et al.] // *J. Eur. Cer. Soc.* – 2003. – Vol. 23, N 15. – P. 2931–2937. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00304-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00304-2)
19. Gibson, I. R. Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite / I. R. Gibson, W. Bonfield // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2002. – Vol. 59, N 4. – P. 697–708. <https://doi.org/10.1002/jbm.10044>
20. Characterization of the transformation from calcium-deficient apatite to β -tricalcium phosphate / I. R. Gibson [et al.] // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* – 2000. – Vol. 11, N 9. – P. 533–539. <https://doi.org/10.1023/A:1008961816208>
21. Wong, W. Y. Synthesis and sintering-wet carbonation of nano-sized carbonated hydroxyapatite / W. Y. Wong, A. F. M. Noor // *Procedia Chemistry.* – 2016. – Vol. 19. – P. 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.121>
22. Witton, T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent // *Ceram. Int.* – 2011. – Vol. 37, N 8. – P. 3291–3298. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.125>

References

1. Bohner M., Galea L., Doebelin N. Calcium phosphate bone graft substitutes: Failures and hopes. *Journal of the European Ceramic Society* 2012, vol. 32, no. 11, pp. 2663–2671. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.028>
2. Tsuber V. K., Lesnikovich L. A., Kulak A. I., Trofimova I. V., Petrov P. T., Trukhacheva T. V., Kovalenko Yu. D., Krasil'nikova V. L. Synthesis, identification and determination of impurities in bioactive hydroxyapatite. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2006, vol. 40, no. 80, pp. 455–458. <https://doi.org/10.1007/s11094-006-0151-2>
3. Musskaya O. N., Kulak A. I., Krut'ko V. K., Lesnikovich Yu. A., Kazbanov V. V., Zhitkova N. S. Preparation of Bioactive Mesoporous Calcium Phosphate Granules. *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 117–124. <https://doi.org/10.1134/S0020168518020115>
4. Musskaya O. N., Kulak A. I., Krut'ko V. K., Glazov I. E. Adsorption-structural properties of calcium phosphates xerogels obtained by liquid-phase synthesis. *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov = Physical chemical aspects of clusters, nanostructures and nanomaterials study*, 2018, vol. 10, pp. 468–477 (in Russian).
5. Armentano I., Dottori M., Fortunati E., Mattioli S., Kenny J. M. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: a review. *Polymer degradation and stability*, 2010, vol. 95, no. 11, pp. 2126–2146. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.007>
6. LeGeros R. Z., Lin S., Rohanizadeh R., Mijare D., LeGeros J. P. Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications. *Journal of materials science: materials in medicine*, 2003, vol. 14, no. 3, pp. 201–209. <https://doi.org/10.1023/A:1022872421333>
7. Lafon J. P., Champion E., Bernache-Assollant D. Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ ceramics with controlled composition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, vol. 28, no. 1, pp. 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.009>
8. White A. A., Best S. M., Kinloch I. A. Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: a review. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2007, vol. 4, no. 1, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2007.02113.x>
9. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Musskaya O. N. Thermal Transformations of Composites Based on Hydroxyapatite and Zirconia. *Inorganic Materials*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 429–436. <https://doi.org/10.1134/S0020168517040094>
10. Musskaya, O. N., Krut'ko V. K., Kulak A. I., Lesnikovich Yu. A. Composite films based on polyvinyl alcohol and hydroxyapatite. *Polymer materials and technologies*, 2017, vol. 3, no. 2, pp. 28–33 (in Russian). <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2017-3-2-28-33>
11. 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 Natsyonal'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>
12. Aoki H. Outline of hydroxyapatite. *Science and Medical Applications of Hydroxyapatite*. Tokyo: JAAS, 1991, pp. 1–10.
13. Golovanova O. A., Gerk S. A., Kuriganova A. N., Izmaylov R. R. Correlation dependences between phase, elemental and amino acid composition of physiogenic and pathogenic OMA and their synthetic analogues. *Sistemy. Metody. Tehnologii = Systems. Methods. Technologies*, 2012, no. 4, pp. 131–139 (in Russian).
14. Germaini M. M., Detsch R., Grünwald A., Magnaudeix A., Lalloue F., Boccaccini A. R., Champion E. Osteoblast and osteoclast responses to A/B type carbonate-substituted hydroxyapatite ceramics for bone regeneration. *Biomedical Materials*, 2017, vol. 12, no. 3, pp. 035008. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/aa69c3/meta>
15. Sun R., Yang L., Zhang Y., Chu F., Wang G., Ly Yu., Chen K. Novel synthesis of AB-type carbonated hydroxyapatite hierarchical microstructures with sustained drug delivery properties. *CrystEngComm*, 2016, vol. 18, no. 41, pp. 8030–8037. <https://doi.org/10.1039/C6CE01494A>
16. Garskaite E., Gross K.-A., Yang S.-W., Yang T. Ch.-K., Yang J.-C., Kareira A. Effect of processing conditions on the crystallinity and structure of carbonated calcium hydroxyapatite (CHAp). *CrystEngComm*, 2014, vol. 16, no. 19, pp. 3950–3959. <https://doi.org/10.1039/C4CE00119B>
17. Kovaleva E. S., Shabanov M. P., Putlayev V. I., Filippov Ya. Yu., Tretyakov Y. D., Ivanov V. K. Bioresorbable powder materials based on $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$. *Uchonye zapisky Kazanskogo universiteta = Scientific notes of the Kazan University*, 2010, vol. 152, no. 1. – pp. 79–98 (in Russian).
18. Landi E., Celotti G., Logroscino G., Tampieri A. Carbonated hydroxyapatite as bone substitute. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, vol. 23, no. 15, pp. 2931–2937. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00304](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00304)
19. Gibson I. R., Bonfield W. Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, vol. 59, no. 4, pp. 697–708. <https://doi.org/10.1002/jbm.10044>
20. Gibson I. R., Rehman I., Best S. M., Bonfield W. Characterization of the transformation from calcium-deficient apatite to β -tricalcium phosphate. *Journal of materials science: materials in medicine*, 2000, vol. 11, no. 9, pp. 533–539. <https://doi.org/10.1023/A:100896181620821>
21. Wong W. Y., Noor A. F. M. Synthesis and sintering-wet carbonation of nano-sized carbonated hydroxyapatite. *Procedia Chemistry*, 2016, vol. 19, pp. 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.121>
22. Witton T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO_2 sorbent. *Ceramics International*, 2011, vol. 37, no. 8, pp. 3291–3298. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.125>

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

Крутько Валентина Константиновна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. 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

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

Information about the authors

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

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

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

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 661.862+666.651+666.29
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-400-414>

Поступила в редакцию 11.06.2019
Received 11.06.2019

**Т. М. Ульянова¹, Н. П. Крутько¹, П. А. Витязь², А. А. Шевченко³, Л. В. Овсенко¹,
Л. В. Титова¹, Е. А. Кашаед⁴**

¹*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

²*Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

³*Белорусский государственный аграрно-технический университет, Минск, Беларусь*

⁴*Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии, Минск, Беларусь*

**РОЛЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
КОМПОЗИЦИОННОЙ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ**

Аннотация. Исследовано влияние высокодисперсных наноструктурных модификаторов оксидов алюминия – магния, частично стабилизированного диоксида циркония на процессы консолидации композиционной керамики из промышленных порошков корунда, термообработанной при температуре 1600–1700 °С, изменения ее микроструктуры и физико-механических свойств. Установлено, что за счет процессов самодиффузии активных модификаторов происходит распределение их нанозерен по границам микрочастиц порошка корунда, а также заполнение порового пространства, что вызывает скольжение частиц при механических и тепловых нагрузках материала и переводит механизм хрупкого разрушения в псевдопластичный. Введенные наноструктурные модификаторы промотируют процесс образования пластинчатых зон в объеме материала, что также упрочняет его механические свойства. Разработаны составы композиционной керамики с повышенными физико-механическими характеристиками.

Ключевые слова: композиционная керамика, корунд, модификаторы Al_2O_3 – MgO , ZrO_2 – Y_2O_3

Для цитирования. Роль наноструктурных модификаторов при получении композиционной корундовой керамики / Т. М. Ульянова [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 400–414. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-400-414>

**T. M. Ulyanova¹, N. P. Krutko¹, P. A. Vityaz², A. A. Shevchenok³, L. V. Ovseenko¹,
L. V. Titova¹, E. A. Kashaed⁴**

¹*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

²*Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

³*Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus*

⁴*State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus*

**ROLE OF NANOSTRUCTURED MODIFIERS
IN COMPOSITE CORUNDUM CERAMICS PREPARATION**

Abstract. Influence of highly disperse nanostructured modifiers of alumina – magnesia, partially stabilized zirconia – on the consolidation processes of composite ceramics of industrial corundum powders annealed at 1600–1700 °С, changes of its microstructure and physico-mechanical properties is investigated. It is established, that due to processes of self-diffusion of active modifiers there is a distribution of their nanograins on the borders of microparticles of corundum powder. In addition, nanostructured modifiers fill a pore space that causes sliding of particles under mechanical and thermal loads of material and transfers the mechanism of fragile destruction to pseudo-plastic. The entered nanostructured modifiers promote the process of lamellar zones formation throughout the material that also strengthens its mechanical properties. The correlation of composite ceramics structure and their physico-mechanical characteristics are developed.

Keywords: composite ceramics, corundum, modifiers of alumina – magnesia, alumina – partially stabilized zirconia

For citation. Ulyanova T. M., Krutko N. P., Vityaz P. A., Shevchenok A. A., Ovseenko L. V., Titova L. V., Kashaed E. A. Role of nanostructured modifiers in composite corundum ceramics preparation. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 400–414 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-400-414>

Введение. Одной из важнейших задач современного материаловедения является повышение механических характеристик керамических материалов. В отличие от металлов, в которых возникающие в процессе эксплуатации напряжения релаксируют вследствие пластической деформации в зоне усталостной трещины, диссипация энергии разрушения в керамике достигается за счет других механизмов, основанных на рациональной организации микроструктуры материалов. Работы в области механики разрушения керамики и композитов, выполненные в различных исследовательских центрах, показали, что упрочнение материалов основано на двух основных приемах: механизме трансформационного упрочнения и армировании металлических и керамических матриц дисперсными частицами и волокнами [1–4].

Одним из самых распространенных компонентов различных строительных, огнеупорных, инструментальных, стеклокерамических материалов является глинозем. Благодаря высоким значениям физико-механических, электрофизических характеристик, химической инертности оксид алюминия и керамика на его основе широко применяются в самых различных областях техники – от высокотемпературных прозрачных окон космических аппаратов, электротехнических изделий, медицинских имплантатов [5, 6] до высокопористых теплоизоляторов, носителей катализаторов, фильтров [7].

В то же время серьезным недостатком корунда является его высокая хрупкость и быстрый рост зерна Al_2O_3 в процессе высокотемпературного обжига, что ухудшает прочностные свойства керамики. С целью повышения пластичности корундовой керамики и торможения процесса роста зерен вводят различные высокодисперсные добавки: нанопорошки оксидов магния или кремния, влияющие на рост его зерен, легкоплавкие добавки для заполнения жидкой фазой межслоевого и порового пространства, а также используют сложную технологию спекания керамики в вакууме или водородной атмосфере [8], применяют импульсные методы прессования или сверхвысокие давления [9]. Однако стремление к уменьшению размеров частиц вызывает их агломерирование, что усложняет равномерное распределение наночастиц в матрице при формовании и спекании порошковых материалов.

В работе исследованы процессы формирования и спекания образцов из промышленного порошка корунда и активных наноструктурных модификаторов. Цель работы – установить влияние синтезированных наноструктурных волокнистых порошков: оксида алюминия с добавкой оксида магния, а также диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, на процесс консолидации композиционных порошков, структуру и свойства спеченной керамики.

Эксперимент. Материалы и методы исследования. В качестве основного исходного компонента использовали промышленный порошок корунда М1 (ТУ 3988-005-00658716-2000), содержащий не менее 50 % частиц до 1 мкм. Его состав включал: $\alpha-Al_2O_3$ – 99,0 %, SiO_2 – 0,54, Na_2O – 0,2 %, насыпная плотность составляла 0,82 г/см³, а удельная поверхность – 1 м²/г.

Первым модифицирующим компонентом был наноструктурный волокнистый порошок оксида алюминия с добавкой оксида магния в соотношении 99,5:0,5 мол.%. Вторым модификатором служил волокнистый наноструктурный порошок частично стабилизированного диоксида циркония, содержащего 3 мол.% Y_2O_3 , он состоял из 80 мас.% тетрагональной фазы диоксида циркония и 20 мас.% его моноклинной фазы. Для получения композиционных порошков смешивали промышленный корунд М1 с первым типом модификаторов в соотношении: 99:1, 95:5, 90:10 и 85:15 мас.% и в следующем соотношении со вторым модификатором: 95:5, 90:10, 85:15 и 80:20 мас.%. Гомогенизацию смеси порошков проводили в планетарной шаровой мельнице с халцедоновыми чашами и корундовыми шарами со скоростью 340 об/мин. Для проведения физико-механических испытаний были приготовлены образцы в виде дисков и цилиндров высотой от 5 до 20 мм, диаметром 10 мм и прямоугольные балки размером 5×5×50 мм. Для лучшего распределения порошковых смесей в пресс-формах материал смачивали 5 %-ным раствором поливинилового спирта и гранулировали. Заготовки формовали методом одноосного статического прессования и отжигали в диапазоне температур 1600–1700 °С по специальному режиму. При формовании из порошковых смесей получались компактные заготовки, а после спекания – плотный керамический материал.

Свойства промышленного корунда и волокнистых порошков: насыпную и пикнометрическую плотности определяли по ГОСТам 27801-93 и 24409-80; удельную поверхность порошков – по

методу БЭТ на установке ASAP 2020 (США) [10]. Определение гранулометрического состава исходных порошков и композиционных смесей проводили с помощью лазерного дифракционного анализатора Malvern Mastersizer 2000 с автоматическим диспергатором для получения суспензий и эмульсий Hydro 2000S (Великобритания). Кажущуюся плотность, открытую пористость и влагопоглощение отоженных керамических образцов находили методом гидростатического взвешивания по ГОСТу 24409–80. У полученных спеченных керамических образцов исследовали кристаллическую и микроструктуры, измеряли прочность при сжатии и изгибе на универсальной испытательной машине Instron 1195 и Tinius Olsen (Великобритания) при усилии нагружения 50 кГ, со скоростью 1 мм/мин, погрешность измерения составляла 1 %. Микротвердость спеченной керамики определяли с помощью твердомера «Micromet» (Швейцария) при нагрузке 0,5 и 1,0 Н. По данным микротвердости рассчитывали критический коэффициент вязкости разрушения керамических композитов K_{IC} . Микроструктуру и размер наночастиц исследовали с помощью просвечивающего микроскопа JEM-200A (JEOL), а микроструктуру порошков и керамики изучали с помощью электронного сканирующего микроскопа Miра 3LM (фирма TESCAN, Чехия), соединенного с микрорентгеноспектральной установкой («INCA Energy 250» фирмы «Oxford Instruments Analytical», Великобритания). Напряжение на микроскопе при сканировании и выполнении микрорентгеноспектрального анализа составляло 20 кВ, глубина проникновения электронов в поверхность образца – 1 мкм. Образцы для повышения контрастности покрывали атомарным углеродом и тонируют хромом, поворотное устройство столика обеспечивало съемку образца под различными углами (360°). Увеличение сканирующего электронного микроскопа позволяло снимать объекты до 10 нм. Управление и обработку полученных результатов выполняли с помощью специального программного обеспечения. Кристаллическую структуру порошков и керамики изучали с помощью рентгеновских методов на дифрактометрах: ДРОН-3 (Россия) и Advance D8 (Германия) с использованием отфильтрованного излучения CuK α в диапазоне двойных брэгговских углов 2θ : 5–80°. При обработке данных использовали базу рентгенографических порошковых стандартов «JCPDS PDF2» (Version 1.21, May-1999 – USA). Размер кристаллитов оксидов алюминия и циркония определяли по методу ОКР и рассчитывали по формуле Шеррера:

$$L_{hkl} = R (0,94 \lambda / \beta \cos \theta), \quad (1)$$

где L_{hkl} – размер кристаллита, λ – длина волны излучения, β – физическое уширение рефлекса, θ – половина угла, отраженного от плоскости кристалла луча, R – расстояние от образца до приемника отраженного луча [11]. Термохимические процессы превращения соледержащих целлюлозных волокон в наноструктурные оксидные изучали используя термограф NETZSCH STA 409 PC/PG (Германия). Спекание заготовок, спрессованных при давлении 500–700 МПа, проводили в высокотемпературной печи Netzsch (Германия) на воздухе при температуре 1550–1700 °С по заданной программе.

Результаты исследований и их обсуждение. *Синтез модификаторов и их свойства.* Активные наноструктурные модификаторы были синтезированы по темплатной технологии, согласно которой исходная полимерная матрица – полисахарид, представляющий собой гидратированный целлюлозный линейный полимер с боковыми ОН-группами, насыщался водными растворами солей хлоридов алюминия и магния. В процессе пропитки раствор проникал сначала в межфибриллярные каналы и макропоры целлюлозных волокон, затем в аморфные участки полисахарида, и после этого в кристаллические структурные участки целлюлозной макромолекулы. Насыщенный раствором солей полимер сушили и термообработывали при определенных температурах. В процессе термолиза соледержащих нитей происходили сложные процессы: удалялись адсорбированная и кристаллизационная вода полисахарида и содержащиеся в нем соли. Выделяющийся хлористый водород ускорял процесс карбонизации полимера. Окислялись органические вещества, диссоциировали введенные соли металлов, образуя пористые неорганические волокна с высокоразвитой поверхностью, состоящие из наноразмерных зерен оксидов алюминия и магния, соединенных мостиками и перемычками, образующими тончайшую сеть [12]. Поскольку соли вводились в макромолекулу полимера в водных растворах, то распределение



Рис. 1. Исходные гидратцеллюлозные волокна – 1, волокна Al_2O_3 – 2, нанопорошок – 3, порошок, нанесенный на подложку – 4

Fig. 1. Initial hydrated cellulose fibers – 1, Al_2O_3 fibers – 2, nanopowder – 3, nanopowder on the plate – 4

элементов по поверхности и объему волокон было гомогенным. Полученные оксидные волокна обладали высокой пористостью (85–90 %), развитой удельной поверхностью (120–200 м²/г), высокой реакционной активностью, при растирании или механическом измельчении они легко превращались в тонкий порошок, обладающий наноструктурой (рис. 1). Его состав соответствовал 99,5 мол.% оксида алюминия и 0,5 мол.% оксида магния. При температуре термообработки соледержащих волокон ниже 600 °С продукт оксида алюминия был рентгеноаморфным. С повышением температуры до 700–750 °С он кристаллизовался в низкотемпературной γ -фазе, которая трансформировалась в θ -фазу при 900 °С, после термообработки при 1100 °С оксид алюминия кристаллизовался в α -фазе. Волокнистые порошки белого цвета представляли собой микрочастицы иглообразной формы длиной 0,5–1 мкм, которые в свою очередь состояли из округлых нанозерен γ -, θ - или α -фаз, слабосвязанных друг с другом шейками в местах контактов частиц и тонкой прослойки алюмомагниевого шпинели между зернами. Размеры нанозерен γ -фазы составляли 2–5 нм, θ -фазы – 8–10, а α -фазы Al_2O_3 – 35–40 нм. С повышением температуры отжига микро- и нанопоры зарастали, удельная поверхность уменьшалась, размер кристаллитов увеличивался, волокнистый материал спекался и становился более жестким и прочным. В связи с высокой степенью агломерации частиц γ -фазы Al_2O_3 были выбраны средние температуры термообработки волокнистых дисперсий (900 и 1100 °С), когда удельная поверхность их была достаточно развитой (40–140 м²/г), а размер кристаллитов не превышал 40–50 нм. Синтезированные порошки оксида алюминия θ - и α -форм использовались в качестве активной добавки к промышленному микронному порошку корунда М1.

Синтез второго модификатора $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ выполняли аналогичным образом, пропитывающие водные растворы содержали хлориды циркония и иттрия в соответствующих пропорциях, высушенный соледержащий материал термообработывали в диапазоне температур 400–1100 °С. Как и в случае модификатора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, использовали нанопорошки, синтезированные при 900 и 1100 °С. Свойства наноструктурных порошков модификаторов 1 и 2 представлены в табл. 1, а микроструктура – на рис. 2. С повышением температуры термообработки нанопорошков размер кристаллитов увеличивался за счет агломерирования и спекания наночастиц оксидов.

Наноструктурные добавки выполняли различные функции: модификаторы, отожженные при 900 °С, лучше распределялись по поверхности крупных частиц корунда и заполняли щели между ними, обеспечивая скольжение крупных частиц и их уплотнение при формовании заготовок. Модификаторы, отожженные при 1100 °С, образовывали с крупными частицами корунда упругий каркас при формовании заготовок и их спекании. Влияние нанопорошков сказывалось уже на стадии совместного помола в планетарной шаровой мельнице. Оценка размера частиц исходного и модифицированного порошка корунда показала, что активные добавки повышали степень измельчения промышленного порошка и увеличивали его удельную поверхность (табл. 1, 2, рис. 3).

Т а б л и ц а 1. Свойства волокнистых наноструктурных модификаторов $ZrO_2-Y_2O_3$ и Al_2O_3-MgO
 T a b l e 1. Physico-chemical characteristics of fibrous nanostructured modifiers $ZrO_2-Y_2O_3$ and Al_2O_3-MgO

Модификатор	Температура обжига, °С	Насыпная плотность, г/см ³	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Размер частиц модификаторов, нм
$ZrO_2-Y_2O_3$	900	0,61	5,76	46	20 ZrO_2T 30 ZrO_2M
$ZrO_2-Y_2O_3$	1100	0,71	5,79	15	40 ZrO_2T 50 ZrO_2M
$\theta-Al_2O_3-MgO$	900	0,48	3,23	98	7,5
$\alpha-Al_2O_3-MgO$	1100	0,54	3,75	20	30,0

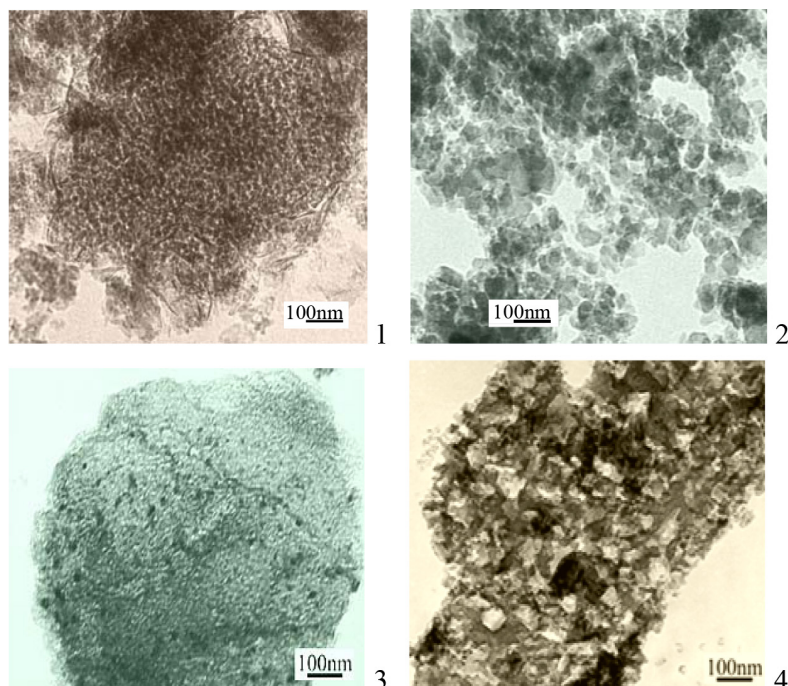


Рис. 2 Микроструктура нанопорошков: $Al_2O_3-MgO-900$ – 1, $Al_2O_3-MgO-1100$ – 2, $ZrO_2-Y_2O_3-900$ – 3, $ZrO_2-Y_2O_3-1100$ – 4 (ТЕМ $\times 70000$)

Fig. 2 Microstructure of nanopowders: $Al_2O_3-MgO-900$ – 1, $Al_2O_3-MgO-1100$ – 2, $ZrO_2-Y_2O_3-900$ – 3, $ZrO_2-Y_2O_3-1100$ – 4 (ТЕМ $\times 70000$)

Т а б л и ц а 2. Удельная поверхность корундовых порошков с добавкой модификатора Al_2O_3-MgO после их размол в планетарной мельнице (30 мин)

T a b l e 2. The specific surface of corundum powders with Al_2O_3-MgO modifier additive after grinding in a planetary mill (30 min)

Номер образца	Состав	Удельная поверхность, м ² /г
1	Промышленный порошок корунда М1, предварительный размол в планетарной мельнице 2 ч	6,3
1а	Размолотый порошок Al_2O_3 – М1, дополнительный размол 30 мин	6,5
2	Порошок М1+1 % $Al_2O_3-MgO-900$	8,1
3	Порошок М1+5 % $Al_2O_3-MgO-900$	12,0
4	Порошок М1+10 % $Al_2O_3-MgO-900$	12,8
5	Порошок М1+15 % $Al_2O_3-MgO-900$	16,7
6	Порошок М1+1 % $Al_2O_3-MgO-1100$	6,7
7	Порошок М1+5 % $Al_2O_3-MgO-1100$	6,9
8	Порошок М1+10 % $Al_2O_3-MgO-1100$	7,3
9	Порошок М1+15 % $Al_2O_3-MgO-1100$	9,0

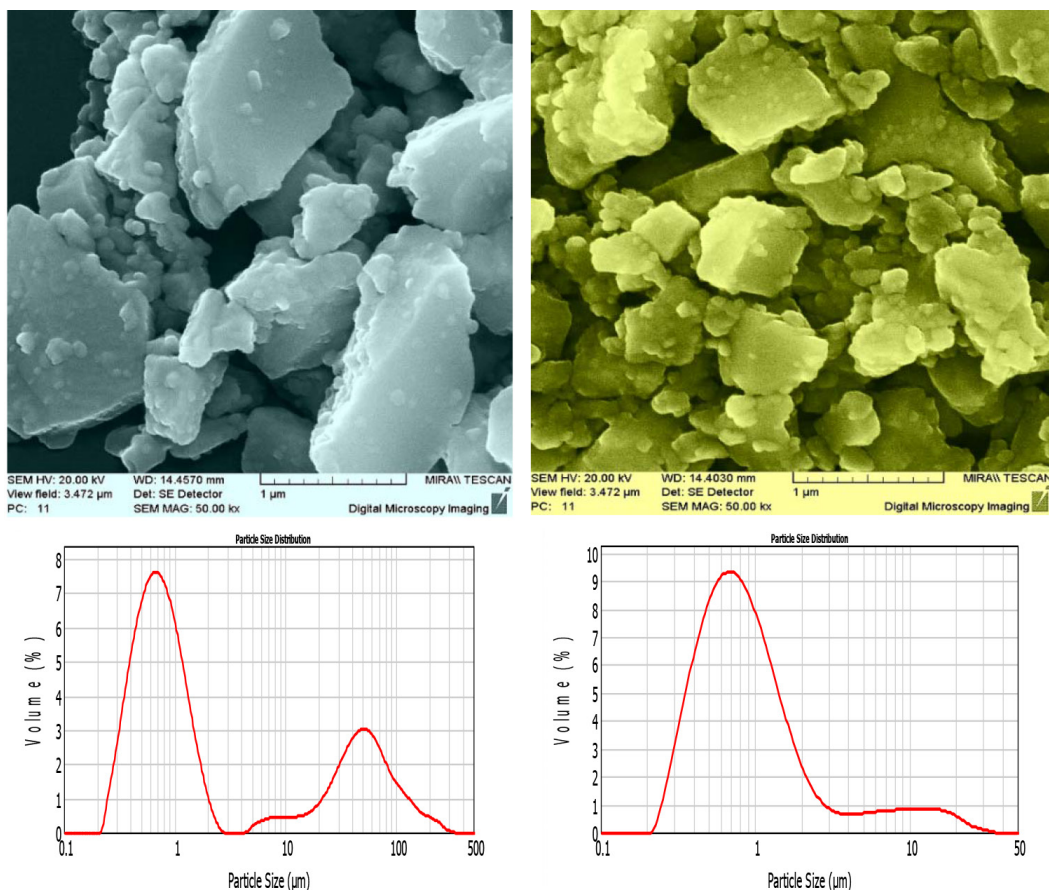


Рис. 3. Микроструктура размолотых порошков корунда: 1 – промышленного М1, 2 – с добавкой 5 мас.% модификатора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-900}$ и распределение размеров частиц молотых порошков: 3 – промышленного М1 и 4 – М1 с модификатором $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-900}$

Fig. 3. Microstructure of the ground corundum powders: 1 – industrial M1, 2 – with addition of 5 wt.% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-900}$ modifier and particles size distribution of ground powders: 3 – industrial M1 and 4 – M1 with the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-900}$ modifier

Следует отметить, что порошки частично стабилизированного диоксида циркония состояли из двух кристаллических фаз: тетрагональной и моноклинной в соотношении 80 : 20 %, размеры частиц указаны в табл. 1. С ростом температуры отжига порошков до 1600 °С соотношение изменялось до 96 : 4 %, процесс сопровождался ростом кристаллитов и резким уменьшением адсорбционных и адгезионных свойств модифицирующих порошков. Одновременно повышалась жесткость и прочность рекристаллизованных частиц порошков диоксида циркония и оксида алюминия.

Система: микропорошок корунда с модификатором $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Рассмотрим систему микропорошок корунда и наноструктурные модификаторы с различной кристаллической структурой: полученные при температуре 900 °С порошки обладали моноклинной структурой (θ -фаза $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) и при 1100 °С имели тригональную структуру (α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$).

В процессе сушки и отжига образцов на отдельных стадиях их регулярно взвешивали и измеряли, временное связующее удалялось в процессе отжига в области 450–550 °С. Усадка заготовок после отжига при 1100 °С была незначительной (не более 1–1,5 %), а выше 1700 °С она составляла 15,2 % по диаметру и 14,8 % по высоте. При введении модификатора θ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ усадка керамических образцов несколько увеличилась от 15,5 до 17,1 % по диаметру и от 15,0 до 15,7 % по высоте. В случае использования в качестве модификатора α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ усадка образцов по высоте и диаметру была как у промышленного порошка корунда.

При помоле порошков и формовании заготовок кристаллическая структура исходного материала Al_2O_3 (М1) сохранялась, но после спекания при температурах 1600–1700 °С на дифракто-

граммах образцов, содержащих наноструктурные модификаторы более 5 мас.%, наблюдалась инверсия интегральных интенсивностей рефлексов кристаллической решетки корунда в области дальних брэгговских углов ($2\theta - 66,45$ и $68,14^\circ$), что, по-видимому, обусловлено текстурированием керамического материала или образованием направленных микроструктур в керамике. Электронно-микроскопическое исследование сколов отожженных образцов подтвердило это предположение. Микроструктура керамики, полученной из промышленного порошка, представляла собой спаянные по границам крупные частицы пластинчато-осколочной формы с крупными порами. Образцы керамики с модификаторами: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, отожженные при 1600 и 1700 °С, характеризовались образованием в материале однонаправленных «колоний» правильных пластин – кристаллов оксида алюминия. Активные наночастицы промотировали в керамическом материале процесс рекристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и создавали элементы, упрочняющие материал (рис. 4). Кроме того, активные высокодисперсные модификаторы заполняли свободное

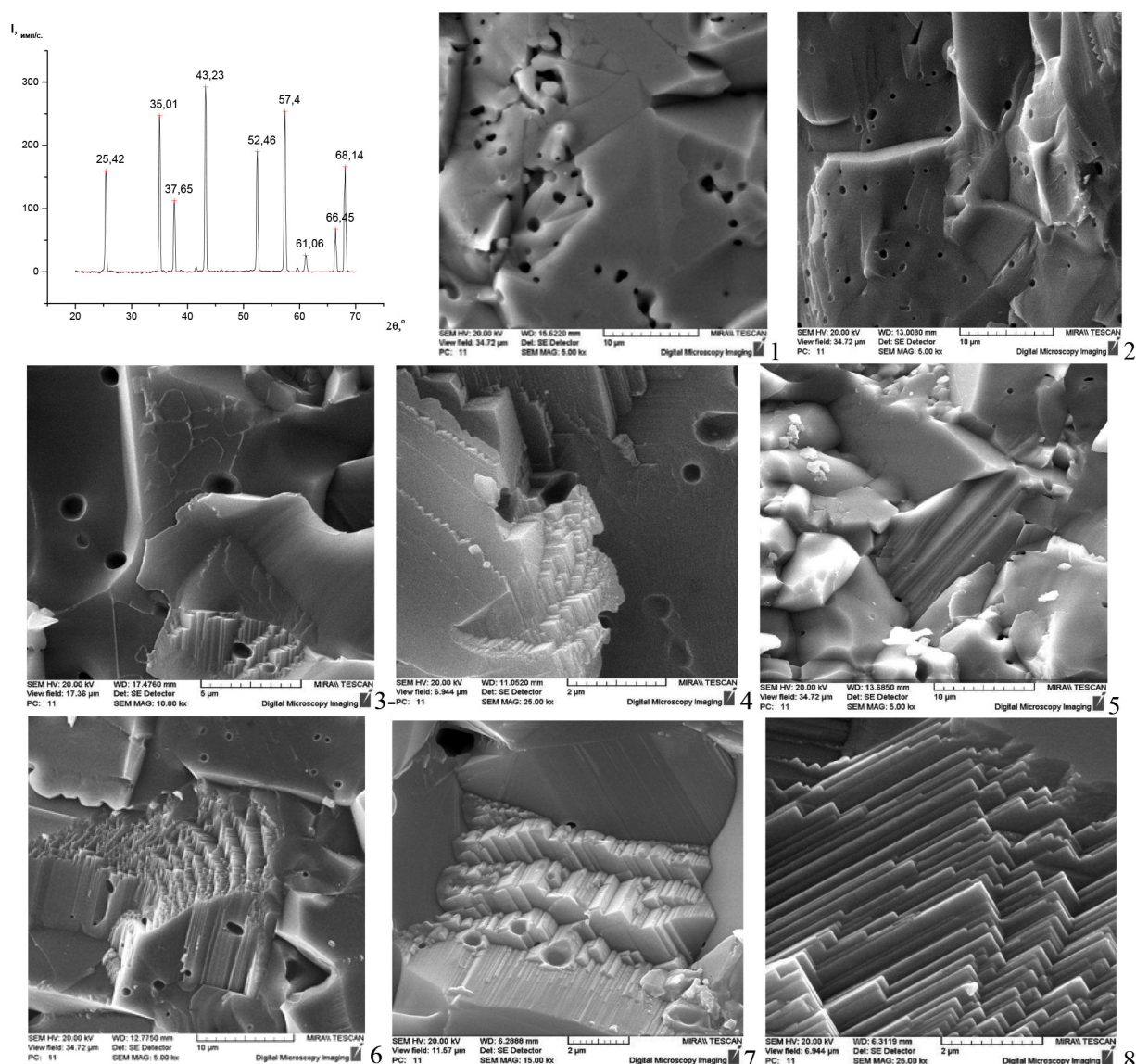


Рис. 4 Рентгенограмма модифицированной корундовой керамики и микроструктура образцов керамики из промышленного порошка M1 1 и 2, а также с добавками модификаторов: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ – 3 и 4, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ – 5 и 6, спеченных при 1600 °С – 1, 3, 5, 7 и при 1700 °С – 2, 4, 6, 8

Fig. 4. Diffractograms of the modified corundum ceramics and microstructure of ceramics samples of industrial powder M1 1 and 2 and also with addition of modifiers: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ – 3 and 4, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ – 5 and 6, annealed at 1600 °С – 1, 3, 5, 7 and at 1700 °С – 2, 4, 6, 8

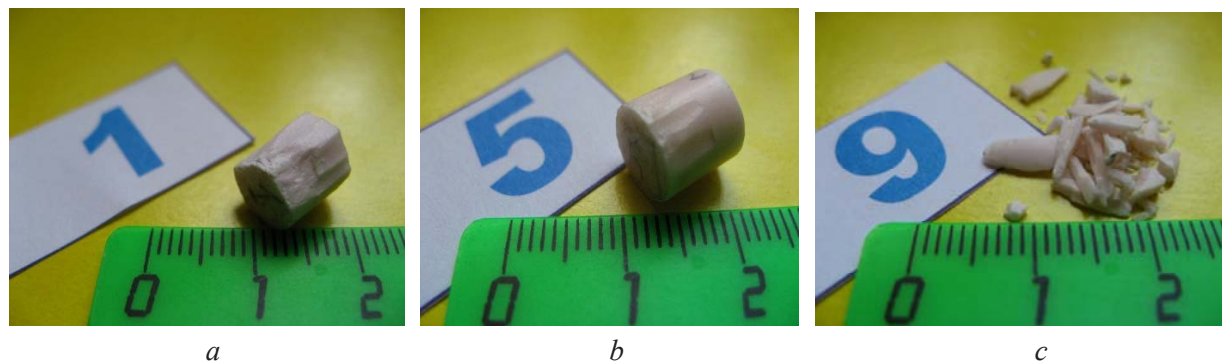


Рис. 5. Разрушение спеченных керамических образцов при сжатии: *a* – из промышленного порошка корунда с добавкой 1 % модификатора $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, *b* – с добавкой 15 % модификатора $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, *c* – полное разрушение контрольного образца корунда

Fig. 5. Destruction of ceramic samples at compression: *a* – industrial corundum powder with the addition of 1 % $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modifier, *b* – with the addition of 15 % $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modifier, *c* – complete destruction of the control corundum sample

поровое пространство в матрице корунда. Следует отметить, что увеличение содержания модификатора и повышение температуры спекания до 1700 °С носило однонаправленный характер и вызывало активное формирование зон кристаллизации в объеме заготовки. На рис. 4 представлены микрофотографии изломов образцов, полученных при отжиге из исходного порошка корунда и с добавками модификаторов, которые изменяли микроструктуру образцов корундовой керамики. На микрофотографиях 7 и 8 (рис. 4) показано образование пластин $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зонах кристаллизации модифицированной корундовой керамики, отожженной при 1600 и 1700 °С.

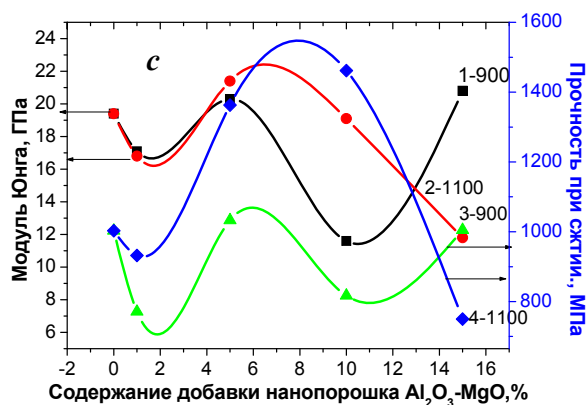
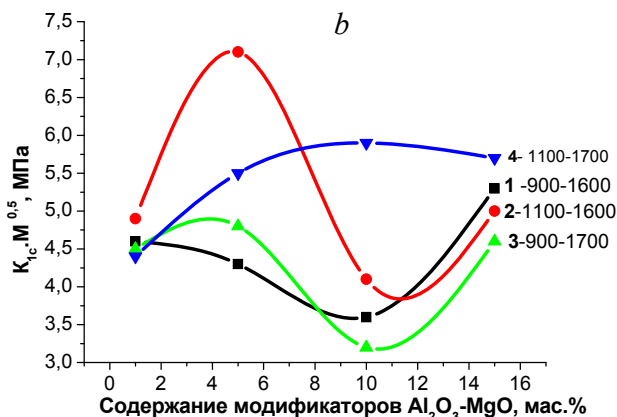
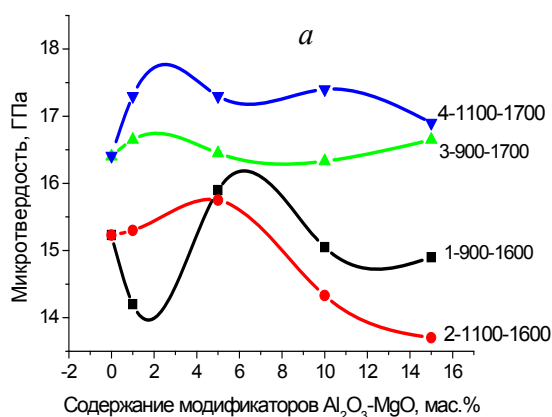
Формирование новой микроструктуры керамики обусловило изменение ее физико-механических свойств, которые представлены в табл. 2. Причем влияние модификаторов было различным: с увеличением содержания модификатора $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ прочностные характеристики образцов при изгибе имели параболическую зависимость, а при добавке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ – прямо пропорциональную. Во время испытания при сжатии образцов из модифицированных и промышленных порошков их поведение также заметно отличалось. При сжатии модифицированных образцов от них откалывались только узкие пластинки, а сам образец сохранял свою форму, тогда как контрольный образец был разрушен полностью (рис. 5).

Введение в промышленный порошок наноструктурного модификатора $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ с температурой отжига 1100 °С повышало не только прочность спеченного материала, но и его пластические свойства. Сопротивление деформации керамики возрастало от 7 % у промышленного образца (M1) и до 19 % у модифицированного (M1+10 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$). Эта закономерность сохранялась при введении активного наполнителя в количестве 5–10 мас.%, повышение его содержания до 15 мас.% частично снижало прочность при сжатии, но увеличивало прочностные показатели при изгибе. Физико-механические свойства керамики из промышленного корунда M1 и композиционных порошков с наноструктурными модификаторами представлены в табл. 3. На рис. 6 показаны зависимости физико-механических свойств спеченных образцов от содержания в керамике модификаторов θ - и α -фазы. Следует отметить, что их влияние носит сложный характер. Так, добавки модификатора в количестве 5 мас.% положительно влияют на трещиностойкость материала (рис. 6, *a*), увеличение ее содержания до 10 мас.% вызывает рост хрупкости керамики, тогда как увеличение добавки модификаторов до 15 мас.% вновь повышают коэффициент вязкости разрушения корундовой керамики. Причем если финишная температура термообработки образцов составляет 1700 °С, то введение наномодификатора $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ дает положительный результат. Подобный ход кривых наблюдается и на рис. 6, *b*, когда 5 %-ная добавка модификатора повышает модуль и прочность при сжатии керамики, а 10 %-ная оказывает положительное действие в случае использования модификатора со структурой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ и температурой отжига 1700 °С.

Таблица 3. Физико-механические свойства корундовой керамики с модификаторами θ - и α - Al_2O_3 -MgO, температура отжига цилиндров – 1700 °С – 1,2 ч; балок – 1600 °С – 2 чTable 3. Physico-mechanical properties of corundum ceramics with modifiers θ - and α - Al_2O_3 -MgO, temperature of annealing of cylinders – 1700 °C of – 1.2 h; beams – 1600 °C – 2 h

Состав	Кажущаяся плотность цилиндра, ρ , г/см ³	Открытая пористость, П, %	Влагопоглощение, W, %	Микротвердость, Нв, МПа	Прочность при сжатии цилиндра, $\sigma_{сж}$, МПа	Кажущаяся плотность балки, ρ , г/см ³	Прочность при изгибе балки, $\sigma_{изг}$, МПа
M1	3,76	0,2	0,04	1,61	1003	4,00	169,3
M1+1 % θ - Al_2O_3	3,82	0,1	0,04	1,60	991	3,75	193,1
M1+5 % θ - Al_2O_3	3,85	0,2	0,09	1,62	1033	3,79	216,1
M1+10 % θ - Al_2O_3	3,81	0,3	0,07	1,58	997	3,85	210,7
M1+15 % θ - Al_2O_3	3,83	0,3	0,06	1,59	1005	3,85	203,5
M1+1 % α - Al_2O_3	3,87	0,2	0,05	1,71	999	3,78	176,4
M1+5 % α - Al_2O_3	3,89	0,2	0,03	1,68	1363	3,86	211,8
M1+10 % α - Al_2O_3	3,95	0,1	0,02	1,67	1462	3,88	219,6
M1+15 % α - Al_2O_3	3,85	0,2	0,06	1,66	1350	3,99	248,3

Максимальная добавка 15 % модификаторов повышает прочностные характеристики корундовой керамики, если используется более активный, но менее прочный модификатор со структурой θ -фазы, а конечная температура отжига заготовки не превышает 1600 °С. Это свидетельствует о различных механизмах упрочнения модификаторами корундовой матрицы. Исследование процесса сопротивления керамических образцов при возрастающем усилии деформации при комнатной температуре показало, что введение наноструктурных модификаторов в промышленный порошок корунда при определенном содержании повышало пластичность и прочность спеченного керамического материала. Этот факт подтверждается деформационными кривыми, полученными

Рис. 6. Зависимости микротвердости (а), коэффициента сопротивления вязкому разрушению (б); модуля Юнга и прочности при сжатии (с) корундовой керамики, отожженной при 1600 °С – 1 и 2, 1700 °С – 3 и 4 от содержания модификаторов: 1 и 3 – θ - Al_2O_3 -MgO и 2 и 4 – α - Al_2O_3 -MgOFig. 6. Dependences of microhardness (a), fracture strength (b); Young's module and compression strength (c) of the corundum ceramics annealed at 1600 °C – 1 and 2, 1700 °C – 3 and 4 versus the modifiers content: 1 and 3 – θ - Al_2O_3 -MgO and 2 and 4 – α - Al_2O_3 -MgO

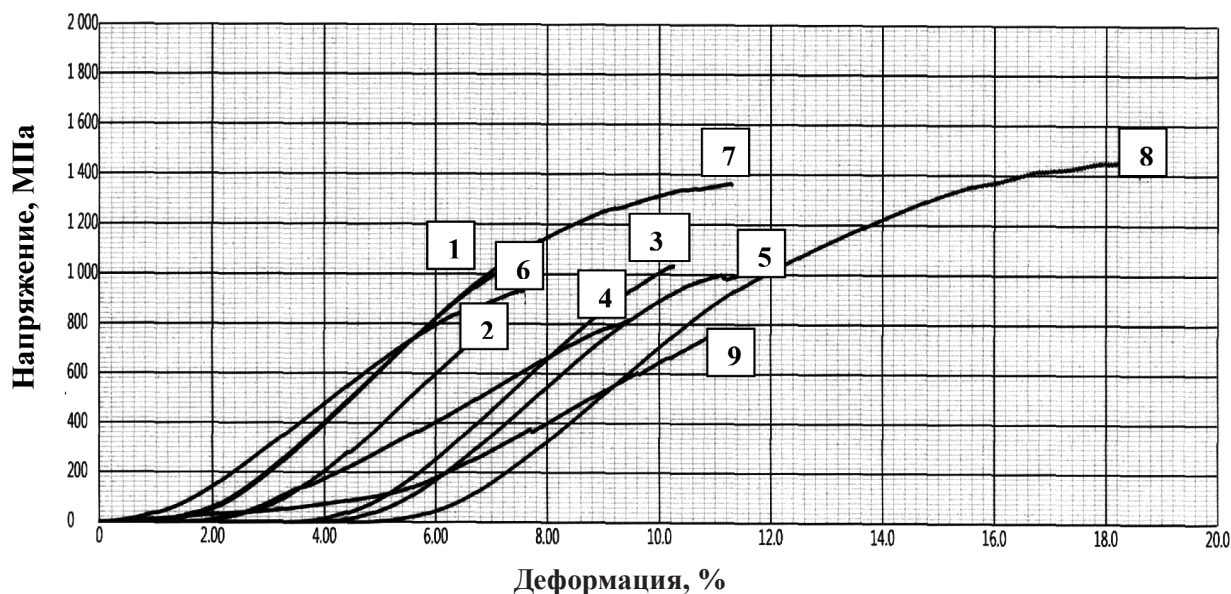


Рис. 7. Деформационные кривые при сжатии образцов керамики из промышленного порошка корунда с наноструктурными модификаторами: 1 – без наполнения и с добавкой модификаторов (мас.%) θ - Al_2O_3 - MgO : 1 – 2; 5 – 3; 10 – 4; 15 – 5 и α - Al_2O_3 - MgO : 1 – 6; 5 – 7; 10 – 8; 15 – 9 [13]

Fig. 7. Deformation curves at compression of ceramics samples of industrial corundum powder with nanostructured modifiers: 1 – without filling and with additives: the modifier (wt.%) θ - Al_2O_3 - MgO : 1 – 2; 5 – 3; 10 – 4; 15 – 5 and with modifier α - Al_2O_3 - MgO : 1 – 6; 5 – 7; 10 – 8; 15 – 9 [13]

при нагружении образцов (рис. 7). Так, добавка 1 % модификаторов не оказывала практически никакого влияния, однако при введении модификатора θ - Al_2O_3 - MgO в количестве 5 и 15 мас.% пластичность возрастала. Наиболее эффективной оказалась добавка модификатора α - Al_2O_3 - MgO в количестве 5 и 10 мас.%, она повышала сопротивление материала в 1,5–3 раза. В целом с увеличением содержания активных наполнителей коэффициент сопротивления деформации возрастал (рис. 7, кривые 5, 7, 8). Однако добавка α - Al_2O_3 - MgO волокнистых порошков выше 12–15 мас.% повышала пористость материала, что вызывало понижение его прочности при сжатии.

Таким образом, высокоактивные наноструктурные добавки выполняют в композиционной керамике роль модификаторов микроструктуры материала: мелкокристаллического заполнителя пустот и пор между крупными кристаллами корунда и активатора направленной кристаллизации в его объеме, что в целом повышает физико-механические свойства керамики. При разработке конкретной технологической схемы производства плотной керамики необходимо учитывать полученные зависимости «состав–температура–структура–свойство», чтобы целенаправленно формировать структуру корундовой керамики и придавать материалу нужные эксплуатационные характеристики.

Система: корундовая керамика с модификаторами частично стабилизированного диоксида циркония. В качестве матричного материала, как и ранее, были использованы микронные промышленные порошки оксида алюминия М1, а в качестве модифицирующей добавки – синтезированные по темплатной технологии при температуре 900 и 1100 °С наноструктурные волокнистые порошки частично стабилизированного диоксида циркония (ZrO_2 – 5 % Y_2O_3). Смешивание и измельчение промышленных порошков и наноструктурных модификаторов проводили в планетарной шаровой мельнице САНД с корундовыми шарами в спиртовой среде с соотношением порошка и шаров 1:3. Образцы отжигали на воздухе при температуре 1600–1700 °С. В процессе консолидации керамики изучали влияние условия формования образцов и температуры термообработки на изменение кристаллической, микроструктуры и физико-механических свойств керамики.

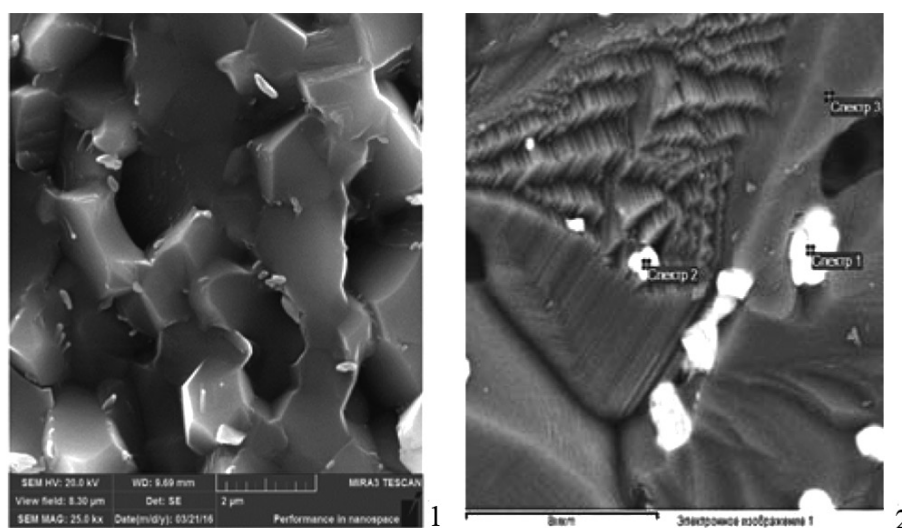
Важным фактором при организации микроструктуры керамического материала в процессе консолидации было распределение частиц модификатора и их диффузия в объеме композиционного

материала. Как показали электронно-микроскопические исследования и микрорентгеноспектральный анализ, частицы ЧСЦ располагались в порах, трещинах и по границам зерен корунда. На рис. 8 и 9 представлены микроструктуры контрольных и модифицированных образцов керамики, а также результаты микрорентгеноспектрального анализа, подтверждающие пограничное распределение модификаторов.

Рентгенофазовые исследования образцов модифицированной керамики показали, что кристаллическая структура в процессе отжига также претерпевала изменения, соотношение тетрагональной и моноклинной фаз диоксида циркония резко возрастало при повышении температуры термообработки.

Так, у образцов корунда с наноструктурными добавками 15 мас.% ЧСЦ-900 и ЧСЦ-1100, повышение температуры спекания от 1600 до 1700 °С приводило к резкому возрастанию содержания тетрагональной фазы диоксида циркония от 35,6 до 73 мас.% в первом случае и от 23,6 до 93 мас.% – во втором. Поскольку тетрагональная фаза ZrO_2 при охлаждении не изменяет объема кристаллической решетки и материал не испытывает напряжений или деформаций, то увеличение ее содержания в керамике повышает трещиностойкость композиционного материала.

Как и в случае использования модификатора Al_2O_3-MgO , при введении наноструктурной добавки ЧСЦ в порошок промышленного корунда, при нагревании заготовок до 1500–1600 °С наблюдалось явление рекристаллизации оксида алюминия в виде правильно организованных пластинчатых блоков (рис. 8 и 9). Введение модификаторов ЧСЦ-900 и ЧСЦ-1100 формировало новую микроструктуру материала и изменяло его физико-механические свойства. Однако влияние модификаторов было неоднозначным, поскольку характеристики «пластичность–прочность», «твердость–хрупкость», как правило, имеют противоположную тенденцию. В табл. 4 представлены физико-механические свойства керамики из промышленного и модифицированного корундового порошка.



Спектр	Al, %	Y, %	Zr, %	O, %
Спектр 1	3,88	2,61	66,15	Остальное
Спектр 2	14,44	0,65	53,23	Остальное
Спектр 3	52,27	0,42	0,53	Остальное

Рис. 8. Микроструктура керамики из промышленного порошка корунда – 1 и модифицированного ЧСЦ-900 (1600 °С) – 2; результаты микрорентгеноспектрального анализа распределения частиц модификатора в корундовой керамике (таблица)

Fig. 8. A ceramics microstructure of industrial corundum powder – 1 and the modified PSZ – 900 (1600 °С) – 2, the results of the micro-X-ray spectral analysis of modifier particles distribution in corundum ceramics (table)

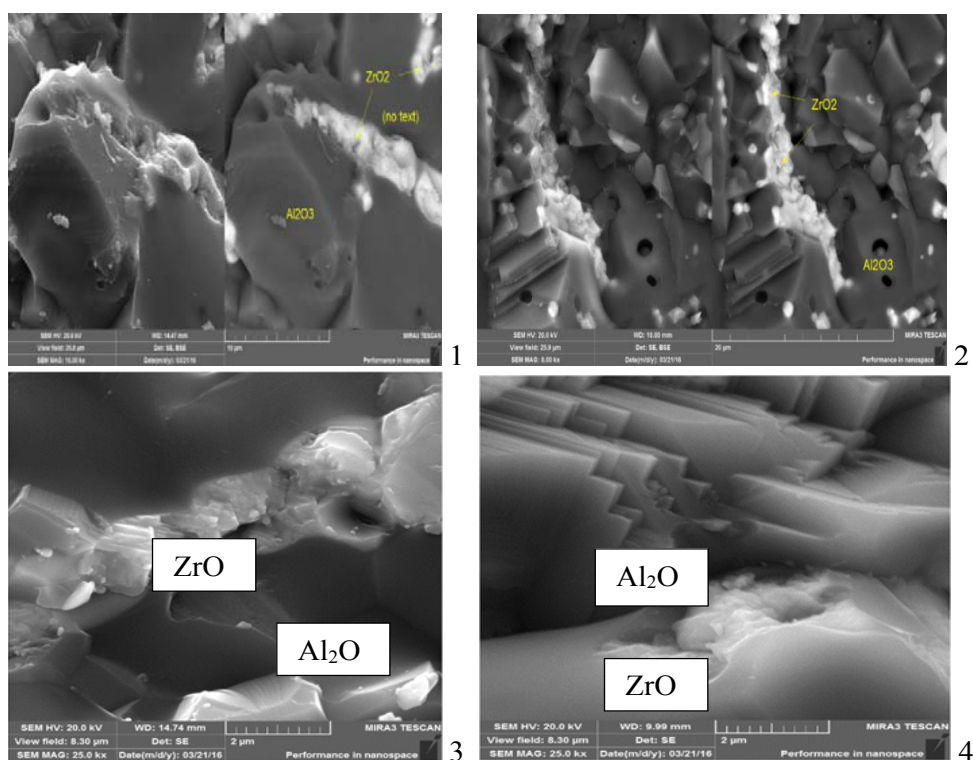


Рис. 9. Микроструктура корундовой керамики, модифицированной: 5 мас.% ЧСЦ-900 (1600 °С) – 1; 15 мас.% ЧСЦ-1100 (1700 °С) – 2 и микроструктура модификаторов ЧСЦ-900 – 3 и ЧСЦ-1100 – 4 по границам крупных частиц (пластин) оксида алюминия

Fig. 9. A microstructure of the corundum ceramics modified with 5 wt.% of PSZ-900 (1600 °C) – 1; 15 wt.% PSZ-1100 (1700 °C) – 2 and a microstructure of PSZ-900 modifier – 3 and PSZ-1100 modifier – 4 located on borders of the large alumina particles (plates)

Т а б л и ц а 4. Физико-механические свойства корундовой керамики, модифицированной наноструктурированным частично стабилизированным диоксидом циркония (ЧСЦ)

Table 4. Physico-mechanical properties of the corundum ceramics modified with the nanostructured partially stabilized zirconia (PSZ)

Состав образцов, мас.%	Характеристики образцов керамики, отожженных при температуре							
	1600 °С			1700 °С				
	плотность дисков, ρ, г/см ³	микротвердость, Н _V , ГПа	трещиностойкость, К _{IC} , МПа·м ^{0,5}	плотность балок, ρ, г/см ³	прочность при изгибе, σ, МПа	плотность цилиндров, ρ, г/см ³	модуль Юнга, ГПа	прочность при сжатии, σ, МПа
М1 исх.	3,85	14,43	3,9	3,43	149	3,74	17,0	420
М1 мол.	3,95	15,27	4,5	3,59	186	3,78	23,1	567
95 М1+5 ЧСЦ-900	4,0	15,05	5,5	3,70	407	3,90	25,0	864
90 М1+10 ЧСЦ-900	4,12	14,74	6,3	3,66	405	3,84	23,8	590
85 М1+15 ЧСЦ-900	4,13	15,36	6,4	3,83	620	3,91	22,8	657
80 М1+20 ЧСЦ-900	4,15	14,73	5,8	3,86	380	3,95	16,8	413
95 М1+5 ЧСЦ-1100	4,03	14,47	4,6	3,64	460	3,83	20,4	642
90 М1+10 ЧСЦ-1100	4,07	14,85	4,8	3,74	305	3,85	18,0	547
85 М1+15 ЧСЦ-1100	4,09	14,97	5,5	3,73	406	3,89	26,1	931
80 М1+20 ЧСЦ-1100	4,15	15,06	5,7	3,83	240	3,96	20,5	632

Плотность композиционной керамики с увеличением содержания модификаторов ЧСЦ плавно возрастает, поскольку пикнометрическая плотность порошков модификатора выше, чем у корунда: 6 и 4 г/см³ соответственно. Микротвердость и трещиностойкость изменяются по прямой зависимости у керамики с ЧСЦ-1100, в случае модификатора ЧСЦ-900 микротвердость изменяется по параболическому закону, а трещиностойкость имеет минимум при содержании

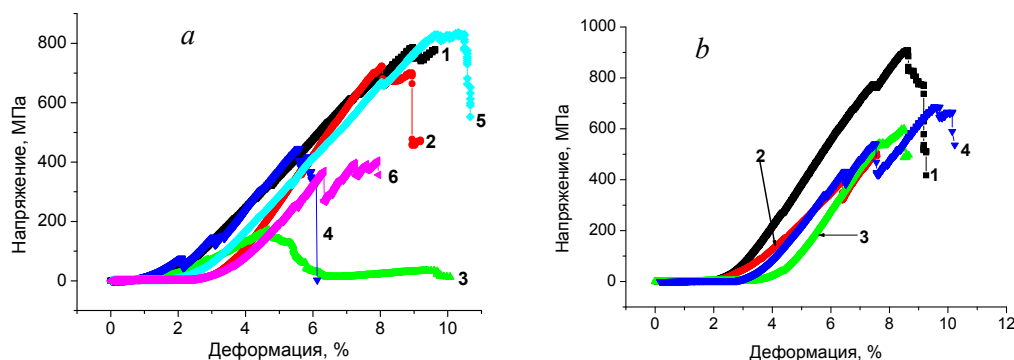


Рис. 10. Деформационные зависимости разрушения промышленной и модифицированной корундовой керамики при сжатии 1600 °С – *a*: M1-1 и с добавками: 5 мас.% ЧСЦ-900 – 2, 15 ЧСЦ-900 – 3, 20 ЧСЦ-900 – 4, 15 ЧСЦ-1100 – 5, 20 ЧСЦ-1100 – 6; (1700 °С) – *b* с добавками: 5 мас.%: ЧСЦ-900 – 1, 20 ЧСЦ-900 – 2, 5 ЧСЦ-1100 – 3, 15 ЧСЦ-1100 – 4

Fig. 10. Deformation dependences of destruction of the industrial and modified corundum ceramics at compression 1600 °С – *a*: M1-1 and with additives: 5 wt.% PSZ-900 – 2, 15 PSZ-900 – 3, 20 PSZ-900 – 4, 15 PSZ-1100 – 5, 20 PSZ-1100 – 6; (1700 °С) – *b* with additives: 5 wt.% PSZ-900 – 1, 20 PSZ-900 – 2, 5 PSZ – 1100 – 3, 15 PSZ-1100 – 4

10 мас.%. Эта закономерность повторяется и у других физико-механических характеристик. Так, значения прочности при изгибе и сжатии, а также модуль Юнга понижаются в области 10 мас.% содержания модификаторов, но имеют оптимальные значения при содержании 5 и 15 мас.%. Введение 20 мас.% модификатора несколько понижает прочностные характеристики корундовой керамики, поскольку возрастает пористость композиционного материала. В целом эксплуатационные характеристики модифицированных образцов керамики возрастали в 1,5–2 раза.

Введенные модификаторы ЧСЦ изменяли микроструктуру композитов, повышая не только их прочностные характеристики, но и пластичность материала. На рис. 10 представлены зависимости коэффициента сопротивления материала деформации образцов композитов, отожженных при 1600 °С. Наночастицы частично стабилизированного диоксида циркония не механически заполняли поровое пространство, но создавали на поверхности крупных частиц корунда промежуточную прослойку, которая при давлении на материал способствовала скольжению частиц друг относительно друга, тем самым повышался коэффициент вязкого разрушения K_{1c} , в результате сопротивление разрушающим нагрузкам на керамические образцы возрастало.

Выводы. Синтезированные наноструктурные волокнистые дисперсии – модификаторы в процессе консолидации керамики взаимодействуют с поверхностью частиц промышленного порошка корунда, диффундируют и располагаются в пограничных зонах микронных частиц оксида алюминия и создают особую упрочняющую микроструктуру в объеме материала, что повышает прочностные характеристики композиционной корундовой керамики.

Максимальный предел прочности при сжатии соответственно 1229 и 1135 МПа получен при содержании 15 мас.% модификаторов ЧСЦ (900 °С) и ЧСЦ (1100 °С), что в 4–5 раз больше, чем у корундового материала без добавок. Повышается также предел прочности при сжатии, предел текучести при деформации 0,2 % и модуль Юнга. Установлено, что добавка наноструктурного модификатора изменяла характер деформации материала при нагружении от хрупкого к псевдопластичному. Величина сопротивления деформации композиционной керамики при сжатии возрастала на 30–35 %, что повышает рабочий ресурс материала.

Используя современные методы консолидации промышленных порошков тугоплавких оксидов в сочетании с наноструктурными активными модификаторами, можно создавать как плотные, так и пористые керамические композиционные материалы и прогнозировать их свойства. Установлены оптимальные составы для получения композиционной корундовой керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками. Разработанные керамические композиты предназначены для использования в высокотемпературных электрических устройствах изолирования, тепловых печах для укрепления деталей, для термостойких защитных слоев, лопаток турбин и также для фильтров, носителей катализаторов и других изделий, работающих в условиях высокой механической, химической и тепловой нагрузки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лукин, Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микро-структурой. Ч. 2. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 5. – С. 2–13.
2. Захаров, А. И. Основы технологии керамики. Микроструктура, свойства и принципы получения керамических изделий / А. И. Захаров, Г. М. Сурков // Стекло и керамика. – 2000. – № 4. – С. 12–16.
3. Toyohiko, Y. Room and High Temperature Mechanical Properties of 2D-Alumina Fiber Reinforced Alumina Composite Fabricated By Hot-Pressing / Y. Toyohiko, L. Pengyuan, I. Masamitsu // Proc. of the 5 Int. Conf. HT CMC5, Publ. by Amer. Cer. Soc., Seattle, 2005. – Seattle, USA, 2005. – P. 247–252.
4. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
5. Жолудев, Д. С. Обоснование использования керамики на основе оксида алюминия с помощью изучения ее механических свойств / Д. С. Жолудев, С. С. Григорьев, П. Е. Панфилов, Д. В. Зайцев // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3. С. 520–526.
6. Тарасова, С. В. Корундовая керамика для головок эндопротезов тазобедренного сустава: автореф. дис. ... канд. техн. наук / С. В. Тарасова. – М., 2003. – 16 с.
7. Высокопористые волокнистые наполнители и модификаторы композиционных материалов / Т. М. Ульянова [и др.] // Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе. – Минск: Диатех, 2011. – С. 384–393.
8. Амелина, О. Д. Разработка беспепковой технологии вакуумплотной корундовой керамики группы ВК100 для нужд электронной техники: автореф. дис. ... канд. техн. наук / О. Д. Амелина. – М., 2016. – 17 с.
9. Mashimo, T. High pressure phase transformation of corundum (α -Al₂O₃) observed under shock compression / T. Mashimo, K. Tsumoto, K. Nakamara // Geophys. Res. Lett. – 2000. – Vol. 27, № 14. – P. 2021–2024. <https://doi.org/10.1029/2000gl008490>
10. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
11. Уманский, Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников / Я. С. Уманский. – М.: Металлургия, 1969. – 265 с.
12. Ulyanova, T. M. Investigation of Nanostructured Oxides: Synthesis, Structure and Properties / T. M. Ulyanova, N. P. Krut'ko, P. A. Vityaz, L. V. Titova // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2010. – Vol. 10. – P. 2107–2112. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3138>
13. Alumina ceramics modified by nanostructured AL₂O₃-MgO whiskers / A. Ph. Ilyushchenko [et al.] // Proceedings of the European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes «Euro PM–2013», Chalmers University of Technology, Gothenburg (Sweden). –2013. – P. 13106–13111.

References

1. Lukin E. S. Modern high density oxide ceramics with adjustable micro structure. Part 2. Justification of the principles of the choice of the modifying additives, influencing extent of agglomeration of oxide ceramics. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika = Refractory materials and technical ceramics*, 1996, no. 5, pp. 2–13 (in Russian).
2. Zakharov A. I., Surkov G. M. Fundamentals of ceramics technology. Microstructure, properties and principles of receiving pottery. *Steklo i keramika = Glass and ceramics*, 2000, no. 4, pp. 12–16 (in Russian).
3. Toyohiko Y., Pengyuan L., Masamitsu I. Room and High Temperature Mechanical Properties of 2D-Alumina Fiber Reinforced Alumina Composite Fabricated By Hot-Pressing. *Proc. of the 5 Int. Conf. HT CMC5, Publ. by Amer. Cer. Soc., Seattle, 2005. Seattle, USA, 2005, pp. 247–252.*
4. Andrievsky R. A., Ragulya A. V. *Nanostructural materials*. Moscow, Akademiya Publ., 2005. 192 p. (in Russian).
5. Zholudev D. S., Grigoriev S. S., Panfilov P. E., Zaytsev D. V. Justification of use of ceramics on the basis of aluminum oxide by means of studying of its mechanical properties. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya = Modern problems of science and education*, 2014, no. 3, pp. 520–526 (in Russian).
6. Tarasova S. V. *Corundum ceramics for heads of endoprostheses of a coxofemoral joint*. Moscow, 2003, 16 p. (in Russian).
7. Ulyanova T. M., Vityaz P. A., Krutko N. P., Titova L.V., Medichenko S. V. High-porous fibrous fillers and modifiers of composite materials. *Porous permeable materials: technologies and products on their basis*. Minsk, Diatkh Publ., 2011, pp. 384–393 (in Russian).
8. Amelina O. D. Development of unsintered technology of vacuum-dense corundum ceramics of VC100 group for needs of the electronic equipment. Moscow, 2016, 17 p. (in Russian).
9. Mashimo T., Tsumoto K., Nakamara K. High pressure phase transformation of corundum (α -Al₂O₃) observed under shock compression. *Geophysical Research Letters*, 2000, vol. 27, no. 14, pp. 2021–2024. <https://doi.org/10.1029/2000gl008490>
10. Gregg, S., Sing K. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London, Academic Press, 1982. 303 p.
11. Umanskii Ya. S. *Rentgenografiya of metals and semiconductors*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969. 265 p. (in Russian).
12. Ulyanova T. M., Krut'ko N. P., Vityaz P. A., Titova L. V. Investigation of Nanostructured Oxides: Synthesis, Structure and Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, vol. 10, pp. 2107–2112. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3138>
13. Ilyushchenko A. Ph., Shevchenok A. A., Ulyanova T. M., Titova L. V., Kulbitskaya L. V., Stepkin M. O. Alumina ceramics modified by nanostructured AL₂O₃-gO whiskers. *Proceedings of the European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes «Euro PM–2013», Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2013, pp. 13106–13111.*

Информация об авторах

Ульянова Татьяна Михайловна – 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: ulya@igic.bas-net.by

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

Витязь Петр Александрович – академик, д-р техн. наук, профессор, руководитель аппарата Национальной академии наук Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Шевченко Александр Аркадьевич – канд. физ.-мат. наук, доцент. Белорусский государственный аграрно-технический университет (пр. Независимости, 99, 220023, Минск, Республика Беларусь).

Овseenko Людмила Васильевна – канд. хим. наук, зам. директора по науч. и инновац. работе. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ovseenko@igic.bas-net.by

Титова Людмила Викторовна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси.

Кашаед Евгений Анатольевич – науч. сотрудник. Институт порошковой металлургии им. академика О. В. Романа (ул. Платонова, 41, 220071, Минск, Республика Беларусь).

Information about of authors

Tatyana M. Ulyanova – 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: ulya@igic.bas-net.by

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

Petr A. Vityaz – Academician, D. Sc. (Engineering), Head of Establishment of the National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave, 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Aleksandr A. Shevchenok – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor. Belarusian State Agrarian Technical University (99, Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus).

Ludmila V. Ovseenko – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director for Science and Innovation, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ovseenko@igic.bas-net.by

Ludmila V. Titova – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus.

Evgenij A. Kashaed – Researcher. Powder Metallurgy Institute (41, Platonov Str., 220071, Minsk, Republic of Belarus).

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ
ANALYTICAL CHEMISTRYУДК 543.054
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-415-421>Поступила в редакцию 20.02.2019
Received 20.02.2019**С. М. Лещёв², Т. Н. Генарова^{1,2}, В. В. Савчин¹, А. И. Леончик¹**¹*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*²*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь***ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПИРОЛИЗНОЙ ВОДЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН**

Аннотация. Предложен способ определения химического состава пиролизной воды, получаемой при пиролизе изношенных автомобильных шин в шнековом термолизном реакторе в среде азота и водяного пара. Способ количественного определения веществ основан на предварительной экстракции компонентов пиролизной воды хлороформом в присутствии сульфата аммония с последующим хромато-масс-спектрометрическим анализом с использованием метода абсолютной калибровки. Показано, что общее содержание основных компонентов, сумма площадей пиков которых на хроматограмме составила не менее 95 % от общей площади идентифицированных пиков компонентов и 65 % от общей суммы всех пиков хроматограммы, равно 0,90 г/дм³, из них капролактама – 46 %, анилина – 17, бензонитрила – 6, циклогексанона – 5, бензотиазола – 4,9, 2,4-диметилхинолина – 4,6, *o*-крезола – 2,8, *n*-крезола – 2,6, фталимида – 2,5 %. На хроматограмме регистрируется 93 пика, из них идентифицированы 27 пиков, включая 9 упомянутых основных компонентов. Методом ИК Фурье-спектроскопии подтверждена природа функциональных групп указанных соединений. В системе гексан–вода определены константы распределения 12 компонентов пиролизной воды: циклогексанона, анилина, бензонитрила, *o*- и *n*-крезола, 2,5-диметилфенола, бензойной кислоты, бензотиазола, капролактама, 1-метил-изохинолина, 2,4-диметилхинолина, фталимида. С использованием диссоциативной экстракции показано, что на хроматографические пики некоторых компонентов могут накладываться пики минорных компонентов.

Ключевые слова: пиролизная вода, пиролиз автомобильных шин, хромато-распределительный метод, диссоциативная экстракция

Для цитирования. Определение состава пиролизной воды, образующейся в процессе термической переработки автомобильных шин / С. М. Лещёв [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. С. 415–421. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-415-421>

S. M. Leshev², T. M. Henarava^{1,2}, V. V. Sauchyn¹, A. I. Liavonchyk¹¹*A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*²*Belarusian State University, Minsk, Belarus***DETERMINATION OF PYROLYTIC WATER COMPOSITION FORMING DURING THERMAL PROCESSING
OF AUTOMOBILE TYRES**

Abstract. The study of the chemical composition of water formed during pyrolysis of waste tyres was made. The obtained pyrolytic water was characterized by FT-IR techniques, gas chromatography-mass spectrometry, dissociation extraction and a distribution chromatography method. It was found out that pyrolytic water consists of about 93 compounds, from which 27 compounds were identified by GC-MS method. Quantitative analysis established that total content of compounds is up 0,90 g/dm³, from which caprolactam – 46 %, cyclohexanone – 5, aniline – 17, benzonitrile – 6, *o*-cresol – 2,6, *p*-cresol – 2,8, benzothiazole – 4,9, 2,4-dimethylquinoline – 4,6, phthalimide – 2,5 %. By dissociative extraction of organic acids and bases it was shown that peaks of some components of chromatogram contain minor components. Distribution coefficients in hexane-water system of cyclohexanone, aniline, benzonitrile, *o*-cresol, *p*-cresol, 2,5-dimethylphenol, benzoic acid, benzothiazole, caprolactam, 1-methyl-isoquinoline, 2,4-dimethylquinoline and phthalimide were defined.

Keywords: pyrolytic water, pyrolysis of automobile tyres, distribution chromatography method, dissociation extraction

For citation. Leshev S. M., Henarava T. M., Sauchyn V. V., Liavonchyk A. I. Determination of pyrolytic water composition forming during thermal processing of automobile tyres. *Vesti Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 415–421 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-415-421>

Введение. Изношенные автомобильные шины могут быть перспективным ресурсом для получения жидких углеводородов и других ценных химических соединений [1, 2]. Поэтому исследование процессов их пиролиза в настоящее время привлекает внимание ученых как в Беларуси, так и за рубежом [3, 4]. Пиролизные масла являются сложной многокомпонентной системой, состоящей из нескольких сотен органических алифатических, непредельных и ароматических соединений, преимущественно углеводородов. Однако отсутствуют сведения о химическом составе воды, являющейся основным отходом пиролиза автомобильных шин, и которая может содержать высокотоксичные компоненты. Поэтому зная химический состав пиролизной воды, можно предложить наиболее рациональные способы ее утилизации. Следует отметить, что утилизация и обезвреживание пиролизных вод составляет одну из важных экологических проблем настоящего времени [5]. Исходя из химического состава пиролизной воды, можно предложить наиболее эффективный и экономически выгодный физико-химический или биохимический метод ее утилизации.

Цель работы – определение компонентного и количественного состава пиролизной воды, образующейся в процессе пиролиза изношенных автомобильных шин в среде водяного пара, с использованием методов газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС метод), ИК Фурье-спектроскопии и межфазного распределения молекулярных форм органических веществ, а также диссоциативной экстракции содержащихся в смесях органических кислот и оснований.

Материалы и методы исследования. В ходе работы использовали следующие реактивы: н-гексан (Ranгeас AppliChem, Германия, > 95 %), сульфат аммония, деионизованную воду, соляную кислоту, аммиачный буфер, гидроксид натрия, образцы пиролизной воды. Для фильтрации образцов использовали фильтр «Синяя лента». Взвешивание точных навесок проводили на весах Ohaus Pioneer (Ohaus Corporation, США), точность которых составляла 0,0001 г. Для определения кислотности среды применяли рН-метр HANNA HI 9321.

Пиролиз. Пиролиз проводили на лабораторной установке со шнековым термолизным реактором ШТР-10, разработанной сотрудниками Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. Схема реактора и описание процесса пиролиза резиновой крошки в присутствии водяного пара представлены в работе [6].

ИК Фурье-спектроскопия. Пиролизную воду экстрагировали хлороформом, полученный экстракт обезвоживали безводным сульфатом натрия и упаривали, затем сухой остаток смешивали с мелкодисперсным KBr и спрессовывали в таблетки. ИК спектры были записаны на ИК Фурье-спектрометре «Protégé 460» фирмы «Nicolet» (США) со спектральным разрешением 4 см^{-1} .

ГХ-МС метод. Для качественного и количественного определения компонентного состава пиролизной воды использовали газовый хроматограф Agilent 7890А, снабженный автоматическим устройством ввода пробы Agilent Autosampler G4513А, масс-спектрометром Agilent 5975С MSD (Agilent Technologies, США). В ходе работы использовали капиллярную колонку HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения Mass Hunter (Agilent Technologies, США). *Условия хроматографирования:* газ-носитель – гелий (скорость потока – 1 мл/мин); объем вводимой пробы – 1 мкл; температурный градиент – 80 °С (3 мин), от 80 до 300 °С со скоростью 10 °С /мин, 300 °С (20 мин); температура источника 230 °С. Параметры масс-спектрометрического детектора: ионизация электронным ударом, энергия ионизации – 70 эВ, температура ионного источника – 230 °С; температура квадруполя – 150 °С. Идентификацию соединений проводили по временам удерживания веществ с помощью библиотеки масс-спектров NIST98 в режиме полного сканирования масс-детектора. Для определения компонентов пиролизной воды использовали их предварительное экстракционное извлечение из пиролизной воды хлороформом после ее насыщения сульфатом аммония. Согласно данным работ [7, 8], в указанной экстракционной системе хлороформ количественно извлекает подавляющее большинство содержащихся в пиролизной смеси компонентов. Количественный анализ был проведен с использованием метода абсолютной калибровки.

Исследование экстракции компонентов пиролизной воды в системе гексан–вода при различных условиях. Хлороформный экстракт пиролизной воды упаривали, остаток растворяли в гексане. Полученный гексановый раствор фильтровали, затем экстрагировали деионизованной водой [8].

Хроматографическое определение гексановых фракций проводили до и после экстракции водой. В системах *n*-гексан–вода определяли константы распределения 12 химических соединений, содержащихся в пиролизной воде: циклогексанон, анилин, бензонитрил, *o*- и *n*-крезол, 2,5-диметилфенол, бензойная кислота, бензотиазол, капролактамы, 1-метил-изохинолин, 2,4-диметилхинолин и фталимид. Константы распределения веществ (*P*) рассчитывали согласно методике, описанной в работе [9]. Температура экстракции – 20±1 °С. Время достижения экстракционного равновесия составляло 3–5 мин. Погрешности результатов в величинах константы распределения не превышали ±10 %. Диссоциативная экстракция была проведена при значениях рН 0, 2, 4, 9, 12 и 14, которые задавались добавками соляной кислоты, аммиачного буфера и гидроксида натрия. Для фенолов использовали систему хлороформ–вода, для бензотиазола – гексан–вода.

Результаты и их обсуждение. Известно, что пиролизные воды, образующиеся из различных продуктов, содержат различные классы органических соединений и в первую очередь фенолы, органические кислоты, органические основания и неэлектролиты [10]. В них в отличие от пиролизных масел не содержатся углеводороды и другие водонерастворимые компоненты.

Результаты ИК Фурье-спектроскопии. В результате анализа ИК Фурье-спектров установлено, что пиролизная вода содержит фенолы, амиды, амины, ароматические соединения, пиридины, простые эфиры и кетоны (табл. 1).

Таблица 1. Результаты анализа ИК спектров

Table 1. Results of FT-IR spectroscopy

Ключевые полосы, см ⁻¹	Функциональная группа	Класс соединений
627,11	O=C-N	Амиды
669,27	δO-H	Фенолы
1215,3	νC-O	
3683,79	νO-H	
757,57	1,3-замещен. C-H	Ароматические соединения
1521,8	C=C колеб. кольца	
1602,5	νC=C	
928,94	-C-O-C-	Простые эфиры
1650,03	δN-H	Амины
1715	-C-C=O	Кетоны
3471,18	νN-H	Пиридины

Результаты ГХ-МС метода. Основным методом количественного определения жидких продуктов пиролиза является метод газовой хромато-масс-спектрометрии. Однако результаты ГХ-МС метода сложных многокомпонентных смесей зачастую не однозначны и приводят к неверной интерпретации полученных данных. В работе [11] отмечается проблема идентификации хроматографических пиков, в частности наличие на хроматограмме пиролизного масла изношенных автошин двух пиков, регистрируемых масс-детектором как лимонен. Причина такого явления неизвестна и, вероятно, состоит в том, что пики представляют собой не индивидуальные вещества, а их смеси.

Известно, что метод экстракционной пробоподготовки при анализе сложных смесей органических веществ, предусматривающий предварительное разделение компонентов, позволяет увеличить селективность анализа, а также существенно снизить влияние матрицы [12], в результате которого повышается достоверность анализа такого рода смесей. Обнаружено, что пиролизная вода состоит из 93 компонентов, из которых 27 идентифицировано, из них 9 являются основными (рис. 1).

Основными компонентами пиролизной воды являются: капролактамы, циклогексанон, анилин, *n*- и *o*-крезол, бензонитрил, бензотиазол, 2,4-диметилхинолин и фталимид. Результаты количественного анализа основных соединений пиролизной воды, сумма площадей пиков которых на хроматограмме составила не менее 95 % от общей площади идентифицированных пиков компонентов и 65 % от общей суммы всех пиков хроматограммы, представлены в табл. 2. Погрешность в определении концентрации компонентов составила 5–10 %.

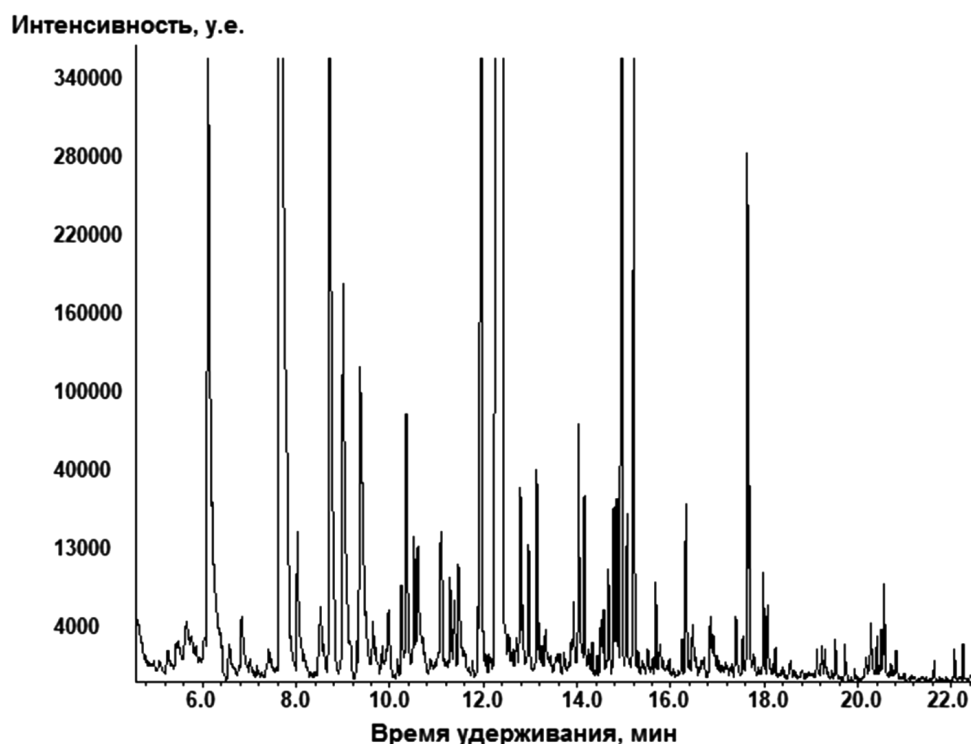


Рис. 1. Типичная хроматограмма хлороформного экстракта пиролизной воды

Fig. 1. Typical chromatogram of chloroform extract of pyrolytic water

Таблица 2. Значения концентраций основных компонентов пиролизной воды, определенных с использованием метода абсолютной калибровки

Table 2. Concentrations of the main components of pyrolytic water, determined using the method of the absolute calibration

Соединение	Время удерживания, мин	Концентрация, мг/дм ³
Циклогексанон	6,09	51
Анилин	7,73	170
Бензонитрил	8,71	51
<i>o</i> -Крезол	8,99	29
<i>l</i> -Крезол	9,36	30
Бензотиазол	11,94	48
Капролактам	12,37	450
2,4-Диметилхинолин	14,94	45
Фталимид	15,21	25

Обнаружено, что общая концентрация основных компонентов, содержащихся в пиролизной воде, составляет 900 мг/дм³.

Использование хромато-распределительного метода для дополнительной идентификации компонентов пиролизной воды. Сущность хромато-распределительного метода заключается в сопоставлении константы межфазного распределения вещества, содержащегося в сложной смеси, с существующим табличным ее значением [9]. Для водорастворимых веществ наиболее эффективной в плане использования хромато-распределительного метода является система гексан–вода, в которой константы распределения органических веществ (P) максимально дифференцированы [7]. В табл. 3 приведены полученные величины P компонентов пиролизной воды в системе гексан–вода, погрешность измерений составила 10 %. Полученные величины P хорошо согласуются с литературными данными (в пределах ошибки опыта).

Таблица 3. Значения констант распределения компонентов пиролизной воды в экстракционных системах н-гексан–вода

Table 3. Distribution constants of pyrolytic water components in hexane–water extraction systems

Соединение	Время удерживания, мин	P
Циклогексанон	6,02	0,82
Анилин	7,61	0,73
Бензонитрил	7,77	3,7
о-Крезол	9,03	0,53
п-Крезол	9,52	0,62
2,5-Диметилфенол	10,59	2,4
Бензойная кислота	10,92	0,07
Бензотиазол	11,93	6,8
Капролактам	12,42	0,00091
1-Метил-изо-хинолин	13,13	35
2,4-Диметилхинолин	14,93	140
Фталимид	15,19	0,063

Использование диссоциативной экстракции для подтверждения природы и «чистоты» хроматографических пиков органических кислот и оснований. С целью дополнительного подтверждения природы и количественного содержания органических кислот и оснований была использована диссоциативная экстракция при значениях pH 0, 2, 4, 9, 12 и 14. Для экстракции фенолов использовали систему хлороформ–вода, а для бензотиазола применяли систему гексан–вода. Нами установлено, что органические кислоты и фенолы находятся в фазе хлороформа при pH 0, 2, 4, 9, а при pH 14 переходят из экстракта в водную фазу, в то время как сильные органические основания присутствуют в экстракте при pH 9, 12, 14, но при pH 2 и ниже количественно переходят в водную фазу.

Бензотиазол, являясь слабым основанием, при pH 2 находится в гексановом экстракте, при pH 0 его содержание уменьшается в 3–4 раза (рис. 2).

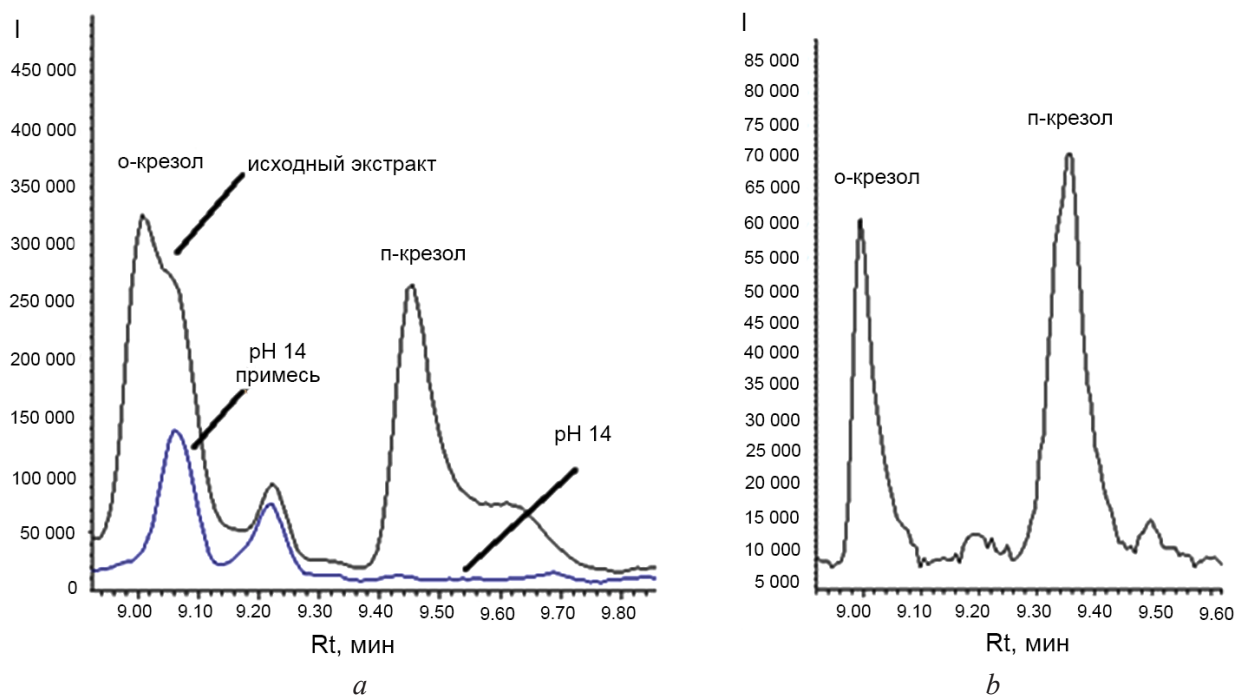


Рис. 2. Отрезок хроматограммы хлороформного экстракта пиролизной воды, где *a* – *o*- и *p*-крезол в исходном экстракте и примеси при pH 14; *b* – *o*- и *p*-крезол после его реэкстракции при подкислении экстракта до pH 6

Fig. 2. Segment of chromatogram of chloroform solutions of pyrolytic water, where *a* – *o*-cresol and *p*-cresol in initial extract and impurity at pH 14; *b* – *o*-cresol and *p*-cresol after reextraction at acidulation of extract to 6 pH

Нами обнаружено, что пики органических оснований за исключением бензотиазола при pH 0 полностью исчезают из экстракта. Однако для крезолов видно, что на их пики накладываются пики неидентифицированных компонентов.

Расчеты показывают, что при pH 14 коэффициент распределения в системе хлороформ–вода *o*-крезола составляет $2 \cdot 10^{-3}$ и его пик должен отсутствовать, но остаются неизвестные примесные компоненты. Пик *o*-крезола в исходном экстракте ассиметричный и размытый, а пик *n*-крезола имеет «хвост». После отделения водного экстракта, подкисления до pH 6 и реэкстракции хлороформом пики крезолов становятся симметричными и четкими, а «хвост» для *n*-крезола исчезает. При этом важно, что примеси к *o*- и *n*-крезолам остаются в хлороформном растворе и практически не видны в хлороформном реэкстракте. Таким образом, применение диссоциативной экстракции повышает достоверность и точность метода ГХ, поскольку крезолы полностью экстрагируются хлороформом из водного экстракта (степень извлечения более 95 %) и практически полностью реэкстрагируются из водного экстракта хлороформом при подкислении водного раствора [7]. Ориентировочное содержание примесных неидентифицированных компонентов для *o*-крезола составляет около 15 %.

Из вышесказанного следует, что при использовании ГХ-МС метода при анализе сложных смесей и в первую очередь пиролизных продуктов весьма вероятны ошибки в идентификации пиков веществ на хроматограмме и при определении их количественного содержания. Метод предварительной экстракционной пробоподготовки, как следует из полученных результатов, позволит избежать указанных ошибок и повысить достоверность и точность определения химического состава пиролизных вод.

Заключение. Методами ИК Фурье-спектроскопии и газовой хромато-масс-спектрометрии проведен анализ состава воды, образующейся в процессе пиролиза автомобильных шин. Для подтверждения природы химических соединений и повышения достоверности результатов ГХ-МС метода проведены межфазное распределение и диссоциативная экстракция органических кислот, оснований и целевых компонентов в системах хлороформ–вода и гексан–вода. Хромато-распределительный метод органических кислот и оснований позволил дополнительно подтвердить химический состав пиролизной воды и определить, что некоторые пики хроматограммы содержат примеси неизвестной природы.

Список использованных источников

1. Quek, A. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review / A. Quek, R. Balasubramanian // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 101. – P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>
2. Nkosi, N. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products proceedings / N. Nkosi, E. Muzenda // *The World Congress on Engineering–2014*. – July 2014. – London, U.K. – Vol. II. – P. 979–985.
3. Kalitko, U. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments / U. Kalitko, M. Chun Yao Wu // *Pyrolysis: Types, Processes, Pyrolysis: Types, Processes, Industrial Sources and Products*. – NY: Nova Science Publishers, 2009. – P. 79–115.
4. Петренко, Т. В. Пиролиз резиновой крошки / Т. В. Петренко, Ю. А. Новичков // *Твердые бытовые отходы*. – 2007. – Т. 4, № 10. – С. 6–9.
5. Anku, W. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods / W. Anku, M. Mamo, P. Govender // *Phenolic Compounds – Natural Sources, Importance and Applications*. – 2017. – P. 419–443. <https://doi.org/10.5772/66927>
6. Ложечник, А. В. Исследование пиролиза резины в шнековом реакторе / А. В. Ложечник, В. В. Савчин // *ИФЖ*. – 2016. – Т. 89, № 6. – С. 1504–1508.
7. Лещев, С. М. Метод групповых инкрементов как способ обогащения данных по экстракции органических веществ и оценки влияния внутримолекулярных эффектов на их экстракцию из водных растворов / Лещев С. М., Зайдель А. В., Заяц М. Ф. // *Химия новых материалов и биологически активных веществ: под ред. Д. В. Свиридова*. Минск : ИЦ БГУ. – 2016. – С. 135–151.
8. Экстракция органических неэлектролитов *n*-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>
9. Лещев, С. М. Константы распределения низших спиртов, ацетона и этилацетата в системах *n*-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.
10. Pyrolytic oil on the basis of wood and the antioxidant properties of its water-soluble and -insoluble fraction / G. Dobeles [et al.] // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2009. – Vol. 85. – P. 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.12.006>

11. Rofiqul, M. Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: Solution of Energy and Environment / M. Rofiqul Islam, M. Parveen, H. Haniu, M. R. Islam Sarker International // *J. of Environmental Science and Development*. – 2010. – Vol. 1, N 1. – P. 89–96. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18>

12. Заяц, М. Ф. Хромато-распределительный метод идентификации пестицидов в их смесях и сельскохозяйственной продукции / М. Ф. Заяц, С. М. Лещев // *Журн. аналит. химии*. – 2018. – Т. 73, № 5. – С. 377–388.

References

1. Quek A., Balasubramanian R. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 101, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>

2. Nkosi N., Muzenda E. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products proceedings. *The World Congress on Engineering–2014. Vol. II*. London, U.K., July 2014, pp. 979–985.

3. Kalitko U., Chun Yao Wu M. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments. Pyrolysis: Types, Processes. *Pyrolysis: Types, Processes, Industrial Sources and Products*. NY, Nova Science Publishers, 2009, pp. 79–115.

4. Petrenko T. V., Novichkov Yu. A. Pyrolysis of rubber crumb. *Tverdye bytovye othody* [Municipal Solid Waste], 2007, vol. 4, no. 10, pp. 6–9 (in Russian).

5. Anku W., Mamo M., Govender P. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. *Phenolic Compounds – Natural Sources, Importance and Applications*, 2017, pp. 419–443. <https://doi.org/10.5772/66927>

6. Lozhechnik A. V., Savchin V. V. Pyrolysis of rubber in a screw reactor. *Journal of Engineering Physics and Thermodynamics*, 2016, vol. 89, no. 6, pp. 1482–1486. <https://doi.org/10.1007/s10891-016-1517-2>

7. Leshchev S. M., Zajdel' A. V., Zayats M. F. Group increment method as a way of enriching data on the extraction of organic substances and assessing the effect of intramolecular effects on their extraction from aqueous solutions. *Himiya novyh materialov i biologicheskii aktivnykh veshchestv* [Chemistry of new materials and biologically active substances]. Minsk, BSU Publishing Center, 2016, pp. 135–151 (in Russian).

8. 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 Natsyynal'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>

9. Leshchev 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. 1072–1076. <https://doi.org/10.1134/s0036024412060167>

10. Dobele G., Dizhbite T., Urbanovich I., Andersone A., Ponomarenko J., Telysheva G. Pyrolytic oil on the basis of wood and the antioxidant properties of its water-soluble and -insoluble fraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, vol. 85, pp. 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.12.006>

11. Rofiqul Islam M., Parveen M., Haniu H., Islam Sarker M. R. Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: Solution of Energy and Environment. *Journal of Environmental Science and Development*, 2010, vol. 1, no. 1, pp. 89–96. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18>

12. Zayats M. F. Leshchev S. M. A Distribution Chromatography Method for the Identification of Pesticides in Their Mixtures and Agricultural Products. *Journal of analytical chemistry*. 2018, vol. 73, no. 5, pp. 486–496. <https://doi.org/10.1134/s1061934818050143>

Информация об авторах

Лещёв Сергей Михайлович – д-р хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 4, 220000, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Leschev.sergey54@gmail.com

Генарова Татьяна Николаевна – науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, Национальная академия наук Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь); аспирант Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 4, 220000, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

Савчин Василий Васильевич – канд. техн. наук, зав. лаб. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, Национальная академия наук Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sauchyn@itmo.by

Леончик Александр Игоревич – науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, Национальная академия наук Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Ital661@mail.ru

Information about the authors

Sergei M. Leschev – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (4, Leningradskaya Str., 220000, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Leschev.sergey54@gmail.com

Tatsiana M. Henarava – Researcher. A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Science of Belarus (15, Brovki Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). Postgraduate Student, Belarusian State University (4, Leningradskaya Str., 220000, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

Vasili V. Sauchyn – Ph. D. (Engineering), Head of the Laboratory. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Science of Belarus (15, Brovki Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sauchyn@itmo.by

Aleksandr I. Liavonchyk – Researcher. A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Science of Belarus (15, Brovki Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Ital661@mail.ru

М. Ф. Заяц, С. М. Лещёв

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНСЕКТИЦИДА БИФЕНАЗАТА В ЯБЛОКАХ И ОГУРЦАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Аннотация. На основании констант распределения бифеназата, полученных экспериментально, а также рассчитанных по литературным данным по растворимости бифеназата в воде и органических растворителях и еще по экспериментальным данным по извлечению бифеназата из растительных матриц различными экстрагентами нами были подобраны оптимальные условия экстракции бифеназата из плодов яблони и огурца. Подобраны также условия очистки экстрактов. Для извлечения пестицида использовали ацетонитрил в присутствии сульфата аммония и гексана. Очистку экстрактов растительных материалов осуществляли распределением между гексаном и водно-ацетонитрильной смесью. В результате такой обработки получались достаточно чистые образцы, что позволило определять в них остаточные количества бифеназата на максимально допустимом уровне, установленном в Беларуси и странах Европейского союза, или ниже с помощью широко распространенной жидкостной хроматографии с диодно-матричным (ультрафиолетовым) детектированием.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, бифеназат, методика пробоподготовки, жидкостная хроматография, яблоки, огурцы

Для цитирования. Заяц, М. Ф. Определение инсектицида бифеназата в яблоках и огурцах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / М. Ф. Заяц, С. М. Лещёв // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 4. С. 422–428. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-422-428>

M. F. Zayats, S. M. Leschev

Belarusian State University, Minsk, Belarus

DETERMINATION OF THE BIFENAZATE INSECTICIDE IN APPLES AND CUCUMBERS BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Abstract. Based on the distribution constants of bifenazate, obtained experimentally and also calculated from literature data on the solubility of bifenazate in water and organic solvents, as well as experimental data on the extraction of bifenazate from plant matrices by various extractants, we selected the optimal conditions for extracting bifenazate from apples and cucumbers. The conditions for the purification of the extracts were also selected. Acetonitrile in the presence of ammonium sulfate and hexane was used for extraction of the pesticide. Purification of extracts of plant materials was carried out by partitioning between hexane and water-acetonitrile mixture. The samples obtained after this treatment were pure enough to determine the residual amounts of bifenazate in them at the maximum residue level determined in Belarus and the countries of the European Union, or lower using widespread liquid chromatography with diode-array (ultraviolet) detection.

Keywords: liquid extraction, bifenazate, sample preparation method, liquid chromatography, apples, cucumbers

For citation. Zayats M. F., Leschev S. M. Determination of the bifenazate insecticide in apples and cucumbers by high performance liquid chromatography. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 422–428 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-422-428>

Введение. Одним из новых пестицидов, проходящим регистрационные испытания в Беларуси, является инсектицид Биомайт, КС (240 г/л бифеназата) фирмы Agri Sciences Ltd. (Турция). Ввиду отсутствия адаптированных в Беларуси методик определения остаточных количеств входящего в его состав бифеназата (рис. 1), необходимо было провести соответствующую процедуру. Бифеназат является умеренно гидрофобным, термически нестабильным веществом, разлагающимся до достижения температуры кипения [1]. В структуру бифеназата входит гидразиновая группа, которая легко окисляется в диазеновую (дииминовую) даже под воздействием кислорода воздуха. Поэтому перед хроматографическим анализом приходится восстанавливать бифеназат-диазен в бифеназат, например, 1 %-ным раствором аскорбиновой кислоты.

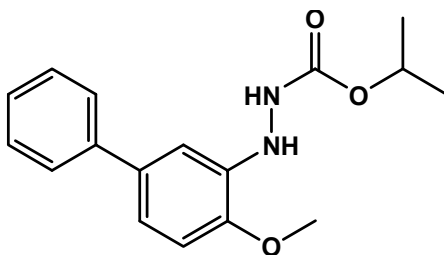


Рис. 1. Структурная формула бифеназата

Fig. 1. The structural formula of biphenazate

Обычно бифеназат определяют методом жидкостной хроматографии [2–5]. Отметим, однако, что предпринимались единичные попытки определять бифеназат методом газовой хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием в порошке красного перца [6]. Известен способ определения бифеназата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с кулонометрическим детектированием [2]. Пробоподготовка заключалась в экстракции подкисленным уксусной кислотой водным раствором ацетонитрила, очистке распределением между дихлорметаном и водным раствором сульфата натрия, упариванием и растворением в подвижной фазе для ВЭЖХ с добавкой аскорбиновой кислоты. Метод характеризуется низким пределом обнаружения (0,01 мг/кг) и использовался для определения бифеназата в широком круге матриц. В то же время ВЭЖХ с кулонометрическим детектированием для определения остаточных количеств пестицидов в настоящее время практически не используется. Следовательно, такой метод нуждается в адаптации под наиболее распространенное в лабораторной практике оборудование.

Наиболее распространенным методом определения бифеназата является метод ВЭЖХ с тандемным масс-спектрометрическим детектированием [2–5]. Пробоподготовку обычно проводят по методу QuEChERS (EN 15662) [3], заключающемся в экстракции ацетонитрилом в присутствии сульфата магния, хлорида натрия, цитратов натрия и дисперсионной твердофазной очистке с использованием PSA сорбента (этилендиамин-*n*-пропил-силоксан). Перед хроматографическим анализом к образцу также добавляют аскорбиновую кислоту и выдерживают определенное время. Извлечение по такому методу составляет 71–114 %, предел обнаружения – 0,01 мг/кг. Ввиду дороговизны и недостаточной распространенности ВЭЖХ-МС/МС оборудования в Беларуси данный метод не может использоваться для рутинных определений остаточных количеств пестицидов и нуждается в адаптации для использования на более доступном оборудовании.

Известен также способ определения бифеназата в яблоках на широко распространенном и относительно дешевом оборудовании – ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектором [7]. В то же время методика пробоподготовки весьма длительная и трудоемкая и включает экстракцию бифеназата из 20 г яблок 100 мл ацетонитрила, фильтрацию, добавление 10 г хлорида натрия и 1 мл 10 %-ного водного раствора аскорбиновой кислоты, выдерживание 10 мин, отделение водной фазы, добавление 50 мл гексана, встряхивание 2 мин, отделение нижнего водного слоя, фильтрацию через слой безводного сульфата натрия, промывку сульфата натрия, прибавление 2 мл 1 %-ного раствора полиэтиленгликоля 400 в ацетонитриле, упаривание досуха на ротационном вакуумном испарителе. Затем дополнительно проводят очистку экстракта, для чего его растворяют в 5 мл 0,1 %-ной аскорбиновой кислоты в дегазированной пропусканием газообразного гелия смеси ацетонитрил–вода–уксусная кислота = 600–400–5 (по объему), выдерживают 3 ч, прибавляют 50 мл 2 %-ного водного раствора сульфата натрия, перемешивают, экстрагируют бифеназат тремя порциями диэтилового эфира по 20 мл, экстракты объединяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, прибавляют 1 мл 1 %-ного раствора полиэтиленгликоля 400 в ацетонитриле, упаривают досуха. После этого проводят очистку на концентрирующих патронах для твердофазной экстракции Диапак-амин (силикагель с привитой аминогруппой), для чего сухой остаток в колбе растворяют в 2 мл ацетона, прибавляют 8 мл гексана, перемешивают, вносят на патрон Диапак-амин, обмывают колбу смесью гексан–ацетон = 4–1 (по объему), наносят на патрон,

прибавляют 1 мл 1 %-ного раствора полиэтиленгликоля 400 в ацетонитриле и упаривают досуха. После этого сухой остаток растворяют в элюенте и анализируют методом ВЭЖХ. Таким образом, данная методика весьма трудоемкая и длительная. Причиной этому может служить низкая селективность извлечения бифеназата и низкой эффективности очистки экстрактов. Следовательно, данная методика нуждается в усовершенствовании.

Таким образом, разработка простой методики пробоподготовки яблок и огурцов для определения остаточных количеств бифеназата на доступном хроматографическом оборудовании представляется актуальной задачей.

Экспериментальная часть. Реактивы. Использовали аналитический стандарт бифеназата (Sigma–Aldrich, США) с содержанием основного вещества 99,7 %; ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ; гексан, х. ч.; аммоний серноокислый, ч.д.а.; кислоту ортофосфорную, 85 %; кислоту аскорбиновую, х.ч., 99,5 %. Деионизированную воду получали с помощью системы подготовки воды Direct-Q 3 UV System (Millipore, США).

Оборудование. Хроматографический анализ проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе HP 1100 (Hewlett Packard) с диодно-матричным детектором и программным обеспечением HP ChemStation.

Условия хроматографирования. Хроматографическое разделение проводили на стальной колонке, длиной 15 см, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненной фазой Kinetex® EVO C18 с размером частиц 2,6 мкм и размером пор 100 Å. Температура колонки – 35 °С; время анализа – 35 мин; скорость подачи элюента – 0,12 мл/мин.

Подвижная фаза №1 для ВЭЖХ: 0,01 М раствор фосфорной кислоты в деионизированной воде (тип 1). Подвижная фаза № 2 для ВЭЖХ: ацетонитрил, HPLC Gradient Grade.

Элюирование – градиентное изменение состава подвижной фазы: 0 мин – 40; 1 – 40; 13 – 70; 18 – 70; 18,1 – 100; 23 – 100; 23,1 – 40; 35 мин – 40 % подвижной фазы № 2. Рабочая длина волны – 266 нм; объем петли инжектора (объем вводимой пробы) – 20 мкл; время выхода бифеназата – 18,1–18,9 мин.

Идентификацию бифеназата проводили по сопоставлению времени удерживания пиков на хроматограмме с временем удерживания пиков стандартов. При данных условиях линейный диапазон детектирования бифеназата составлял 2,00–200 нг, что при объеме ввода пробы 20 мкл соответствует концентрации бифеназата в анализируемом растворе 0,100–10,0 мг/л. Коэффициенты детерминации градуировочных графиков R^2 были не менее 0,9999. Количественное определение проводили методом абсолютной калибровки.

Разработка методик пробоподготовки. Разработка методики пробоподготовки яблок и огурцов для определения остаточных количеств бифеназата заключалась в выборе условий экстракции для максимально полного и селективного извлечения пестицида из анализируемых матриц, а также в выборе условий очистки экстрактов от мешающих последующему хроматографическому анализу матричных компонентов.

Исходя из литературных данных по растворимости бифеназата в воде и органических растворителях [1, 3, 8], следует, что бифеназат является умеренно гидрофобным веществом (табл. 1).

Экстракция бифеназата. Из измельченных плодов огурца и яблок бифеназат успешно извлекали ацетонитрилом. Стоит отметить, что ввиду того что плоды огурца и яблок содержат большое количество воды, то при переходе воды из матрицы в ацетонитрил фактически экстрагентом выступала водно-ацетонитрильная смесь. При этом из-за различного содержания воды в матрицах и различия в природе матричных компонентов точное содержание воды в экстракте не было постоянным.

Для перехода к экстракционной системе с известным составом, для облегчения отделения ацетонитрильного экстракта от анализируемой матрицы, а также для отделения основной массы воды из экстракта с целью облегчения концентрирования упариванием на роторном вакуумном испарителе использовали свойство водно-ацетонитрильных смесей расслаиваться при добавлении таких неорганических солей, как хлорид натрия, сульфат аммония, гидрофосфат калия и др. [9, 10]. Данные экстракционные системы могут находить применение при определении фенолов, пестицидов и других веществ [9, 10].

Т а б л и ц а 1. Некоторые физико-химические свойства бифеназата [1, 3, 8]

Table 1. Some physico-chemical properties of bifenazate [1, 3, 8]

Свойство	Значение
Растворимость в воде, мг/л при 20 °С	2,06
Растворимость в органических растворителях, г/л при 20 °С	Ацетон – 210,7 Ацетонитрил – 96 Этилацетат – 102 Метанол – 44,7 Толуол – 24,7 Гексан – 0,23
Логарифм коэффициента распределения в системе <i>n</i> -октанол/вода ($\lg P_{ow}$) при 20 °С и pH 7	3,4
Температура плавления	122 °С
Температура кипения	Разлагается до кипения при 240 °С
Гидролитическая стабильность (DT ₅₀) при 25 °С	pH 4: 8,2 – 9,1 дней pH 5: 2,68 – 5,4 дней pH 7: 7,7 – 20 ч pH 9: 0,45 – 1,6 ч
Фотостабильность (DT ₅₀) при 25 °С	16,2 – 22 ч при pH 5

После встряхивания анализируемого образца с ацетонитрилом к полученной смеси добавляли сульфат аммония и гексан, который уменьшает растворимость в ацетонитриле воды и сульфата аммония, а также для отделения высокогидрофобных матричных компонентов. После экстракции и центрифугирования полученная система расслаивается на три жидких слоя: водно-солевой (над осадком анализируемой матрицы и нерастворившейся частью сульфата аммония), ацетонитрильный и гексановый. Для дальнейшей очистки отбирается аликвота среднего ацетонитрильного слоя.

На основании констант распределения P , определенных экспериментально или рассчитанных по растворимостям бифеназата в гексане, воде и ацетонитриле (табл. 2), видно, что для очистки ацетонитрильных экстрактов, полученных из растительного материала, может успешно использоваться экстракционная система гексан–20 %-ный водный раствор ацетонитрила (по объему). При этом бифеназат будет селективно извлекаться в гексан, а гидрофильные вещества останутся в водно-ацетонитрильной фазе.

Т а б л и ц а 2. Логарифмы констант распределения бифеназата в экстракционных системах гексан–водные растворы ацетонитрила (АН) при 20 °С

Table 2. Logarithms of the distribution constants of biphenazate in extraction systems hexane–aqueous solutions of acetonitrile (АН) at 20 °С

Вода	20 % АН	30 % АН	40 % АН	50 % АН	АН
2,0*	1,01	0,29	–0,37	–0,98	–2,6*

* Логарифмы констант распределения рассчитаны по растворимостям бифеназата в гексане, воде и ацетонитриле.

Таким образом, пробоподготовка анализируемых объектов заключалась в следующем.

Пробоподготовка яблок и огурцов при определении остаточных количеств бифеназата. Образец измельченных яблок (огурцов) массой 10 г помещали в центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой объемом 50 мл, прибавляли 10 мл ацетонитрила. Пробирку интенсивно встряхивали 2 мин. Далее в пробирку добавляли 7 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 3 мл гексана и еще встряхивали 2 мин. Пробирку центрифугировали в течение 5 мин при 3000 об./мин. Из среднего ацетонитрильного слоя отбирали аликвоту 5 мл, переносили в остродонную колбу на 50 мл, добавляли 20 мл воды, 25 мл гексана и интенсивно встряхивали 2 мин. Нижний слой отбрасывали, а верхний переносили в другую остродонную колбу на 50 мл и упаривали до ~0,5 мл на ротаторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а затем выдували досуха в токе воздуха. В виду того

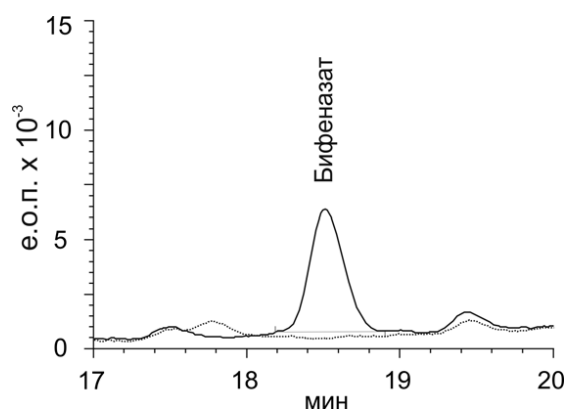


Рис. 2. Наложенные хроматограммы образцов яблок без добавки (пунктирная линия) и с добавкой 0,05 мг/кг бифеназата (сплошная), подготовленные по разработанной методике

Fig. 2. The overlaid chromatograms of samples of apples without the addition (dotted line) and with the addition of 0.05 mg/kg of bifenazate (solid), prepared according to the developed technique

матричным (ультрафиолетовым) детектированием ниже максимально допустимого уровня (МДУ), установленного в Беларуси [12] и странах Европейского союза [13] (табл. 3).

Наложенные хроматограммы образцов яблок без добавки и с добавкой 0,05 мг/кг, подготовленные по изложенной выше методике, приведены на рис. 2. Метрологические параметры методики приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Метрологические параметры методики определения бифеназата в яблоках и огурцах

Table 3. Metrological parameters of the developed technique for determination of bifenazate in apples and cucumbers

Анализируемый объект	МДУ, мг/кг	Метрологические параметры, $P = 0,95, n = 6$				
		предел определения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S %	доверительный интервал среднего, %
Яблоки	0,7	0,05	0,05–1,0	78,1	3,0	$\pm 2,4$
Огурцы	0,5	0,05	0,05–1,0	74,4	1,1	$\pm 0,9$

Таким образом, разработанная методика является очень простой, надежной, экспрессной (≤ 2 ч на 4 образца), довольно дешевой, характеризуется хорошей точностью, повторяемостью результатов и низкими пределами обнаружения, что позволяет определять бифеназат на уровне, равном или ниже максимально допустимого в яблоках и огурцах.

Разработанная методика была апробирована и успешно использована в лаборатории динамики пестицидов РУП «Институт защиты растений» для анализа плодов яблони и огурца на содержание остаточных количеств бифеназата после применения препарата Биомайт, КС (240 г/л бифеназата) на данных культурах.

Список использованных источников

1. Bifenazate. IUPAC. Gglobal availability of information on agrochemicals [Electronic resource] – Mode of access: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/76.htm>. – Date of access: 12.06.2019.
2. Bifenazate (219) [Electronic resource] – Mode of access: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation06/Bifenazate06.pdf. – Date of access: 12.06.2019.
3. EURL-SRM – Analytical Method Report [Electronic resource] – Mode of access: http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/meth_Bifenazate_EurlSRM.pdf. – Date of access: 12.06.2019.
4. Determination of 35 Pesticides and 3 Cannabinoids in Marijuana Edibles S.O.F.T. Lunch and Learn [Electronic resource] – Mode of access: <https://thecannabisscientist.com/fileadmin/tas/10215-app-note-UCT-supplied.pdf>. – Date of access: 12.06.2019.

5. Hengel, M. J. Analysis of pesticides in dried hops by liquid chromatography-tandem mass spectrometry / M. J. Hengel, M. Miller // *J. Agric. Food Chem.* – 2008. – Vol. 56, № 16. – P. 6851–6856. <https://doi.org/10.1021/jf8009624>
6. Mariappan, M. Determination of Multi-Pesticide Residues in Red Chili Powder Using QuEChERS and the Agilent 7000 Series Triple Quadrupole GC/MS System: Application Note [Electronic resource] / M. Mariappan, H. Kumar, C. Kandaswamy, S. Kulkurni. – Mode of access: http://hpst.cz/sites/default/files/uploaded_files/5991-4193en_determination_of_multipesticide_residue_in_red_chili_powder_using_quechers_and_the_agilent_7000series_qqq_gcms_system.pdf. – Date of access: 12.06.2019.
7. МУК 4.1.3100-13 Определение остаточных количеств бифеназата и D 3598 в воде, почве, яблоках и яблочном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Методические указания: утв. Роспотребнадзором 08.08.2013. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014. – 28 с.
8. New pesticide fact sheet. Bifenazate [Electronic resource] – Mode of access: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-000586_01-Jun-99.pdf. – Date of access: 12.06.2019.
9. Хроматографические и экстракционные свойства ацетонитрила и его смесей с водой / О. Б. Рудаков [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18, № 4. – С. 458–478.
10. Заяц, М. Ф. Разработка методик определения остаточных количеств гербицида галаксифен-метил в ячмене и рапсе / М. Ф. Заяц, С. М. Лешев // Журн. Белорус. гос. ун-та. химия. – 2019. – № 1. – С. 59–65.
11. SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. [Electronic resource] – Mode of access: https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf. – Date of access: 08.06.2019.
12. Об утверждении Санитарных норм и правил «Требования к применению, условиям перевозки и хранения пестицидов (средств защиты растений), агрохимикатов и минеральных удобрений», Гигиенического норматива «Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов (средств защиты растений) в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах» и признании утратившими силу некоторых постановлений Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь и их отдельных структурных элементов [Электронный ресурс]: постановление Министерства здравоохранения Республики Беларусь, 27 сентября 2012 г., № 149. – Mode of access: <https://registr.by/doc/1215904>. – Date of access: 08.06.2019.
13. Plants. EU Pesticides database. Current MRL values [Electronic resource] – Mode of access: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN>. – Date of access: 12.06.2019.

References

1. *Bifenazate. IUPAC. Gglobal availability of information on agrochemicals.* Available at: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/76.htm> (accessed 12 June 2019).
2. *Bifenazate (219).* Available at: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation06/Bifenazate06.pdf (accessed 12 June 2019).
3. *EURL-SRM – Analytical Method Report.* Available at: http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/meth_Bifenazate_EurlSRM.pdf (accessed 12 June 2019).
4. *Determination of 35 Pesticides and 3 Cannabinoids in Marijuana Edibles S.O.F.T. Lunch and Learn.* Available at: <https://thecannabisscientist.com/fileadmin/tas/10215-app-note-UCT-supplied.pdf> (accessed 12 June 2019).
5. Hengel M. J., Miller M. Analysis of pesticides in dried hops by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, vol. 56, no. 16, pp. 6851–6856. <https://doi.org/10.1021/jf8009624>
6. Mariappan M., Kumar H., Kandaswamy C., Kulkurni S. *Determination of Multi-Pesticide Residues in Red Chili Powder Using QuEChERS and the Agilent 7000 Series Triple Quadrupole GC/MS System: Application Note.* Available at: http://hpst.cz/sites/default/files/uploaded_files/5991-4193en_determination_of_multipesticide_residue_in_red_chili_powder_using_quechers_and_the_agilent_7000series_qqq_gcms_system.pdf (accessed 12 June 2019).
7. MG 4.1.3100-13. *Determination of residues of bifenazate and D 3598 in water, soil, apples and apple juice by high performance liquid chromatography.* Methodical guidelines: approved by Rospotrebnadzor on 08.08.2013. Moscow, Federal Center of Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 2014. 28 p. (In Russian).
8. *New pesticide fact sheet. Bifenazate.* Available at: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-000586_01-Jun-99.pdf (accessed 12 June 2019).
9. Rudakov O. B., Selemenev V. F., Rudakova L. V., Podolina E. A. Chromatographic and extraction properties of acetonitrile and mixtures of acetonitrile with water. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protessy = Sorption and chromatographic processes*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 458–478 (in Russian).
10. Zayats M. F., Leshev S. M. The development of methods for the determination of residues of the herbicide halauxifen-methyl in barley and rape. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya = Journal of the Belarusian State University. Chemistry*, 2019, no. 1, pp. 59–65 (In Russian).
11. SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. Available at: https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf (accessed 08 June 2019).
12. Resolution of the Ministry of Health of the Republic of Belarus No. 149 of 27.09.2012 “On the Approval of Sanitary Norms and Regulations” Requirements for the Application, Conditions of Transport and Storage of Pesticides (Plant Protection Products), Agrochemicals and Mineral Fertilizers”, Hygienic Standard “Hygienic Norms for the Content of Active

Substances of Pesticides (Plant protection products) in environmental objects, food raw materials, foodstuffs” and the recognition of some Resolutions invalid of the Chief Sanitary Doctor the Republic of Belarus and their individual structural elements”. Available at: <https://registr.by/doc/1215904> (accessed 08 June 2019) (in Russian).

13. *Plants. EU Pesticides database. Current MRL values.* Available at: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN> (accessed 12 June 2019).

Информация об авторах

Заяц Михаил Фёдорович – канд. хим. наук, зав. кафедрой. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mikhail_zayats@tut.by

Лецев Сергей Михайлович – д-р хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Information about the authors

Mikhail F. Zayats – Ph. D. (Chemistry), Head of the Department. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikhail_zayats@tut.by

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

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.466
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-429-435>

Поступила в редакцию 29.07.2019
Received 29.07.2019

**В. А. Гайдукевич¹, С. К. Петкевич¹, Е. Г. Каранкевич¹, П. В. Курман²,
З. И. Куваева¹, В. И. Поткин¹, В. А. Книжников¹**

¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь,
²Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ АЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРОЛИЛЛЕЙЦИЛГЛИЦИНАМИДА

Аннотация. *Трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцилглицинамид получен как взаимодействием этилового эфира *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцилглицина с метанольным раствором аммиака, так и реакцией амида глицина со смешанным ангидридом, синтезированным из *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцина и *изо*-бутилхлорформата. Удаление *трет*-бутилоксикарбонильной группы под действием муравьиной кислоты или диоксанового раствора хлористого водорода и обработка образующихся при этом солей соответствующим основанием давали пролиллейцилглицинамид, взаимодействием которого с хлорангидами уксусной, бензойной или 5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислот получены ацильные производные пролиллейцилглицинамида.

Ключевые слова: *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцилглицинамид, пролиллейцилглицинамид, хлорангидриды кислот, ацильные производные пролиллейцилглицинамида

Для цитирования. Синтез ацильных производных пролиллейцилглицинамида / В. А. Гайдукевич [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 429–435. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-429-435>

**V. A. Haidukevich¹, S. K. Petkevich¹, E. G. Karankevich¹, P. V. Kurman², Z. I. Kuvaeva¹,
V. I. Potkin, V. A. Knizhnikov¹**

¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
²Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS OF ACYLIC DERIVATIVES OF PROLYLLEUCYLGLYCINAMIDE

Abstract. Tert-butyloxycarbonylprolylleucylglycinamide is obtained both by the interaction of tert-butyloxycarbonylprolylleucylglycine ethyl ester with a methanolic ammonia solution and by the reaction of glycine amide with a mixed anhydride which was synthesized from tert-butyloxycarbonylprolylleucine and isobutylchloroformate. The removal of the tert-butyloxycarbonyl group by the action of formic acid or a dioxane solution of hydrogen chloride and treatment of the resulting salts with the corresponding base yielded a prolylleucylglycinamide, by the interaction of which with acetic, benzoic or 5-phenylisoxazole-3-carboxylic acids chlorides acyl derivatives of prolylleucylglycinamide are obtained.

Keywords: tert-butyloxycarbonylprolylleucylglycinamide, prolylleucylglycinamide, acid chlorides, acyl derivatives of prolylleucylglycineamide

For citation. Haidukevich V. A., Petkevich S. K., Karankevich E. G., Kurman P. V., Kuvaeva Z. I., Potkin V. I., Knizhnikov V. A. Synthesis of acylic derivatives of *prolylleucylglycinamide*. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 429–435 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-429-435>

Пептиды являются биологически активными веществами. На их основе созданы и широко применяются в лечебной практике лекарственные средства различного терапевтического действия. Амиды пептидов и их производные также проявляют высокую физиологическую активность [1–6], обладают эффективностью избирательного действия, что позволяет применять их в минимальных дозах и избежать побочных эффектов, могут быть использованы в качестве субстанций лекарственных препаратов. Однако в настоящее время в научной литературе описаны

единичные примеры синтеза производных амидов пептидов. Цель настоящей работы – оптимизация условий получения пролиллейцилглицинамида и разработка способа синтеза его ацильных производных.

Одним из путей получения амидов пептидов является взаимодействие эфиров *трет*-бутилоксикарбонильных производных пептидов с аммиаком [7]. В настоящей работе взаимодействием этилового эфира *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцилглицина, синтезированного по описанной методике [8] с использованием метода смешанных ангидридов и гидрохлорида этилового эфира глицина, с метанольным раствором аммиака с выходом 80 % получен *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцилглицинамид (**1**). Для завершения процесса амидирования необходимо выдерживание реакционной смеси при комнатной температуре в течение 10 сут. Взаимодействием смешанного ангидрида, синтезированного из *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцина и *изо*-бутилхлорформиата и вводимого в дальнейшие превращения без выделения в индивидуальном виде, с гидрохлоридом глицинамида в среде хлористого метилена при температуре $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцилглицинамид был получен с выходом около 20 %. Использование в качестве реакционной среды смеси диметилформамида и хлористого метилена позволило поднять выход целевого продукта до 55 %. Выход *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцилглицинамида, полученного двумя способами, в пересчете на исходный *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцин практически одинаков, однако при использовании гидрохлорида глицинамида сокращается количество стадий синтеза и продолжительность процесса.

Удаление *трет*-бутилоксикарбонильной аминокзащитной группы проводили как действием раствора хлористого водорода в диоксане, так и муравьиной кислотой. В результате реакций были получены чрезвычайно гигроскопичные вещества, что затруднило определение их физико-химических характеристик, однако образование гидрохлорида (**2**) и формиата (**3**) пролиллейцилглицинамида подтверждено данными ЯМР спектров.

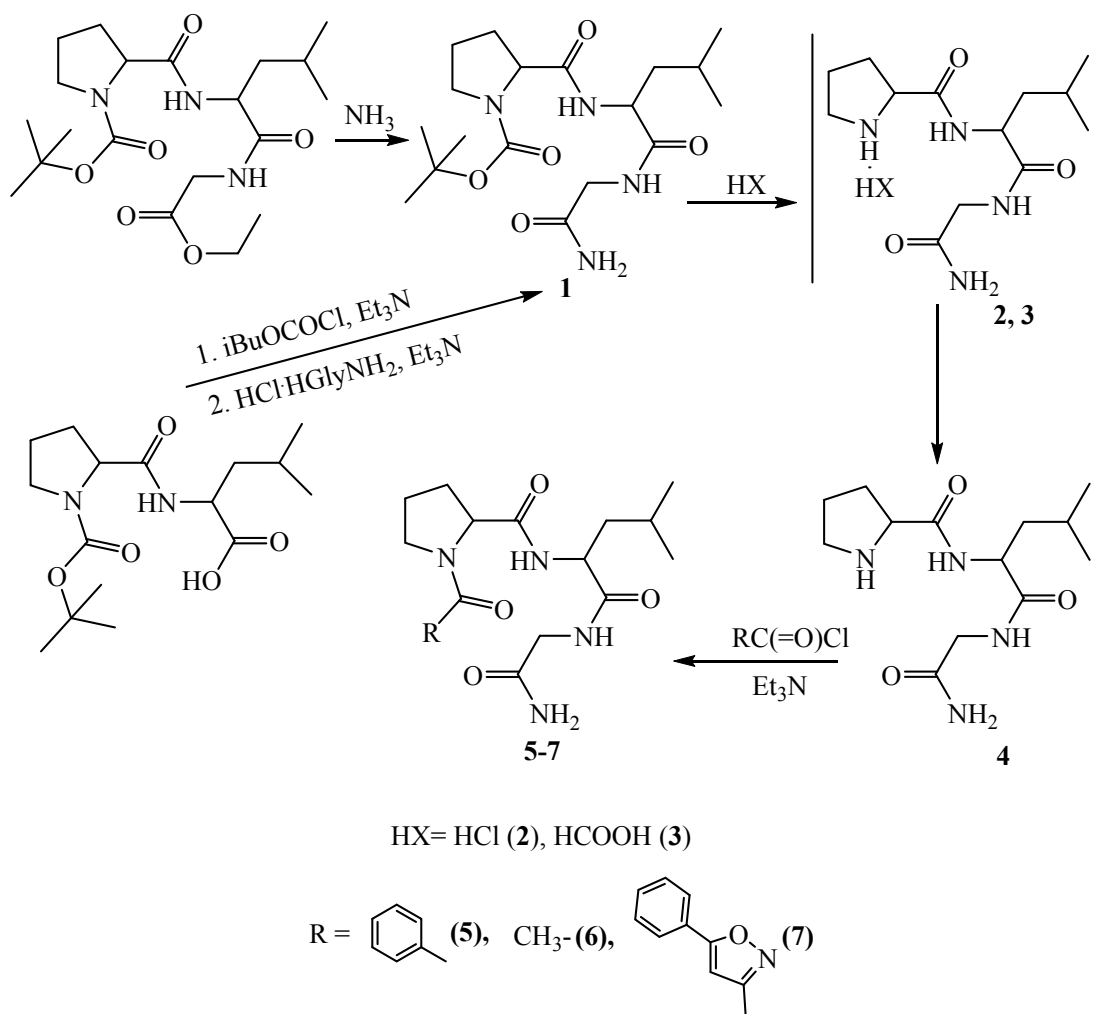
Так, в ЯМР ^1H спектре соединения (**2**) (D_2O) протоны метильных групп проявляются в виде двух дублетов при δ 0,79 м. д. (3H, J 6,0 Гц) и δ 0,83 м. д. (3H, J 6,0 Гц). Мультиплеты протонов CH_2 - и CH -групп остатков пролина и лейцина находятся в области δ 1,45–1,63 м. д. (3H), 1,86–2,02 м. д. (3H), 2,34–2,44 м. д. (1H), 3,25–3,36 м. д. (2H), 4,22–4,28 м (1H) и 4,29–4,36 м (1H). Квартет протонов CH_2 -группы глицинового остатка находится при δ 3,79 м. д. (2H, J 19 Гц). В ЯМР ^{13}C спектре гидрохлорида (**2**) при δ 20,93 и 22,06 м. д. присутствуют сигналы атомов углерода метильных групп. Атомы углерода CH_2 -групп проявляются при δ 23,71, 29,82, 39,43, 42,05 и 46,56 м. д., а CH -групп при δ 24,28, 53,09 и 59,51 м. д. Сигналы атомов углерода карбонильных групп находятся при δ 169,71, 173,84, 174,76 м. д.

В ЯМР ^1H спектре соединения (**3**) (D_2O) протоны метильных групп проявляются в виде двух дублетов при δ 0,83 м. д. (3H, J 6,0 Гц) и δ 0,87 м. д. (3H, J 6,0 Гц). Мультиплеты протонов CH_2 - и CH -групп остатков пролина и лейцина находятся в области δ 1,51–1,63 м. д. (3H), 1,90–2,05 м. д. (3H), 2,35–2,44 м. д. (1H), 3,29–3,40 м. д. (2H), 4,26–4,31 м (1H) и 4,33–4,38 м (1H). Квартет протонов CH_2 -группы глицинового остатка присутствует при δ 3,80 м. д. (2H, J 20 Гц). Синглет альдегидного атома водорода остатка муравьиной кислоты находится при δ 8,26 м. д. (1H). В ЯМР ^{13}C спектре соединения (**3**) сигналы атомов углерода метильных групп находятся при δ 20,91 и 22,04 м. д. Атомы углерода CH_2 -групп проявляются при δ 23,69, 29,78, 39,47, 42,03 и 46,50 м. д., а CH -групп при δ 24,27, 53,02 и 59,45 м. д. Сигналы атомов углерода амидных $\text{C}=\text{O}$ -групп находятся при δ 169,72, 173,79 и 174,69 м. д., а $\text{C}=\text{O}$ -группы остатка муравьиной кислоты при δ 167,46 м. д.

Обработка соединения (**2**) эквимолярным количеством этилата натрия, а соединения (**3**) водным раствором аммиака давала целевой пролиллейцилглицинамид (**4**).

Амид (**4**) также получен нами пропусканьем водных растворов солей (**2**) и (**3**) через колонку, заполненную полистирольным анионитом АВ-17 в OH^- -форме. Данный метод позволяет легко отделить все кислотные примеси, которые могут присутствовать в образцах солей (**2**) и (**3**).

Взаимодействием пролиллейцилглицинамида с хлорангидридами уксусной, бензойной или 5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислот в среде тетрагидрофурана (ТГФ) в присутствии триэтиламина получены ацильные производные пролиллейцилглицинамида (**5–7**). Строение полученных соединений подтверждено данными ИК, ЯМР спектров и элементного анализа. В ЯМР



спектрах ацильных производных (5–7), как и в спектрах соединения (1), наблюдается удвоение ряда сигналов. Однако интегральные интенсивности сигналов протонов различных группировок в ЯМР ¹H спектрах, соотношение количества сигналов, относящихся к CH₃-, CH₂-, CH- и C=O-группировкам в ЯМР ¹³C спектрах, и данные хромато-масс анализа (наличие на хроматограммах одного сигнала, которому в масс-спектре соответствует пик максимальной интенсивности с *m/z* [M+H]⁺), подтверждают приведенные структуры и указывают на наличие пространственных изомеров в образцах соединений.

Экспериментальная часть. Все операции проведены с использованием безводных органических растворителей. ИК спектры соединений записаны на ИК Фурье-спектрофотометре Protégé-460 с приготовлением образцов в виде таблеток с КВг. Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C регистрировали на спектрометре Bruker «Avance-500», химические сдвиги протонов измерены относительно сигналов остаточных протонов растворителей. ВЭЖХ-МС исследования были выполнены с использованием жидкостного хроматографа Agilent 1200 с масс-селективным детектором Agilent 6410 Triple Quad в режиме Positive ESI MS2 Scan. Колонка ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4,6 × 50 мм; 1,8 мкм). Мобильная фаза: вода, содержащая 0,05 % (v/v) муравьиной кислоты – ацетонитрил (от 40 до 90 % за 10 мин). Скорость элюирования 0,5 мл/мин. Оптическая активность соединений измерена на поляриметре АТАГО AP-300.

Трет-бутилоксикарбонилпролиллейцилглицинамид (1).

а). 41,35 г (100 ммоль) этилового эфира *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцилглицина растворяли в 150 мл 5 н. раствора аммиака в метаноле. Реакционную смесь выдерживали в герметично закрытой колбе при комнатной температуре в течение 10 дней. Смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении, продукт реакции экстрагировали из остатка ТГФ, раствор

фильтровали и концентрировали отгонкой растворителя до появления кристаллов. Выпавший после добавления 100 мл диэтилового эфира и выдерживания смеси при температуре 5 °С в течение 12 ч осадок отфильтровывали, последовательно промывали диэтиловым эфиром, гексаном и сушили при пониженном давлении. После переосаждения из ТГФ эфиром получали 30,75 г (80 %) соединения (1), т. пл. 140–141 °С, $[\alpha]_D^{20} = -68,2^\circ$ (с = 2, MeOH) (т. пл. 137–139 °С, $[\alpha]_D^{20} = -71^\circ$ (с = 1, MeOH) [8]). ИК спектр, ν см⁻¹: 1683, 1669, 1647, 1630 (C=O); 1553, 1530 (NH_{амид}). Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ , м. д.: 0,88–0,98 м (6H); (1,40 с, 1,45 с) (9H); 1,53–1,76 м (3H); 1,78–2,03 м (3H); 2,14–2,26 м (1H); 3,35–3,45 м (1H); 3,45–3,54 м (1H); 3,68–3,80 м (1H); 3,80–3,94 м (1H); 4,16–4,24 м (1H); 4,35–4,33 м (1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21,87 (CH₃CH); 22,22 (CH₃CH); 23,34 (CH₃CH); 23,52 (CH₃CH); 24,52 (CH₂); 25,46 (CH₂); 25,75 (CHCH₃); 25,87 (CHCH₃); 28,66 (CH₃C); 28,75 (CH₃C); 31,17 (CH₂); 32,35 (CH₂); 40,86 (CH₂); 41,50 (CH₂); 43,15 (CH₂); 43,37 (CH₂); 47,87 (CH₂); 48,26 (CH₂); 53,57 (CHCO); 53,74 (CHCO); 61,05 (CHCO); 61,54 (CHCO); 81,27 (CMe₃); 81,45 (CMe₃); 155,88 (CO); 156,79 (CO); 174,12 (CO); 174,20 (CO); 175,14 (CO); 175,81 (CO); 176,02 (CO); 176,53 (CO). Найдено, %: С 56,42, Н 8,63, N 14,26. C₁₈H₃₂N₄O₅. Вычислено, %: С 56,23, Н 8,39, N 14,57.

б). К раствору 32,84 г (100 ммоль) *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцина в 150 мл хлористого метилена добавляли 10,12 г (100 ммоль) триэтиламина, полученный раствор охлаждали до –15 °С и к нему по каплям добавляли 13,66 г (100 ммоль) *изо*-бутилхлорформиата. После перемешивания при температуре –15 °С в течение 20 мин к реакционной смеси добавляли охлажденную до –15 °С суспензию 12,16 г (110 ммоль) гидрохлорида глицинамида в 100 мл диметилформамида и по каплям 11,14 г (110 ммоль) охлажденного триэтиламина, поддерживая температуру реакционной смеси –15 ± 1 °С. После добавления триэтиламина смесь перемешивали при температуре –12 ± 2 °С в течение 3 ч, температуру медленно доводили до комнатной и оставляли на ночь. Полученную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении, продукт реакции экстрагировали из остатка хлористым метиленом, раствор фильтровали, последовательно промывали 0,8 н. соляной кислотой (3×100 мл), водой (2×100 мл), насыщенным раствором бикарбоната натрия (3×100 мл), водой (3×100 мл) и сушили над сульфатом натрия. Полученный раствор фильтровали и концентрировали отгонкой растворителя при пониженном давлении до объема 50 мл. Выпавший после добавления 200 мл охлажденного гексана осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в вакууме. После переосаждения из ТГФ эфиром получали 21,14 г (55 %) соединения (1), т. пл. 138–140 °С, $[\alpha]_D^{20} = -69^\circ$ (с = 2, MeOH). ЯМР спектры соединения идентичны описанным выше.

Пролиллейцилглицинамид (4).

а). 19,22 г (50 ммоль) *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцилглицинамида растворяли в 75 мл 99,5 %-ной муравьиной кислоты. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при комнатной температуре. К остатку добавляли 50 мл 25 %-ного водного раствора аммиака, смесь перемешивали 2 ч, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой (3×20 мл) и сушили при пониженном давлении. После перекристаллизации из смеси метанол : ТГФ : диэтиловый эфир (1 : 1 : 4) получали 9,67 г (68 %) соединения (4), т. пл. 114–117 °С, $[\alpha]_D^{20} = -56^\circ$ (с = 2, MeOH) (т. пл. 119–120 °С, $[\alpha]_D^{20} = -55^\circ$ (с = 1,06, H₂O [9]). ИК спектр, ν см⁻¹: 1685, 1672, 1661 (C=O); 1557, 1526 (NH_{амид}). Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ , м.д.: 0,92 д (3H, J 6,5 Гц); 0,96 д (3H, J 6,5 Гц); 1,59–1,68 м (3H); 1,59–1,68 м (3H); 1,68–1,81 м (3H); 2,07–2,15 м (1H); 2,88–2,98 м (2H); 3,66–3,70 м (1H); 3,76 д (1H, J 17 Гц); 3,90 д (1H, J 17 Гц); (1H); 4,34 т (1H, J 7,3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 22,01 (CH₃); 23,41 (CH₃); 25,96 (CHMe₂); 27,02 (CH₂); 31,94 (CH₂); 41,63 (CH₂); 43,17 (CH₂); 48,03 (CH₂); 53,32 (CHCO); 61,41 (CHCO); 174,15 (CO); 175,11 (CO); 177,63 (CO). Найдено, %: С 54,65, Н 8,83, N 19,26. C₁₃H₂₄N₄O₃. Вычислено, %: С 54,91, Н 8,51, N 19,70.

б). К раствору 19,22 г (50 ммоль) *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцилглицинамида в 150 мл диоксана добавляли 60 мл 6 н. раствора хлористого водорода в диоксане. Смесь перемешивали в течение 3 ч и концентрировали отгонкой растворителя при пониженном давлении до объема 50 мл. Выпавший после добавления 150 мл диэтилового эфира осадок отделяли от маточного раствора, промывали диэтиловым эфиром, сушили при пониженном давлении и растворяли в 150 мл этанола. К раствору добавляли раствор этилата натрия, полученный из 1,26 г (55 ммоль)

натрия и 50 мл этанола, реакционную смесь перемешивали 1 ч, к смеси добавляли 20 мл хлороформа, перемешивали 2 ч, фильтровали и из полученного раствора растворитель удаляли при пониженном давлении. После перекристаллизации из смеси метанол : ТГФ : диэтиловый эфир (1 : 1 : 4) получали 10,80 г (76 %) (4), т. пл. 116–118 °С, $[\alpha]_D^{20} = -56,8^\circ$ (с = 2, MeOH). ЯМР спектры соединения идентичны описанным выше.

в). Образец неочищенного гидрохлорида или формиата пролиллейцилглицинамида, полученного из 7,69 г (20 ммоль) *трет*-бутилоксикарбонилпролиллейцилглицинамида и раствора соответствующей кислоты по описанным выше методикам, растворяли в 300 мл дистиллированной воды, раствор фильтровали и пропускали через колонку, заполненную анионитом АВ-17 в ОН⁻ форме (обменная емкость по иону СГ⁻ – 200 мг-экв, элюент – вода, контроль выхода целевого продукта осуществляли методом ТСХ). Полученный раствор фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток сушили в вакууме при температуре 45 °С. Очистку образцов проводили кристаллизацией из смеси метанол : ТГФ : диэтиловый эфир (1 : 1 : 4). Выход целевого пролиллейцилглицинамида 70–75 %. Спектры образцов идентичны описанным выше.

Н-бензоилпролиллейцилглицинамид (5). К раствору 5,69 г (20 ммоль) пролиллейцилглицинамида в 150 мл ТГФ добавляли 2,02 г (20 ммоль) триэтиламина и по каплям 2,81 г (20 ммоль) бензоилхлорида. Реакционную смесь перемешивали 8 ч, фильтровали и полученный раствор концентрировали отгонкой растворителя при пониженном давлении до объема 20 мл. Выпавший после добавления 100 мл эфира осадок отфильтровывали, промывали эфиром и сушили в вакууме. После переосаждения из ТГФ гексаном получали 5,75 г (74 %) соединения (5), т. пл. 179–181 °С, $[\alpha]_D^{20} = -98,9^\circ$ (с = 2, MeOH). ИК спектр, ν см⁻¹: 1681, 1668, 1652, 1618 (C=O); 1513 (NH_{амид}). Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ , м. д.: [0,84 д (J 6,5 Гц), 0,90 д (J 6,5 Гц), 0,98 д (J 6,5 Гц), 1,01 д (J 6,5 Гц)] (6H); [1,24–1,40 м, 1,63–1,82 м, 1,83–1,92 м, 1,93–2,08 м, 2,25–2,37 м] (7H); [3,51–3,64 м, 3,66–3,77 м, 3,85–3,96 м] (4H); [4,01–4,05 м, 4,32–4,36 м, 4,43–4,46 м, 4,57–4,61 м] (2H); [7,38–7,50 м, 7,56–7,60 м] (5H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 21,98 (CH₃); 22,01 (CH₃); 23,36 (CH₃); 23,48 (CH₃); 23,76 (CH₂); 25,41 (CHMe₂); 25,96 (CHMe₂); 26,31 (CH₂); 30,87 (CH₂); 33,11 (CH₂); 40,96 (CH₂); 41,19 (CH₂); 43,10 (CH₂); 43,19 (CH₂); 48,51 (CH₂); 51,70 (CH₂); 53,57 (CHCO); 53,85 (CHCO); 61,96 (CHCO); 63,19 (CHCO); 127,78 (CH_{аром}); 128,27 (CH_{аром}); 129,42 (CH_{аром}); 129,48 (CH_{аром}); 131,00 (CH_{аром}); 131,52 (CH_{аром}); 137,27 (C_{аром}); 138,05 (C_{аром}); 172,18 (CO); 172,87 (CO); 174,08 (CO); 174,28 (CO); 174,78 (CO); 175,11 (CO); 175,16 (CO). Масс-спектр, *m/z* (I, %): 390 (20), 389 (100) [M+H]⁺, 372 (9). Найдено, %: С 62,05, Н 7,51, N 14,24. C₂₀H₂₈N₄O₄. Вычислено, %: С 61,84, Н 7,27, N 14,42.

Н-ацетилпролиллейцилглицинамид (6). К раствору 5,69 г (20 ммоль) пролиллейцилглицинамида в 250 мл ТГФ добавляли 2,02 г (20 ммоль) триэтиламина и по каплям 1,57 г (20 ммоль) ацетилхлорида. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч, фильтровали, полученный раствор концентрировали отгонкой растворителя при пониженном давлении до объема 20 мл. Выпавший после добавления 100 мл диэтилового эфира осадок отфильтровывали, промывали эфиром и сушили в вакууме. После переосаждения из ТГФ диэтиловым эфиром получали 4,63 г (71 %) соединения (6), т. пл. 77–80 °С, $[\alpha]_D^{20} = -79,3^\circ$ (с = 2, MeOH). ИК спектр, ν см⁻¹: 1680, 1660 шир., 1631 (C=O); 1537 шир. (NH_{амид}). Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ , м. д.: [0,92 д (J 6,5 Гц), 0,96 д (J 6,5 Гц)] (6H); [1,63–1,74 м, 1,84–1,91 м, 1,96–2,05 м, 2,17–2,27 м, 2,29–2,37 м] (7H); [1,95 с, 2,09 с] (3H); [3,53–3,61 м, 3,64–3,69 м, 3,71–3,76 м, 3,88–3,95 м] (4H); [4,31 т (J 7,5 Гц), 4,34–4,39 м, 4,45–4,48 м] (2H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 21,83 (CH₃); 21,88 (CH₃); 22,16 (CH₃); 22,37 (CH₃); 23,34 (CH₃); 23,50 (CH₃); 23,84 (CH₂); 25,80 (CH₂); 25,92 (CHMe₂); 26,00 (CHMe₂); 30,96 (CH₂); 33,11 (CH₂); 40,89 (CH₂); 41,26 (CH₂); 43,11 (CH₂); 43,22 (CH₂); 48,03 (CH₂); 49,52 (CH₂); 53,60 (CHCO); 53,72 (CHCO); 61,54 (CHCO); 62,23 (CHCO); 172,45 (CO); 173,02 (CO); 174,15 (CO); 174,39 (CO); 174,82 (CO); 175,05 (CO); 175,21 (CO); 175,35 (CO). Масс-спектр, *m/z* (I, %): 328 (14), 327 (100) [M+H]⁺, 310 (21), 253 (16). Найдено, %: С 55,02, Н 8,24, N 16,95. C₁₅H₂₆N₄O₄. Вычислено, %: С 55,20, Н 8,03, N 17,17.

Н-(5-фенилизоксазол-3-карбокси)-пролиллейцилглицинамид (7). К суспензии 2,84 г (10 ммоль) пролиллейцилглицинамида в 10 мл ТГФ добавляли 1,01 г (10 ммоль) триэтиламина и по каплям раствор 2,08 г (10 ммоль) хлорангидрида 5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислоты в 15 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 12 ч, выпавший осадок отфильтровывали, последовательно промывали ТГФ (2×10 мл), водой (3×15 мл) и сушили в вакууме до постоянной массы. После пере-

осаждения из смеси метанол–хлороформ (1 : 2) диэтиловым эфиром получали 3,01 г (66 %) соединения (7), т. пл. 223–226 °С, $[\alpha]_D^{20} = -99,6^\circ$ ($c = 1$, MeOH, CHCl₃). ИК спектр, ν см⁻¹: 1682, 1667, 1621, 1610 (C=O); 1520 шир. (NH_{амид}). Спектр ЯМР ¹H [(CD₃)₂SO], δ , м. д.: [0,64 д (*J* 6,0 Гц), 0,78 д (*J* 6,0 Гц), 0,84 д (*J* 6,0 Гц), 0,89 д (*J* 6,0 Гц)] (6H); [1,39–1,67 м, 1,78–2,01 м, 2,08–2,14 м, 2,15–2,28 м] (7H); [3,51–3,84 м, 3,91–4,00 м] (4H); [4,15–4,20 м, 4,23–4,28 м, 4,51–4,54 м, 4,88–4,91 м] (2H); [6,93–6,95 м, 7,0–7,05 м] (2H, NH₂); [7,08 с, 7,12 с] (1H); 7,42–7,50 м (3H); 7,79–7,85 м (2H); 7,88–7,91 м (1H, NH); 8,21–8,29 м (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 21,83 (CH₃); 21,78 (CH₃); 22,38 (CH₂); 23,44 (CH₃); 23,49 (CH₃); 24,51 (CHMe₂); 24,80 (CHMe₂); 25,14 (CH₂); 29,45 (CH₂); 32,25 (CH₂); 39,97 (CH₂); 40,13 (CH₂); 42,43 (CH₂); 42,67 (CH₂); 47,85 (CH₂); 49,74 (CH₂); 52,01 (CHCO); 52,06 (CHCO); 61,63 (CHCO); 61,96 (CHCO); 101,00 (CH=); 101,57 (CH=); 125,99 (C_{Ph}); 126,09 (C_{Ph}); 126,65 (C_{Ph}); 126,74 (C_{Ph}); 129,40 (C_{Ph}); 129,43 (C_{Ph}); 130,89 (C_{Ph}); 130,92 (C_{Ph}); 159,27 (CCO); 159,60 (CCO); 160,28 (CO); 160,42 (CO); 169,87 (C_{Ph}); 169,89 (C_{Ph}); 171,42 (CO); 171,68 (CO); 171,98 (CO); 172,38 (CO); 172,58 (CO); 172,61 (CO). Масс-спектр, *m/z* (I, %): 457 (24), 456 (100) [M+H]⁺, 439 (18), 382 (7). Найдено, %: С 60,51, Н 6,64, N 15,22. С₂₃Н₂₉Н₅О₅. Вычислено, %: С 60,65, Н 6,42, N 15,37.

Список использованных источников

1. Pan, W. From MIF-1 to endomorphin: the Tyr-MIF-1 family of peptides / W. Pan, A. J. Kastin // *Peptides*. – 2007. – Vol. 28, № 12. – P. 2411–2434. <https://doi.org/10.1016/j.peptides.2007.10.006>
2. Prolyl-leucyl-glycinamide, cyclo(leucylglycine), and derivatives block development of physical dependence on morphine in mice / R. Walter [et al.] // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. – 1979. – Vol. 76, № 1. – P. 518–520. <https://doi.org/10.1073/pnas.76.1.518>
3. Brain activation by peptide Pro-Leu-Gly-NH₂ (MIF-1) / R. S. Khan [et al.] // *Int. J. Pept.* – 2010. – Vol. 2010. – Article ID 537639, 10 pages. <https://doi.org/10.1155/2010/537639>
4. Cyclo(Phe-Pro) produced by the human pathogen *Vibrio vulnificus* inhibits host innate immune responses through the NF- κ B pathway / K. Kim [et al.] // *Infect. Immun.* – 2015. – Vol. 83, № 3. – P. 1150–1161. <https://doi.org/10.1128/IAI.02878-14>
5. Novel peptide inhibitor of dipeptidyl peptidase IV (Tyr-Pro-D-Ala-NH₂) with anti-inflammatory activity in the mouse models of colitis / M. Salaga [et al.] // *Peptides*. – 2018. – Vol. 108. – P. 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.peptides.2018.08.011>
6. Borthwick, A. D. 2,5-Diketopiperazines: synthesis, reactions, medicinal chemistry, and bioactive natural products / A. D. Borthwick // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112, № 7. – P. 3641–3716. <https://doi.org/10.1021/cr200398y>
7. Ivanov, A. K. Synthesis of the amide of the C-terminal tetrapeptide of the sequence of oxytocin / A. K. Ivanov, A. A. Antonov, I. A. Donetskii // *Chem. Nat. Comp.* – 1992. – Vol. 28, № 3. – P. 344–349. <https://doi.org/10.1007/BF00630256>
8. Препаративный синтез L-пролил-L-лейцилглицина / Е. И. Гордашникова [и др.] // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* – 2016. – Вып. 2. – С. 50–54.
9. Beyerman, H. C. Asynthesis of oxytocin / H. C. Beyerman, J. S. Bontekoe, A. C. Koch // *RecueildesTravauxChimiques desPays-Bas.* – 1959. – Vol. 78, № 12. – P. 935–946. <https://doi.org/10.1002/recl.19590781202>

References

1. Pan W., Kastin A. J. From MIF-1 to endomorphin: the Tyr-MIF-1 family of peptides. *Peptides*, 2007, vol. 28, no. 12, pp. 2411–2434. <https://doi.org/10.1016/j.peptides.2007.10.006>
2. Walter R., Ritzmann R. F., Bhargava H. N., Flexner L. B. Prolyl-leucyl-glycinamide, cyclo(leucylglycine), and derivatives block development of physical dependence on morphine in mice. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1979, vol. 76, no. 1, pp. 518–520. <https://doi.org/10.1073/pnas.76.1.518>
3. Khan R. S., Yu C., Kastin A. J., He Y., Ehrensing R. H., Hsueh H., Stone K. P., Pan W. Brain activation by peptide Pro-Leu-Gly-NH₂ (MIF-1). *International Journal of Peptides*, 2010, vol. 2010, article ID 537639, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1155/2010/537639>
4. Kim K., Kim N. J., Kim S. Y., Kim I. H., Kim K. S., Lee G. R. Cyclo(Phe-Pro) produced by the human pathogen *Vibrio vulnificus* inhibits host innate immune responses through the NF- κ B pathway. *Infection and Immunity*, 2015, vol. 83, no. 3, pp. 1150–1161. <https://doi.org/10.1128/IAI.02878-14>
5. Salaga M., Binienda A., Draczkowski P., Kosson P., Kordek R., Jozwiak K., Fichna J. Novel peptide inhibitor of dipeptidyl peptidase IV (Tyr-Pro-D-Ala-NH₂) with anti-inflammatory activity in the mouse models of colitis. *Peptides*, 2018, vol. 108, pp. 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.peptides.2018.08.011>
6. Borthwick A. D. 2,5-Diketopiperazines: synthesis, reactions, medicinal chemistry, and bioactive natural products. *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, no. 7, pp. 3641–3716. <https://doi.org/10.1021/cr200398y>
7. Ivanov A. K., Antonov A. A., Donetskii I. A. Synthesis of the amide of the C-terminal tetrapeptide of the sequence of oxytocin. *Chemistry of Natural Compounds*, 1992, vol. 28, no. 3, pp. 344–349. <https://doi.org/10.1007/BF00630256>
8. Gordashnikova E. I., Gaidukevich V. A., Popova L. A., Knizhnikov V. A. Preparative synthesis of prolylleucylglycine. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seryya khimichnykh nauk = Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2016, no. 2, pp. 50–54 (in Russian).
9. Beyerman H. C., Bontekoe J. S., Koch A. C. A synthesis of oxytocin. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1959, vol. 78, no. 12, pp. 935–946. <https://doi.org/10.1002/recl.19590781202>

Информация об авторах

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

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

Каранкевич Елена Григорьевна – канд. хим. наук, зав. лаб. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: extract@ifoch.bas-net.by

Курман Петр Владимирович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Акад. В. Ф. Куревича, д. 5, корп. 2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: peter_kurman@tut.by

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

Поткин Владимир Иванович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, зав. отделом. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

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

Information about the authors

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

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

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

Peter V. Kurman – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: peter_kurman@tut.by

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

Vladimir I. Potkin – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, 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

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

ISSN 1561-8301 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 547.288+3:547.759.32

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-436-441>

Поступила в редакцию 15.01.2019

Received 15.01.2019

Д. В. Лопатик, З. И. Куваева, О. М. Бондарева, В. Э. Найдёнов, Л. Ю. Тычинская

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

СИНТЕЗ АЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛО[5,4-*b*]ИНДОЛА

Аннотация. 2-амино-4-ацетилтиазоло[5,4-*b*]индол и его 7-бромзамещенный аналог содержат свободную амино-группу и являются исходными соединениями для химической модификации с целью получения на их основе ряд функциональных производных, обладающих терапевтической активностью. Взаимодействием указанных 2-амино-тиазоло[5,4-*b*]индолов с янтарным и малеиновым ангидридами были получены соответствующие имидо- и амидо-производные, представляющие интерес для создания на их основе лекарственных средств антигипоксического и актопротекторного действия.

Ключевые слова: 2-амино-4-ацетилтиазоло[5,4-*b*]индол, 2-амино-7-бром-4-ацетилтиазоло[5,4-*b*]индол, сукцинимиды, сукцинамидокислоты, малеимиды, малеамидокислоты

Для цитирования. Синтез ацильных производных тиазоло[5,4-*b*]индола / Д. В. Лопатик [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 436–441. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-436-441>

D. V. Lopatik, Z. I. Kuvaeva, O. M. Bondareva, V. E. Naidenov, L. Yu. Tychinskaya

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

SYNTHESIS OF ACYL DERIVATIVES OF THIAZOLO[5,4-*b*]INDOLE

Abstract. 2-Amino-4-acetylthiazolo[5,4-*b*]indole and its bromosubstituted analogue contain a free amino group and are initial compounds for chemical modification in order to obtain on their basis functional derivatives having high therapeutic activity. By the interaction of these 2-amino-4-acetylthiazolo[5,4-*b*]indoles with succinic and maleic anhydrides, the corresponding imides and amides were obtained, which are of interest for use in order to create on their basis antihypoxic and actoprotective agents.

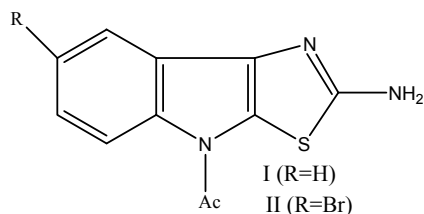
Keywords: 2-amino-4-acetylthiazolo [5,4-*b*]indole, 2-amino-7-bromo-4-acetylthiazolo[5,4-*b*]indole, succinimides, succinamidoacides, maleimides, maleamidoacides

For citation. Lopatik D. V., Kuvaeva Z. I., Bondareva O. M., Naidenov V. E., Tychinskaya L. Yu. Synthesis of acyl derivatives of thiazolo[5,4-*b*]indole. *Vestsi Natsyynal'nal akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 436–441. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-436-441>

Введение. Синтез производных индола является объектом многочисленных исследований вследствие уникального многообразия образующихся структур и наличия биологической активности соединений данного ряда [1]. В последние годы синтезировано обширное число новых веществ, представляющих собой конденсированные производные индола, например тиазоло[5,4-*b*]индолы, проявляющие высокую антигипоксическую эффективность в сочетании с противоэдематозным, гепатопротекторным и актопротекторным действием [2–9].

Подобные лекарственные средства особенно необходимы для целей фармакологической защиты лиц, принимающих участие в ликвидации последствий природных аварий и антропогенных катастроф. Люди, работающие в экстремальных условиях, подвергаются гипоксии, при которой страдают легкие, сердце, печень, мозг и зрение. Антигипоксанты способствуют улучшению доставки кислорода к жизненно важным органам человека и защищают от гибели клетки организма. Актопротекторные препараты повышают работоспособность и физическую выносливость, а также предназначены для понижения чувства тревоги и страха. Особенно повысился интерес к производным индола в связи с установленными их способностями оказывать профилактическое и лечебное действие при онкологических, вирусных и некоторых гормонозависимых заболеваниях [10–14].

В представленной работе объектом исследования являлись вещества, синтезированные на основе 2-амино-4-ацетилтиазоло[5,4-*b*]индола (I) и его бромзамещенного аналога (II), содержащие в положении 2 свободную аминогруппу:

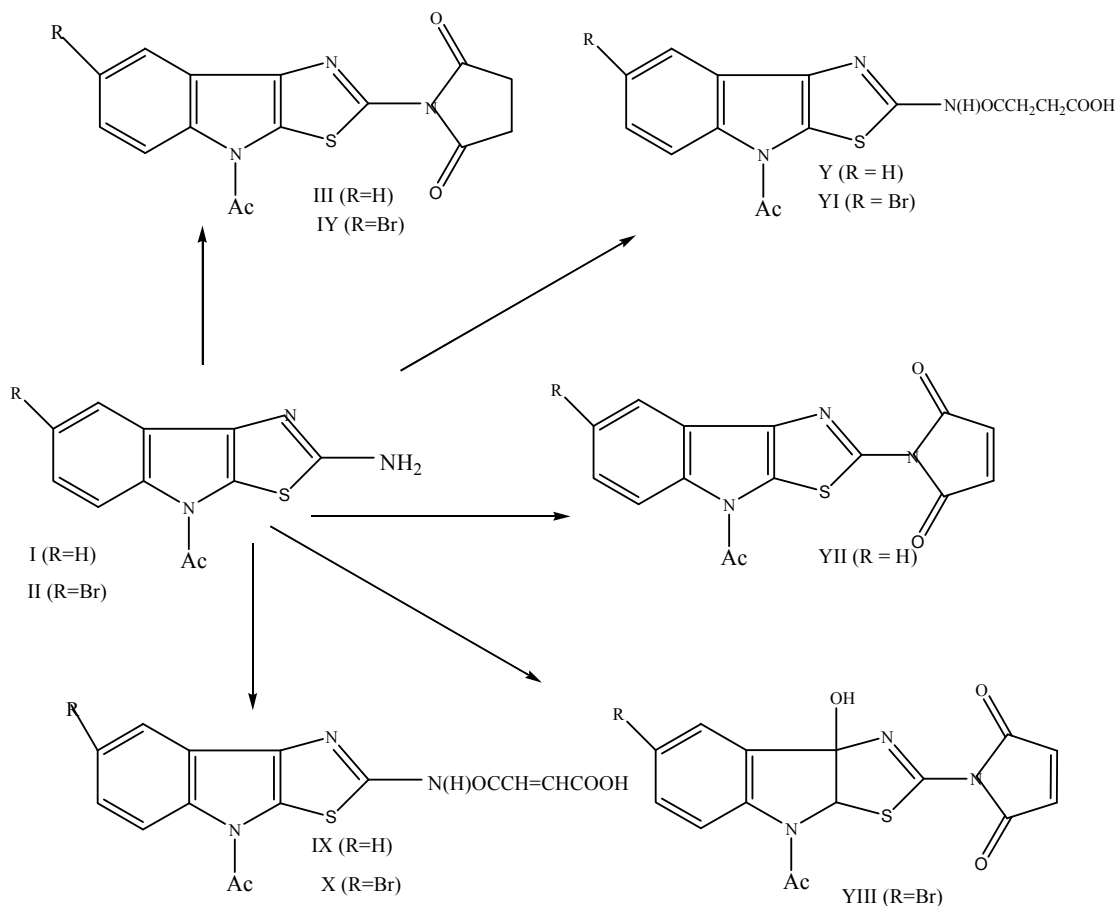


Эти гетероциклические основания получают из соответствующих гидробромидов, синтезированных при использовании в качестве исходных соединений N-ацетил-3-индолинонов путем их бромирования и конденсирования с тиомочевиной с последующей дегидратацией [4].

Цель работы – получение биологически активных веществ – производных конденсированных тиазоло[5,4-*b*]индолов, содержащих фармакофорные имидные циклы и амидокислотные группы. Основная задача – сравнение реакционной способности аминогрупп исходных тиазолоиндолов, а также идентификация получаемых соединений и определение их физико-химических характеристик.

В качестве исходных веществ использовали следующие соединения: 2-амино-4-ацетил[5,4-*b*]индол (**I**) и 2-амино-7-бром-4-ацетил[5,4-*b*]индол (**II**). Эти соединения содержат свободную аминогруппу в тиазольном цикле. Представляло интерес получение на их основе производных по аминогруппе с использованием диангидридов карбоновых кислот – янтарной и малеиновой. Указанные кислоты обычно используются при производстве фармацевтических субстанций для нейтрализации основных групп.

Результаты и их обсуждение. Исходные тиазоло[5,4-*b*]индолы являются высокоплавкими веществами и плохо растворимы в органических растворителях. Синтез целевых соединений удалось осуществить при использовании в качестве растворителя ДМФА или проводить реакцию в расплаве исходного ангидрида карбоновой кислоты при повышенной температуре. Получение производных 2-амино-4-ацетилтиазоло[4,5-*b*]индолов с ангидридом янтарной (соединения **III**, **IV**, **V** и **VI**) и ангидридом малеиновой кислоты (соединения **VII**, **VIII**, **IX** и **X**) показаны на схеме:



При проведении реакций взаимодействия аминотиазолов с избытком янтарного ангидрида в расплаве образуются сукцинимиды **III** и **IV**, а в среде ДМФА – моноамиды **V** и **VI**. Осуществление реакции в случае применения **I** с малеиновым ангидридом в расплаве приводит к образованию соответствующего малеимида **VII**. Однако при проведении реакции в указанных условиях при использовании бромсодержащего аналога **II** был выделен продукт, данные элементного анализа которого не совпадали с вычисленными значениями для предполагаемого малеимида. Известно, что при взаимодействии циклического диангидрида с аминогруппой в процессе образования имидного цикла выделяется одна молекула воды. По всей вероятности, в данных условиях протекает присоединение выделяющейся молекулы воды к образующемуся продукту. Гидратация может протекать как по двойной связи малеимидного цикла с образованием гидроксисукцинимиды, так и по месту аннелирования тиазольной группы с индольным фрагментом молекулы.

Изучение ИК спектра полученного соединения показало присутствие полосы поглощения в области 1229 см^{-1} , что свидетельствует о наличии двойной связи в остатке малеинового ангидрида. Наличие полос поглощения при $3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ характерно для колебаний ОН-группы. При сравнении ИК спектра полученного соединения с ИК спектром сукцинимиды **IV** видно, что указанные области поглощения отсутствуют в ИК спектре соединения **IV**. Вероятно, в условиях реакции образуется 2-N-малеимид-7-бром-8^b-гидрокси-3^a,8^b-дигидротиазоло[5,4-b]индол (**VIII**). Образование этого продукта подтверждается данными элементного анализа. Можно предположить, что присутствие атома брома в бензольном кольце индольного бицикла активизирует молекулу соединения **II** и одновременно с образованием малеимидного цикла также протекает реакция гидратации в результате присоединения молекулы воды по двойной связи тиазольного кольца.

Моноамиды малеиновой кислоты **IX** и **X**, синтезируемые взаимодействием исходных **I** и **II** с малеиновым ангидридом при нагревании их в среде ДМФА, были получены и выделены без осложнений. Синтезированные производные являются твердыми порошкообразными веществами белого, желтого или оранжевого цвета, имеющие повышенную температуру плавления с разложением, частично растворимы в ДМФА, ДМСО и ацетонитриле. Соединения, содержащие имидные циклы, практически нерастворимы в указанных растворителях.

Имеются краткие сведения, касающиеся синтеза имидо- и моноамидопроизводных **I** и **II** с янтарным ангидридом [4]. Эти соединения запатентованы как вещества, имеющие низкую токсичность и проявляющие способность защищать организм от гипоксии и лечебное действие при токсическом отеке легких [8, 9]. Однако сведения о синтезе и свойствах производных **I** и **II**, получаемых при взаимодействии с малеиновым ангидридом, в литературе отсутствуют.

Данные элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии подтверждают идентичность полученных соединений с предлагаемыми формулами. В результате показано, что 2-аминотиазоло[5,4-b]индолы способны к взаимодействию по свободной аминогруппе с диангидридами карбоновых кислот. При этом в зависимости от условий реакции образуются соответствующие циклические имиды, а также моноамидопроизводные, содержащие остатки применяемой дикарбоновой кислоты со свободной карбоксильной группой.

Заключение. Выделены и охарактеризованы производные 2-амино-4-ацетил-тиазоло[5,4-b]индола и 2-амино-7-бром-4-ацетил[5,4-b]индола, содержащие сукцинимидные и малеимидные циклы, а также моноамидные группы модифицирующих карбоновых кислот со свободными карбоксильными группами. Полученные соединения содержат в молекуле фармакофорные центры, обеспечивающие расширение спектра биологической активности веществ. Установлено, что при взаимодействии 2-амино-7-бром-4-ацетил-тиазоло-[5,4-b]индола с малеиновым ангидридом в расплаве одновременно с образованием малеимидного цикла протекает, по всей вероятности, реакция гидратации образующегося соединения по месту аннелирования тиазольной группы. Сопоставление показателей по выходу полученных производных в однотипных реакциях свидетельствует о том, что бромзамещенный тиазолоиндол более активно вступает в реакции взаимодействия по свободной аминогруппе при сравнении с незамещенным аналогом.

Экспериментальная часть. Синтез исходных тиазолоиндолов **I** и **II** осуществляли по методике, описанной в работе [4]. Янтарный ангидрид и малеиновый ангидрид использовали марки «ч.д.а.». Температуру плавления определяли на столике Бозтиуса. ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Protege-460 фирмы Nicolet (США). Спектральное разрешение 4 см^{-1} . Спектры

ЯМР на ядрах ^1H запісывалі на ЯМР спектрометры AVANCE-500 (Bruker, Германія) з рабочай частотой 500 МГц. В якасстве растварцеля іспользавалі дейтэрыраваны дыметылсульфоксід (ДМСО- d_6), канцэнтрацыя ісследуемых аб'ектаў у растворах складала 1–3 %.

2-аміно-4-ацетілгіазол[5,4-*b*]індол (I) – порошокобразнае рэчыва сёрага колера з т. пл. 246–248 °С (літ. 247,5 °С [4]). Спектр ЯМР ^1H : 2,76 с (3H, CH_3); 7,19 уш. (2H, NH_2); 7,30 тд (1H, H^7); 7,31 тд (1H, H^6); 7,63 дд (1H, H^5); 7,90 уш. (1H, H^8). ІК спектр, см^{-1} : 3398, 3090 (NH_2); 1669 (амід I), 1634 (амід II); 1565 (піррол), 1383 ($-\text{CH}-$), 1307, 987, 734 (аром.). Найдэно, %: С 56,42, Н 3,80, N 17,90, S 14,05. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}$. Вылічана, %: С 57,14, Н 3,90, N 18,18, S 13,81.

2-аміно-7-бром-4-ацетілгіазол[5,4-*b*]індол (II). Порошокобразнае рэчыва белага колера з т. пл. 250–252 °С (літ. 250–252 °С з разлаганнем [4]). ІК спектр, см^{-1} : 3408, 3142 (NH_2), 1672 (амід I); 1638, 1540 (амід II), 1399 ($\text{RCHO}-$), 1371 ($-\text{CH}-$), 1301, 985, 793 (аром.). Найдэно, %: С 42,00, Н 2,54, N 13,27, S 9,09. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrN}_3\text{BrOS}$. Вылічана, %: С 42,58, Н 2,58, N 13,55 S 10,30.

2-N-сукцынімідо-4-ацетілгіазол[5,4-*b*]індол (III). Смесць 7,0 г (0,03 моль) злучэння I і 30,0 г (0,3 моль) янтарнага ангідрыда нагрэвалі пры перамяшванні пры тэмпературы 160 °С у тэчэнне 50 мін. Палучаны расплав ахладжалі, экстрагіравалі ацэтанам і этыловым спіртам. Палучалі 8,1 г прадукта белага колера з т. пл. 275 °С (літ. 264–265 °С [4]). Спектр ЯМР ^1H : 2,89 с (4H, 2 CH_2); 2,91 с (3H, CH_3); 7,47 тд (1H, H^7); 7,51 тд (1H, H^6); 7,95 дд (1H, H^5); 8,11 уш. (1H, H^8). ІК спектр, см^{-1} : 1771 (C=O); 1668 (амід I), 1500 (піррол), 1489, 1447, 1375, 1328, 1375 ($-\text{CH}-$), 1080, 742 (аром.). Найдэно, %: С 57,30, Н 3,49, N 13,24, S 10,16. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вылічана, %: С 57,350, Н 3,50, N 13,42, S 10,22.

2-N-сукцынімідо-7-бром-4-ацетілгіазол[5,4-*b*]індол (IV). Смесць 3,5 г (0,011 моль) ісходнага прадукта II і 30,0 г (0,3 моль) янтарнага ангідрыда нагрэвалі пры перамяшванні пры тэмпературы 140–150 °С у тэчэнне гадзіны. Затвердзешую масу прамывалі гарачым метанолам, затым этыловым спіртам. Палучалі 1,8 г прадукта белага колера з т. пл. 265–267 °С (літ. 267–269 °С [4]). ІК спектр, см^{-1} : 3558 (NH), 2935 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1731–1721 (2 групы CO), 1686 (амід I), 1504 (піррол), 1423, 1475, 1340, 1292, 1209, 986, 806 (аром.). Найдэно, %: С 45,21, Н 2,55, N 10,33, S 8,09. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{BrO}_3\text{S}$. Вылічана, %: С 45,92, Н 2,55, N 10,70, S 8,16.

N-2-(4-ацетілгіазол[5,4-*b*]індолил)моноамід янтарнай кіслоты (V). Суспензію 7,0 г (0,03 моль) ісходнага I і 6,0 г (0,06 моль) янтарнага ангідрыда ў 45 мл ДМФА нагрэвалі пры перамяшванні ў тэчэнне 50 мін пры тэмпературы 125–133 °С. Пасля ахладжэння да камнатнай тэмпературы аддзялялі асадок і перакрысталізавалі з сумесі ДМФА:1 – бутанол (2:1). Палучалі прадукт сёрава-белага колера з т. пл. 310–315 °С (літ. 284–286 °С [4]). Выход 45 %. У выпадку прамывкі палучанага асадка этыловым спіртам выдзялялі рэчыва сірэневага колера. Даныя ІК спектроскопіі і элементнага аналізу для абодвух палучаных прадуктаў добра карэлююцца. Спектр ЯМР ^1H : 2,60 т (2H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$); 2,72 т (2H, $\text{CH}_2\text{C(O)O}$); 2,82 с (3H, CH_3); 7,39 тд, (1H, H^7); 7,41 тд (1H, H^6); 7,78 дд (1H, H^5); 7,97 уш. (1H, H^8); 12,40 уш. (2H, NH , OH). ІК спектр, см^{-1} : 2932 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1685 (COOH); 1569 (амід II), 1569 (піррол), 1373, 1371 ($-\text{CH}-$), 744 (аром.). Найдэно, %: С 54,36, Н 3,87, N 12,64, S 9,70. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вылічана, %: С 54,40, Н 3,90, N 12,70, S 9,72.

N-2-(7-бром-4-ацетілгіазол[5,4-*b*]індолил)моноамід янтарнай кіслоты (VI). Раствор 6,2 г (0,02 моль) ісходнага II і 4,0 г (0,04 моль) янтарнага ангідрыда ў 40 мл ДМФА нагрэвалі пры перамяшванні ў тэчэнне гадзіны пры тэмпературы 130–145 °С. Рэакцыйную сумесь ахладжалі да 15 °С і аддзялялі асадок. Прадукт прамывалі нагрэтым да 40–45 °С этанолам і сушылі. Палучалі рэчыва белага колера з т. пл. вышэ 320 °С. Выход 60 %. ІК спектр, см^{-1} : 2925 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1698 (COOH), 1678 (амід I), 1561, 1504 (піррол), 1435, 1367 ($-\text{CH}-$), 1294, 1242, 1205, 986 (аром.). Найдэно, %: С 43,88, Н 2,36, N 9,70, S 7,79. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{O}_4\text{S}$. Вылічана, %: С 43,90, Н 2,92, N 10,24, S 7,80.

2-N-малеімідо-4-ацетілгіазол[5,4-*b*]індол (VII). Смесць 7 г (0,03 моль) I і 40 г (0,4 моль) малеінавага ангідрыда нагрэвалі пры перамяшванні пры тэмпературы 125–130 °С ў тэчэнне 40 мін. Палучаны расплав ахладжалі да камнатнай тэмпературы і суспендыравалі ў 250 мл этыловага спірта. Асадок адфільтравалі, прамывалі некалькі разоў спіртам і сушылі на воздуху. Палучалі 4,5 г порошокобразнага рэчыва аранжавага колера з т. пл. 250–255 °С. Выход 49 %. ІК спектр, см^{-1} : 1716 (C=O); 1679 (амід I); 1494 (піррол), 1494, 1422 ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 372 ($-\text{CH}-$), 1338, 1303, 1206, 832 (аром.). Найдэно, %: С 57,32, Н 2,97, N 13,27, S 10,17. $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вылічана, %: С 57,38, Н 2,91, N 13,50, S 10,30.

2-N-малеими́до-7-бром-4-ацетил-8^b-гидрокси-3^a,8^b-дигидротиазоло[5,4-b]индол (VIII). Смесь 4,0 г (0,013 моль) исходного продукта II и 21 г (0,21 моль) малеинового ангидрида нагревали при перемешивании до температуры 177–180 °С, выдерживали 1,5 ч и охлаждали до комнатной температуры, промывали горячим этиловым спиртом. Получали 3,5 г порошкообразного продукта оранжевого цвета. Выход 70 %. Температура плавления 261–265 °С. ИК спектр, см⁻¹: 3500–3400 (ОН). 1735-1721 (2 группы СО), 1683 (амид I), 1504 (пиррол), 1424, 1369 (-СН-), 1339, 1291, 1229 (СН=СН), 1203, 835 (аром.). Найдено, %: С 43,83, Н 2,35, N 9,70, S 7,80. C₁₅H₁₀BrN₃O₄S. Вычислено, %: С 44,11, Н 2,45, N 10,29, S 7,84.

N-2-(4-ацетилтиазоло[5,4-b]индолил)моноамид малеиновой кислоты (IX) Суспензию 7,0 г (0,03 моль) исходного I и 9,0 г (0,09 моль) малеинового ангидрида в 40 мл ДМФА нагревали при перемешивании в течение 2,5 ч при температуре 110–120 °С. После охлаждения реакционной смеси отделяли осадок и промывали нагретым до 40–45 °С этиловым спиртом. Получали порошкообразное вещество желтого цвета с т. пл. 308–310 °С. Выход 83 %. Спектр ЯМР ¹H: 2,82 с (3H, CH₃); 6,79 д (1H, СНС(O)); 7,17 д (1H, СНС(O)O); 7,39 уш. (2H, H⁶, H⁷); 7,79 уш. (1H, H⁵); 7,90 уш. (1H, H⁸); 12,95 уш. (2H, NH, OH). ИК спектр, см⁻¹: 1682 (C=O); 1578 (амид II), 1500 (пиррол), 1434 (-СН=СН-), 1373 (-СН-), 1337, 1291 (-COO⁻), 742 (аром). Найдено, %: С 54,57, Н 3,38, N 11,95, S 11,95. C₁₅H₈N₃O₃S. Вычислено, %: С 54,70, Н 3,34, N 12,80, S 9,73.

N-2-(7-бром-4-ацетилтиазоло[5,4-b]индолил)моноамид малеиновой кислоты (X). Суспензию 5 г (0,016 моль) исходного продукта II и 5,0 г (0,05 моль) малеинового ангидрида в 30 мл ДМФА нагревали при перемешивании в течение 2,5 ч при температуре 110–120 °С, после охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывали и промывали нагретым до 40–45 °С этиловым спиртом. После сушки на воздухе получали порошкообразное вещество желтого цвета с т. пл. 312 °С. Выход 70 %. Спектр ЯМР ¹H: 2,82 с (3H, CH₃); 6,50 д (1H, СНС(O)); 6,53 д (1H, СНС(O)O); 7,53 дд (1H, H⁶); 7,88 д (1H, H⁸); 7,90 уш. (1H, H⁵); 12,90 уш. (2H, NH, OH). ИК спектр, см⁻¹: 2927(СН_{алиф}), 1700 (COOH), 1639 (амид I), 1585 (амид II), 1505 (пиррол), 1432, 1396, 1372 (-СН-), 1343, 1264, 1206, 985(-СН=СН₂-), 792, 734. Найдено, %: С 43,94, Н 2,47, N 10,08, S 7,90. C₁₅H₁₀BrN₃O₄S. Вычислено, %: С 44,12, Н 2,45, N 10,73, S 7,84.

Список использованных источников

1. Карчава, А. П. Новые стратегии синтеза N-алкилированных индолов / А. П. Карчава, Ф. С. Мелконян, М. А. Юровская // Химия гетероцикл. соед. – 2012. – № 3. – С. 415–433.
2. Антигипоксическая и противоопухолевая активность новых конденсированных производных индола / В. В. Марышева [и др.] // Экспер. и клинич. фармакология. – 2002. – Т. 65, № 4. – С. 51–55.
3. Марышева, В. В. Антигипоксанты аминотиолового ряда // Обзоры по клинич. фармакологии и лекарственной терапии. – 2007. – Т. 5, № 1. – С. 17–27.
4. Синтез и фармакологическая активность производных тиазоло[5,4-b]индола / В. В. Марышева [и др.] // Обзоры по клинич. фармакологии и лекарственной терапии. – 2007. – Т. 5, № 2. – С. 2–19.
5. Защитные свойства антигипоксантов тиазолиндольного ряда от поражающих химических факторов / В. В. Марышева [и др.] // Медико-биологические и социально-психологические проблемы безопасности в чрезвычайных ситуациях. – 2008. – № 3. – С. 37–40.
6. Марышева, В. В. Повышение работоспособности у крыс и мышей антигипоксантами, производными тиазоло[5,4-b]индола / В. В. Марышева, П. Д. Шабанов // Бюллетень эксперим. биологии и медицины. – 2009. – Т. 147, № 1. – С. 58–61.
7. Актопротекторное действие антигипоксантов тиазолиндольного ряда / А. И. Гаврев [и др.] // Экспер. и клинич. фармакология. – 2010. – Т. 73, № 2. – С. 25–30.
8. 4-ацетилтиазоло[5,4-b]-2-сукцинимид, защищающий организм от гипоксии и обладающий профилактическим действием в отношении токсического отека легких: пат. РФ № 2281950 / В. В. Марышева, П. А. Торкунов, П. Д. Шабанов; дата публ.: 20.08.2006.
9. 7-бром-4-ацетилтиазоло[5,4-b]-2-сукцинимид, защищающий организм от гипоксии и обладающий лечебным действием при токсическом отеке лёгкого: пат. РФ № 2281951 / В. В. Марышева, П. А. Торкунов, П. Д. Шабанов; дата публ.: 20.08.2006.
10. Лекарственное средство на основе дииндолилметана для лечения гиперпластических и воспалительных заболеваний: пат. WO 2011136691 / В. И. Киселёв; дата публ.: 03.11.2011.
11. Treatment of fibronialgia and related disorders: pat. USA № 5895787 / K. Arfmann, A. Merill; publ. date: 20.04.1999.
12. Cytotoxic pharmaceutical compositions: Pat. USA № 6544564 / M.-D. Farley; publ. date: 08.04.2003.
13. Фармацевтическая композиция для лечения диспластических процессов шейки матки: пат. РФ № 135764 А / В. И. Киселёв; дата публ.: 10.03.2010.
14. Реакции нуклеофильного замещения и циклизации с участием кватернизованных 3-диметиламинометильных производных 3,4-бис(индол-1-ил)-малеинимида и 3-(индол-1-ил)-4-индолин-1-ил)малеинимида / А. Ю. Симонов [и др.] // Изв. Рос. акад. наук. Сер. хим. – 2010. – № 7. – С. 1409–1417.

References

1. Karchava A. P., Melkonyan F. S., Yurovskaya M. A. New strategies for the synthesis of N-alkylated indoles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 391-407. <https://doi.org/10.1007/s10593-012-1006-2>
2. Marysheva V. V., Torkunov P. A., Varlashova M. B., Zemplyanoi A. V., Shabanov P. D. Antihypoxic and antiedemic activity of new condensed indole derivatives. *Éksperimentalnaya i Klinicheskaya Farmakologiya = Experimental and clinical pharmacology*, 2002, vol. 65, no. 4, pp. 51–55 (in Russian).
3. Marysheva V. V. Aminothioli antihypoxants. *Obzory po klinicheskoi farmakologii i lekarstvennoi terapii = Reviews on Clinical Pharmacology and Drug Therapy*, 2007, vol. 5, no. 1, pp. 17–27 (in Russian).
4. Marysheva V. V., Gavrev A. I., Torkunov P. A., Grigoryev S. G., Shabanov P. D. Synthesis and pharmacological activity of thiazolo [5,4-b] indole derivatives *Obzory po klinicheskoi farmakologii i lekarstvennoi terapii = Reviews on Clinical Pharmacology and Drug Therapy*, 2007, vol. 5, no. 2, pp. 2–19 (in Russian).
5. Marysheva V. V., Gavrev A. I., Proshin S. N., Shabanov P. D. The protective characteristics of antihypoxic remedies of thiazole-indole group from damaging chemical factors. *Mediko-biologicheskie i sotsial'no-psikhologicheskie problemy bezopasnosti v chrezvychainykh situatsiyakh = Medico-Biological and Socio-Psychological Problems of Safety in Emergency Situations*, 2008, no. 3, pp. 37–40 (in Russian).
6. Marysheva V. V., Shabanov P. D. Antihypoxants, thiasolo[5,4-b]indole derivatives, increase exercise performance in rats and mice. *Byulleten' eksperimental'noi biologii i meditsiny = Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, 2009, vol. 147, no. 1, pp. 55–58. <https://doi.org/10.1007/s10517-009-0450-1>
7. Gavrev A. I., Marysheva V. V., Shabanov P. D. The actoprotective action of antihypoxic drugs based on thiazoloindole derivative. *Éksperimentalnaya i Klinicheskaya Farmakologiya = Experimental and clinical pharmacology*, 2010, vol. 73, no. 2, pp. 25–30 (in Russian).
8. Marysheva V. V., Torkunov P. A., Shabanov P. D. 4-acetylthiazolo [5,4-b] -2-succinimide as antihypoxic agent with a prophylactic effect against toxic pulmonary edema. Patent RF no. 2281950. Published on 20.08.2006 (in Russian).
9. Marysheva V. V., Torkunov P. A., Shabanov P. D. 7-bromo-4-acetylthiazolo [5,4-b] -2- as antihypoxic agent with a therapeutic effect against toxic pulmonary edema. Patent. RF no. 2281951. Published on 20.08.2006 (in Russian).
10. Kiselev V. I. Diindolylmethane-based drug for the treatment of hyperplastic and inflammatory diseases. Patent WO 2011136691. Published on 03.11.2011 (in Russian).
11. Arfmann K., Merrill A. *Treatment of fibromyalgia and related disorders*. Patent USA no. 5895787. Published on 20.04.1999.
12. Farley M.-D. *Cytotoxic pharmaceutical compositions*. Patent. USA no. 6544564. Published on 08.04.2003.
13. Kiselev V. I. *A pharmaceutical composition for the treatment of cervical dysplastic processes*. Patent RF no. 135764. Published on 10.03.2010 (in Russian).
14. Simonov A. Yu., Lakatosh S. A., Luzikov Yu. N., Reznikova M. I., Preobrazhenskaya M. N. Nucleophilic substitution and cyclization reactions involving quaternized 3-dimethylaminomethyl derivatives of 3,4-bis(indol-1-yl)maleimide and 3-(indol-1-yl)-4-(indolin-1-yl)maleimide. *Russian Chemical Bulletin*, 2010, vol. 57, no. 7, pp. 1442–1450. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0260-7>.

Информация об авторах

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

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

Бондарева Ольга Михайловна – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aminoacid@ifoch.bas-net.by

Найдёнов Владимир Эдгарович – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aminoacid@ifoch.bas-net.by

Тычинская Людмила Юльевна – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Dina V. Lopatik – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Science of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aminoacid@ifoch.bas-net.by

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

Olga M. Bondareva – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Science of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aminoacid@ifoch.bas-net.by

Vladimir E. Naidenov – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Science of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aminoacid@ifoch.bas-net.by

Lyudmila Yu. Tychinskaya – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Science of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 547.736:541.147+ 544.164.032.732

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-442-446>

Поступила в редакцию 21.06.2019

Received 21.06.2019

В. Г. Петушок, Ж. В. Игнатович, Е. В. Королёва

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

СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ФЕНИЛОКСАДИАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Аннотация. Осуществлен синтез новых поли- π -сопряженных производных 1-замещенного 5,5-диоксидибензотиофена, содержащих в основной цепи сопряжения 1,2,4-оксадиазольный фрагмент, а в качестве центрального хромофора – циклический фрагмент. Препаративный выход целевых соединений достигнут при использовании хлор-окиси фосфора в качестве циклизующего агента. Полученные соединения имеют высокие температуры плавления и являются люминофорами голубого свечения.

Ключевые слова: дибензотиофен, люминесценция, оксадиазол

Для цитирования. Петушок, В. Г. Синтез люминесцентных полисопряженных соединений с фенилоксадiazольными фрагментами / В. Г. Петушок, Ж. В. Игнатович, Е. В. Королёва // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 442–446. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-442-446>

V. G. Petushok, Zh. V. Ihnatovich, E. V. Koroleva

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

SYNTHESIS OF LUMINESCENT POLYCONJUGATED COMPOUNDS WITH PHENYLOXADIAZOLE FRAGMENTS

Annotation. Synthesis of new asymmetric poly- π -conjugated 1-substituted derivatives of 5,5-dioxodibenzothiophene containing 1,2,3-oxadiazole fragment in the main chain of conjugation and cyclic fragments as the central chromophore are synthesized. The preparative yield of the target compounds was achieved using phosphorus (V) oxychloride as a cyclizing agent. The compounds obtained have high melting points and are blue phosphorescent luminophores.

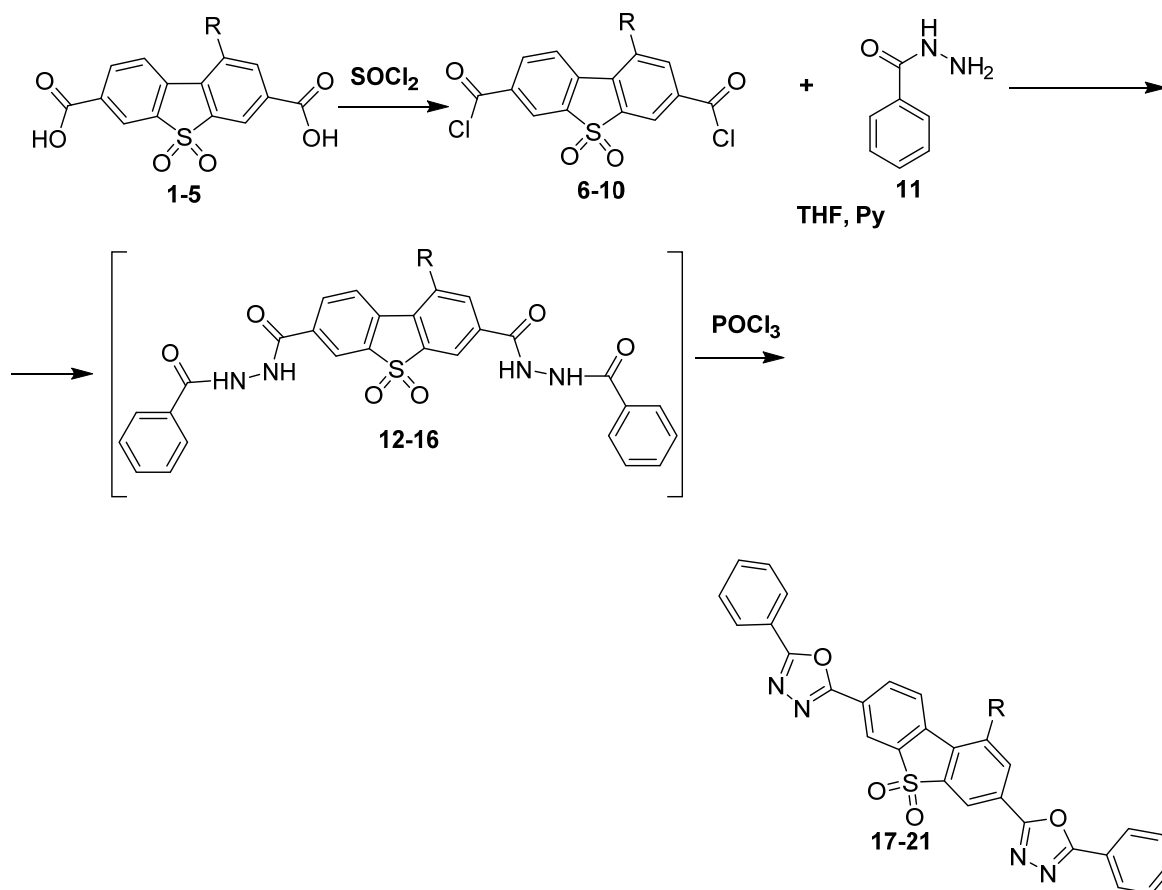
Keywords: dibenzothiophene, luminescence, oxadiazole

For citation. Petushok V. G., Ihnatovich Zh. V., Koroleva E. V. Synthesis of luminescent polyconjugated compounds with phenyloxadiazole fragments. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 442–446 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-442-446>

Введение. В предыдущих работах сообщалось о синтезе полисопряженных органических люминесцентных соединений на основе 5,5-диоксидибензотиофена [1–3]. Настоящая работа посвящена получению новых производных 5,5-диоксидибензотиофена, замещенных в 3,7 положении гетероциклическим 1,2,4-оксадиазольным фрагментом, представляющим особый интерес при синтезе люминофоров синего свечения. Этот компактный гетероцикл, с одной стороны, является сильным электроноакцепторным ароматическим заместителем, а с другой – может выступать как азо-аналог бут-1,3-диеновой связи при построении линейных поли- π -сопряженных систем. Как правило, наличие 1,3,4-оксадиазольного фрагмента в цепи сопряжения люминесцентных соединений увеличивает квантовый выход электролюминесценции [4–7].

Наиболее удобным методом введения оксадиазольного фрагмента в цепь сопряжения является циклизация замещенных дигидразидов в присутствии водоотнимающих реагентов [8–10]. Синтез последних осуществляют реакцией ацилирования простых гидразидов карбоновых кислот. С целью разработки препаративного синтеза 1-замещенных дибензотиофенов с концевыми 1,3,4-оксадиазольными группами было изучено ацилирование гидразида бензойной кислоты хлорангидридами 1-замещенных дибензотиофеновых дикислот.

Результаты и их обсуждение. Было установлено, что для синтеза дигидразидов **12–16** наиболее подходящим методом является конденсация хлорангидридов **6–10** с гидразидом бензойной кислоты **11** в тетрагидрофуране в присутствии пиридина в качестве основания для связывания



1, 6, 12, 17 - R = OMe; 2, 7, 13, 18 - R = OHex; 3, 8, 14, 19 - R = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 4, 9, 15, 20 - R = NHBu;
5, 10, 16, 21 - R = NHHex

Рис. 1. Схема синтеза оксадиазольных производных 17–21

Fig. 1. Scheme for the synthesis of oxadiazole derivatives 17–21

образующегося в ходе реакции HCl . Так, из кислот 1–5 были получены хлорангидриды 6–10, ацилирование которыми гидразида бензойной кислоты 11 при комнатной температуре приводит к образованию производных 12–16 (рис. 1) [3].

Попытка выделить соединения 12–16 осложнялась их частичным разложением при повышенной температуре (например, при перекристаллизации) и при хроматографической очистке, поэтому ацилгидразиды 12–16 в виде индивидуальных соединений не выделялись и сразу же после обработки реакционной смеси использовались для дальнейших превращений.

Для синтеза 1,3,4-оксадиазолов из дигидразидов в качестве циклизующего агента применяли хлороксид фосфора, тионилхлорид, фосфорный ангидрид и оксалилхлорид. Наилучшие результаты были получены при использовании POCl_3 , тогда как другие циклизующие агенты приводили к большому количеству побочных продуктов.

Циклизация промежуточно образующихся дигидразидов 12–16 в POCl_3 привела к образованию полисопряженных ароматических производных 17–21, содержащих электронодонорные диоксидибензотиофеновые и фенильные фрагменты, сопряженные через акцепторные 1,3,4-оксадиазольные группы. После выделения и очистки суммарные выходы продуктов 17–21 составили 63–85 % в пересчете на соответствующие хлорангидриды 6–10.

Структура полученных соединений подтверждена методами ИК и ^1H ЯМР спектроскопии. Численные данные и диаграммы по УФ поглощению и флуоресценции целевых соединений представлены в таблице (растворитель – ДМФА). Люминесценция соединений (17–21) наблюдается в сине-фиолетовой области при λ_{max} 409–415 нм.

УФ поглощение и флуоресценция 3,7-бис[5'-(фенил)-1,3,4-оксадиазол-2'-ил]дибензотиофенов 17–21

UV absorption and fluorescence of 3,7-bis[5'-(phenyl)-1,3,4-oxadiazole-2'-yl]dibenzothiophenes 17–21

Соединение	$\lambda_{\max, A}$, нм	$\lambda_{\max, F}$, нм, $\lambda_{EX} = 365,0$ нм
17	360, 381, 396	410
18	358, 379, 394	410
19	362, 411	415
20	359, 381, 396	409
21	360, 380, 394	410

Следует отметить, что полученные производные **17–21**, являясь полисопряженными соединениями, представляют собой довольно жесткие и компактные по структуре молекулы, имеющие высокие температуры плавления (разложения), более 400 °С.

Алкоксипроизводные **17** и **18** представляют собой бесцветные кристаллы и могут представлять интерес при получении тонких пленок не имеющих «паразитического» желтого оттенка, ухудшающего качество пленок. Изучение растворимости гексилокси-, N-бутил- и N-гексилпроизводных **18**, **20**, **21** показало, что они хорошо растворимы в обычных органических растворителях, как, например, диметилсульфоксид и диметилформамид, и могут использоваться в качестве оптических отбеливателей и продуктов для создания полупроводниковых устройств.

Экспериментальная часть. Температуры плавления определены в блоке Кофлера с электронным термометром Hanna HI 93530. Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Biospin Avance 500 (рабочая частота 500,13 МГц для ядер ^1H). ИК спектры получены на спектрометре Specord M-80 в таблетках KBr (рабочая область 400–4000 cm^{-1}). Запись УФ спектров и спектров флуоресценции проводили в растворе ДМФА на спектрофлуориметре Solar CM2203 (возбуждение при 365 нм). Элементный анализ выполнен на приборе VARIO Micro Cube CHNS-анализатор. Очистку растворителей и реагентов проводили обычными методами. Чистота реагентов и растворителей соответствовала квалификации «ч.» или «ч.д.а.». Контроль за ходом реакций проводили методом ТСХ на алюминиевых пластинах с силикагелем 60 F_{254} (Merck).

Синтез исходных 1-замещенных-5,5-диоксо-5H-дibenзо[*b,d*]тиофен 3,7-дикарбоновых кислот **1–5** описан в работе [3].

Хлорангидриды 1-замещенных-5,5-диоксо-5H-дibenзо[*b,d*]тиофен 3,7-дикарбоновых кислот 6–10. *Общая методика.* 1-R-5,5-диоксо-5H-дibenзо[*b,d*]тиофен-3,7-дикарбоновую кислоту (0,01 моль) **1–5** помещали в 30,0 мл тионилхлорида с каталитическим количеством ДМФА и нагревали до полного растворения кислоты 3–5 ч. После завершения реакции (контроль по ТСХ), реакционную смесь охлаждали до 0 °С, выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием без доступа воздуха. Полученные хлорангидриды сразу же использовали в дальнейших реакциях.

3,7-Бис[5'-(фенил)-1,3,4-оксадиазол-2'-ил]-1-замещенные-5,5-диоксо-5H-дibenзо[*b,d*]тиофены 17–21. *Общая методика.* К раствору 275 мг (0,2 ммоль) гидразида бензойной кислоты **11** в 50 мл сухого ТГФ и нескольких капель пиридина, при перемешивании по каплям прибавляли 371–441 мг (0,1 ммоль) соответствующего хлорангидрида **6–10** в 30 мл сухого ТГФ в течение часа. После добавления хлорангидрида реакционную смесь перемешивали еще 2 ч и выливали на лед. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и высушивали в эксикаторе над P_2O_5 . Сухие дигидразиды **12–16** добавляли к 30,0 мл POCl_3 и кипятили в течение 10–24 ч, контролируя протекание реакции по ТСХ. После окончания реакции реакционную смесь охлаждали и выливали на лед для разложения хлороксида фосфора. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали насыщенным раствором NaHCO_3 и водой. Высушивали при пониженном давлении. Очистку от растворимых примесей проводили экстракцией в аппарате Сокслета (растворитель – толуол), оставшийся после экстракции продукт перекристаллизовывали из ДМСО или ДМФА. Полученные продукты представляли собой слегка желтые или с зеленоватым оттенком кристаллы.

3,7-Бис[5'-(фенил)-1,3,4-оксадиазол-2'-ил]-1-метокси-5,5-диоксо-5H-дibenзо[*b,d*]тиофен (17). Выход 453 мг (85 %). $T_{\text{пл}} < 410$ °С. Спектр ЯМР ^1H **17** получить не удалось из-за его нерастворимости в дейтерированных растворителях. ИК (KBr, ν cm^{-1}): 3075, 2950, 2865, 1805, 1710, 1650, 1620, 1570, 1525, 1490, 1440, 1405, 1270, 1120, 1020, 965, 860, 840, 770, 705. Найдено, %: С 63,54; Н 3,01; N 9,65; S 5,39. $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 65,16; Н 3,39; N 10,48; S 6,00.

3,7-Бис[5'-(фенил)-1,3,4-оксадиазол-2'-ил]-1-гексилокси-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен (18). Выход 501 мг (83 %). $T_{\text{пл}} \sim 370$ °С (разл.). ИК спектр, см^{-1} : 3070, 2950, 2870, 1800, 1710, 1660, 1620, 1570, 1530, 1490, 1440, 1400, 1270, 1110, 1020, 970, 860, 840, 770, 710. ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,44 (т, 3H, $J = 7$ Гц, CH_3), 0,92–1,00 (м, 4H, $(\text{CH}_2)_2$), 1,18 (м, 2H, CH_2), 1,63 (м, 2H, CH_2), 4,99 (т, 2H, $J = 6,5$ Гц, $\text{O}-\text{CH}_2$), 7,20–7,25 (м, 4H, фенил), 7,32–7,34 (м, 2H, фенил), 7,69 (с, 1H, дибензтиоф), 7,77–7,82 (м, 4H, фенил), 7,92 (с, 1H, дибензтиофен), 8,13 (д, 1H, $J = 8,0$ Гц, дибензотиофен), 8,34 (с, 1H, дибензотиофен), 8,37 (с, 1H, дибензотиофен). Найдено, %: С 66,37; Н 3,52; N 9,01; S 4,85. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 67,53; Н 4,67; N 9,27; S 5,30.

3,7-Бис[5'-(фенил)-1,3,4-оксадиазол-2'-ил]-1-N,N-диметиламино-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен (19). Выход 344 мг (63 %). $T_{\text{пл}} < 400$ °С (разл.). ИК спектр, см^{-1} : 2990, 2930, 2860, 1800, 1705, 1650, 1605, 1570, 1510, 1490, 1445, 1400, 1340, 1260, 1110, 1020, 980, 870, 840, 760, 730. ЯМР ^1H , δ , м. д.: 88 (с, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 7,20–7,25 (м, 4H, фенил), 7,32–7,35 (м, 2H, фенил), 7,71–7,76 (м, 5H, фенил и дибензотиофен), 7,90 (с, 1H, дибензтиофен), 8,15 (д, 1H, $J = 7,8$ Гц, дибензотиофен), 8,31 (с, 1H, дибензотиофен), 8,39 (с, 1H, дибензотиофен). Найдено, %: С 64,42; Н 3,12; N 11,53; S 5,51. $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 65,80; Н 3,87; N 12,79; S 5,86.

3,7-Бис[5'-(фенил)-1,3,4-оксадиазол-2'-ил]-1-N-бутил-амино-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен (20). Выход 408 мг (71 %). $T_{\text{пл}} < 400$ °С (разл.). ИК спектр, см^{-1} : 3055, 2955, 2870, 1800, 1710, 1660, 1620, 1570, 1530, 1490, 1440, 1400, 1270, 1210, 1105, 1020, 970, 850, 840, 770, 720. ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,40 (т, 3H, $J = 8$ Гц, CH_3), 1,23 – 1,27 (м, 2H, CH_2), 1,35–1,37 (м, 2H, CH_2), 3,23 (м, 2H, NCH_2), 4,41 (т, 1H, $J = 1,5$ Гц, NH), 7,16–7,22 (м, 4H, фенил), 7,30–7,32 (м, 2H, фенил), 7,67 (с, 1H, дибензотиофен), 7,74–7,79 (м, 4H, фенил), 7,91 (с, 1H, дибензотиофен), 8,10 (д, 1H, $J = 8,0$ Гц, дибензотиофен), 8,33 (с, 1H, дибензотиофен), 8,37 (с, 1H, дибензотиофен). Найдено, %: С 65,44; Н 4,10; N 11,43; S 5,41. $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 66,77; Н 4,38; N 12,17; S 5,57.

3,7-Бис[5'-(фенил)-1,3,4-оксадиазол-2'-ил]-1-N-гексил-1-амино-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен (21). Выход 452 мг (75 %). $T_{\text{пл}} < 390$ °С (разл.). ИК спектр, см^{-1} : 3050, 2950, 2875, 1800, 1715, 1660, 1620, 1565, 1530, 1485, 1440, 1405, 1270, 1110, 1015, 970, 855, 845, 770, 710. ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,36 (т, 3H, $J = 7$ Гц, CH_3), 1,21–1,26 (м, 4H, CH_2), 1,39 (м, 2H, CH_2), 1,62 (м, 2H, CH_2), 3,21 (м, 2H, NCH_2), 4,39 (т, 1H, $J = 1,5$ Гц, NH), 7,18–7,22 (м, 4H, фенил), 7,30–7,33 (м, 2H, фенил), 7,68 (с, 1H, дибензтиофен), 7,75–7,80 (м, 4H, фенил), 7,90 (с, 1H, дибензтиофен), 8,12 (д, 1H, $J = 8,1$ Гц, дибензотиофен), 8,35 (с, 1H, дибензотиофен), 8,39 (с, 1H, дибензотиофен). Найдено, %: С 67,03; Н 4,55; N 11,21; S 5,12. $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 67,64; Н 4,84; N 11,60; S 5,31.

Список использованных источников

1. Ольховик, В. К. Новые люминисцентные красители ряда 1,3,7-замещенных дибензотиофен-5,5-дионов / В. К. Ольховик, В. Г. Петушок, Г. В. Калечиц // ЖОрХ. – 2011. – Т. 47, № 11. – С. 1722–1726.
2. Synthesis of new polyconjugated molecules with biphenyl, dibenzothioophene, carbazole and phenanthrene units / V. K. Olkhovik [et al.] // ARKIVOC. – 2008. – Vol. 2008, Iss. 9. – P. 69–93. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.908>.
3. Петушок, В. Г. Синтез 1-замещенных 5,5'-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот / В. Г. Петушок // Сб. тр. молодых ученых Нац. акад. наук Беларуси. – Минск: Право и экономика, 2003. – Т. 2. – С. 201–204.
4. Detert, H. Oligo(phenylenevinylene)s with increased electron affinity: 1,3,4-oxadiazoles in the main chain / H. Detert, E. Sugiono // Synthetic Metals. – 2001. – Vol. 122, N 1. – P. 19–21. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)01327-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01327-8)
5. Janietz, S. New n-type rigid rod full aromatic poly(1,3,4-oxadiazole)s and their application in organic devices / S. Janietz, S. Anlauf, A. Wedel // Synthetic Metals. – 2001. – Vol. 122, N 1. – P. 11–14. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)01320-5](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01320-5)
6. Synthesis and nonlinear optical properties of new quadrupolar chromophores / X. Z. Guo [et al.] // Chinese Chemical Letters. – 2005. – Vol. 16, N 5. – P. 597–600.
7. Strong two-photon absorption and two-photon fluorescence emission of heterofluorene derivatives / X. Wang [et al.] // Optical Materials. – 2005. – Vol. 27, N 5. – P. 1163–1170. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.08.081>
8. Несынов, Е. П. Химия производных 1,3,4-оксадиазола / Е. П. Несынов, А. П. Греков // Успехи химии. – 1964. – Т. 33, N 10. – С. 508–514. <https://doi.org/10.1070/RC1964v033n10ABEH001476>
9. Poly(fluorene-oxadiazole) copolymer-based light-emitting devices on a plastic substrate / S. J. Lee [et al.] // Synthetic Metals. – 2005. – Vol. 155, N 1. – P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.05.018>
10. Kim, J. H. Enhancement of efficiency in luminescent polymer by incorporation of conjugated 1,3,4-oxadiazole side chains as hole-blocker/electron-transporter / J. H. Kim, H. Lee // Synthetic Metals. – 2004. – Vol. 143, N 1. – P. 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.09.023>

References

1. Olkhovik V. K., Petushok V. G., Kalechits G. V. New luminescent dyes from the series of 1,3,7-substituted dibenzothiophene-5,5-diones. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2011, vol. 47, no. 11, pp. 1761–1766. <https://doi.org/10.1134/s1070428011110200>
2. Olkhovik V. K., Vasilevskii D. A., Pap A. A., Kalechyts G. V., Matveienko Y. V., Baran A. G., Halinouski N. A., Petushok V. G. Synthesis of new polyconjugated molecules with biphenyl, dibenzothiophene, carbazole and phenanthrene units. *ARKIVOC*, 2008, vol. 2008, no. 9, pp. 69–93. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.908>
3. Petushok V. G. Synthesis of 1-substituted 5,5'-dioxodibenzothiophene-3,7-dicarboxylic acids. *Sbornik trudov molodykh uchenykh Natsional'noi akademii nauk Belarusi. T. 2* [Collection of works of young scientists of National Academy of Sciences of Belarus. Vol. 2]. Minsk, Pravo i ekonomika Publ., 2003, pp. 201–204 (in Russian).
4. Detert H., Sugiono E. Oligo(phenylenevinylene)s with increased electron affinity: 1,3,4-oxadiazoles in the main chain. *Synthetic Metals*, 2001, vol. 122, no. 1, pp. 19–21. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)01327-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01327-8)
5. Janietz, S., Anlauf S., Wedel A. New n-type rigid rod full aromatic poly(1,3,4-oxadiazole)s and their application in organic devices. *Synthetic Metals*, 2001, vol. 122, no. 1, pp. 11–14. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)01320-5](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01320-5)
6. Guo X. Z., Wang X. M., Du Y. K., Hua N. P., Shen M., Jiang W. L., Yang P. Synthesis and nonlinear optical properties of new quadrupolar chromophores. *Chinese Chemical Letters*, 2005, vol. 16, no. 5, pp. 597–600.
7. Wang X., Yang P., Jiang W., Xu G., Guo X. Strong two-photon absorption and two-photon excited fluorescence emission of heterofluorene derivatives. *Optical Materials*, 2005, vol. 27, no. 5, pp. 1163–1170. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.08.081>
8. Nesynov E. P., Grekov A. P. The Chemistry of 1,3,4-oxadiazole derivatives. *Russian Chemical Reviews*, 1964, vol. 33, no. 10, pp. 508–514. <https://doi.org/10.1070/RC1964v033n10ABEH001476>
9. Lee S. J., Gallegos J. R., Klein J., Curtis M. D., Kanicki J. Poly(fluorene-oxadiazole) copolymer-based light-emitting devices on a plastic substrate. *Synthetic Metals*, 2005, vol. 155, no. 1, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.05.018>
10. Kim J. H., Lee H. Enhancement of efficiency in luminescent polymer by incorporation of conjugated 1,3,4-oxadiazole side chains as hole-blocker/electron-transporter. *Synthetic Metals*, 2004, vol. 143, no. 1, pp. 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.09.023>

Информация об авторах

Петушок Виталий Геннадьевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vitalqqqq@tut.by

Игнатович Жанна Владимировна – канд. хим. наук, зав. лаб. Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ignatovich@ichnm.basnet.by

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

Information about the authors

Vitaliy G. Petushok – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna, Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vitalqqqq@tut.by

Zhanna V. Ignatovich – Ph. D. (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: ignatovich@ichnm.basnet.by

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

БИОАРГАНИЧНАЯ ХИМИЯ
BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 577.332+577.112.3
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-447-454>

Поступила в редакцию 12.03.2019
Received 12.03.2019

А. В. Лапко, Е. С. Пустюльга, В. П. Голубович

Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**КОНСТРУИРОВАНИЕ ИММУНОГЛОБУЛИН СВЯЗЫВАЮЩИХ ПЕПТИДОВ
НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОТЕИНА А
STAPHYLOCOCCUS AUREUS С Fc-ФРАГМЕНТОМ ИММУНОГЛОБУЛИНОВ**

Аннотация. За последние десятилетия молекулярный докинг становится все более популярным инструментом в разработке новых препаратов. Для поиска и дизайна новых соединений необходимо детальное изучение взаимодействия уже существующих комплексов лигандов с белком-мишенью. С целью установления перечня аминокислотных остатков В-домена протеина А *Staphylococcus aureus*, которые образуют связи с иммуноглобулинами класса G, проводилось изучение механизмов взаимодействия при образовании комплекса протеина А клеточной стенки золотистого стафилококка и иммуноглобулинов класса G методом молекулярного докинга. По данным молекулярного докинга нами были отобраны четыре аминокислотных остатка Phe132, Gln129, Tyr133 и Phe124, на основании которых можно сконструировать пептидный аналог активного центра связывания протеина А с Fc-фрагментом иммуноглобулинов класса G. Полученные результаты могут послужить отправной точкой для эффективной стратегии поиска новых средств для медицины, в частности для дальнейшей разработки биоспецифического сорбента для избирательного удаления иммуноглобулинов класса G из крови человека.

Ключевые слова: аминокислотные остатки, иммуноглобулин G, конформация, молекулярный докинг, протеин А

Для цитирования. Лапко, А. В. Конструирование иммуноглобулинсвязывающих пептидов на основе анализа взаимодействия протеина А *Staphylococcus aureus* с Fc-фрагментом иммуноглобулинов / А. В. Лапко, Е. С. Пустюльга, В. П. Голубович // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 447–454. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-447-454>

A. V. Lapko, E. S. Pustyl'ga, V. P. Golubovich

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

**CONSTRUCTION OF IMMUNOGLOBULIN-BINDING PEPTIDES BASED ON ANALYSIS
OF THE PROTEIN A OF STAPHYLOCOCCUS AUREUS INTERACTION
WITH IMMUNOGLOBULINS FC FRAGMENT**

Abstract. Over the past decades, molecular docking has become an increasingly popular tool for the development of new drugs. To search and design new compounds, a detailed study of the interaction of existing complexes of ligands with the target protein is necessary. According to the purpose to identify amino acid residues of the B domain of protein A of *Staphylococcus aureus* involved in interaction with immunoglobulins G, we studied the interaction mechanisms during the formation of a complex of protein A of the *Staphylococcus aureus* cell wall and immunoglobulins G by molecular docking. By the means of molecular docking we selected four amino acid residues of Phe132, Gln129, Tyr133 and Phe124, which we can use to construct a peptide analog of the active binding site of protein A with the Fc fragment of immunoglobulins G. The obtained results can serve as starting point for an effective strategy for finding new medicines, in particular, they can be used to further develop biospecific sorbent for the selective removal of immunoglobulins G from human blood.

Keywords: amino acid residues, conformation, immunoglobulin G, molecular docking, protein A

For citation. Lapko A. V., Pustyl'ga E. S., Golubovich V. P. Construction of immunoglobulin-binding peptides based on analysis of the protein A of *Staphylococcus aureus* interaction with immunoglobulins Fc fragment. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 447–454 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-447-454>

Введение. *Staphylococcus aureus* – крайне патогенный микроорганизм, постоянно персистирующий на коже и слизистых, являющийся этиологическим фактором в развитии различных заболеваний, таких как фурункулез, пневмония, мастит, гнойные абсцессы и др. [1–3] Отличительной особенностью данной бактерии является наличие протеина А на клеточной стенке, который блокирует опсонизацию, связывая Fc-фрагмент иммуноглобулина класса G (IgG) [4], оставляя при этом свободные антигенсвязывающие сайты. Одна молекула протеина А имеет 4 связывающих сайта ($K_a = 10^8 \text{ M}^{-1}$) и способна связывать две и более молекулы IgG [5]. Также протеин А взаимодействует с иммуноглобулинподобными рецепторами многих клеток, вызывая их активацию или повреждение [6]. В функциональном отношении этот белок может быть разделен на два характерных фрагмента: IgG-связывающий и фрагмент, который ответственен за ассоциацию протеина А с пептидогликаном клеточной стенки *St. aureus* [5, 7].

Исследование молекулярных механизмов взаимодействия протеина А с IgG, определение сайтов, вовлеченных в лиганд-рецепторное взаимодействие, имеет первостепенное значение для создания новых эффективных иммуносорбентов. Молекулярное моделирование этих механизмов, которое может сэкономить значительное количество времени и материальных ресурсов, представляется весьма важным дополнением к реальным экспериментам, особенно на начальных стадиях поиска новых лигандов.

Метод молекулярного моделирования, цель которого – поиск наиболее достоверной ориентации и конформации лиганда в центре связывания белка-мишени, называется молекулярным докингом [8]. Молекулярный докинг позволяет предсказывать пространственную структуру комплекса лиганд-рецептор и свободную энергию его образования, исходя из данных о пространственной структуре рецептора, известной с разрешением в несколько ангстрем, и химической структуре лиганда [9]. Исходя из вышеуказанного, цель данного исследования – изучение взаимодействия протеина А золотистого стафилококка с иммуноглобулинами класса G методом молекулярного докинга, что послужит основанием для виртуальной оптимизации лиганда и получения иммуносорбентов с максимально возможным процентом связывания.

Материалы и методы. Для проведения молекулярного докинга был проведен поиск искомой биологической макромолекулы в базах данных пространственных структур (UniProtKB/Swiss-Prot database, The Protein Data Bank (PDB)) [10–12], а также изучение структуры, конформации, сайтов взаимодействия с Fc-фрагментом иммуноглобулина G и, собственно, аминокислотного состава данного протеина посредством получения файла в pdb-формате для данного комплекса взаимодействия B-домена протеина А с Fc-фрагментом иммуноглобулина G (структуры 1FC2, 5U4Y) (рис. 1).

Далее при помощи Программы оптимизации белков и счета конформаций, разработанной на базе лаборатории прикладной биохимии Института биорганической химии НАН Беларуси, и UCSF Chimera [13, 14] были проанализированы структуры и определены аминокислотные остатки, входящие в контакт молекул лиганда и белка-мишени.

Результаты и их обсуждение. На первой стадии исследования был проведен молекулярный докинг комплекса B-домена протеина А с Fc-фрагментом иммуноглобулина G с помощью Программы оптимизации белков и счета конформаций, которая использует pdb-файл для построения пространственной структуры комплекса. На экран выводится информация об исходных данных, количестве обнаруженных цепей и первом аминокислотном остатке в каждой цепи, а также аминокислотная последовательность

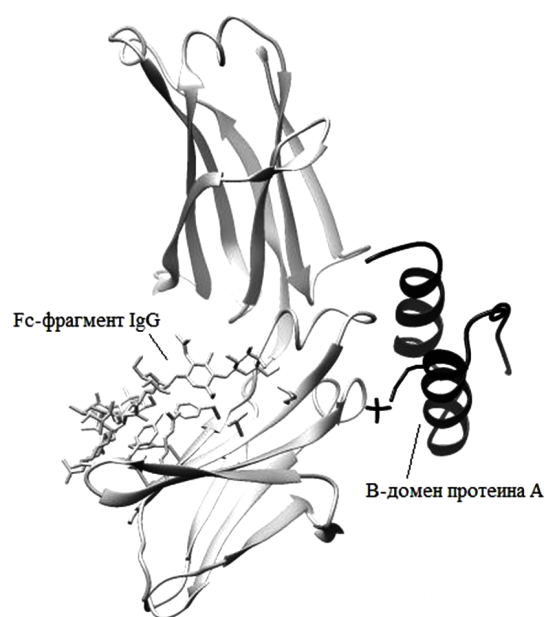


Рис. 1. Структура комплекса B-домена протеина А с Fc-фрагментом иммуноглобулина класса G

Fig. 1. The complex structure of B-domain of protein A with Fc fragment of IgG

в однобуквенном сокращении, где стрелками указано несовпадение остатков. Для дальнейшей работы необходимо ввести количество цепей. Выводится карта с расположением аминокислотных остатков и окно установок, с помощью которых будет производиться дальнейшая обработка карты и поиск контактов между цепями. Существующие в настоящее время программы не адаптированы к обсчету возможных конформаций пептидов с количеством аминокислотных остатков более 7–8. Программа оптимизации белков и счета конформаций позволяет расширить эти границы до 11–12 аминокислотных остатков.

На начальной стадии работы с программой необходимо определиться, относительно какой цепи будет производиться расчет и подбор вариантов. Так как цель данной работы – разработка с последующим синтезом олигопептидного аналога активного центра связывания протеина А с Fc-фрагментом иммуноглобулина G, то в качестве цепи-«лиганда» для дальнейшей работы будет использоваться цепь В-домена протеина А. После этого автоматически появляется режим выбора типа взаимодействия и подбираются необходимые условия для данного комплекса. При решении поставленной задачи в Программе оптимизации белков и счета конформаций необходимо установить параметры работы. Затем по причине достаточно большого количества аминокислотных остатков, участвующих в формировании комплекса В-домена протеина А и Fc-фрагмента IgG, сужаются рамки отбора посредством повышения процента перекрытия, который увеличивается до тех пор, пока количество остатков станет не больше 10–11 (рис. 2).

Непосредственно для анализа контактов взаимодействия В-домена протеина А и Fc-фрагмента иммуноглобулина G в данной программе используются следующие режимы работы, в которых описываются такие показатели, как процент перекрытия аминокислотных остатков различных цепей в контакте; энергия взаимодействия остатков цепей; расстояние между C α -атомами остатков, участвующих в образовании контакта; 10 возможных последовательностей с наименьшей длиной, которые могут быть составлены из аминокислотных остатков, участвующих в образовании контакта.

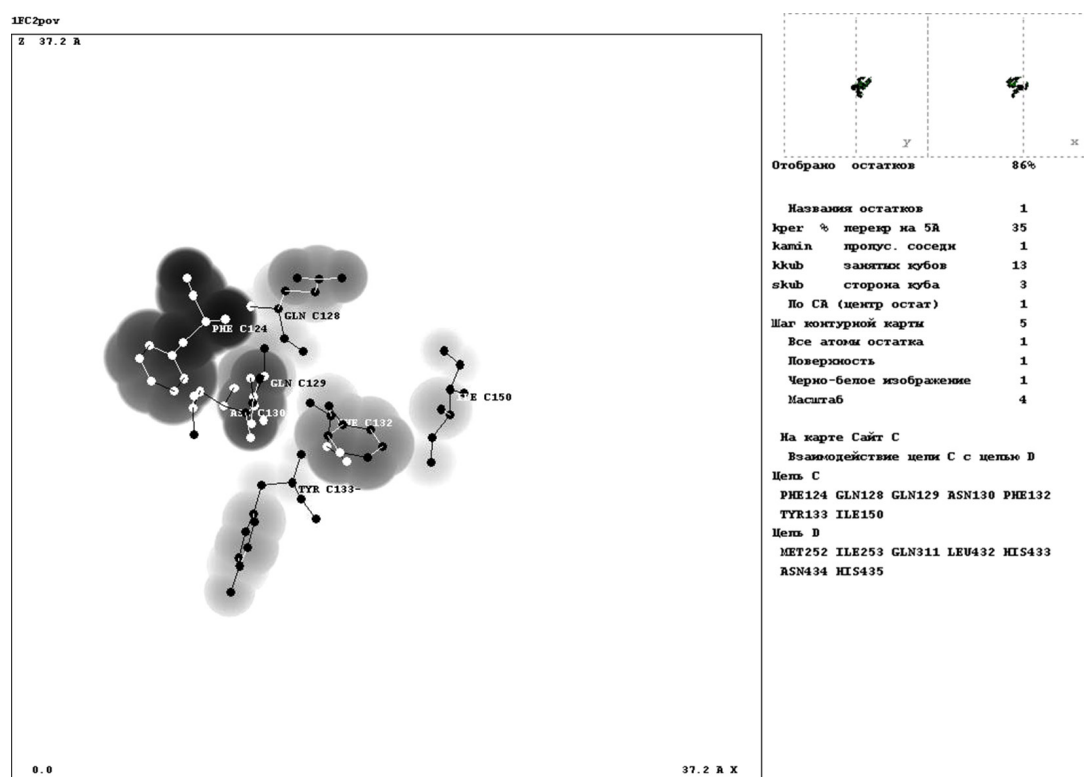


Рис. 2. Карта сечения плоскостью в Программе оптимизации белков и счета конформаций для структуры 1FC2 при коэффициенте перекрытия 35 %

Fig. 2. Plane section map in the Protein optimization and counting conformation program using 35 % overlap coefficient

Проанализировав полученные результаты по вышеперечисленным пунктам, был определен максимальный процент перекрытия для каждого аминокислотного остатка цепи протеина А, который имеют аминокислоты Phe132, Tyr133, Gln129 и Phe124 (табл. 1). Энергия взаимодействия для этих аминокислотных остатков также находится в пределах, удовлетворяющих условию образования достаточно прочного контакта между взаимодействующими цепями.

Т а б л и ц а 1. Результаты моделирования взаимодействия В-домена протеина А (цепь В) с Fc-фрагментом иммуноглобулина класса G (цепь А) для структуры 1FC2 с помощью Программы оптимизации белков и счета конформаций (коэффициент перекрытия 35 %)

Table 1. The results of modeling of interaction of the protein A B domain (chain B) and Fc fragment of immunoglobulin class G (chain A) for structure 1FC2 using the Protein optimization and counting conformation program (35 % overlap coefficient)

Контакты остатков Ri, j...<5A %		Цепь В						
		Gln129	Leu136	Phe132	Tyr133	Asn147	Phe124	Ile150
Цепь А	Met252	100	–	–	–	–	–	–
	Ile253	50	–	75	–	–	–	50
	Gln311	–	–	–	–	44	55	–
	His433	–	–	–	90	–	–	–
	Asn434	62	50	–	87	–	–	–

На втором этапе работы для подтверждения результатов моделирования на Программе оптимизации белков и счета конформаций для ранее сконструированной полной третичной структуры комплекса В-домена протеина А и иммуноглобулина класса G (структура 1FC2 в pdb-формате) был проведен молекулярный докинг с помощью программы UCSF Chimera [14, 15]. Докинг проводился при стандартных параметрах, задаваемых самой программой. Основной задачей данного исследования также стало определение перечня аминокислотных остатков протеина А, участвующих в образовании контакта с Fc-фрагментом иммуноглобулина класса G. В-домен протеина А состоит из 58 аминокислотных остатков, 21 из которых (или 36 %) включены во вторичную структуру, представляющую 2 α -спирали (рис. 3).

Нами было показано, что при образовании комплекса устанавливается 59 взаимодействий между цепями лиганда и белка-мишени (рис. 4). В В-доме протеина А участвуют в образовании контакта 11 аминокислотных остатков, из которых 6 находятся в пределах первой α -спирали, и 4 – во второй. В-домен протеина А связывает 12 аминокислотных остатков Fc-фрагмента IgG (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Результаты докинга третичной структуры комплекса В-домена протеина А и иммуноглобулина класса G (структура 1FC2) с помощью UCSF Chimera

Table 2. The results of docking the tertiary structure of the complex of protein A B domain and immunoglobulin class G (structure 1FC2) using UCSF Chimera

Цепь	Эпитоп (аминокислотные остатки)	Количество остатков в эпитопе	Количество образующих контакт аминокислот	Аминокислотные остатки, участвующие в образовании контакта
Fc-фрагмент IgG	252–435	184	12	Leu251, Met252, Ile253, Ser254, Leu309, His310, Gln311, Leu314, Leu432, His433, Asn434, His435
В-домен протеина А	124–153	30	11	Phe124, Gln128, Gln129, Asn130, Phe132, Tyr133, Leu136, Asn147, Ile150, Leu153, Lys154

Далее из вышеперечисленных аминокислотных остатков протеина А были отобраны те, что образуют максимальное количество связей с атомами аминокислот Fc-фрагмента. Так, например, Phe132 В-домена контактирует с двумя аминокислотными остатками белка-мишени, образуя при этом 10 связей с атомами Ile253 и 1 связь с His310. Ниже приведена сводная таблица по контактам

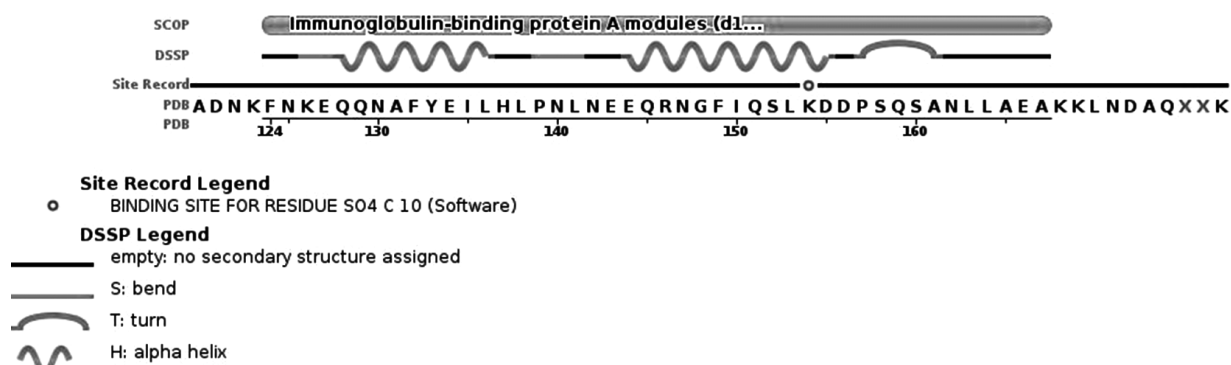


Рис. 3. Аминокислотная последовательность В-домена протеина А

Fig. 3. The sequence chain view of protein A B domain

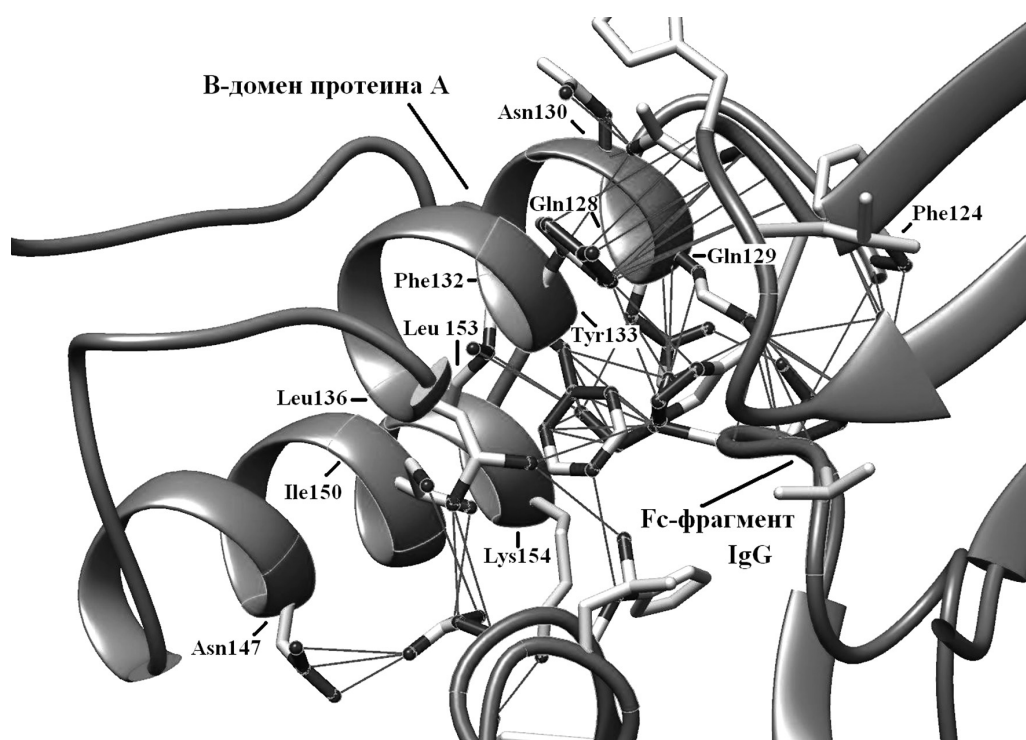


Рис. 4. Визуализация кристаллической структуры комплекса В-домена протеина А с Fc-фрагментом иммуноглобулина G посредством программы UCSF Chimera

Fig. 4. The visualization of crystal structure of protein A B-domain with Fc fragment of IgG complex by UCSF Chimera

В-домена протеина А и иммуноглобулина G (табл. 3). Данные свидетельствуют, что 46 из 59 контактов В-домена протеина А с Fc-фрагментом IgG образуются аминокислотными остатками, расположенными в пределах первой спирали В-домена. Лишь 8 контактов приходится на аминокислотные остатки второй спирали, из чего можно заключить, что они играют меньшую роль во взаимодействии с иммуноглобулином G, но вместе с тем немаловажным или ключевым остатком является Phe124, находящийся вне зоны вторичной структуры и образующий 5 контактов с IgG, 3 из которых приходится на атом серы Met252. Ни один другой остаток из аминокислотной последовательности В-домена серу не связывает.

Изучив данные по взаимодействию между атомами аминокислотных остатков, входящих в контакт лиганда с белком мишенью, можно предполагать, что в основе образования комплекса лежат силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи, а также в некоторых случаях стэкинг-взаимодействия.

Т а б л и ц а 3. Установленные взаимодействия между аминокислотными остатками В-домена протеина А и иммуноглобулина класса G

Table 3. The established interactions between the amino acid residues of the protein A B domain and immunoglobulin class G

В-домен протеина А	Fc-фрагмент IgG	Количество связей	В-домен протеина А	Fc-фрагмент IgG	Количество связей
Asn147	Gln311	3	Gln129	Ile253	5
Phe132	Ile253	10		Met252	7
	His310	1		Leu251	1
Asn130	Asn434	3	Tyr133	His435	4
Phe124	Met252	4		Asn434	4
	Ser254	1		His433	2
Leu136	Leu314	1		Leu432	1
	Gln311	2	Lys154	Leu309	1
	His435	1	Gln128	Ser254	1
Leu153	Ile253	2		Ile253	3
Ile150	Gln311	2			

Заключение. На основании результатов, приведенных в табл. 3, можно предположить аминокислотные остатки лиганда, которые наиболее активно взаимодействуют с иммуноглобулином. Таким образом, по данным молекулярного докинга на UCSF Chimera, нами были отобраны четыре ключевых аминокислотных остатка Phe132, Gln129, Tyr133 и Phe124, играющих важную роль в связывании В-доменом протеина А Fc-фрагмента иммуноглобулина класса G. Эти данные полностью согласуются с результатами, полученными на разработанной в нашей лаборатории Программе оптимизации белков и счета конформаций. Поэтому можно утверждать, что метод молекулярного докинга адекватен поставленной задаче и может служить хорошей моделью для изучения взаимодействия протеина А с иммуноглобулинами. Опираясь на полученные данные, можно сконструировать пептидный аналог активного центра связывания протеина А с Fc-фрагментом иммуноглобулинов класса G, который будет представлять собой тетрапептид, содержащий два остатка фенилаланина и по одному глутамина и тирозина. Двойное количество остатков фенилаланина будет использовано по причине большого числа контактов данного аминокислотного остатка с цепями белка-мишени, а также связывания атома серы Met252 IgG. Полученные результаты могут послужить отправной точкой для эффективной стратегии поиска новых средств для медицины, основанных на низкомолекулярных неиммуногенных и доступных соединениях. В частности, они могут быть использованы для дальнейшей разработки биоспецифического сорбента для избирательного удаления иммуноглобулинов класса G из крови человека.

Список использованных источников

1. Protection of apoptotic cell death by protein A / P. K. Ray [et al.] // *Apoptosis*. – 2000. – Vol. 5, № 6. – P. 509–514. <https://doi.org/10.1023/a:1009633412009>
2. Crystal structure of a Staphylococcus aureus protein A domain complexed with the Fab fragment of a human IgM antibody: structural basis for recognition of B-cell receptors and superantigen activity / M. Graille [et al.] // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2000. – Vol. 97, № 10. – P. 5399–5404. <https://doi.org/10.1073/pnas.97.10.5399>
3. Protein A-specific monoclonal antibodies and prevention of Staphylococcus aureus disease in mice / H. K. Kim [et al.] // *Infection and Immunity*. – 2012. – Vol. 80, № 10. – P. 3460–3470. <https://doi.org/10.1128/iai.00230-12>
4. Effect of protein A on staphylococcal opsonization / P. K. Peterson [et al.] // *Infection and Immunity*. – 1977. – Vol. 15, № 3 – P. 760–764.
5. Sjodahl, J. Repetitive sequences in protein A from Staphylococcus aureus. Arrangement of five regions within the protein, four being highly homologous and Fc-binding / J. Sjodahl // *Eur. J. Biochem.* – 1977. – № 73. – P. 343–351. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1977.tb11324.x>
6. Protein A of Staphylococcus aureus evokes Th1 type response in mice / P. Sinha [et al.] // *Immunol. Lett.* – 1999. – Vol. 67, № 3. – P. 157–165. [https://doi.org/10.1016/s0165-2478\(98\)00187-4](https://doi.org/10.1016/s0165-2478(98)00187-4)

7. Foster, T. J. Immune evasion by staphylococci. / T. J. Foster // *Nat. Rev. Microbiol.* – 2005. – Vol. 3. – P. 948–958. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1289>
8. Молекулярный докинг: роль невалентных взаимодействий в образовании комплексов белков с нуклеотидами и пептидами / Т. В. Пырков [и др.] // *Биоорганическая химия*. – 2010. – Т. 36, № 4. – С. 482–492.
9. Предсказание структуры комплексов белок-лиганд: от компьютерной модели к биологической функции / Ю. А. Косинский [и др.] // *Рос. хим. журн.* – 2006. – Т. L., № 2. – С. 36–44.
10. Crystallographic Refinement and Atomic Models of a Human FC Fragment and its Complex with Fragment B of Protein A from Staphylococcus Aureus at 2.9-and 2.8-Angstroms Resolution [Electronic resource] // *RCSB Protein Data Bank*. – Mode of access: <https://www.rcsb.org/structure/1FC2>. – Date of access 11.02.2019.
11. Crystallographic refinement and atomic models of a human fc fragment and its complex with fragment b of protein a from staphylococcus aureus at 2.9-and 2.8-angstroms resolution [Electronic resource] // *RCSB Protein Data Bank*. – Mode of access: <https://www.rcsb.org/structure/1fc1>. – Date of access 11.02.2019.
12. IgG Fc bound to 3 helix of the B-domain from Protein A [Electronic resource] // *RCSB Protein Data Bank*. – Mode of access: <https://www.rcsb.org/structure/5U4Y>. – Date of access 11.02.2019.
13. Pettersen, E. F. UCSF Chimera--a visualization system for exploratory research and analysis / E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C.C. Huang [et al.] // *J. Comput. Chem.* – 2004. – Vol. 25 № 13. – P. 1605–1612. <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>
14. UCSF Chimera X: Meeting modern challenges in visualization and analysis / T. D. Goddard [et al.] // *Protein Sci.* – 2018. – № 1. – P. 14–25. <https://doi.org/10.1002/pro.3235>

References

1. Ray P. K., Das T., Sa G. Ghosh A. K., Chattopadhyay S. Protection of apoptotic cell death by protein A. *Apoptosis*, 2000, vol. 5, no. 6, pp. 509–514. <https://doi.org/10.1023/a:1009633412009>
2. Graille M., Stura E. A., Corper A. L., Sutton B. J., Taussig M. J., Charbonnier J. B., Silverman G. J. Crystal structure of a Staphylococcus aureus protein A domain complexed with the Fab fragment of a human IgM antibody: structural basis for recognition of B-cell receptors and superantigen activity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2000, vol. 97, no. 10, pp. 5399–5404. <https://doi.org/10.1073/pnas.97.10.5399>
3. Kim H. K., Emolo C., DeDent A. C., Falugi F., Missiakas D. M., Schneewind O. Protein A-specific monoclonal antibodies and prevention of Staphylococcus aureus disease in mice. *Infection and Immunity*, 2012, vol. 80, № 10, pp. 3460–3470. <https://doi.org/10.1128/iai.00230-12>
4. Peterson P. K., Verhoef J., Sabath L. D., Quie P. G. Effect of protein A on staphylococcal opsonization. *Infection and Immunity*, 1977, vol. 15, no. 3, pp. 760–764.
5. Sjudahl J. Repetitive sequences in protein A from Staphylococcus aureus. Arrangement of five regions within the protein, four being highly homologous and Fc-binding. *European Journal Biochemistry*, 1977, no. 73, pp. 343–351. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1977.tb11324.x>
6. Sinha P., Ghosh A. K., Das T., Sa G., Ray P. K. Protein A of Staphylococcus aureus evokes Th1 type response in mice. *Immunology letters*, 1999, vol. 67, no. 3, pp. 157–165. [https://doi.org/10.1016/s0165-2478\(98\)00187-4](https://doi.org/10.1016/s0165-2478(98)00187-4)
7. Foster T. J. Immune evasion by staphylococci. *Nature reviews Microbiology*, 2005, vol. 3, pp. 948–958. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1289>
8. Pyrkov T. V., Ozerov I. V., Balitskaya E. D., Efremov R. G. Molecular docking: role of intermolecular contacts in formation of complexes of proteins with nucleotides and peptides. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2010, vol. 36, no. 4, pp. 446–455. <https://doi.org/10.1134/s1068162010040023>
9. Kosinsky Y. A., Pyrkov T. V., Lutsenko C. V., Efremov R. G. Prediction of protein-ligand complexes structures: from computer-aided model to biological function. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal* [Russian chemical journal], 2006, vol. L, no. 2, pp. 36–44 (in Russian).
10. Deisenhofer J. Crystallographic Refinement and Atomic Models of a Human FC Fragment and its Complex with Fragment B of Protein A from Staphylococcus Aureus at 2.9-and 2.8-Angstroms Resolution. *RCSB Protein Data Bank*, 1981. <https://doi.org/10.2210/pdb1fc2/pdb>
11. Deisenhofer J. Crystallographic refinement and atomic models of a human fc fragment and its complex with fragment b of protein a from staphylococcus aureus at 2.9-and 2.8-angstroms resolution. *RCSB Protein Data Bank*, 1981. <https://doi.org/10.2210/pdb1fc1/pdb>
12. Ultsch M. H., Eigenbrot C. IgG Fc bound to 3 helix of the B-domain from Protein A. *Protein Data Bank*, 2016. <https://doi.org/10.2210/pdb5u4y/pdb>
13. Pettersen E. F., Goddard T. D., Huang C. C., Couch G. S., Greenblatt D. M., Meng E. C., Ferrin T. E. UCSF Chimera – a visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of computational chemistry*, 2004, vol. 25, no. 13, pp. 1605–1612. <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>
14. Goddard T. D., Huang C. C., Meng E. C., Pettersen E. F., Couch G. S., Morris J. H., Ferrin T. E. UCSF ChimeraX: Meeting modern challenges in visualization and analysis. *Protein Science*, 2018, no. 1, pp. 14–25. <https://doi.org/10.1002/pro.3235>

Информация об авторах

Лапко Анастасия Викторовна – науч. сотрудник. Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gormoshkina@gmail.com

Пустюльга Егор Сергеевич – мл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zeroed.inside@gmail.com

Голубович Владимир Петрович – д-р биол. наук, профессор, зав. лаб. Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: golubovich@iboch.by

Information about the authors

Anastasiya V. Lapko – Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, acad. V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gormoshkina@gmail.com

Egor S. Pustyl'ga – Junior Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, acad. V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zeroed.inside@gmail.com

Vladimir P. Golubovich – D. Sc. (Biology), Professor, Head of the Laboratory. Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, acad. V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: golubovich@iboch.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 541.64
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-455-463>

Поступила в редакцию 11.06.2019
Received 11.06.2019

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ
POLYMER CHEMISTRY

**Д. Н. Давлюд, П. Д. Воробьев, Ю. В. Липай, Е. В. Воробьева,
С. В. Буча, А. Р. Черникова**

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

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АНИОННЫХ
СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ**

Аннотация. Методом капиллярной вискозиметрии изучены реологические свойства и концентрационные переходы анионных сополимеров акриламида в солевых растворах (хлорид калия). Определена область неперекрывающихся клубков между концентрацией кроссовера и концентрацией образования флуктуационной сетки зацеплений и показано, что с увеличением концентрации соли эта область практически исчезает, то есть изменение механизма массопереноса происходит вблизи концентрации кроссовера. Установлено, что при низких концентрациях хлорида калия увеличение содержания ионогенных групп в макромолекулах приводит к повышению эффективного объема и снижению концентрации кроссовера. Отмечено снижение адсорбционной емкости каолина при адсорбции полимеров из солевого раствора, при этом константа адсорбции значительно выше в присутствии соли, чем в воде.

Ключевые слова: анионный сополимер акриламида, солевой раствор, вязкость, макромолекула, эффективный объем, адсорбция

Для цитирования. Гидродинамические и адсорбционные свойства анионных сополимеров акриламида в водно-солевых средах / Д. Н. Давлюд [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 455–463. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-455-463>

D. N. Davlyud, P. D. Vorobiev, Yu. V. Lipai, E. V. Vorobieva, S. V. Bucha, A. R. Chernikova

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

**HYDRODYNAMIC AND ADSORPTION PROPERTIES OF ANIONIC ACRYLAMIDE COPOLYMERS
IN WATER-SALT MEDIA**

Abstract. Rheological properties and concentration cross-overs of anionic acrylamide copolymers in saline solutions (potassium chloride) were investigated by using capillary viscometer method. Area of non-overlapping coils between the crossover concentration and the concentration of fluctuation mesh formation was determined; it was shown that with increase of salt concentration this area practically disappears, i.e. mass transfer mechanism changes near the crossover concentration. It was shown that at low concentrations of potassium chloride increasing the content of ionic groups of macromolecules leads to reduction in the crossover concentration and increase in the effective volume. It is found that the kaolin adsorption capacity decreases when polymers are adsorbed from saline solution, and the adsorption constant is significantly higher in the presence of salt than in water.

Keywords: anionic acrylamide copolymer, saline solution, viscosity, macromolecule, effective volume, adsorption

For citation. Davlyud D. N., Vorobiev P. D., Lipai Yu. V., Vorobieva E. V., Bucha S. V., Chernikova A. R. Hydrodynamic and adsorption properties of anionic acrylamide copolymers in water-salt media. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 455–463 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-455-463>

Введение. Влияние электролитов на гидродинамические и адсорбционные свойства полимеров хорошо изучены [1, 2] преимущественно для систем на основе водных растворов полиэлектролитов при введении в них низкомолекулярных солей. Вопросы растворения полимеров в солевых растворах практически не рассматриваются в литературе, но представляют не только научный, но и практический интерес в связи с использованием растворов полимеров в процессах обогащения

минеральных руд для флокуляции и фазового разделения солевых дисперсий. Как показали проведенные нами ранее исследования [3, 4], низкомолекулярные соли калия и натрия с одноименным анионом (в частности, хлориды) оказывают различное влияние на процесс растворения полимеров. Растворение полимеров в воде сопровождается уменьшением энтальпии системы за счет гидратации заряженных групп полимеров и увеличением энтропии системы вследствие разворачивания макромолекул в растворе. Катионы соли в солевых растворах проявляют «структуроразрушающие» или «структурирующие» свойства по отношению к молекулам воды и энергия гидратации существенно ниже, поскольку взаимодействие воды с макромолекулами полимера сопровождается изменением положения молекул воды, находящихся вблизи ионов [5, 6].

В связи с изменением конформации макромолекул полимера и состояния поверхности частиц в солевой среде (по сравнению с водной) меняется характер адсорбционного взаимодействия полимера с частицами и строение адсорбционных слоев. При обсуждении вопросов о влиянии солей на адсорбцию полимеров приводятся сведения об увеличении количества адсорбированного полимера по мере приближения к точке осаждения полимера из раствора [7, 8].

Наблюдаемое в ряде случаев уменьшение адсорбции полиэлектролитов с ростом ионной силы раствора, противоречащее эффекту высаливающего действия добавляемых в раствор электролитов, объясняется конкуренцией между процессами адсорбции и агрегации макромолекул, изменением состояния поверхности адсорбента вследствие экранирования зарядов поверхности катионами соли или началом коагуляции частиц и уменьшением общей площади поверхности адсорбента [9, 10]. Адсорбция полимеров из солевых растворов обсуждается в основном на качественном уровне, без количественной оценки параметров процесса, адсорбционных слоев, конформационного состояния макромолекул.

Настоящая работа посвящена исследованию гидродинамических свойств анионных сополимеров акриламида в солевых растворах и их адсорбции на поверхности глинистых частиц в солевых дисперсиях. Результаты таких исследований представляют интерес как для уточнения поведения макромолекул полиэлектролитов в солевом растворителе, так и в связи с практическим применением в растворенном виде в солевой среде в качестве флокулянтов.

Экспериментальная часть. В работе использовали анионные сополимеры акриламида с акриловой кислотой с молекулярной массой (ММ) $1,4 \cdot 10^7$ D, содержащие 10, 20 и 40 мол.% ионогенного компонента, соответственно обозначенные как АС₁₀, АС₂₀ и АС₄₀. Растворы полимеров готовили с использованием водного раствора хлорида калия (KCl) с концентрацией 0,04, 0,07 и 3,4 моль/л.

Солевую дисперсию глины готовили с использованием каолина марки 18 616 (Германия). Содержание частиц размером менее 1 мкм – 32 %, (1–2) мкм – 35 %, (2–3) мкм – 28 %, плотность 2,8 г/см³, удельная поверхность по низкотемпературной адсорбции азота – 15 м²/г. Измерения вязкости проводили в стеклянном вискозиметре Оствальда ($d = 1,5$ мм) при $T = 25 \pm 0,2$ °С. По экспериментальным данным рассчитывали относительную, удельную, приведенную вязкость, по концентрационной зависимости приведенной вязкости определяли характеристическую вязкость $[\eta]$, по формулам (1)–(3) находили эффективный объем ($V_{эфф}$), гидродинамический радиус (R_h) макромолекул [11] и константу Хаггинса (K_X), принимая допущение, что макромолекулы в растворе движутся независимо друг от друга.

$$V_{эфф} = \frac{0,74\eta_{уд}M}{(2,5 + \eta_{уд})CN_A}, \quad (1)$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора; C – концентрация полимера, г/л; M – молекулярная масса; 2,5 – коэффициент, учитывающий взаимодействие жесткой сферической частицы со средой; N_A – число Авогадро, моль⁻¹.

$$R_h = \left(\frac{3[\eta]M}{10\pi N_A} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K_x [\eta]^2 C. \quad (3)$$

По данным вискозиметрии определены концентрации кроссовера C^* , которая обратно пропорциональна характеристической вязкости, и образования флуктуационной сетки зацеплений C_e по точке излома на графике зависимости логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации полимера в растворе.

Адсорбцию изучали на каолине из водных и солевых растворов (хлорид калия с концентрацией 0,07 М) следующим образом: 1,0 г каолина приводили в контакт со 100 мл раствора, содержащего полимер. Смесь интенсивно перемешивали в течение 4 ч и оставляли на 12 ч. Затем суспензию центрифугировали при 5000 об/мин в течение 30 мин. В растворе определяли концентрацию оставшегося полимера по содержанию органического углерода на анализаторе ShimadzuТОС-5050А. Диапазон измерения анализатора 0,05–4000 мг/л, погрешность измерения менее 0,01 мг/л. По линеаризованным изотермам адсорбции определены адсорбционная емкость адсорбента E и константа адсорбции K :

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{E} + \frac{1}{EK} \cdot \frac{1}{C}, \quad (4)$$

где g – количество адсорбированного полимера, моль/г каолина; C – концентрация полимера, моль/л.

Рассчитанные по формуле (5) параметры уравнения Ленгмюра использованы для построения теоретических изотерм адсорбции:

$$g = \frac{KEC}{1 + KC}. \quad (5)$$

Результаты исследований и их обсуждение. Для растворов полимеров характерно существование трех концентрационных режимов: разбавленных растворов, в которых среднее расстояние между макромолекулами существенно превышает размеры полимерного клубка; полуразбавленных, когда клубки перекрываются и взаимодействуют друг с другом, образуя флуктуационную сетку зацеплений; и концентрированных, в которых макромолекулы формируют сетчатую структуру [12]. При изменении концентрационного режима раствора меняются динамические свойства макромолекул. Как видно из рис. 1, для полимеров, полученных растворением

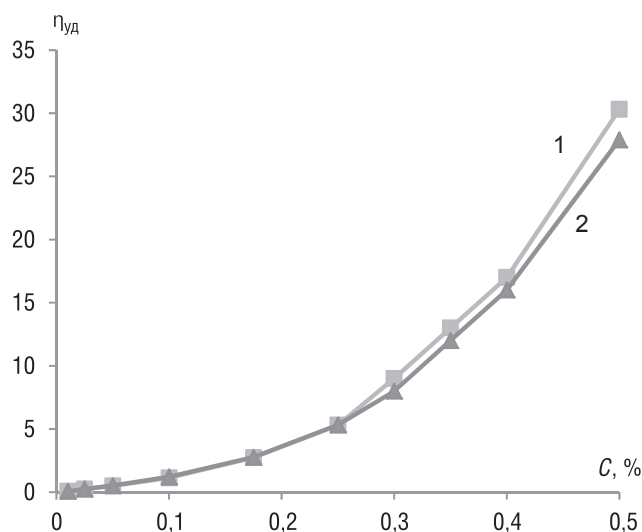


Рис. 1. Концентрационная зависимость удельной вязкости растворов PC₂₀ (1), PC₄₀ (2) (KCl, 3,4 моль/л)

Fig. 1. Concentration dependence of specific viscosity of PC₂₀ (1), PC₄₀ (2) solutions (KCl, 3.4 mol/L)

в солевом растворе хлорида калия с концентрацией 3,4 моль/л, кривая концентрационной зависимости имеет два участка, соответствующих области разбавленных и полуразбавленных растворов. В области разбавленных растворов молекулы движутся трансляционно, происходит перемещение макромолекулы как независимой единицы. Используя данные, полученные для линейного диапазона зависимости удельной вязкости от концентрации (рис. 1), рассчитали константу Хаггинса (K_X) и гидродинамический радиус макромолекул (R_h).

С увеличением концентрации макромолекул в растворе происходит переход от режима разбавленных растворов к режиму полуразбавленных, который характеризуется концентрацией кроссовера C^* [13]. Для растворов полиэлектролитов существует область неперекрывающихся клубков между C^* и концентрацией образования флуктуационной сетки зацеплений C_e [14].

Определенные вискозиметрическим методом концентрации C^* и C_e солевых растворов AC_{20} и AC_{40} , а также рассчитанные значения K_X и R_h в растворе приведены в табл. 1, из которой видно, что значения C^* растворов (0,04 и 0,07 моль/л) в 1,7 и 1,5 раза ниже для AC_{20} , в 4,7 и 2,8 раза ниже для AC_{40} по сравнению с C^* растворов (3,4 моль/л). В солевых растворах (0,04 и 0,07 моль/л) молекулы AC_{40} имеют более высокие показатели R_h и образуют сетку зацеплений при более низкой концентрации, чем AC_{20} .

Как видно из табл. 1, в растворах полиэлектролитов существует четко выраженная область полуразбавленных растворов без зацеплений: $C^* < C < C_e$. Для солевых растворов (0,04 и 0,07 моль/л) AC_{20} она $0,07 < C < 0,21$ и $0,08 < C < 0,19$ для AC_{40} $0,03 < C < 0,26$ и $0,05 < C < 0,21$. При высокой концентрации ионов K^+ (3,4 моль/л) происходит экранирование анионных групп, поведение макромолекул полиэлектролита в растворе становится подобным поведению макромолекул неионогенного полимера, механизм массопереноса в таких растворах изменяется практически в точке кроссовера и область неперекрывающихся клубков сокращается.

Таблица 1. Характеристики конформационных переходов солевых растворов сополимеров акриламида

Table 1. Characteristics of conformational cross-overs of acrylamide copolymers in salt solutions

Растворитель	Гидродинамические характеристики водных и солевых растворов			
	C^* , %	C_e , %	K_X	R_h , нм
AC_{20}				
KCl (0,04 моль/л)	0,07	0,21	0,56	146,96
KCl (0,07 моль/л)	0,08	0,19	0,61	140,13
KCl (3,41 моль/л)	0,12	0,13	0,75	121,51
AC_{40}				
KCl (0,04 моль/л)	0,03	0,26	0,50	186,97
KCl (0,07 моль/л)	0,05	0,21	0,76	164,41
KCl (3,41 моль/л)	0,14	0,17	1,06	115,25

Константа Хаггинса характеризует взаимодействие макромолекул полимера с растворителем и чем она ниже, тем лучшим в термодинамическом плане является растворитель для данного вещества [15]. Из табл. 1 видно, что для AC_{40} лучшим растворителем является водный раствор хлорида калия с концентрацией 0,04 моль/л: при таких условиях макромолекулы более развернуты и имеют наибольший гидродинамический радиус (186,97 нм). Наиболее интенсивное взаимодействие макромолекул AC_{20} с растворителем наблюдается в 0,04 моль/л KCl ($K_X = 0,56$). При увеличении концентрации соли качество растворителя ухудшается, гидродинамический радиус снижается в 1,2 и 1,7 раза по отношению к максимальному соответственно для AC_{20} и AC_{40} .

Основной причиной различного поведения полиэлектролитов в водном и солевом растворах является присутствие низкомолекулярного электролита, концентрация которого сравнима (0,04 и 0,07 моль/л) или превышает (3,4 моль/л) концентрацию ионизирующихся мономерных фрагментов полимеров (0,0015–0,07 осн-моль/л). В этих условиях заряд анионных групп компенси-

рован ионами K^+ , что ограничивает взаимодействие ионогенных групп и уменьшает их отталкивание. В связи с этим в солевой среде больше вероятность диполь-дипольных взаимодействий функциональных акриламидных групп [16].

В процессе растворения полимера в солевом растворе формируются области двух типов: одна область обогащена ионами соли, в другой – содержатся преимущественно макромолекулы полимера, окруженные диполями воды. Между такими областями должно возникать осмотическое давление, приводящее к выравниванию концентрации растворенных веществ в растворе. В результате ионы соли попадают в гидратные оболочки около макромолекул. При контакте полимера с растворителем более подвижные малые молекулы растворителя проникают в фазу полимера, что приводит к значительному увеличению эффективного объема макромолекул. При низких концентрациях солевого фона (0,04 моль/л) и концентрации полимера в растворе 0,01 % макромолекулы развернуты и эффективный объем макромолекул ($V_{эфф}$), включающий иммобилизованный растворитель, составляет для AC_{40} $19,34 \cdot 10^{-18}$ и для AC_{20} $10,84 \cdot 10^{-18}$ $дм^3$. С увеличением концентрации полимера количество воды, приходящееся на одну макромолекулу, уменьшается, плотность полимера в клубке увеличивается, что приводит к уменьшению $V_{эфф}$.

В растворах хлорида калия с концентрацией 0,07 моль/л эффективный объем макромолекул AC_{40} выше, чем AC_{20} вследствие более развернутого состояния макромолекул AC_{40} . В связи с тем, что содержание анионных групп в макромолекулах AC_{40} выше, чем в AC_{20} , вероятно, присутствие соли с относительно низкой концентрацией 0,07 моль/л не приводит к полному подавлению полиэлектролитного эффекта. В таких растворах макромолекулы более развернуты за счет отталкивания одноименно заряженных групп. Для AC_{40} при увеличении концентрации хлорида калия до 3,4 моль/л происходит снижение эффективного объема в среднем в 2,5 раза по сравнению с растворами 0,07 моль/л KCl, что свидетельствует об уменьшении влияния полиэлектролитного эффекта.

В солевых растворах (KCl 3,4 моль/л) с концентрацией низкомолекулярного электролита более чем в 40 раз превышающей концентрацию ионизирующихся мономерных фрагментов, как видно из табл. 2, при минимальной концентрации полимера эффективный объем макромолекул AC_{40} , AC_{20} уменьшается по сравнению с растворами (0,04 моль/л) в 2,9 и 1,7 раза соответственно. По-видимому, в условиях высокой концентрации соли заряд анионных групп макромолекул полностью компенсирован ионами K^+ , что ограничивает взаимодействие ионогенных групп и уменьшает их отталкивание, поэтому макромолекулы находятся в глобулизированном, сжатом состоянии. При увеличении концентрации полимера в растворе количество полимерных звеньев в клубке увеличивается, а количество воды, приходящееся на одну макромолекулу, снижается, что приводит к уменьшению разницы между эффективными объемами макромолекул в растворах с концентрацией хлорида калия 0,04 и 3,4 моль/л.

Таблица 2. Эффективный объем макромолекул полиэлектролитов в солевых растворах
Table 2. Effective volume of polyelectrolytes macromolecules in salt solutions

Концентрация С, %	$V_{эфф}$, $дм^3 \cdot 10^{18}$		
	KCl, 0,04 моль/л	KCl, 0,07 моль/л	KCl, 3,4 моль/л
ПС ₂₀			
0,015	10,84	9,22	6,55
0,2	9,79	8,56	6,48
0,5	9,40	8,13	5,68
0,07	9,00	7,75	5,49
0,1	–	–	5,37
ПС ₄₀			
0,015	19,32	14,91	6,82
0,02	18,04	14,12	6,24
0,05	–	13,84	5,93
0,07	–	–	5,46
0,1	–	–	5,31

В работе [16] в результате исследования адсорбционных свойств анионных сополимеров акриламида показано, что изотермы адсорбции полиакриламида и ионогенных сополимеров акриламида из солевых растворов (KCl 0,07 моль/л) на каолине состоят из участка быстрого роста адсорбции, участка, близкого к линейному с относительно медленным увеличением адсорбции, и плато. По методике, использованной в [16], по линеаризованным изотермам адсорбции определены и приведены в табл. 3 адсорбционная емкость адсорбента и константа адсорбции для AC₁₀ и AC₂₀, адсорбированных из водных и солевых (KCl 0,07 моль/л) растворов.

Из данных по адсорбции, приведенных в табл. 3, можно предположить, что основным типом взаимодействия молекул полимеров с поверхностью глинистых частиц и между собой является диполь-дипольное. Одна из основных причин – наличие солевого фона (KCl, 0,07 моль/л), концентрация которого на несколько порядков выше концентрации ионизирующихся мономерных фрагментов полимеров ((0,4–1,4) × 10⁻⁶ моль/л). В этих условиях заряд анионных групп AC в основном компенсирован ионами K⁺. Достаточно высокая концентрация низкомолекулярного электролита приводит также к блокировке ионообменных центров на поверхности каолина, сжатию диффузионного слоя у поверхности и уменьшению его заряда. Таким образом, прямое взаимодействие заряженных групп анионных сополимеров блокируется электролитом, однако диполь-дипольные взаимодействия между ними возможны, что является причиной высокой адсорбции AC на поверхности каолина.

Таблица 3. Параметры адсорбционного уравнения и максимальная адсорбция сополимеров акриламида из раствора хлорида калия

Table 3. Parameters of the adsorption equation and maximum adsorption of acrylamide copolymers from potassium chloride solution

Полимер	Параметры уравнения Ленгмюра		Максимальная адсорбция g_{\max} , моль/г
	емкость адсорбента E , моль/г	константа адсорбции, K	
Адсорбция в водной дисперсии			
AC ₁₀	$3,4 \times 10^{-6}$	$0,1 \times 10^6$	$3,5 \times 10^{-6}$
AC ₂₀	$3,5 \times 10^{-6}$	$0,1 \times 10^6$	$3,3 \times 10^{-6}$
Адсорбция в солевой дисперсии			
AC ₁₀	$2,1 \times 10^{-6}$	$0,2 \times 10^6$	$3,3 \times 10^{-6}$
AC ₂₀	$2,0 \times 10^{-6}$	$0,07 \times 10^6$	$2,5 \times 10^{-6}$

Учитывая пластинчатую форму частиц каолина и геометрический размер поверхности частиц каолина [17], рассчитанная удельная поверхность каолина составляет около 2 м²/г, что значительно меньше величины, определенной по адсорбции азота (15 м²/г). Расчет показал, что в исследуемой системе доля покрытой полимером поверхности глинистых частиц значительно ниже 10 %. Это обусловлено тем, что макромолекулы не могут адсорбироваться на поверхности в полностью развернутом состоянии и прямое взаимодействие каждого мономерного звена с поверхностью частиц невозможно. Молекулы полимеров адсорбируются на очень небольшом количестве активных адсорбционных центров, расположенных, вероятно, на изломах пластинок частиц каолина.

На изотермах адсорбции полимеров из воды, в отличие от адсорбции из солевых растворов, отсутствует участок линейного увеличения адсорбции, переходящий в плато [16]. Зависимости, построенные с использованием рассчитанных параметров адсорбционного уравнения Ленгмюра, практически совпадают с экспериментальными изотермами адсорбции.

Энергия адсорбции, характеризуемая константой уравнения K , при адсорбции в водной дисперсии каолина, как следует из табл. 3, практически одинакова для AC₁₀ и AC₂₀ и, по-видимому, сравнима по величине с энергией взаимодействия полимерных сегментов между собой. В связи с этим адсорбция полимера на поверхности каолина и процесс взаимодействия полимеров между собой в адсорбционном слое одинаково возможны. Из табл. 3 видно, что адсорбционная емкость каолина при адсорбции полимеров из воды выше, чем из солевого

раствора, тогда как константа адсорбции в воде значительно ниже, чем в присутствии соли, что, возможно, вызвано бóльшим числом контактов клубка с поверхностью, чем развернутой молекулы.

По результатам исследования адсорбционных свойств полиэлектролитов можно предположить, что адсорбционные полимерные слои на поверхности частиц глины в водных дисперсиях формируются по иному механизму, чем в солевых. Это свидетельствует о том, что все аномалии изотерм адсорбции из растворов хлорида калия связаны с присутствием солевого фона, влияющего прежде всего на заряд поверхности каолина, форму и заряд макромолекул полимера.

Заключение. Таким образом, существенным фактором, определяющим гидродинамические и адсорбционные свойства полиэлектролитов в водно-солевых растворах и дисперсиях, является содержание ионогенных групп в макромолекулах и состав растворителя. В водном растворе молекулы полиэлектролита более развернуты, чем в солевом, и образуют сетку зацеплений при более низкой концентрации. В солевых растворах при низкой концентрации электролита увеличение содержания ионогенных групп сополимера в 2 раза приводит к повышению концентрации кроссовера C^* в среднем в 2 раза, эффективный объем макромолекул снижается при увеличении концентрации хлорида калия и полимера. Сопоставление параметров адсорбционного уравнения для адсорбции анионных сополимеров из водных и солевых растворов показывает, что адсорбционная емкость каолина при адсорбции сополимеров из воды выше, а константа адсорбции значительно ниже, чем в присутствии соли. Полученные результаты представляют интерес в связи с практическим применением акриламидных полимеров в солевой среде в качестве флокулянтов. Для эффективной флокуляции солевых дисперсий глины одним из определяющих факторов является доступность функциональных групп, которые отвечают за адсорбцию полимера на поверхности глинистых частиц. Оптимальное для флокуляции конформационное состояние макромолекул полимеров соответствует концентрации полимера вблизи точки кроссовера.

Список использованных источников

1. Танганов, Б. Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем / Б. Б. Танганов. – Пенза: Академия Естествознания, 2009. – 196 с.
2. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – М.: Химия, 2007. – 528 с.
3. Особенности поведения (со)полимеров акриламида в солевых растворах / Д. Н. Давлюд [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларусі. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 69–76.
4. Растворение анионных (со)полимеров акриламида в водно-солевых средах / Д. Н. Давлюд [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хімі. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 329–337.
5. Бутырская, Е. В. Сравнительный анализ гидратных оболочек катионов лития и калия / Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник, А. М. Бутырский // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2004. – № 2. – С. 25–27.
6. Гордон, Дж. Органическая химия растворов электролитов / Дж. Гордон. – М.: Мир, 1979. – 712 с.
7. Khan, M. Adsorption of polyampholites on the charged surfaces / M. Khan, T. Akesson, B. Jonsson // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34, № 12. – P. 4216–4221. <https://doi.org/10.1021/ma001437u>
8. Wagberg, L. Adsorption of bilayers and multilayers of cationic and anionic co-polymers of acrylamide on silicon oxide / L. Wagberg, G. Pettersson, S. Notley // *J. Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 274. – P. 480–488. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.11.054>
9. Баран, А. А. Полимерсодержащие дисперсные системы / А. А. Баран. – Киев: Наукова думка, 1986. – 204 с.
10. Комаров, В. С. Адсорбенты: получение, структура, свойства / В. С. Комаров, А. И. Ратько. – Минск: Беларус. навука, 2009. – 256 с.
11. The hydrodynamic radii of macromolecules and their effects on red blood cell aggregation / J. K. Armstrong [et al.] // *Biophysical Journal*. – 2004. – Vol. 87. – P. 4259–4270. <https://doi.org/10.1529/biophysj.104.047746>
12. Гросберг, А. Ю. Физика в мире полимеров / А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов. – М.: Наука, 1989. – 208 с.
13. Де Жен, П. Идеи скейлинга в физике полимеров / П. де Жен. – М.: Мир, 1982. – 368 с.
14. Литманович, Е. А. Влияние концентрационного режима раствора полиэлектролита на состав и фазовое состояние продуктов реакции полидиметилдиаллиламмоний хлорида с додецилсульфатомнатрия: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Е. А. Литманович. – М., 1999. – 102 л.

15. Шуляк, И. В. Реологические свойства водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова, А. М. Семенченко // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 3. – С. 485–488.
16. Воробьева, Е. В. Адсорбция полиакриламида и его ионогенных сополимеров на каолине из солевых растворов / Е. В. Воробьева, В. С. Солдатов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2012. – Т. 56, № 1. – С. 93–98.
17. Звягин, Б. Б. Электронная и структурная кристаллография глинистых минералов / Б. Б. Звягин. – М.: Наука, 1964. – 282 с.

References

1. Tanganov B. B. *Interactions in electrolyte solutions: modeling solvation processes, equilibria in polyelectrolyte solutions and mathematical prediction of the properties of chemical systems*. Penza, Academy of Natural Sciences, 2009. 196 p. (in Russian).
2. Holmberg K., Jansson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. John Wiley & Sons, Ltd., 2003. 545 p. <https://doi.org/10.1002/0470856424>
3. Davlyud D. N., Vorobieva E. V., Layeuskaya E. V., Krutko N. P., Vorobiev P. D., Cherednichenko D. V. Rheological properties and concentration cross-overs of polyacrylamide and anionic (co)polymers of acrylamide in aqueous-salt solutions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 69–76 (in Russian)
4. Davlyud D. N., Vorobiev P. D., Matrunchik Yu. V., Vorobieva E. V., Krutko N. P. Acrylamide (co)polymers dissolution in water-saline solutions. *Vestsi Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2017, vol. 54, no 3, pp. 329–337 (in Russian).
5. Butyrskaya E. V., Shaposhnik A. M. Comparative analysis of hydration shells of lithium and potassium cations. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya = Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2004, no 2, pp. 25–27 (in Russian).
6. Gordon J. *The organic chemistry of electrolyte solutions*. New York: Wiley, 1975. 554 p.
7. Khan M., Akesson T., Jonsson B. Adsorption of polyampholits on the charged surfaces. *Macromolecules*, 2001, vol. 34, no 12, pp. 4216–4221. <https://doi.org/10.1021/ma001437u>
8. Wagberg, L., Pettersson G., Notley S. Adsorption of bilayers and multilayers of cationic and anionic co-polymers of acrylamide on silicon oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 274, no. 2, pp. 480–488. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.11.054>
9. Baran A. A. *Polymer-containing disperse systems*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1986. 204 p. (in Russian).
10. Komarov V. S., Ratko A. I. *Adsorbents: preparation, structure, properties*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009. 256 p. (in Russian)
11. Armstrong J. K., Wenby R. B., Meiselman H. J., Fisher T. C. The hydrodynamic radii of macromolecules and their effects on red blood cell aggregation. *Biophysical Journal*, 2004, vol. 87, no. 6, pp. 4259–4270. <https://doi.org/10.1529/biophysj.104.047746>
12. Grosberg A. Yu., Hohllov A. R. *Physics in the world of polymers*. Moscow, Nauka Publ., 1989. 208 p. (in Russian).
13. De Gennes P. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, 1979. 324 p.
14. Litmanovich E. A. *The impact of the concentration mode of polyelectrolyte solution on the composition and phase state of the reaction products of polydimethylammonium chloride with sodium dodecylsulfate*. Moscow, 1999. 102 p. (in Russian).
15. Shulyak I. V., Grushova E. I., Semenchenko A. M. Rheological properties of aqueous solutions of polyethylene glycols with various molecular weights. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, no 3, pp. 419–422. <https://doi.org/10.1134/s0036024411030265>
16. Vorobieva E. V., Soldatov V. S. Adsorption of polyacrylamide and its ionogen copolymers on kaolin from salt solutions. *Doklady Natsyynal'nay akademii navuk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2012, vol. 56, no 1, pp. 93–98 (in Russian).
17. Zvyagin B. B. *Electronic and structural crystallography of clay minerals*. Moscow, Nauka Publ., 1964. 282 p. (in Russian).

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

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, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: davlud.d@tut.by

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

Липай Юлія Владимировна – канд. хім. навук, ст. науч. супрацоўнік, Інстытут агульнай і неарганічнай хіміі, Нацыянальная акадэмія навук Беларусі (ул. Сурганова 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: yuliya.M@tut.by

Вороб'ёва Елена Викторовна – д-р хім. навук, доцэнт, зав. лаб. полімерсодержащих дисперсных систем, Інстытут агульнай і неарганічнай хіміі, Нацыянальная акадэмія навук Беларусі (ул. Сурганова 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Буча Светлана Васильевна – мл. науч. супрацоўнік, Інстытут агульнай і неарганічнай хіміі, Нацыянальная акадэмія навук Беларусі (ул. Сурганова 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: bucha1003@gmail.com

Черникова Анастасия Руслановна – мл. науч. супрацоўнік, Інстытут агульнай і неарганічнай хіміі, Нацыянальная акадэмія навук Беларусі (ул. Сурганова 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: chernar@inbox.ru

Yuliya V. Lipai – 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), Associate 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

Svetlana V. Bucha – 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: bucha1003@gmail.com

Anastasiya R. Chernikova – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernar@inbox.ru

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 661.631.85
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-464-471>

Поступила в редакцию 29.01.2019
Received 29.01.2019

В. И. Шатило, А. Ф. Минаковский

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

**БЕСКИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ ВЯТСКО-КАМСКОЙ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ
В ПРИСУТСТВИИ АЗОТ- И КАЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ**

Аннотация. Работа посвящена получению комплексных удобрений пролонгированного действия на основе бескислотной переработки фосфоритной муки Вятско-Камского месторождения. Исследовано влияние химического состава солей и массового соотношения между солевыми и фосфатными компонентами на степень активации фосфоритной муки Вятско-Камского месторождения при обработке ее растворами и суспензиями азотсодержащих минеральных солей и хлористого калия. Установлено, что содержание усвояемой формы P_2O_5 в фосфорите увеличивается в 1,5–2 раза, а наибольший активирующий эффект оказывают аммонийные соли. Использование предварительной механической активации ВКФМ в изучаемом методе обеспечивает повышение содержания усвояемой формы P_2O_5 на 11–13 отн.%. Предложен механизм взаимодействия основных минералов фосфорита с солевыми добавками (сульфатом аммония, нитратом аммония, хлоридом аммония, карбамидом, хлоридом калия). Определена динамика изменения содержания аммонийного азота в удобрительных композициях на каждой стадии технологического процесса. Разработан способ получения комплексных удобрений с использованием фосфоритной муки Вятско-Камского месторождения.

Ключевые слова: комплексные удобрения, фосфоритная мука, усвояемая форма P_2O_5 , суспензия, механохимическая активация, нитрат аммония, сульфат аммония, хлорид аммония, карбамид, хлорид калия

Для цитирования. Шатило, В. И. Бескислотная активация Вятско-Камской фосфоритной муки в присутствии азот- и калийсодержащих солей / В. И. Шатило, А. Ф. Минаковский // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 464–471. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-464-471>

V. I. Shatsilo, A. F. Minakouski

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

**ACID-FREE ACTIVATION PROCESS OF VYATKA – KAMA PHOSPHATE IN THE PRESENCE
OF NITROGEN- AND POTASSIUM-CONTAINING SALTS**

Abstract. The work describes the production of complex fertilizers of prolonged effect on the basis of acid-free processing of phosphate rock of the Vyatka-Kama Deposit. The authors investigated the influence of chemical composition of salts and mass ratio between salt and phosphate components on the degree of activation of the phosphorite flour of the Vyatka-Kama Deposit (VKPF) during its treatment with solutions and suspensions of nitrogen-containing mineral salts and potassium chloride. It has been determined that the content of available form of P_2O_5 in phosphorite increases by 1.5-2 times, and the greatest activating effect is provided by ammonium salts. The use of preliminary mechanical activation of VKPF, in the method investigated, provides the increase in the content of available form of P_2O_5 by 11–13 %. The mechanism of interaction of the main minerals of phosphorite with salt additives (ammonium sulfate, ammonium nitrate, ammonium chloride, carbamide, potassium chloride) is proposed. The dynamics of changes in the content of ammonium nitrogen in fertilizer compositions at each stage of the process has been determined. The method for producing complex fertilizers based on phosphorite flour of the Vyatka-Kama Deposit has been developed and patented.

Keywords: complex fertilizers, ground phosphate rock, available form of P_2O_5 , suspension, mechanochemical activation, ammonium nitrate, ammonium sulphate, ammonium chloride, urea, potassium chloride

For citation. Shatsilo V. I., Minakouski A. F. Acid-free activation process of Vyatka – Kama phosphate in the presence of nitrogen – and potassium-containing salts. *Vestsi Natsyyanal'nal akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 464–471 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-464-471>

Введение. Основным направлением в современной земледелии является оптимизация и регулирование плодородия почв посредством удобрений. В настоящее время особенно остро стоит проблема с обеспечением растений фосфором. Если учесть, что азотное питание может быть улучшено за счет биологического азота, а калия в почвах в несколько раз больше, чем фосфора, то становится очевидным, что недостаток фосфора в земледелии является главным ограничивающим фактором развития сельскохозяйственного производства.

Процесс получения фосфорных удобрений заключается в переводе неусвояемых форм фосфора фосфорсодержащего сырья в усвояемые растениями. В традиционных методах этот перевод осуществляется разложением фосфатного сырья серной, фосфорной либо азотной кислотами. Такие технологии сопряжены с образованием крупнотоннажных отходов – фосфогипса и фторсодержащих газов, которые значительно повышают экологическую нагрузку на окружающую среду регионов. Кроме того, кислотные методы пригодны для переработки высококонцентрированного фосфатного сырья с низким содержанием примесей и практически не применяются для фосфоритов с высоким содержанием карбонатов и примесей полуторных оксидов (R_2O_3). В удобрениях, полученных кислотными методами, свыше 90 % соединений фосфора находится в водорастворимой форме. В то же время коэффициент использования фосфора из таких удобрений составляет в среднем 15–25 % от внесенной нормы [1] вследствие протекания процессов ретроградации, а также вымывания соединений фосфора из почвенного слоя.

В настоящее время мировым производителям становится все сложнее удовлетворять стабильно растущий спрос на фосфорсодержащие удобрения ввиду выработки наиболее доступных и богатых месторождений фосфатных руд. Поэтому не теряет актуальность использование в производстве фосфорсодержащих удобрений дешевого и доступного низкосортного фосфатного сырья, месторождения которого присутствуют в большинстве стран. Такое сырье наиболее целесообразно перерабатывать бескислотными методами: термическими, гидротермическими и механохимическими. Первые два метода материал- и энергоемки. Особого внимания заслуживает метод механохимической активации фосфоритной муки, в том числе в присутствии различных добавок. Эффективность механического воздействия на кристаллическую структуру фосфатов, приводящего к разупрочнению кристаллической решетки, неоднократно упоминалось в литературе [2–4].

Для белорусских производителей минеральных удобрений перспективным источником фосфатного сырья может являться фосфоритная мука Вятско-Камского месторождения, расположенного в 1800 км от Беларуси (Кировская область, Российская Федерация). Минералогический состав Вятско-Камской фосфоритной муки (ВКФМ) (мас.%): фосфат – 69; глауконит – 19; кварц – 6; кальцит – 2,5; пирит и гидроксиды железа – 2,0; прочие – 1,5 [5].

Выбор в качестве потенциального фосфорсодержащего сырья ВКФМ обусловлен следующими факторами:

территориальной близостью месторождения, в котором сосредоточено порядка 42 % всех запасов фосфоритных руд Российской Федерации. Общие запасы – 307 млн т P_2O_5 , промышленные – 102 млн т P_2O_5 , активные – 55 млн т P_2O_5 . Вятско-Камский рудник способен обеспечить производство 500–600 тыс. т фосфатной муки в год с содержанием 21–23 % P_2O_5 (110–135 тыс. т P_2O_5) [6];

фосфорит относится к желваковому типу, фосфатный минерал которого (фторкарбонатапатит) имеет деформированную кристаллическую решетку, значительно лучше подвергается механической активации по сравнению с пластовыми и ракушечными фосфоритами [2], что позволяет достичь содержания усвояемых форм фосфора до 40–50 отн.% [7]. В традиционных технологиях указанное преимущество существенного значения не имеет, однако при разработке бескислотного метода данное преимущество является весомым фактором;

вследствие высокого содержания оксидов железа и алюминия ($\sum R_2O_3$) фосфорит не пригоден для получения экстракционной фосфорной кислоты и концентрированных удобрений на ее основе (граничный показатель пригодности для сернокислотной экстракции составляет $(\sum R_2O_3 / P_2O_5) 100 \% \leq 12$ [8]);

содержание экологически контролируемых химических элементов (радионуклидов и тяжелых металлов) в ВКФМ ниже, чем в хибинском апатитовом концентрате [9]. Отмечается повышенное содержание соединений меди и цинка [10], которые являются микроэлементами.

Ранее авторами [7] выполнен комплекс исследований по механохимической активации фосфорита Вятско-Камского месторождения, в результате которого обоснован выбор типа активатора и установлены режимы механохимической активации ВКФМ, позволяющие перевести в усвояемую форму до 40–50 отн.% P_2O_5 без соактивирующих добавок и до 70–80 отн.% P_2O_5 в присутствии добавок – сульфата аммония, карбамида, хлористого калия.

Цель настоящей работы – изучение процессов, протекающих при взаимодействии растворов хлорида, нитрата и сульфата аммония, карбамида, хлористого калия и их водно-солевых суспензий с фосфоритной мукой Вятско-Камского месторождения. Поставленная цель предусматривает необходимость решения следующих задач: определение влияния химического состава соли и массового соотношения фосфорит : соль на степень активации ВКФМ как исходной, так и предварительно механически активированной в двух- и трехкомпонентных системах; изучение изменения содержания CO_2 в фосфорите в зависимости от вида солевой добавки и массового соотношения фосфорит : соль; определение возможных потерь азота на различных стадиях получения комплексного удобрения в зависимости от природы и содержания азотсодержащего компонента; определение фазового состава полупродуктов, образующихся на разных стадиях эксперимента и установление возможных механизмов взаимодействия компонентов в исследуемых системах.

При проведении исследований использовали ВКФМ по ГОСТу 5716-74, состав которой представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав фосфоритной муки Вятско-Камского месторождения
Table 1. The composition of phosphate rock of the Vyatka-Kama Deposit

Содержание, мас.%										$(\Sigma R_2O_3/P_2O_5)^*$
P_2O_5	P_2O_5 усв.	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CO_2	F	SiO_2	R_2O_3	
21,89	7,20	37,50	1,85	4,60	3,90	7,59	2,10	13,61	8,50	38,83

Выбор солевых компонентов и их концентраций обусловлены экономическими и технологическими соображениями. В Республике Беларусь на ОАО «Гродно Азот» существуют крупнотоннажные производства карбамида, нитрата и сульфата аммония. Применение полупродуктов этих производств – растворов близких к насыщению при температуре 20 °С в производстве комплексных удобрений на основе фосфоритной муки позволит значительно снизить энергозатраты на выпарку и грануляцию. Хлористый калий может использоваться как в кристаллическом виде (для получения НРК удобрений), так и в виде стоков системы аспирации (для получения РК удобрений). Хлорид аммония – компонент дистиллерной жидкости в производстве кальцинированной соды, а также побочный продукт конверсионных технологий получения монокалийфосфата, нитрата и сульфата калия [11]. Использование хлорида аммония в качестве активатора фосфоритной муки – перспективный способ его утилизации. Все выбранные соли являются основными компонентами комплексных удобрений, производимых в промышленности.

Результаты и их обсуждение. Исследование процесса взаимодействия ВКФМ с растворами солей проводили в стеклянном реакторе с мешалкой. В предварительно подготовленный раствор соли, близкий к насыщенному при 20 °С подавали фосфорит в заданном соотношении и интенсивно перемешивали 5–15 мин. При приготовлении трехкомпонентных удобрительных композиций хлористый калий вводили в кристаллическом виде вместе с фосфоритом. Полученную суспензию упаривали на водяной бане и сушили при температуре 70–80 °С. Отбирали пробы и анализировали на содержание усвояемой формы P_2O_5 , экстрагируемой 2 %-ным раствором лимонной кислоты в соответствии с ГОСТом 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы анализа». Выполнен рентгенофазовый анализ полученных образцов. Съемка рентгенограмм осуществлялась на рентгеновском дифрактометре Bruker AXS (Германия). Степень активации фосфорита оценивали по изменению содержания усвояемой (лимоннорастворимой) формы $P_2O_{5\text{усв}}$, а критерием оценки степени активации было принято относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 :

$$K = (P_2O_{5\text{усв}} / P_2O_{5\text{общ}}) 100 \%$$

На первом этапе проведен комплекс экспериментов по изучению взаимодействия ВКФМ как неактивированной, так и подвергшейся механической активации в шаровой мельнице [6] с водными растворами солей, содержащими, мас. %: 40 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 20 – NH_4Cl ; 50 – NH_4NO_3 ; 50 – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 20 – KCl . В качестве модельных композиций готовили суспензии в массовых соотношениях фосфорит : соль, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1. Зависимость степени активации ВКФМ в сухих образцах двухкомпонентных удобрений от состава композиции и способа подготовки фосфатного сырья представлена в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость содержания (отн.%) усвояемой формы P_2O_5 в образцах двухкомпонентных удобрений от состава фосфоритно-солевой композиции и способа подготовки фосфатного сырья, мас. %

Table 2. Dependence of the content (relative content, rel.%) of the available form of P_2O_5 in the samples of two-component fertilizers on the composition of the phosphate-salt composition and the method for preparing phosphate raw materials, wt. %

Массовое соотношение фосфорит : соль	Содержание усвояемой формы P_2O_5 в образцах в пересчете на фосфорит, мас. % (К, отн. %)				
	40 %-ный р-р $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20 %-ный р-р NH_4Cl	50 %-ный р-р NH_4NO_3	50 %-ный р-р $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	20 %-ный р-р KCl
Фосфатно-солевая композиция на основе неактивированного фосфорита					
2:1	9,08 (41,48)	9,62 (43,95)	8,25 (37,70)	7,23 (32,89)	7,50 (34,26)
1:1	14,80 (67,60)	11,80 (53,90)	12,74 (58,20)	9,34 (42,67)	9,30 (42,50)
1:2	17,64 (80,60)	15,30 (69,90)	16,02 (73,18)	15,54 (71,00)	13,88 (63,40)
Фосфатно-солевая композиция на основе механически активированного фосфорита					
2:1	12,04 (55,00)	9,62 (43,95)	10,71 (48,93)	9,10 (41,59)	8,81 (40,23)
1:1	15,63 (71,40)	14,92 (68,16)	14,00 (63,96)	12,00 (54,82)	12,24 (55,92)
1:2	18,90 (86,34)	18,30 (83,60)	17,63 (80,54)	15,30 (69,89)	14,93 (68,18)

На следующем этапе исследована зависимость степени активации ВКФМ как исходной, так и механически активированной от состава трехкомпонентных удобрительных композиций. В качестве модельных принимали смеси компонентов из расчета массового соотношения $\text{N} : \text{P} : \text{K} = 1 : 1 : 1$ и $1 : 0,8 : 1,2$, как наиболее востребованные [12].

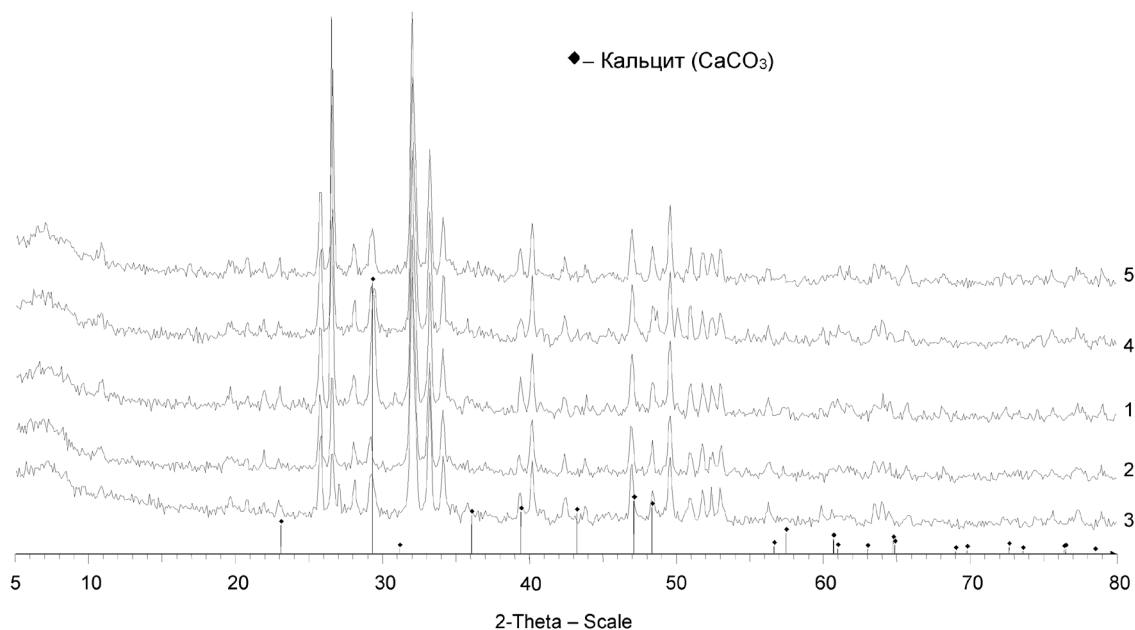
Зависимость степени активации ВКФМ в сухих образцах трехкомпонентных удобрений от состава композиции и способа подготовки фосфатного сырья представлена в табл. 3.

Таблица 3. Зависимость содержания усвояемой формы P_2O_5 (отн.%) в образцах трехкомпонентных удобрений от состава фосфоритно-солевой композиции и способа подготовки фосфатного сырья, мас. %

Table 3. Dependence of the content (relative content, rel.%) of the available form of P_2O_5 in the samples of three-component fertilizers on the composition of the phosphate-salt composition and the method for preparing phosphate raw materials, wt. %

Массовое соотношение фосфорит : соль	Содержание усвояемой формы P_2O_5 в образцах в пересчете на фосфорит, мас. % (К, отн. %)		
	Фосфорит + $\text{KCl} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Фосфорит + $\text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Фосфорит + $\text{KCl} + (\text{NH}_4)\text{Cl}$
Фосфатно-солевая композиция на основе неактивированного фосфорита			
1:1:1	7,39 (33,76)	13,79 (62,98)	8,14 (37,19)
1:0,8:1,2	8,44 (38,57)	14,27 (65,21)	8,49 (38,80)
Фосфатно-солевая композиция на основе механически активированного фосфорита			
1:1:1	9,01 (41,16)	14,31 (65,35)	10,02 (45,75)
1:0,8:1,2	10,42 (47,62)	14,61 (66,73)	10,07 (46,01)

Из представленных данных следует, что эффект активации фосфатной составляющей присутствует во всех композициях. Наибольшее активирующее действие оказывают растворы хлорида аммония, нитрата и сульфата аммония. Содержание усвояемой формы $\text{P}_2\text{O}_{5\text{суб}}$ в образцах ВКФМ, обработанных растворами указанных солей, увеличивается в 1,5–2 раза и достигает 17,6–18,9 мас. %, что обусловлено гидролитической кислотностью аммонийных солей.



Рентгенограммы исходного фосфорита (1) и фосфорита после взаимодействия с раствором сульфата аммония (2), нитрата аммония (3), хлорида калия (4), карбамида (5)

X-ray diffraction patterns of the original phosphorite (1) and phosphorite after treatment with solutions of ammonium sulfate (2), ammonium nitrate (3); potassium chloride (4); urea (5)

Как показывают данные табл. 2 и 3, степень активации ВКФМ растворами солей может быть повышена при осуществлении его предварительной механической активации. Степень перехода фосфора в усвояемую форму для механически активированного фосфорита на 10–13 отн.% выше, чем для неактивированного.

Эффект, который оказывают растворы минеральных солей на фосфорит, может быть обусловлен либо образованием новых фаз, либо частичным разложением карбонатов, сопутствующих фосфатам. Выполненный рентгенофазовый анализ образцов двух- и трехкомпонентных удобрений позволил установить присутствие франколита, кварца, кальцита, гиниита, алюмосиликатов – компонентов фосфата, а также кристаллических фаз – сульфата аммония, хлорида аммония, нитрата аммония, сильвина, карбамида – минеральных солей, вводимых в качестве активирующих добавок. Отмечено образование новой фазы коктеита ((NH₄)₂Ca(SO₄)₂·H₂O) как в системе фосфорит–сульфат аммония, так и в системе фосфорит–сульфат аммония–хлорид калия. В других образцах новых фаз не обнаружено, возможно, они образуются в недостаточном количестве для идентификации методом рентгенофазового анализа. Механизмом активации также может являться деформация структуры фосфорита при разложении карбонатов под действием растворов солей аммония с выделением газообразных продуктов (CO₂ и NH₃).

Фосфатные зерна представляют собой агрегаты мельчайших кристаллов фторкарбонатапатита (в основном франколита). Промежутки между кристаллами заполнены сопутствующими минералами, в том числе кальцитом. При воздействии растворов солей происходит выщелачивание карбоната кальция с выделением CO₂, открывается доступ к ранее закрытым зернам фосфатного минерала и достигается лучшая экстракция раствором лимонной кислоты, т. е. повышается степень перехода соединений фосфора в усвояемую форму. Для установления степени растворения кальцита в процессе солевого разложения Вятско-Камского фосфорита было определено содержание CO₂ в твердой фазе образцов (массовое соотношение фосфорит : соль – 1:1), полученной после фильтрации суспензии и отмывки ее от растворимых солей (табл. 4). Данные рентгенофазового анализа отмытых образцов осадков представлены на рисунке.

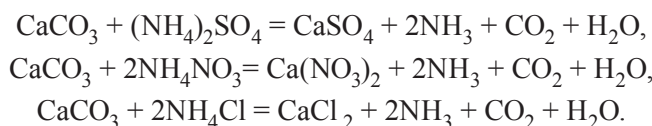
Содержание CO₂ в образцах исходной ВКФМ и в отмытом остатке определяли по общепринятой методике [13], а по изменению содержания рассчитывали степень выделения CO₂ из фосфорита в результате солевого разложения. Результаты исследований представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Зависимость изменения содержания CO₂ в фосфорите, мас.% (степени выделения CO₂, %) от вида солевой добавки и массового соотношения фосфорит:соль

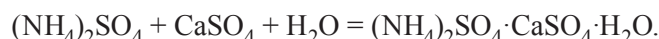
T a b l e 4. The dependence of changes in the CO₂ content in phosphorite, wt.% (degree of CO₂ generation, %) on the type of salt additive and the phosphorite: salt mass ratio

Массовое соотношение фосфорит : соль	Фосфорит +(NH ₄) ₂ SO ₄	Фосфорит +NH ₄ NO ₃	Фосфорит +NH ₄ Cl	Фосфорит +KCl	Фосфорит +CO(NH ₂) ₂
1:4	4,86 (35,97)	3,94 (48,09)	3,68 (51,52)	6,15 (18,97)	5,98 (21,21)
1:2	5,39 (29,00)	4,53 (40,32)	5,21 (31,36)	6,34 (16,47)	5,93 (21,87)
1:1	5,48 (27,8)	5,38 (29,11)	5,34 (29,64)	6,90 (9,09)	6,27 (17,39)
2:1	5,77 (23,98)	5,67 (25,30)	5,35 (29,51)	6,92 (8,82)	6,39 (15,81)
4:1	5,89 (22,40)	5,82 (23,32)	5,69 (21,48)	7,21 (5,01)	6,35 (15,81)

Рентгенограммы (рисунок) исходного Вятско-Камского фосфорита (кривая 1) и отмытого осадка (кривые 2–5) подтверждают данные химического анализа – очевидно снижение интенсивности пиков, соответствующих кальциту. Минимальная интенсивность пиков наблюдается при активации аммонийными солями. Это доказывает, что в процессе взаимодействия фосфорита с растворами минеральных солей происходит частичное разложение кальцита по реакциям [14–17]:



Установление механизма действия раствора сульфата аммония на фосфорит позволило также объяснить образование двойной соли – коктеита:



Незначительное активирующее действие хлористого калия и карбамида объясняется тем, что первая соль не является гидролизующейся, а вторая – не проявляет в растворах гидролитической кислотности. Следовательно, эти соли не оказывают глубокого воздействия на кристаллическую решетку фосфатного минерала.

Выделение газообразного аммиака под действием температуры вследствие гидролиза аммонийных солей может привести к потерям азота на разных этапах получения удобрений. Авторами определено содержание азота на разных технологических стадиях получения двухкомпонентных удобрений с массовым соотношением фосфорит : соль, 1:1.

При проведении исследований отбирали образцы фосфатно-солевой суспензии либо твердого материала после каждой стадии (смешение, упарка, сушка) и анализировали на содержание аммонийного азота хлораминовым методом по ГОСТу 30181.8-94. Результаты исследований представлены в табл. 5. Установлено (табл. 5), что содержание аммонийного азота снижается по сравнению с исходной смесью: после упаривания – на 0,45–2,3 %, после сушки – на 1,04–3,19 %. Максимальные потери азота наблюдаются при использовании карбамида, что обусловлено, как указывалось ранее, низкой устойчивостью данной соли в растворе. Потери азота можно минимизировать, применив известные технологические приемы, используемые в производствах нитрата аммония, аммофоса и диаммонийфосфата [8, 17].

Т а б л и ц а 5. Изменение содержания азота в композициях на различных технологических стадиях

T a b l e 5. Change in nitrogen content in the compositions at different technological stages

Технологическая стадия	Содержание аммонийного азота в композициях, мас.%			
	Фосфорит + 40 %-ный р-р (NH ₄) ₂ SO ₄	Фосфорит + 50 %-ный р-р NH ₄ NO ₃	Фосфорит + 20 %-ный р-р NH ₄ Cl	Фосфорит + 50 %-ный р-р CO(NH ₂) ₂
Расчетное значение	10,50	8,75	13,10	23,00
Исходная суспензия	10,41	8,69	13,02	22,50
Упарка	9,89	8,13	12,57	20,20
Сушка	9,37	7,53	11,31	19,31

На основании выполненного цикла исследований разработан способ получения комплексных удобрений [18], предусматривающий предварительную механическую активацию фосфоритной муки, активацию растворами азот- и (или) калийсодержащих солей, упарку полученной суспензии, гранулирование и сушку продукта.

Предложенный способ позволит получать как двойные, так и тройные удобрения с широким диапазоном соотношений питательных элементов – $N:P_2O_5$ ($K_2O:P_2O_5$), равном (0,3–6,0):1, или $N:P_2O_5:K_2O$, равном (0,3–6,0):1:(0,3–6,0) [18]. Производство комплексных удобрений по предлагаемому способу может быть налажено как на предприятиях по производству минеральных удобрений, так и на предприятиях химической отрасли, обладающих измельчительным, смесительным, сушильным и грануляционным оборудованием.

Заключение. Изучено влияние химического состава солевых компонентов, а также состава фосфатно-солевых композиций на степень активации ВКФМ. Установлено, что содержание усвояемой формы P_2O_5 в ВКФМ увеличивается в 1,5–2 раза, причем наибольшее активирующее действие оказывают растворы аммонийных солей. Использование предварительной механической активации ВКФМ в изучаемом методе обеспечивает повышение содержания усвояемой формы P_2O_5 на 11–13 отн.%. С применением метода рентгенофазового анализа подтверждено, что процесс декарбонизации (разложение кальцита под действием растворов аммонийных солей) приводит к активации фосфорита за счет выделения CO_2 и изменения структуры фосфатного минерала. Показано, что с увеличением количества вводимой соли степень декарбонизации увеличивается. Определена динамика изменения содержания аммонийного азота в удобрительных композициях на каждой стадии технологического процесса. Максимальные потери аммонийного азота (1,04–3,19 %) наблюдаются на стадии сушки. На основании результатов физико-химических и технологических исследований разработан и защищен патентом Республики Беларусь способ получения комплексных удобрений с использованием ВКФМ.

Список использованных источников

1. Иванов, С. Е. Фосфор: механизмы потерь из почвы и способы их снижения / С. Е. Иванов, И. В. Логинова, Т. Тиндалл // Питание растений. – 2011. – № 2. – С. 9–12.
2. Чайкина, М. В. Перспективы механохимической технологии получения фосфорных удобрений / М. В. Чайкина. – М.: СО РАН, 2007. – 261 с.
3. Кочетков С. П. Научные основы новых высокоэффективных процессов комплексной переработки фосфорсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.01 / С. П. Кочетков; Ивановский гос. хим.-техн. ун-т. – Иваново, 2004. – 32 с.
4. Mechanical activation of the phosphorites (Karatau pool) by using organic-mineral co-activators for multicomponent mineral fertilizers / Zhantasov K. T. [et al.] // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2015. – Vol. 1, No. 4. – P. 317–326. <https://doi.org/10.18321/ectj276>
5. Исследование процесса получения азотно-фосфорных удобрений с использованием предварительно активированной верхнекамской фосфоритной муки / А. С. Малявин [и др.] // Химическая технология. – 2008. – Т. 9, № 4. – С. 153–157.
6. Перова, В. П. Состояние сырьевой базы Верхнекамского фосфурника и возможное направление использования его фосфатной продукции / В. П. Перова, А. А. Краснов // Проблемы фосфатного сырья России. – Люберцы: Горхимпрогресс, 1999. – С. 35–37.
7. Изучение бескислотного метода переработки фосфорита Вятско-Камского месторождения в комплексные удобрения / А. Ф. Минаковский [и др.] // Вестн. Казан. техн. ун-та. – 2016. – Т. 19, № 8. – С. 43–50.
8. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С. Д. Эвенчик [и др.]; под ред. С. Д. Эвенчика и А. А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
9. Малявин, А. С. Разработка технологических приемов использования низкосортного фосфатного сырья в производстве нитроаммофосфатов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / А. С. Малявин. – М., 2006. – 164 с.
10. Бабкин, В. В. Фосфорные удобрения России / В. В. Бабкин, А. А. Бродский. – М.: Агрохим-принт, 1995. – 464 с.
11. Дормешкин, О. Б. Конверсионные технологии получения бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, В. И. Шатило, Д. М. Новик // Хим. пром-сть сегодня. – 2015. – № 10. – С. 7–15.
12. Справочник агрохимика / В. В. Лапа [и др.]; Ин-т почвоведения и агрохимии. – Минск: Белорус. наука, 2007. – 390 с.
13. Винник, М. М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
14. Черняк, А. С. Химическая селекция фосфата и кальцита в рудах с регенерацией реагентов / А. С. Черняк // ЖПХ. – 1957. – Т. XXX, № 6. – С. 844–851.

15. Азотнофосфорные удобрения, получаемые взаимодействием концентрированных растворов нитрата аммония с минерализованной массой фосфоритов центральных Кызылкумов / Р. К. Курбаниязов [и др.] // Хим. пром-сть. – 2009. – Т. 86, № 2. – С. 65–70.
16. Черняк, А. С. Химическая селекция шеелита и кальцита в рудах с регенерацией реагентов / А. С. Черняк // ЖПХ. – 1959. – Т. XXXII, № 10. – С. 2148–2153.
17. Олевский, В. М. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / В. М. Олевский. – М.: Химия, 1990. – 316 с.
18. Способ получения комплексного удобрения: пат. 21800 Респ. Беларусь, МПК C05G1/00, C05B17/00/ О. Б. Дорешкин, А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило, О. И. Ларионова; дата публ. 30.04.18.

References

1. Ivanov S. E., Loginova I. V., Tindall T. Phosphorus: soil loss mechanism sand ways to reduce them]. *Pitanie rasteniy = Plant nutrition*, 2011, no.2, pp. 9–12 (in Russian).
2. Chaykina M. V. Prospects for mechanochemical technology for obtaining phosphate fertilizers]. Moscow, SORAN Publ., 2007. 261 p. (in Russian).
3. Kochetkov S. P. *Scientific foundations of new highly efficient processes for integrated phosphorus-containing raw materials. Dr. techn. sci. abstract diss.* Ivanovo, 2004. 32 p. (in Russian).
4. Zhantasov K. T., Moldabekov S., Zhantasov M. K., Baibolov K. S., Nalibayev M. I., Zhantasova D. M., Bazhirova K. N., Altybayev Z. M., Kadynceva T. A., Dormeshkin O. B., Minakovskiy A., Shatilo V., Pinayev G. F. Mechanical activation of the phosphorites (Karatau pool) by using organic-mineral co-activators for multicomponent mineral fertilizers. *Eurasian Chemical-Technological Journal*, 2015, vol. 17. no. 4, pp. 317-326. <https://doi.org/10.18321/ectj276>
5. Malyavin A. S., Brizitskaya N. M., Bukkolini N. V., Kazak V. G. Study of the process of obtaining nitrogen-phosphorus fertilizers using pre-activated Verkhnekamsk ground phosphate rock. *Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2008, vol. 9, no. 4, pp. 153–157 (in Russian).
6. Perova V. P., Krasnov A. A. The status of the raw material base of Verkhnekamsk phosphate excavating plant and the possible direction of using its phosphate products. *Problemy fosfatnogo syr'ya Rossii* [Problems of phosphate raw materials of Russia]. Lyubertsy, Gorchimprogress Publ., 1999, pp. 35–37 (in Russian).
7. Minakovskii A. F., Shatilo V. I., Larionova O. I., Dormeshkin O. B., Stoyanova L. F., Ahtyamova S. S. The study of an acid-free method for processing the phosphorite of the Vyatka-Kama deposit into complex fertilizers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2016, vol. 19, no. 8, pp. 43-50 (in Russian).
8. Evenchik S. D., Brodskiy A. A. *Technology of phosphate and complex fertilizers*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 464 p. (in Russian).
9. Malyavin A. S. Development of the technological methods of using low-grade phosphate raw materials in the production of nitroammophosphate. Cand. techn. sci. diss. Moscow, 2006. 164 p. (in Russian).
10. Babkin V. V., Brodskii A. A. *Phosphoric fertilizers of Russia*. Moscow, Agrokhim-print Publ., 1995. 464 p. (in Russian).
11. Dormeshkin O. B., Shatilo V. I., Novik D. M. Conversion technologies for producing chlorine-free water-soluble complex fertilizers. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical industry today*, 2015, no. 10, pp. 7–15 (in Russian).
12. Lapa V. V., Bogdevich I. M., Smeyan N. I. *Handbook of agrochemist*. Minsk, Institute of Soil Science and Agrochemistry, Belarusian science, 2007. 390 p. (in Russian).
13. Vinnik M. M. *Methods of analysis of phosphate raw materials, phosphate and complex fertilizers, feed phosphates*. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 218 p. (in Russian).
14. Chernyak, A. S. Chemical selection of phosphate and calcite in ores with the regeneration of reagents. *Zhurnal prikladnoy khimii = Journal of Applied Chemistry*, 1957, vol. XXX, no. 6, pp. 844–851 (in Russian).
15. Kurbaniyazov R. K., Reymov A. M., Namazov Sh. S., Beglov B. M. Nitrogen-phosphorus fertilizers obtained by the interaction of concentrated solutions of ammonium nitrate with the mineralized mass of central Kyzylkum phosphate rocks. *Khimicheskaya promyshlennost' = Chemical industry*, 2009, vol. 86, no. 2, pp. 65-70 (in Russian).
16. Chernyak, A. S. Chemical selection of scheelite and calcite in ores with regeneration of reagents. *Zhurnal prikladnoy khimii = Journal of Applied Chemistry*, 1959, vol. XXXII, no. 10, pp. 2148–2153 (in Russian).
17. Olevskiy V. M. *Proizvodstvo ammiachnoy selitry v agregatakh bol'shoi edinichnoy moshchnosti* [Production of ammonium nitrate in units of high unit capacity]. Moscow, Chemistry, 1990, 316 p.
18. Dormeshkin O. B., Minakovskii A. F., Shatilo V. I., Larionova O. I. *The method of production of complex fertilizer. Patent. Republic of Belarus*, no. 21800, 2018 (in Russian).

Информация об авторах

Шатило Виктория Ивановна – канд. техн. наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shatsilo@belstu.by

Минаковский Александр Федорович – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sashmin@mail.ru

Information about the authors

Viktoryia I. Shatsilo – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shatsilo@belstu.by

Aliaksandr F. Minakouski – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sashmin@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 677.1/5-33.004.+621.577

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-472-482>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

Н. К. Лунёва, Т. И. Езовитова, В. В. Шевчук, А. А. Ратько

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

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Аннотация. Разработан одностадийный процесс получения активного угля путем термической переработки растительного сырья (опилок смеси различных пород древесины), пропитанного смесью ортофосфорной кислоты, карбамида и солей азотной кислоты. Показано активное влияние импрегнатов на процесс углефикации и порообразования углеродного остатка. Установлено, что углеродный остаток, полученный в интервале нагрева 20–700 °С, обладает высокой сорбционной активностью к парам органических соединений и имеет ионообменную емкость. Показано, что величина углеродного остатка в зависимости от используемого в древесине импрегната возрастает по сравнению с выходом необработанного исходного сырья в 3,1 раза при 600 °С и в 4,2 раза при 700 °С.

Ключевые слова: импрегнат, термическое разложение древесины, пористый сорбент, удельная поверхность, активность по бензолу, йоду

Для цитирования. Одностадийный способ получения бифункционального древесного угля и изучение его свойств / Н. К. Лунёва [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, №4. – С. 472–482. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-472-482>

N. K. Luneva, T. I. Ezovitova, V. V. Shevchuk, A. A. Ratko

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

ONE-STEP METHOD FOR OBTAINING BIFUNCTIONAL CHARCOAL AND STUDY OF ITS PROPERTIES

Abstract. Single-stage process of obtaining active carbon by thermal processing of plant raw materials (mixture of different types of wood sawdust) impregnated with the mixture of phosphoric acid, urea and nitric acid salts has been developed. Active influence of impregnates on the process of carbonization and formation of carbon residue has been demonstrated. It is established that carbon residue obtained in the interval of heating 20–700 °C possesses high sorption activity to the vapors of organic compounds and has ion-exchange capacity. It has been shown that the value of carbon residue depending on the impregnate used in the wood increases by 3,1 times at 600 °C and by 4,2 times – at 700 °C as compared to the yield of non-treated initial raw materials.

Keywords: impregnate, thermal decomposition of wood, porous sorbent, specific surface, activity by benzene, iodine

For citation. Luneva N. K., Ezovitova T. I., Shevchuk V. V., Ratko A. A. One-step method for obtaining bifunctional charcoal and study of its properties. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 472–482 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-472-482>

Введение. В настоящее время активные угли широко используются во многих процессах химической технологии, фармацевтической и пищевой промышленности, для очистки газов и сточных вод. Успешному развитию современной адсорбционной техники в значительной степени способствует постоянное повышение качества активных углей и снижение их стоимости, которое обусловлено совершенствованием технологии производства [1]. Сырьем для получения активных углей является древесина в виде опилок или уголь антрацит [1, 2].

В используемых способах получения активных углей предполагается производство угля-сырца на первой стадии при 500 °С и последующее его активирование в атмосфере окислительного газа (диоксида углерода, водяного пара) при 900–1000 °С, на второй стадии или углефикацию – активацию импрегнированной хлоридом цинка древесины при 700 °С в течение 4–6 ч и многократную отмывку полученного продукта кислотой, щелочью и горячей водой. Производство активного угля связано со значительным продолжительным расходом энергии, трудоемким его получением [2–8]. Поэтому разработка менее энергоемких и безопасных методов получения активных углей является весьма актуальной проблемой.

Цель работы – разработка одностадийного процесса получения активного угля путем термической переработки растительного сырья, пропитанного катализаторами процесса карбонизации

целлюлозы и порообразующими добавками, и изучение влияния состава импрегнатов на выход и параметры пористой структуры углей.

Материалы и методы исследования. В качестве исходного сырья использовали опилки смешанных различных пород древесины (отходы деревообрабатывающей промышленности, состоящие из опилок хвойных пород (80–85 %) и опилок лиственных пород (15–20 %), а в качестве импрегнатов растительного сырья – ортофосфорную кислоту, карбамид, соли азотной кислоты (калия, лития, аммония). Термическую обработку пропитанного растительного сырья проводили в газовой печи при температуре термообработки (ТТО) 20–700 °С и скоростью подъема температуры 20 °С·мин⁻¹. После термообработки полученный уголь тщательно отмывали кипящей дистиллированной водой в ванне при модуле 1 : 15 в течение 30–40 мин. Затем уголь сушили на воздухе.

Измерение удельной поверхности полученных углей проводили в адсорбционной вакуумной установке с использованием пружинных кварцевых весов при температуре 20 °С сорбцией ССl₄ по методу Браунауэра–Эметта–Теллера (БЭТ). Объем микропор рассчитывали по уравнению Дубинина–Радускевича в соответствии с теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ) по изотерме сорбции (при этом величина максимального объема сконденсированного пара ССl₄ определяется при $P/P_s = 0,15–0,98$ с учетом адсорбции в микропорах и на поверхности переходных пор) [9]. Оценку статической обменной емкости определяли после перевода ионообменных групп сорбента в Н⁺-форму с выдержкой в течение суток в растворе НСl, последующей отмывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции и дальше обратным титрованием навески угля с NaOH раствором соляной кислоты [10]. Суммарный объем пор, активность углей по йоду и статическую активность по бензолу определяли согласно ГОСТ 6217-74 [11].

Результаты и их обсуждение. Наши многолетние экспериментальные исследования, связанные с защитой древесины и целлюлозной ткани от огня, показали, что процесс пропитки целлюлозосодержащего сырья включает стадию заполнения жидкостью капиллярного пространства заболонной древесины, а также пор клеточных стенок при нагреве, когда раствор проникает сначала в аморфную часть, а затем в кристаллическую часть полисахаридов, и взаимодействие пропиточного состава с полисахаридами и лигнином [12–16]. Введение пропиточного состава в структуру древесины существенно изменяет процесс деградации полимера, свойства и выход получаемого углеродного остатка. Для изучения процесса углефикации и порообразования угля были записаны дериватограммы древесины, пропитанной разными составами, установлены корреляции между составами ингибиторов, изменением массы при нагреве, сохранностью вводимых элементов и выходом углеродного остатка. Термообработка импрегнированной древесины сопровождалась потерей сорбированной химически связанной и инклюдированной воды. В зависимости от состава импрегнатов термическая деструкция полимера приводит к выделению различных летучих и образованию угольного остатка. Термодеструкция древесины сопровождается сложными химическими процессами, при которых происходит не только разрыв цепей полисахаридов, конденсация имеющихся и образующихся в пропитывающем составе низкомолекулярных соединений, но и формирование на их основе неорганических полимерных соединений.

Для выбора оптимального состава импрегната древесины, катализирующего процесс углефикации, было проведено изучение особенностей термического разложения древесины, пропитанной составами Л-1, Л-2, Л-3 и Л-4, на воздухе в интервале температур 20–700 °С с использованием дериватографа (МОМ, Венгрия). В качестве импрегнатов использовали следующие составы: состав Л-1 – соотношение (массовые доли) азота (амидного) к фосфору, к азоту (нитрогрупп) и азоту (аммонийному) соответственно 1 : 9 : 1,1 : 1,42; состав Л-2 – соотношение азота (амидного) к фосфору, к азоту (нитрогрупп) и металлу (литий) соответственно 1 : 9 : 0,6 : 0,32; состав Л-3 – соотношение азота (амидного) к фосфору, азоту (нитрогрупп) и металлу (калия) соответственно 1 : 9 : 0,9 : 2,84; состав Л-4 – соотношение азота (амидного) к фосфору соответственно 1 : 9 (табл. 1). Дериватограммы разложения исходных и импрегнированных древесных опилок приведены на рис. 1.

Т а б л и ц а 1. Содержание фосфора и ионообменная емкость при получении угля с конечной температурой 600, 700 °С

Table 1. Phosphorus content and ion-exchange capacity at obtaining carbon with a final temperature of 600, 700 °С

Состав импрегната	Температура нагрева, °С	Сохранность содержания фосфора в конечном неотмытом продукте, %*	Величина ионообменной емкости, мг-экв · г ⁻¹
Исходные опилки	600	–	–
Исходные опилки	700	–	–
Л-1	600	88,00±0,05	1,3
Л-1	700	73,46±0,04	0,9
Л-2	600	89,31±0,01	1,0
Л-2	700	79,47±0,01	0,7
Л-3	600	88,03±0,05	1,0
Л-4	600	72,05±0,06	0,8
Л-4	700	68,40±0,02	0,4

*Сохранность фосфора (%) в неотмытом конечном материале – это отношение содержания фосфора в продукте, полученном при соответствующей температуре пиролиза, к величине вводимого содержания фосфора, пересчитанного с учетом изменившейся массы навески при рассматриваемой температуре пиролиза при условии отсутствия потерь фосфора.

Анализ полученных данных показывает, что процесс термического разложения исходных образцов древесных опилок (рис. 1, *a*) характеризуется на дифференциальной кривой потери массы максимумом при температуре 350 °С. На этой стадии нагрева наблюдаются, как известно, дегидратация целлюлозы, деполимеризация лигнина, терпенов, олифатических кислот и разрыв связей пиранозного кольца природного полимера. Потеря массы протекает со скоростью более 20 мг · град⁻¹ и составляет ~ 57 % от взятой навески, выход углеродного остатка при 500 °С – 19 %.

Опилки, пропитанные составом Л-4 (рис. 1, *b*), характеризуются тремя пиками. В низкотемпературной области при 150 °С удаляется физически связанная вода, протекает распад карбамида с образованием биуретана, аммиака и углекислоты и осуществляется фосфорилирование сохранившихся ОН-групп полисахарида [17]. Процесс протекает со скоростью 8,2 мг · град⁻¹, потери массы составляют ~ 6 %. Вторая стадия термолиза соответствует области нагрева 190–300 °С, где протекает основной процесс разложения древесины (дегидратация, деполимеризация, углефикация). Максимум скорости основной стадии наблюдается при температуре 260 °С, скорость этого процесса – 11 мг · град⁻¹ (в 2 раза меньше, чем скорость разложения исходных опилок), потеря массы – 42 %. Процесс третьей стадии термических превращений наблюдается в области температур 300–370 °С. Максимальная скорость потери массы образца в этой области значительно меньше – всего лишь 3,2 мг · град⁻¹ и наблюдается она при температуре 320 °С, потери массы в указанном диапазоне составляют 7 %. В этой области нагрева пропитанных опилок протекает дальнейшая глубокая термическая деструкция материала, а также происходит поликонденсация фосфорной кислоты с образованием полифосфорных соединений. Выход углеродного остатка, полученного при 500 °С, составляет 36 %.

Структурные преобразования образцов, полученных после этапов основной потери массы, подтверждаются данными ИК-Фурье спектроскопии. На ИК-спектрах поглощения исходных образцов и опилок после карбонизации (температура термолиза 350, 500 и 700 °С), как и при температуре 250 °С и выше для пропитанных образцов, наблюдаются переходы спектров, характерных для полисахаридов, в спектры углеродных остатков. Пропадают полосы в области частот 900–1200 см⁻¹, характерные для углеводов, и обнаруживаются полосы поглощения при 1600–1650 см⁻¹, которые, согласно литературным данным, следует отнести к поглощению С=C-связей образующихся углей.

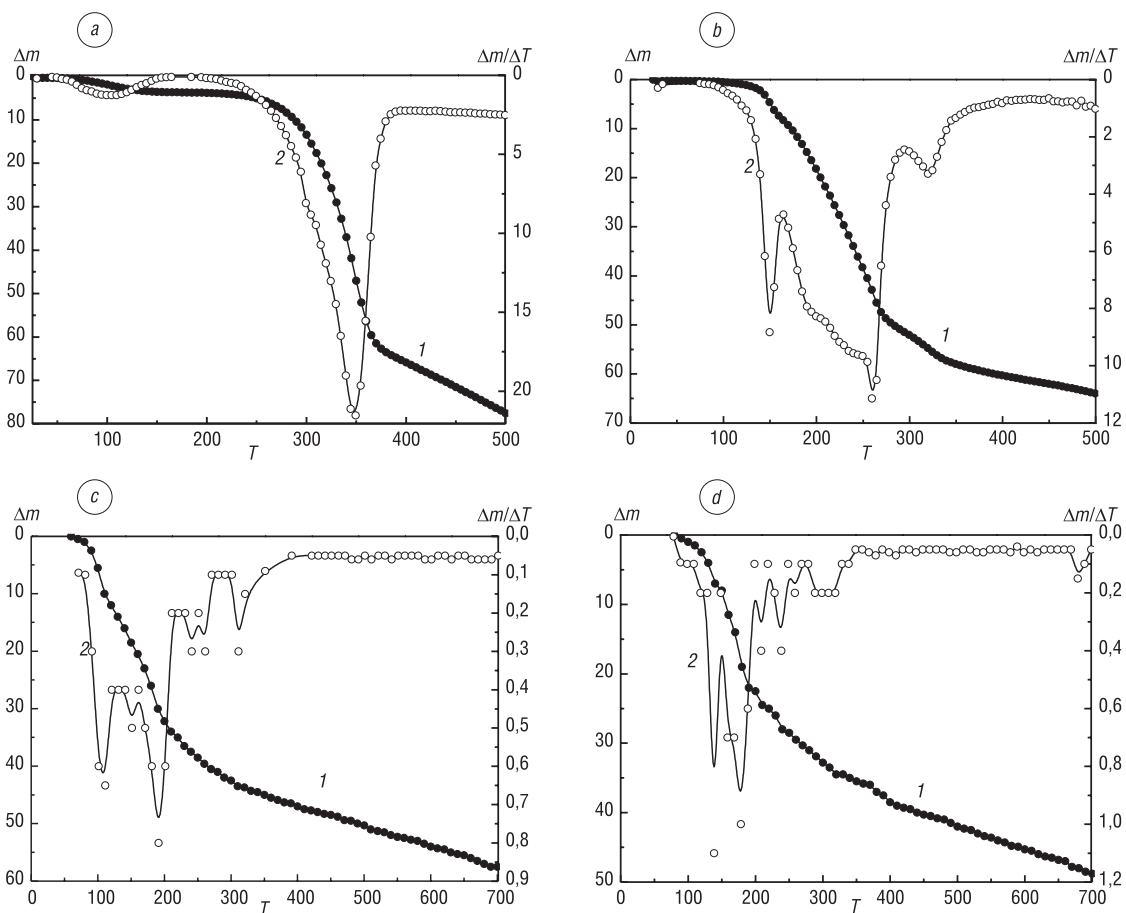


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения в интегральной (1) и дифференциальной (2) формах записи образцов древесных опилок: *a* – исходные без пропитки, *b* – пропитанные фосфор-азотным препаратом (Л-4), *c* – пропитанные фосфор-азотным препаратом с добавлением NH_4NO_3 (Л-1), *d* – пропитанные фосфор-азотным препаратом с добавлением LiNO_3 (Л-2). T – температура, °С; Δm – потеря массы, %; $\Delta m/\Delta T$ – скорость потери массы, $\text{мг} \cdot \text{град}^{-1}$

Fig. 1. Integral (1) and differential (2) thermal gravimetric analysis curves of wood sawdust samples: *a* – initial sawdust without impregnation, *b* – sawdust impregnated by phosphorus-nitrogen formulation (L-4), *c* – sawdust impregnated by phosphorus-nitrogen formulation with the addition of NH_4NO_3 (L-1), *d* – sawdust impregnated by phosphorus-nitrogen formulation with the addition of LiNO_3 (L-2). T – temperature, °С; Δm – weight loss, %; $\Delta m/\Delta T$ – weight loss rate, $\text{mg} \cdot \text{deg}^{-1}$

Процесс разложения древесины, пропитанной составом Л-1 (рис. 1, *c*), который содержит дополнительно нитрат аммония к фосфорной кислоте и карбамиду, характеризуется кривой с экстремумами: 110, 150, 190, 240, 260 и 310 °С. Первый пик с максимумом при 110 °С относится к потере массы при сушке воды (максимальная скорость потери массы – $0,65 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$, потери массы в области температур 90–130 °С составляют 16 %). Второй пик с максимумом при 150 °С связан с термораспадом карбамида, начало которого отмечается при 115 °С, заканчивается эта стадия разложения при 180 °С. Потери массы описываемой стадии достигают ~ 7,5 %, процесс протекает со скоростью $0,5 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$. Третий пик, максимум скорости потери массы которого наблюдается при температуре 190 °С, относится к основному процессу термодеструкции (углефикация и порообразование), протекает со скоростью $0,75 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$ и потерей массы в 11,5 %. Следует отметить, что введение в состав импрегната нитрата аммония (состав Л-1) сдвигает основной процесс деградации древесных опилок в низкотемпературную область на 160 °С, для системы Л-4 сдвиг составляет 70 °С по сравнению с непропитанными опилками. Четвертый, пятый и шестой пики с максимумами, наблюдаемыми соответственно при температурах 240, 260 и 310 °С, относятся к процессам, протекающими с одинаковыми скоростями $0,3 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$, характеризуются равными потерями массы в 2,0 %. Известно, что в области 240–310 °С протекает разложение нитрата аммония с образованием N_2O , аммиака, азота и кисло-

рода. Получаемые продукты являются реакционно-активными и могут участвовать в реакции окисления получаемого углеродного материала. Выход угля, полученного с системой Л-1 при 500 °С, составляет 49 мас. %.

Опилки, пропитанные составом Л-2 (рис. 1, *d*), характеризуются процессами, протекающими с максимумами при 140, 180, 210, 240 и 300 °С. Первая стадия деградации опилок относится к потере кристаллизационной воды соли $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (максимальная скорость $0,8 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$) и наблюдается при температуре 140 °С, потеря массы на этой стадии достигает 6 %. Вторая стадия с максимумом потери массы при 180 °С связана с процессами дегидратации, карбонизации древесины и порообразования углеродного остатка. Сдвиг системы Л-2 в низкотемпературную область составляет 80 °С. Потеря массы на этом этапе – 16 %, скорость потери массы – $0,9 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$. Кроме того, имеются экстремумы в области температуры 210, 240 и 300 °С, которые связаны с процессами, протекающими со скоростями потери массы соответственно $0,3$, $0,32$ и $0,2 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$. Эти процессы могут относиться к продолжающейся углефикации древесины, порообразованию угля, преобразованием его структуры, а также разложением нитрата лития с образованием оксида лития, двуокиси азота и кислорода, и окислением образующегося углеродного остатка [18]. Выход угля из опилок, пропитанных составом Л-2, составляет 58 % при температуре 500 °С.

Процесс нагрева древесины, импрегнированной составом Л-3, содержащим нитрат калия, весьма похож на описанный выше и характеризуется стадией основного распада древесины, протекающего при температуре 185 °С со скоростью потери массы $0,9 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$ и величиной потери массы 16 %. Сдвиг в низкотемпературную область составляет 75 °С. Наблюдаются также еще две стадии разложения с максимумами при температурах 470 и 600 °С (скорость потери массы соответственно $0,4$ и $0,5 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$), которые связаны с процессом разложения нитрата калия и окислением образующегося угля. В связи с идентичностью кривой разложения древесины, обработанной составом Л-3 (добавка нитрата калия), и кривой разложения опилок, пропитанных нитратом лития (состав Л-2), мы не приводим на рис. 1 дериватограмму опилок, импрегнированных составом Л-3. Выход углеродного остатка при 500 °С составляет 57 %.

Получение угля для оценки его сорбционных свойств производили в газовой печи. Сырье, пропитанное импрегнатом, загружали в контейнер, представляющий собой стальной резервуар, к которому присоединена нагревательная секция, заполненная керамическим материалом (разработчик – Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси). Регистрация температуры производилась хромель-капельной термопарой. Углефикация – активация древесных опилок в печи протекала в атмосфере летучих продуктов пиролиза древесины и летучих продуктов сжигания пропан-бутановой газовой смеси. Процесс получения угля является замкнутым и соответственно экологически чистым. Время получения активного угля с ТТО 600 °С составляет 30 мин в отличие от традиционного (двухстадийного) способа получения активного угля с предварительной переработкой древесины в уголь-сырец в интервале 20–500 °С и далее осуществления активации угля-сырца водяным паром при 700–800 °С в течение 6–8 ч с выходом не более 25 %.

Сохранность содержания фосфора и величина ионообменной емкости в получаемых материалах представлены в табл. 1. Сохранность содержания фосфора в отмытом углеродном остатке изменяется незначительно и составляет в целом 2,1 % (для состава с нитратом аммония), для составов с нитратом лития и калия она несколько увеличивается – до 3,3 мас. %, максимальная величина ионообменной емкости $1,3 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$ наблюдается при использовании пропитывающего состава с нитратом аммония, для составов, содержащих литий и калий, емкость по Na^+ изменялась от $0,4$ до $1,0 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$ в зависимости от температуры пиролиза.

В табл. 2 приведена характеристика исследуемых активных углей, полученных при 600, 700 °С. Полученные результаты по изучению сорбционной активности углей, полученных путем нагрева древесных импрегнированных фосфор-азотным составом с солями азотной кислоты (аммония, лития и калия) до 600–700 °С, показывают, что их сорбционная активность по бензолу изменяется от $0,15$ до $0,61 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$, а ионообменная емкость – от $0,4$ до $1,3 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$.

Таблица 2. Характеристика углеродных адсорбентов (исходное сырье – древесные опилки хвойных пород)
Table 2. Characteristics of carbon adsorbents (raw materials – sawdust of softwood)

Состав импрегната	Температура нагрева, °С	Выход угля, мас.%	Активность по бензолу, г · г ⁻¹	Активность по йоду, мас.%
Исходные опилки	600	17,0	0,03 ± 0,01	–
Исходные опилки	700	12,0	–	–
Л-1	600	46,0	0,39 ± 0,01	–
Л-1	700	42,5	0,47 ± 0,02	37,82 ± 0,01
Л-2	600	54,7	0,51 ± 0,01	–
Л-2	700	51,2	0,61 ± 0,01	30,15 ± 0,03
Л-3	600	53,3	0,48 ± 0,02	–
Л-3	700	48,4	0,53 ± 0,01	28,72 ± 0,07
Л-4	600	32,5	0,15 ± 0,02	–
Л-4	700	30,0	0,16 ± 0,02	25,11 ± 0,04

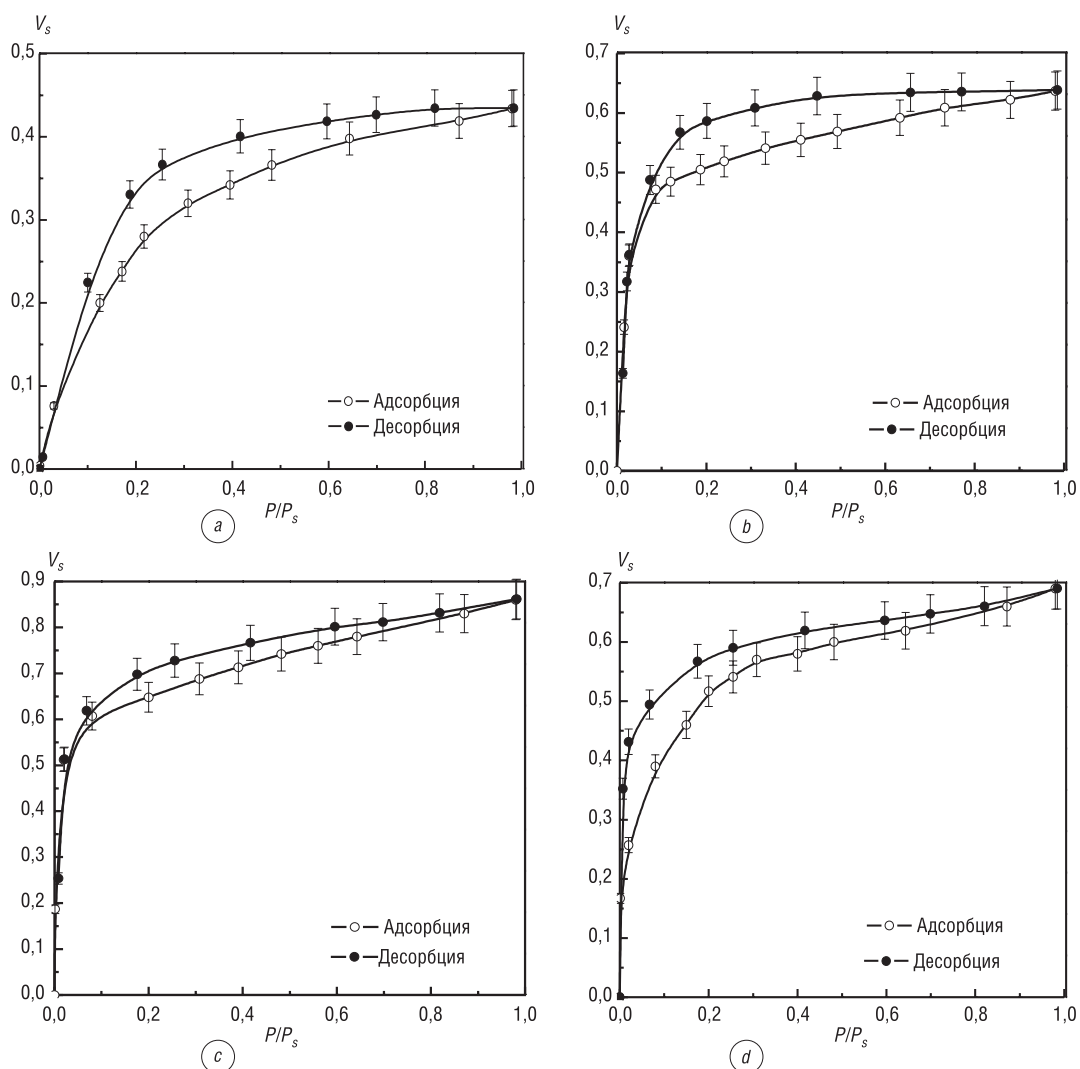


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров CCl_4 на активных углях, полученных при ТТО 700 °С. Опилки, пропитанные фосфор-азотным препаратом: *a* – (Л-4), *b* – с добавлением NH_4NO_3 (Л-1), *c* – с добавлением LiNO_3 (Л-2), *d* – с добавлением KNO_3 (Л-3). P/P_s – относительное давление; V_s – объем сорбционных пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$

Fig. 2. Isotherms of adsorption of CCl_4 vapor on active carbons obtained at HTT 700 °C. Sawdust impregnated by phosphorus-nitrogen formulation: *a* – (L-4), *b* – with the addition of NH_4NO_3 (L-1), *c* – with the addition of LiNO_3 (L-2), *d* – with the addition of KNO_3 (L-3). P/P_s – relative pressure; V_s – volume of sorption pore, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Исследование влияния продолжительности процесса углефикации импрегнированного растительного сырья на адсорбционную активность получаемых углей показало, что формирование пористой структуры практически завершается за 20–30 мин от начала процесса нагрева. Из полученных данных видно, что повышение температуры термолиза целлюлозосодержащего сырья приводит к увеличению адсорбционной емкости по парам бензола и несколько уменьшает величину ионообменной емкости по Na^+ . Увеличение температуры пиролиза выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ нецелесообразно, так как выход угля уменьшается, а сорбционная активность изменяется незначительно. В зависимости от состава импрегната статическая емкость по парам бензола с ТТО $700\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $0,16\text{--}0,61\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$. Экспериментальные изотермы адсорбции паров CCl_4 образцами активных углей, полученных при $700\text{ }^\circ\text{C}$, представлены на рис. 2.

Резкий подъем изотерм на начальном участке при невысоких значениях относительных давлений свидетельствует о наличии в угле микропор. Характер последующего заполнения внутренней поверхности адсорбентов дает основание предполагать наличие мезопор. По классификации ИЮПАК форма петли гистерезиса изотерм полученных адсорбентов соответствует микропористым адсорбентам (размер пор $< 2\text{ нм}$) [19–21]. В табл. 3 приведены характеристики пористой структуры полученных углей.

Т а б л и ц а 3. Характеристика пористой структуры и адсорбционной активности углеродных адсорбентов с ТТО $700\text{ }^\circ\text{C}$

Table 3. Characteristics of the porous structure and adsorption activity of carbon adsorbents with HTT $700\text{ }^\circ\text{C}$

Состав импрегната	Объем сорбционных пор, $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$			Доля объема		Суммарный объем пор, $V_{\text{sum}}, \text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$	Объем макропор, $V_{\text{ma}}, \text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ $V_{\text{ma}} = V_{\text{sum}} - V_{\text{s}}$	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}, \text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	Эффективный радиус, нм
	адсорбционных пор, V_{s} $V_{\text{s}} = V_{\text{mi}} + V_{\text{me}}$	микропор, V_{mi}	мезопор, V_{me}	микропор, $V_{\text{mi}}/V_{\text{s}}$	мезопор, $V_{\text{me}}/V_{\text{s}}$				
Л-1	0,64	0,50	0,14	0,78	0,22	1,51	0,87	1105	1,2
Л-2	0,86	0,71	0,15	0,82	0,17	1,53	0,67	1440	1,5
Л-3	0,69	0,59	0,10	0,85	0,14	1,54	0,85	895	1,4
Л-4	0,43	0,24	0,19	0,56	0,44	1,45	1,02	690	1,2

Таким образом, угольные сорбенты (Л-1, Л-2, Л-3) являются микропористыми сорбентами с эффективным радиусом $1,2\text{--}1,5\text{ нм}$, с долей микропор от общего объема сорбционных пор $0,56\text{--}0,85$, доля мезопор изменяется от $0,14$ до $0,44$. В результате выполненного исследования оформлен и получен патент ВУ 17196 «Способ получения активного угля» [22].

Известно, что формирование угля при термообработке древесины происходит с менее термически устойчивых компонентов древесины, а затем в процесс перестройки включаются более устойчивые области полимера. В пределах древесины разложение начинается в аморфных областях, а затем переходит на упорядоченные области [23]. Это приводит к тому, что образующийся древесный уголь наследует в определенной мере макроструктуру исходной древесины – «эффект памяти». Вводимые импрегнаты в процессе термолиза образцов в результате нагрева при деградации древесины претерпевают химическую и структурную реорганизацию, образуют неорганические соединения, типа соли Мадрелла и Коррела, которые выполняют роль «подпорок» в процессе усадки древесного сырья, препятствуя закрытию пор в формирующемся угле. В микропорах благодаря близости стенок пор потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах, и величина адсорбции при данном относительном давлении особенно в области малых значений P/P_0 соответственно также больше. В мезопорах (размер $2\text{--}50\text{ нм}$) происходит капиллярная конденсация: на изотермах наблюдается характерная петля гистерезиса. Макропоры (размер $> 50\text{ нм}$) настолько широки, что для них невозможно изучить изотерму адсорбции из-за ее близости к прямой $P/P_0 = 1$. Граница между различными классами не является жестко определенной, поскольку зависит и от формы пор, и от природы (особенно поляризуемости) молекул адсорбтива. Химическая и структурная неоднородность импрегнированной древесины способствует неравномерной усадке отдельных ее микрообластей в процессе термической перестройки.

Изучение тонкой структуры угля в процессе его формирования проводили с помощью рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы углей снимали на дифрактометре ДРОН-2 с использованием медного излучения в интервале значений углов Брэгга $2\theta = 5\text{--}57^\circ$. Полученные результаты показали, что на рентгенограммах углей с ТТО 600–800 °С имеются диффузные рефлексы с максимумом при $2\theta \sim 23^\circ 30'$, относящиеся к отражению от плоскостей 002 в пакетах упорядоченного углерода [24]. Размеры областей когерентного рассеяния (пакетов упорядоченного углерода) активных углей определяли по формулам Селякова–Шеррера, межплоскостное расстояние d_{002} – по формуле Вульфа–Брэгга [24].

Результаты рентгеноструктурного анализа активных углей, полученных при ТТО 600–800 °С, приведены в табл. 4. Известно, что пакеты углерода с упорядоченной структурой представляют собой параллельно расположенные плоскости (слои) ароматического углерода, но азимутально неупорядоченные в кристаллическую структуру [24]. Расстояние между этими плоскостями (d_{002}) для исходного угля, полученного при ТТО 600 °С, составляет 0,410 нм.

Т а б л и ц а 4. Данные рентгеноструктурного анализа активных углей, полученных при различных ТТО

Table 4. X-ray analysis data for activated carbons obtained at various HTTs

Состав импрегната	ТТО, °С	d_{002} , нм	L_c , нм	d , г·см ⁻³
Исходные опилки	600	0,410	0,80	1,52
Л-1	600	0,390	0,80	1,70
Л-1	700	0,380	0,83	1,74
Л-2	600	0,400	0,80	1,61
Л-2	700	0,390	0,81	1,66
Л-3	600	0,380	0,80	1,70
Л-3	700	0,375	0,85	1,75
Л-4	600	0,379	0,85	1,72
Л-4	700	0,375	0,97	1,80
Л-4	800	0,375	0,90	1,81

Введение в древесное сырье импрегнатов, катализирующих процесс углефикации древесины, приводит к уменьшению межплоскостного расстояния с 0,410 до 0,379 нм (при ТТО 600 °С); с увеличением ТТО до 800 °С d_{002} уменьшается незначительно; размер пакетов (L_c) изменяется незначительно (от 0,81 до 0,90 нм). Полученные угли следует отнести к неграфитизирующимся формам углерода со слабоупорядоченной структурной организацией [25–27], так как низкотемпературная дегидратация древесины приводит к образованию межмолекулярных связей (сшивок), препятствующих в дальнейшем протеканию процесса структурной упорядоченности (росту размеров «пакетов» углерода и уменьшению межплоскостного расстояния d_{002}).

Исходя из полученных данных, процесс формирования активных углей можно схематично описать следующим образом: низкотемпературная углефикация импрегнированного древесного сырья; неравномерная усадка материала, связанная с химической и структурной неоднородностью импрегнированной древесины, приводящая к формированию пористой структуры угля; термические преобразования импрегнатов с образованием термостойких неорганических соединений, препятствующих закрытию пор угля в процессе его структурной перестройки.

Полученные угли были испытаны на сорбцию метана в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси. Исследованные материалы обладают достаточно высокой сорбционной емкостью по метану (8–12 мас.%) при давлении 3,5 мПа и температуре 20 °С. Улучшение объемной плотности хранения метана может быть достигнуто при увеличении насыпной плотности сорбентов. Повышение плотности материалов до 1,1 кг·л⁻¹ при сохранности сорбционной активности может обеспечить значение плотности хранения метана 180 л·л⁻¹, что соответствует системам хранения и транспортировки природного газа в сжатом виде при давлении 20–25 мПа [28].

Угольные адсорбенты опробованы для очистки техногенной воды от органических загрязнений (масел). Поглощение масляного загрязнителя полученным сорбционным материалом проводили путем пропускания водного конденсата через слой сорбента на ТЭЦ-4 (г. Минск). В результате проведенного эксперимента установлено, что эффективность сорбции углеродным материалом загрязнителя в 1,5 раза выше, чем у обычных, штатно используемых порошковых углей 207 AP фирмы «Speak-man carbon limited» (Англия).

Получение угольного адсорбента с использованием рассматриваемых импрегнатов позволяет получать сорбционный катионообменный материал с высокоразвитой пористой структурой.

Заключение. В результате выполненной работы предложены импрегнаты древесных опилок (фосфорная кислота и соли азотной кислоты K, Li, NH₄) и разработан одностадийный, экологически чистый, ускоренный способ получения бифункциональных микропористых дешевых активных углей с высокой адсорбционной активностью и ионообменной емкостью путем термоллиза импрегнированной древесины при нагревании в интервале 500–700 °С (выход угля при 600–700 °С составляет 42,5–54,7 %). Установлено, что используемые импрегнаты являются одновременно катализаторами низкотемпературного разложения древесины (сдвиг максимальной скорости распада растительного сырья наблюдается на 70–80 °С ниже, чем исходных образцов) и порообразующими соединениями, и принимают активное участие в процессе углеродизации древесины и активации углеродного остатка.

Изучение порометрических характеристик полученных адсорбентов позволило установить, что получаемые активные угли обладают высокими удельными показателями пористости (суммарный объем пор составляет 1,51–1,54 см³ · г, микропор – 0,50–0,71 см³ · г, мезопор – 0,10–0,15 см³ · г) и относятся к микропористым материалам с эффективными радиусами 1,2–1,5 нм. Полученные угли характеризуются высокой сорбционной емкостью по отношению к парам бензола (до 0,61 г · г⁻¹), активностью по йоду (до 37,82 мас.%), а также обладают катионообменной емкостью (до 1,3 мг-экв · г⁻¹).

Список использованных источников

1. Беляев, Е. Ю. Получение и применение активированных углей в экологических целях / Е. Ю. Беляев // Химия раст. сырья. – 2000. – № 2. – С. 5–15.
2. Комплексная переработка антрацита в сорбционные материалы / Н. В. Сыч [и др.] // ЖПХ. – 2006. – Т. 79, № 5. – С. 732–736.
3. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite-II. Activation by NaOH / M. A. Lillo-Rodenas [et al.] // Carbon. – 2001. – Vol. 39, № 5. – P. 751–759. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(00\)00186-x](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00186-x)
4. Sorption of gold and silver on carbon adsorbents from thiocyanate solutions / O. N. Kononova [et al.] // Carbon. – 2005. – Vol. 43, № 1. – P. 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.021>
5. Стрелко, В. В. Комбинированная активация антрацита / В. В. Стрелко, Н. В. Герасименко, Н. Т. Картель // ЖПХ. – 2001. – Т. 74, № 6. – С. 931–933.
6. Картель, Н. Т. Влияние комбинированной обработки перед активацией на развитие поровой структуры антрацита / Н. Т. Картель, Н. В. Герасименко, В. В. Стрелко // ЖПХ. – 2002. – Т. 75, № 9. – С. 1443–1447.
7. Композиционные сорбирующие материалы на основе пористых углеродных порошков / Н. В. Сыч [и др.] // ЖПХ. – 2004. – Т. 77, № 2. – С. 210–213.
8. Морозова, А. А. Углеродные волокнистые материалы на основе вторичного сырья льноперерабатывающей промышленности / А. А. Морозова, Ю. В. Брежнева // Химические волокна. – 2001. – Т. 33, № 1. – С. 40–44.
9. Ustinov, E. A. Multicomponent equilibrium adsorption on heterogeneous adsorbents // Adsorption. – 2000. – Vol. 6, № 3. – P. 195–204. <https://doi.org/10.1023/A:1008977725974>
10. ГОСТ 20255.1–89. Иониты. Метод определения статической обменной емкости. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 5 с.
11. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 7 с.
12. Лунева, Н. К. Интумесцентный антипирен для древесины и его защитные свойства / Н. К. Лунева, Л. И. Петровская // ЖПХ. – 2008. – Т. 81, № 4. – С. 667–672.
13. Лунева, Н. К. Влияние некоторых аммонийных солей на термораспад импрегнированной древесины и свойства активных углей / Н. К. Лунева, Л. И. Петровская // ЖПХ. – 2009. – Т. 82, № 7. – С. 1104–1108.
14. Лунева, Н. К. Ионообменные свойства термообработанного NH₄Cl-содержащего гидратцеллюлозного волокна / Н. К. Лунева, М. З. Гаврилов // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, № 3. – С. 376–379.
15. Лунева, Н. К. Разработка новых огнебиозащитных препаратов для древесины, устойчивых к водным обработкам / Н. К., Лунева, Л. И. Петровская // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, № 10. – С. 1680–1685.

16. Композиция ингибитора горения древесины на основе фосфор–азотного магнийсодержащего металлокомплекса / Н. К. Лунева [и др.] // ЖПХ. – 2017. – Т. 90, №9. – С. 1205–1214.
17. ГОСТ 2081–2010. Карбамид. Технические условия. М.: ФГУП «Стандартинформ», 2010. – 15 с.
18. Лидин, Р. А. Константы неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. – М.: Дрофа, 2008. – 685 с.
19. Ягодовский, В. Д. Адсорбция / В. Д. Ягодовский. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 216 с.
20. Школьников, Е. И. Аналитическое уравнение для расчета распределений пор по размерам из адсорбционных данных / Е. И. Школьников, Е. В. Сидорова // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 412, №3. – С. 357–360.
21. Condon, James V. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory / James V. Condon. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 296 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>
22. Способ получения активного угля: пат. 17196 ВУ: МПК С 01В 31/12 (2006.01) / Н. К. Лунева, А. М. Сафонова, Л. А. Петровская, Т. И. Езовитова, Н. П. Крутько. – Опубл. 30.06.2013.
23. Дейнеко, И. П. Химические превращения целлюлозы при пиролизе / И. П. Дейнеко // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журн. – 2004. – №4. – С. 96–112.
24. Дядин, Ю. А. Графит и его соединения включения / Ю. А. Дядин // Соровский образоват. журн. – 2000. – Т. 6, № 10. – С. 43–49.
25. Касаточкин, В. И. Переходные формы углерода: Структурная химия углерода и углей / В. И. Касаточкин. – М.: Наука, 1969. – С. 7–16.
26. Хайманн, Р. Б. Аллотропия углерода / Р. Б. Хайманн, С. Е. Евсюков // Природа. – 2003. – №8. – С. 66–72.
27. Елецкий, А. В. Эндоздральные структуры / А. В. Елецкий // УФН. – 2000. – Т. 170, №2. – С. 113–142.
28. New sorbent materials for the hydrogen storage and transportation / L. L. Vasiliev [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, № 18. – P. 5015–5025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.029>

References

1. Belyaev E. Yu. Production and use of activated charcoal for environmental purposes. *Khimija rastitel' nogo syr'ya = Chemistry of plant raw materials*, 2000, no.2, pp. 5–15 (in Russian).
2. Sych N. V., Kartel' N. T., Nikolaichuk A. D., Strelko V.V., Tsyba N. N., Denisovich V. A. Integrated processing of anthracite into sorption materials. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol. 79, no. 5, pp. 722–726. <https://doi.org/10.1134/s1070427206050053>
3. Lillo-Rodenas M. A., Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite–II. Activation by NaOH. *Carbon*, 2001, vol. 39, no. 5, pp. 751–759. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(00\)00186-x](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00186-x)
4. Kononova O. N., Danilenko N. V., Kachin S.V., Dmitrieva Zh. V., Kholmogorov A. G., Kononov Yu. S. Sorption of gold and silver on carbon adsorbents from thiocyanate solutions. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 1, pp. 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.021>
5. Strelko V. V., Gerasimenko N. V., Kartel' N. T. Combined activation of anthracite. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, vol. 74, no. 6, pp. 958–960. <https://doi.org/10.1023/a:1013013405996>
6. Kartel' N. T., Gerasimenko N. V., Strelko V. V. Influence of combined treatment before activation on the development of pore structure of anthracite. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 9, pp. 1411–1415. <https://doi.org/10.1023/A:1022212525438>
7. Sych N. V., Kartel' N. T., Strelko V. V., Denisovich V. A., Zaitsev Yu. P. Composite sorbing materials based on porous carbon powders. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, no. 2, pp. 205–208. <https://doi.org/10.1023/b:rac.0000030351.79710.07>
8. Morozova A. A., Brezhneva Y.V. Carbon fibre materials based on secondary stock from the flax–processing industry. *Fibre Chemistry*, 2001, vol. 33, no 1, pp. 48–52. <https://doi.org/10.1023/A:1019233731614>
9. Ustinov E. A. Multicomponent equilibrium adsorption on heterogeneous adsorbents. *Adsorption*, 2000, vol. 6, no 3, pp. 195–204. <https://doi.org/10.1023/A:1008977725974>
10. State Standart 20255.1–89. *Ion-exchange resins. Method of determining static ion-exchange capacity*. Moscow, IPK Publishing house of standards, 2002. 5 p. (in Russian).
11. State Standart 6217–74. *Wood crushed activated carbon. Specifications*. Moscow, IPK Publishing house of standards, 2003. 7 p. (in Russian).
12. Luneva N. K., Petrovskaya L. I. Performance of intumescent fire retardant for wood. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 4, pp.704–707. <https://doi.org/10.1134/S1070427208040265>
13. Luneva N. K., Petrovskaya L. I. Effect of some ammonium salts on thermal decomposition of impregnated wood and properties of activated carbons. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, vol. 82, no. 7, pp. 1200–1204. <https://doi.org/10.1134/S1070427209070088>
14. Luneva N. K., Gavrilov M. Z. Ion exchange properties of heat-treated NH₄Cl-containing cellulose regenerated. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no. 3, pp. 368–371. <http://doi.org/10.1134/S1070427211030050>
15. Luneva N. K., Petrovskaya L. I. Development of new water-treatment-resistant fire- and bioprotective preparations for wood. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no. 10, pp. 1772–1777. <https://doi.org/10.1134/S107042721100168>
16. Luneva N. K., Onufreichuk A. V., Ezovitova T. I., Shevchuk V. V., Smychnik A. D. Composition of a wood combustion inhibitor based on magnesium complex containing phosphorus and nitrogen. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, vol. 90, no. 9, pp. 1459–1468. <https://doi.org/10.1134/S1070427217090130>

17. State Standart 2081–2010. *Carbamide. Specifications*. Moscow, FGUP «STANDARTINFORM», 2010. 15 p. (in Russian).
18. Lidin R. A., Andreeva L. L., Molochko V. A. *Constants of inorganic substances*. Moscow, Drofa Publ., 2008. 685 p. (in Russian).
19. Yagodovskii V. D. *Adsorption*. Moscow, BINOME. Laboratory of knowledge Publ., 2015. 216 p. (in Russian).
20. Shkol'nikov E. I., Sidorova E. V. Analytical equation for calculating the pore size distribution from adsorption data. *Doklady Physical Chemistry*, 2007, vol. 412, no. 1, pp. 4–7. <https://doi.org/10.1134/s0012501607010022>
21. Condon James B. *Surface area and porosity determinations by physisorption. Measurements and theory*. Amsterdam, Elsevier Publ., 2006. 296 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>
22. Luneva N. K., Safonova A. M., Petrovskaya L. I., Ezovitova T. I., Krutko N. P. *Method of producing active coal*. Patent BY 17196, 2013 (in Russian).
23. Deineko I. P. Chemical transformations of cellulose under pyrolysis. *Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenii. Lesnoi zhurnal = Bulletin of Higher Educational Institutions. Forest journal*. 2004, no. 4, pp. 96–112 (in Russian).
24. Dyadin Yu. A. Graphite and its inclusion compounds. *Sorovskii obrazovatel'nyi zhurnal = Sorov Educational Journal*, 2000, vol. 6, no. 10 pp. 43–49 (in Russian).
25. Kasatochkin V. I. *Transite forms of carbon: Structural forms of carbon and coals*. Moscow, Nauka Publ., 1969. pp. 7–16 (in Russian).
26. Heimann R. B., Evsyukov S. E. Carbon allotropy. *Priroda*, 2003, no. 8, pp. 66–72 (in Russian).
27. Elets'kii A. V. Endohedral structures. *Physics–Uspekhi*, 2000, vol. 43, no. 2, pp. 111–137. <https://doi.org/10.3367/UFNr,0170,200002a.0113d>
28. Vasiliev L. L., Kanonchik L. E., Kulakov A. G., Mishikinis D. A., Safonova A. M., Luneva N. K. New sorbent materials for the hydrogen storage and transportation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, no. 18, pp. 5015–5025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.029>

Информация об авторах

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

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

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

Ратко Александр Анатольевич – канд. хим. наук, зам. директора по научной и инновационной деятельности. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aratko@igic.bas-net.by

Information about the authors

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

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

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

Alexander A. Ratko – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director for Science and Innovations. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganova Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aratko@igic.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 631.833.2
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-483-489>

Поступила в редакцию 19.02.2019
Received 19.02.2019

З. А. Готто, И. И. Гончарик, А. Л. Навныко, Е. О. Осипова

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

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛИЯ КОНВЕРСИЕЙ ФОСФОГИПСА КАРБОНАТОМ КАЛИЯ

Аннотация. Представлена возможность получения сульфата калия путем конверсии фосфогипса и карботана калия по реакции $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \downarrow \text{CaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$. Определены оптимальные условия данного процесса. Показано, что в водной среде при температуре 20 °С, стехиометрическом соотношении исходных компонентов, скорости вращения мешалки 200 об/мин в течение 15–30 мин степень использования ионов Ca^{2+} составляет 94–95 %. Сульфат калия, содержащийся в жидкой фазе, путем выпаривания и последующей кристаллизацией выделяется в твердую фазу.

Ключевые слова: фосфогипс, карбонат калия, сульфат калия, конверсия, выпарка, фильтрация

Для цитирования. Получение сульфата калия конверсией фосфогипса карбонатом калия / З. А. Готто [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 483–489. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-483-489>

Z. A. Hotto, I. I. Hancharyk, A. L. Navnyko, E. O. Osipova

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

PRODUCTION OF POTASSIUM SULPHATE BY CONVERSION OF PHOSPHOGYPSUM AND POTASSIUM CARBONATE

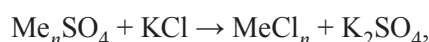
Abstract. This work shows the possibility of obtaining potassium sulfate by converting phosphogypsum and potassium carbonate by the reaction $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \downarrow \text{CaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$. The optimal conditions for this process are determined. It is shown that in an aqueous medium at a temperature of 20 °C, a stoichiometric ratio of the initial components, the rotation speed of the stirrer 200 rpm for 15–30 min, the degree of use of Ca^{2+} ions is 94–95 %. Potassium sulfate contained in the liquid phase is transferred into the solid phase by evaporation and subsequent crystallization.

Keywords: phosphogypsum, potassium carbonate, potassium sulfate, conversion, evaporation, filtration

For citation. Hotto Z. A., Hancharyk I. I., Navnyko A. L., Osipova E. O. Production of potassium sulphate by conversion of phosphogypsum and potassium carbonate. *Vestsi Natsyonal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 483–489 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-483-489>

Введение. Наиболее распространенным калийным удобрением является хлорид калия. Однако систематическое использование его в сельском хозяйстве отрицательно влияет на сельскохозяйственные культуры, особенно плодово-ягодные, цитрусовые. Применение под эти культуры бесхлорных калийных удобрений в виде сульфата калия способствует не только повышению урожайности, но и улучшению их качества: повышается содержание крахмала в картофеле, сахаристости в сахарной свекле, вкусовых качеств винограда.

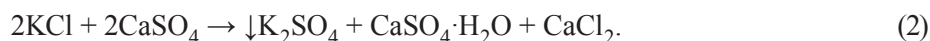
В настоящее время крупных производителей этих удобрений в странах СНГ нет, что обусловлено отсутствием разрабатываемой сырьевой базы для получения сульфатных калийных удобрений. В основном для получения сульфата калия используют конверсионные методы [1], основанные на взаимодействии сульфатных солей с хлоридом калия по реакции:



где Me – это ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , NH_4^+ и др. Из всех известных ионов наибольший интерес представляют ионы Ca^{2+} , входящие в состав распространенного минерала – гипса, являющегося отходом при производстве фосфорной кислоты, объем которого достигает десятков миллионов тонн. Длительное время проблеме утилизации фосфогипса не уделялось должного внимания, что привело к образованию огромных запасов лежалого фосфогипса, для хранения которого не-

обходимы большие площади земель [2]. Поэтому использование отходного фосфогипса для получения бесхлорных калийных удобрений не вызывает сомнений.

Как известно, проведение конверсии фосфогипса и хлорида калия в водной среде невозможно. Однако введение в данную систему ряда органических (спирты, кетоны) или азотсодержащих (моно-, ди-, триэтаноламины, мочевины, аммиак и др.) соединений увеличивает, с одной стороны, растворимость CaSO_4 , а с другой, – уменьшает растворимость K_2SO_4 , что создаст благоприятные условия для конверсии между CaSO_4 и KCl . В результате возможно получение как сингени-та, так и арканита по следующим реакциям:



Так, 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 стехиометрии и 60 %-ный раствор ТЭА. Выход K_2SO_4 составляет 90–91 % при содержании его в твердой фазе 92–93 %. Данный способ имеет ряд недостатков, преодоление которых в промышленных масштабах вызывает сомнения из-за трудностей, возникающих при регенерации ТЭА, плохой фильтруемости полученного осадка, вызванной высокой вязкостью ТЭА, длительностью конверсии и высоким избытком KCl от стехиометрии.

Большой интерес представляет способ получения K_2SO_4 путем взаимодействия фосфогипса с карбонатом калия, предложенный в работе [4]. Данный процесс осуществляется по уравнению (3) в водной среде, что очень важно, так как реакция происходит без органического растворителя:



В этом случае в твердую фазу выпадает CaCO_3 , а K_2SO_4 остается в растворе, который подвергается выпарке, сопровождающейся кристаллизацией из него K_2SO_4 . Данный способ состоит из двух стадий: первая – основная конверсия фосфогипса и карбоната калия; вторая – выпарка фильтрата с целью получения сульфата калия. Технологическая схема процесса представлена на рис. 1.

Цель настоящей работы – разработка оптимальных условий конверсии фосфогипса и карбоната калия в водной среде и получение высококонцентрированного сульфата калия.

Экспериментальная часть. Для исследований использовали фосфогипс (отход при производстве фосфорной кислоты) следующего состава в пересчете на сухое вещество (мас.%): CaO – 39,6; SO_3 – 58,9; P_2O_5 – 0,6; F_2 – 0,5; SiO_2 – 0,2; влажность – 32–38. Имеющимися примесями пренебрегали. Перед осуществлением конверсии фосфогипс предварительно высушивали на воздухе до влажности 19–22 % и измельчали до однородной массы.

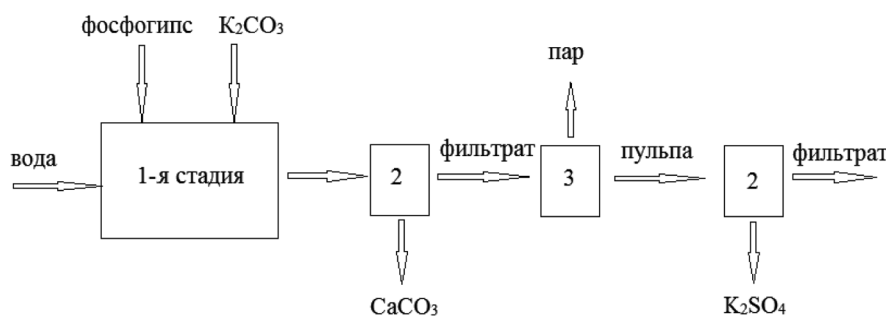


Рис. 1. Технологическая схема конверсии фосфогипса и карбоната калия в водной среде:
1-я стадия – конверсия фосфогипса и K_2CO_3 ; 2 – фильтры; 3 – выпарной аппарат

Fig. 1. Technological scheme for the conversion of phosphogypsum and potassium carbonate in an aqueous medium:
1st stage – the conversion of phosphogypsum and K_2CO_3 ; 2 – filters; 3 – evaporator

Исследования проводили следующим образом. К фосфогипсу добавляли K_2CO_3 в стехиометрическом соотношении, согласно реакции (3), и такое количество дистиллированной воды, чтобы при проведении конверсии содержание K_2SO_4 в растворе не достигало насыщения, а составляло около 8 %. После интенсивного перемешивания на механической мешалке суспензию фильтровали, а затем исследовали составы твердой и жидкой фаз на ионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , K^+ , Ca^{2+} по известным методикам. Ионы SO_4^{2-} определяли гравиметрическим методом, K^+ – пламенно-фотометрическим, Ca^{2+} – комплексометрическим титрованием трилоном Б, CO_3^{2-} – по разности суммы г-экв катионов и анионов. Составы твердой фазы контролировали рентгенофазовым анализом. О выходе реакции судили по степени использования иона кальция (E), которую рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{\alpha(Ca)}{\alpha'(Ca)} \times 100,$$

где $\alpha(Ca)$ – содержание ионов Ca^{2+} в продукте после конверсии; $\alpha'(Ca)$ – содержание ионов Ca^{2+} в фосфогипсе, взятом на конверсию.

На процесс конверсии влияет ряд факторов: время и скорость перемешивания, крупность частиц фосфогипса, температура, норма расхода K_2CO_3 от стехиометрии. С целью выбора оптимальных условий ведения данного процесса изучали влияние указанных технологических параметров на получение продуктов высокого качества и большей степенью конверсии. Повышение температуры и увеличение нормы расхода карбоната калия не оказали существенного влияния на степень использования ионов Ca^{2+} , поэтому все последующие исследования проводили при 20 °С и стехиометрической норме расхода.

В первой серии опытов было исследовано влияние времени перемешивания на разложение исследуемых солей. Опыты проводили используя фосфогипс фракции – 0,25 мм, режим перемешивания 200 об/мин, температур 20 °С. Было установлено (табл. 1), что этот процесс протекает с большой скоростью и уже за 5 мин перемешивания степень использования ионов Ca^{2+} составляет 86,31 %. При перемешивании в течение 10–15 мин скорость реакции еще повышается и достигает максимальной величины 94,15 % при 15–20 мин. При дальнейшем увеличении времени перемешивания реакция замедляется и повышения степени использования ионов Ca^{2+} практически не наблюдается.

Т а б л и ц а 1. Качественно-количественные показатели конверсии фосфогипса и карбоната калия фракции фосфогипса –0,25 мм, режиме перемешивания 200 об/мин, температуре 20 °С

Table 1. Qualitative and quantitative indicators of the conversion of phosphogypsum and potassium carbonate with a phosphogypsum fraction of –0,25 mm, a stirring mode of 200 rpm and a temperature of 20 °С

Время перемешивания, мин	Фаза	Ионный состав, мас.%				Солевой состав, мас.%				E, мас.%
		K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$CaSO_4$	K_2SO_4	$CaCO_3$	K_2CO_3	
5	ф-т	3,52	0,005	3,92	0,26	0,01	7,25	–	0,43	86,31
	тв. фаза	2,95	34,41	11,29	46,73	16	–	74,18	5,21	
10	ф-т	3,69	0,005	4,04	0,31	0,02	7,32	–	0,72	92,06
	тв. фаза	1,72	36,71	7,73	51,46	10,96	–	84,39	3,04	
15	ф-т	3,62	0,006	4,01	0,28	0,02	7,25	–	0,65	94,15
	тв. фаза	1,57	35,57	7,42	49,84	7,42	–	81,84	2,78	
30	ф-т	3,56	0,006	4,13	0,16	0,03	7,46	–	0,36	94,19
	тв. фаза	1,39	36,19	5,29	54,2	7,48	–	89,4	2,46	

При изучении влияния крупности частиц фосфогипса надо учитывать, что чем мельче частицы, тем полнее и быстрее протекает реакция. Крупность зерен фосфогипса, полученного в промышленных условиях, составляет 0,17 мм. Однако этот продукт имеет склонность к комкованию и слежалости, а так как в основном будет использоваться фосфогипс из отвалохранилищ, то, естественно, крупность зерен будет значительно больше.

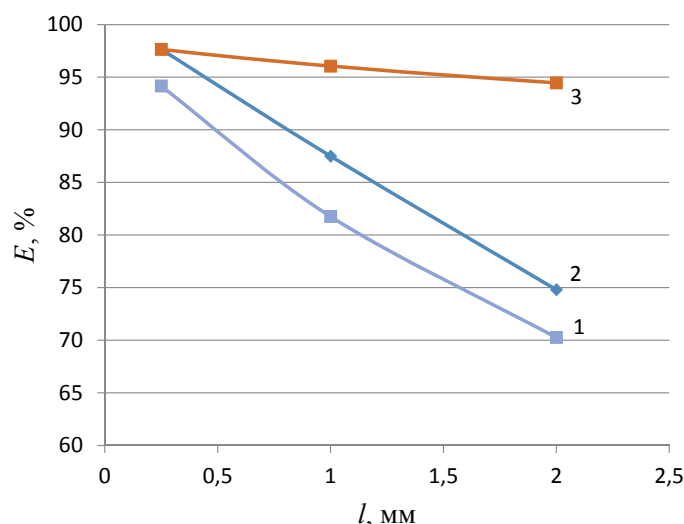


Рис. 2. Зависимость степени использования ионов Ca^{2+} (E) от различной крупности частиц (l) фосфогипса и времени перемешивания: 1 – 15 мин; 2 – 1 ч; 3 – 3 ч

Fig. 2. Dependence of the degree of use of Ca^{2+} (E) ions on various particle sizes (l) of phosphogypsum and mixing time: 1 – 15 min; 2 – 1 h; 3 – 3 h

Для исследований использовали следующие фракции: $-0,25$ мм, $-1,0$ мм и $-2,0$ мм. Зависимость степени использования ионов Ca^{2+} от крупности используемых частиц фосфогипса при различном времени перемешивания (15 мин, 1 ч, 3 ч) представлена на рис. 2. Показано, что на разложение влияет не только крупность частиц, но и время перемешивания. Особенно ярко это выражено при времени перемешивания, равном 15 мин (рис. 2, кривая 1). Так, если для фракции $-0,25$ мм практически максимальная степень использования ионов Ca^{2+} достигает 94,15 % в течение 15 мин, то для частиц фракции $-1,0$ и $-2,0$ мм этот показатель при том же времени перемешивания достигает только 81,76 и 70,26 % соответственно. С увеличением времени перемешивания до 1 ч степень использования ионов Ca^{2+} для частиц исследуемых крупностей повышается до 97,64, 87,5 и 74,81 % соответственно. А при трехчасовом взаимодействии этот показатель от крупности частиц фосфогипса изменяется незначительно и составляет 97,64, 96,05 и 94,46 % соответственно.

Изучали влияние скорости перемешивания (об/мин) на показатели конверсии фосфогипса и карбоната калия. Полученные данные представлены в табл. 2. Установлено, что для мелкой фракции $-0,25$ мм скорость вращения мешалки практически не влияет на степень использования ионов Ca^{2+} и составляет около 94 % при всех исследуемых скоростях вращения мешалки от 200 до 600 об/мин. Для крупной фракции фосфогипса, равной -2 мм, повышение скорости вращения приводит к незначительному увеличению степени использования ионов Ca^{2+} (на 1,5–2,5 %), тогда как изменение времени перемешивания при постоянной скорости вращения на 30 %. Таким образом, скорость реакции конверсии фосфогипса и K_2CO_3 увеличивается с повышением времени перемешивания и практически не зависит от скорости перемешивания.

Первым существенным преимуществом данного метода является проведение реакции в водной среде, вторым немаловажным фактором – скорость фильтрации полученных осадков. Необходимо учесть, что скорость фильтрации определяется структурой осадка, которая зависит в том числе и от состава жидкой фазы. Ранее [3] было установлено, что осадок, полученный при конверсии фосфогипса и хлорида калия в присутствии ТЭА, фильтровался с небольшой скоростью. Однако при конверсии фосфогипса с K_2CO_3 полученный осадок имел высокую скорость фильтрации. Поэтому проведены исследования, характеризующие скорость осветления суспензий, которые коррелируют с данными по фильтрации. Полученные результаты представлены на рис. 3. Откуда видно, что осветление суспензии, полученной при конверсии фосфогипса и K_2CO_3 , происходит значительно быстрее (рис. 3, кривая 1), чем суспензии, полученной при конверсии фосфогипса

и KCl в присутствии ТЭА (рис. 3, кривая 2). В первом случае уплотнение осадка закончилось в течение 5 мин, тогда как во втором – даже в течение получаса степень осветления пульпы составила только 5 %. Следует отметить, что количество фосфогипса в обоих случаях было одинаковым. По-видимому, присутствие ТЭА значительно сгущает суспензию, что является отрицательным фактором при фильтрации осадка. По этой причине фильтрация суспензий, полученных на основе K_2CO_3 и фосфогипса, осуществлялась значительно быстрее, чем полученных на основе KCl и фосфогипса, что подтверждает превосходство данного способа переработки фосфогипса на K_2SO_4 над описанным ранее [3].

Таблица 2. Влияние времени перемешивания и скорости вращения мешалки на степень использования ионов Ca^{2+} при различных фракциях фосфогипса

Table 2. The effect of stirring time and the rotation speed of the mixer on the degree of use of Ca^{2+} ions in different phosphogypsum fractions

Фракция, мм	Время перемешивания, мин	E, мас.% при различных скоростях вращения, об/мин		
		200	400	600
0,25	10	90,06	91,64	91,65
	15	93,15	94,2	94,7
	180	93,64	96,89	97,73
2	15	62,26	64,61	65,69
	180	94,46	95,56	96,08

Получение K_2SO_4 – вторая стадия процесса. Суспензия, полученная на первой стадии, подвергалась фильтрации, в результате чего был получен осадок, содержащий около 90 % $CaCO_3$ и фильтрат, содержащий 7,5–8 % K_2SO_4 . Выделение K_2SO_4 из фильтрата было осуществлено удалением из него воды методом выпаривания. Установлено, что при выпаривании 18,3 % воды от исходной массы раствор мутнеет, что связано с образованием труднорастворимых солей кальция, которые были удалены горячим фильтрованием. Очищенный раствор подвергали повторному упариванию воды до 70 % и охлаждению, в результате в твердую фазу выкристаллизовался продукт, содержащий 99,5 % K_2SO_4 . Полученные данные представлены в табл. 3.

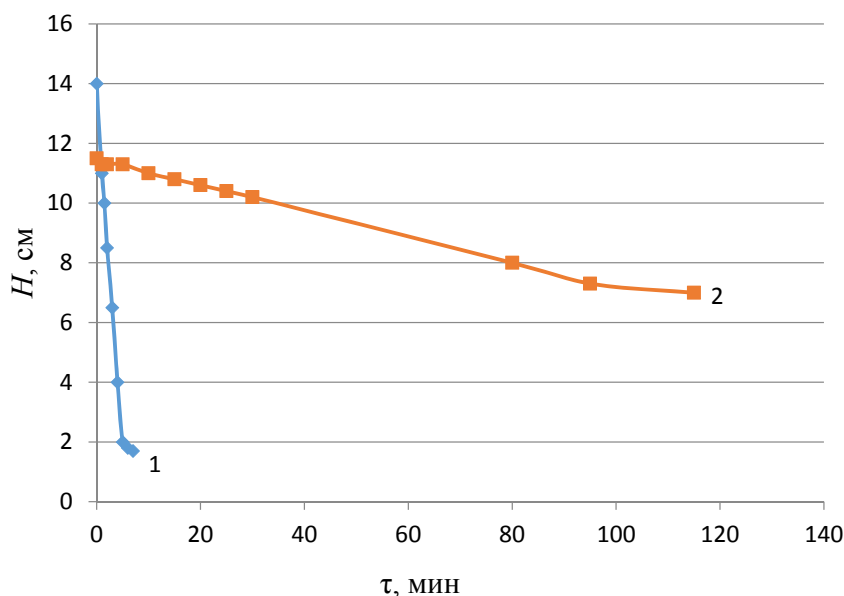


Рис. 3. Зависимость высоты осадка (H) от времени (τ) полученной суспензии при конверсии фосфогипса: 1 – K_2CO_3 в водной среде; 2 – KCl в присутствии ТЭА

Fig. 3. Dependence of sediment height (H) on time (τ) obtained suspension in the conversion of phosphogypsum: 1 – K_2CO_3 in an aqueous medium; 2 – KCl in the presence of TEA

В случае полного удаления воды (опыт 2) без отделения труднорастворимых кальциевых соединений полученный осадок содержит только 94,9 % K_2SO_4 или 50,99 % K_2O , что вполне удовлетворяет требованиям сельского хозяйства.

Т а б л и ц а 3. Составы щелоков и осадков, полученных при выпарке фильтратов после конверсии фосфогипса и K_2CO_3

Table 3. Composition of liquors and sediments obtained by evaporation of filtrates after the conversion of phosphogypsum and K_2CO_3

Степень выпарки	Фаза	Количество выпаренной воды, %	Ионный состав, мас.%				Солевой состав, мас.%			
			K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$CaSO_4$	K_2SO_4	K_2CO_3	H_2O
1	Исходный раствор	18,3	3,59	0,02	4,2	0,15	0,05	7,56	0,35	92,04
	Горячий раствор		4,39	0,01	5,15	0,16	0,01	9,32	0,38	90,29
2	Охлажденный раствор	69,3	5,05	0,01	5,14	0,68	0,04	9,28	1,57	89,12
	Осадок		44,82	0,03	55,13	0	0,09	99,89	–	0,02
1	Исходный раствор	100	3,78	0,02	4,45	0,14	0,05	8,01	0,33	91,61
	Осадок		44,8	0,18	52,76	1,69	0,61	94,93	3,89	0,57

Заключение. Установлена возможность получения сульфата калия путем конверсии фосфогипса и карбоната калия в водной среде при температуре 20 °С, стехиометрической норме исследуемых солей, скорости вращения мешалки 200 об/мин в течение 15–30 мин. Полученная суспензия подвергается фильтрации, в результате чего выделяется осадок, содержащий 91–92 % $CaCO_3$ и фильтрата – 8 % K_2SO_4 . При упаривании полученного раствора кристаллизуется соль, содержащая 95–98 % K_2SO_4 .

Список использованных источников

1. Букша, Ю. В. Конверсионные способы получения сульфата калия / Ю. В. Букша, Г. В. Оспова, Ю. С. Сафрыгин // Горный журнал. – 2007. – № 8. – С. 83–85.
2. Ющенко, И. С. Характеристика насыпного грунта (фосфогипс) / И. С. Ющенко // Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий: сб. ст. V Всерос. молодеж. геологич. конф. – Уфа, 2017. – С. 99–102.
3. Получение сульфата калия взаимодействием хлорида калия и сульфата кальция / И. И. Гончарик [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2017. – № 3. – С. 98–103.
4. Спосіб переробки фосфогіпсу в комплексне добриво з використанням напівпродукту виробництва екстракційної фосфатної кислоти: пат. 93253 UA: МПК C01B 25/32; C05B 3/00 / Г. В. Кримець, А. І. Молюга, О. С. Федоров, І. М. Астрелін; дата публ.: 25.09.2014.

References

1. 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).
2. Yushchenko I. S. Characteristics of bulk soil (phosphogypsum). *Geologiya, geoekologiya i resursnyi potentsial Urala i sopredel'nykh territorii: sbornik statei V Vserossiiskoi molodezhnoi geologicheskoi konferentsii* [Geology, geo-ecology and resource potential of the Urals and adjacent territories. collection of articles of the V All-Russian youth geological conference]. Ufa, 2017, pp. 99–102 (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. Krymets H. V., Moluga A. I., Fedorov O. S., Astrelin I. M. *Method of processing of phosphogypsum in complex fertilizer using semi-finished product of extraction of phosphoric acid*. Patent Ukraine no. 93253, 2014 (in Ukraine).

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

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

Information about the authors

Zemfira A. Gotto – 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

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

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 622.245.4+666.962.2

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-490-497>

Поступила в редакцию 04.06.2019

Received 04.06.2019

**Н. Х. Белоус, С. П. Родцевич, О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько,
В. В. Шевчук, Д. Е. Дударев**

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

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ЗАКЛАДОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОТХОДЫ РАЗРАБОТКИ СОЛЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Аннотация. Методом математического планирования эксперимента изучено влияние жидко-твердого соотношения и содержания в магнезиальных твердеющих закладочных смесях отходов разработки солевых месторождений на их технологические свойства. Выбран план эксперимента, получены уравнения регрессии, описывающие влияние содержания ангидритового отхода и отхода галита на плотность, растекаемость и начало схватывания закладочных растворов, объемную массу и 28-суточную прочность при одноосном сжатии отвержденных материалов. В результате статистического анализа математических моделей оценена их адекватность, работоспособность, значимость коэффициентов уравнений регрессии, а также возможность расчета технологических характеристик закладок по виду и содержанию техногенного сырья.

Ключевые слова: магнезиальные вяжущие, отходы разработки солевых месторождений, факторный эксперимент, факторы и параметры оптимизации, уравнения регрессии, проверка их адекватности, значимость коэффициентов, критерии Стьюдента и Фишера, коэффициент детерминации, средние ошибки аппроксимации

Для цитирования. Оптимизация составов закладочных материалов, содержащих отходы разработки солевых месторождений / Н. Х. Белоус [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 490–497. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-490-497>

N. Ch. Belous, S. P. Rodtsevich, O. N. Opanasenko, N. P. Krutko, V. V. Shevchuk, D. E. Dudarev

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

OPTIMIZATION OF THE COMPOSITIONS OF FILLING MATERIALS CONTAINING WASTE FROM THE DEVELOPMENT OF SALT DEPOSITS

Abstract. By the method of mathematical planning of the experiment, the influence of the liquid-solid ratio and the content of waste of salt deposits in magnesia hardening backfill mixtures on their technological properties have been studied. The plan of the experiment has been chosen, the regression equations describing the influence of anhydrite wastes and halite wastes content on the density, spreadability and early setting time of backfilling- solutions, volumetric mass, and 28-day uniaxial compression strength of hardened materials have been obtained. As a result of the statistical analysis of mathematical models, the significance of their coefficients, adequacy, efficiency and the ability to calculate technological characteristics of backfilling mixtures by type and content of man-made raw materials have been estimated.

Keywords: magnesia binders, waste from the development of salt deposits, factorial experiment, the factors and parameters optimization of the regression equation, the test of their adequacy, the significance of the coefficients, the criteria of Student and Fisher, the coefficient of determination, the average error of approximation

For citation. Belous N. Ch., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Shevchuk V. V., Dudarev D. E. Optimization of the compositions of filling materials containing waste from the development of salt deposits. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 490–497 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-490-497>

Введение. Появление выработанных пространств и оседание земной поверхности после разработки солевых месторождений – проблемы, решение которых состоит в закладке в выработанные пространства твердеющих минеральных составов на основе побочных продуктов производства [1, 2]. Их применение обеспечивает надежное поддержание пород, повышает безопасность горных работ, снижает потери руды, создает благоприятные условия для полной замены рудных целиков искусственно возводимыми опорами, способствует концентрации горных работ [3]. Закладочные составы (ЗС) представляют собой многокомпонентные системы, включающие вяжущие, заполнители, пластификаторы, активаторы твердения и другие добавки различного функционального назначения. Их получение по традиционным технологиям предполагает широкое использование природных минерально-сырьевых ресурсов, а для солевых месторождений в настоящее

время наиболее перспективно введение в ЗС техногенного сырья, в частности отходов разработки месторождений. Значительное снижение их себестоимости обеспечивается введением отходов в закладки прямо на месте получения.

Кроме того, использование отходов солевых месторождений дает возможность решить проблему утилизации техногенных образований, загрязняющих землю, водные ресурсы и атмосферу. Исследования, проведенные в работах [3, 4], показали, что некоторые отходы производства, даже в отсутствии активаторов твердения, могут успешно заменять вяжущие компоненты закладок.

При оптимизации составов ЗС широкое распространение получили методы математического планирования эксперимента и экспериментально-статистической обработки его результатов [4–6]. При их проведении устанавливается полиномиальная связь между входными параметрами закладываемых систем – факторами оптимизации (чаще всего это компонентный состав ЗС) и выходными характеристиками – параметрами оптимизации (их свойствами). Математическое планирование, сокращая материально-временные затраты, количество экспериментов и сроки их проведения, дает возможность получать количественные оценки влияния факторов на параметры оптимизации и создавать математические модели данных зависимостей.

Цель работы – нахождение математических моделей зависимостей плотности, растекаемости, начала схватывания закладочных пластифицированных магниальных растворов, содержащих в качестве заполнителя техногенное сырье, а также объемной массы и прочности при одноосном сжатии отвержденных материалов от его содержания и соотношения жидко-твердых компонентов твердеющих систем. Для оптимальных составов закладок предпочтительны, согласно [7], высокие показатели плотности, растекаемости и сроков начала схватывания растворов, а также значительные объемные массы отвержденных материалов (~ 1,8–2,0 г/см³). Прочность при одноосном сжатии, определяемая глубиной залегания рудного тела и высотой выработки, должна составлять ~ 5–10 МПа. Возможность транспортировки ЗС по трубопроводам, которая зависит от их подвижности, можно регулировать либо количеством жидкости затворения в них, то есть жидко-твердым (Ж/Т) соотношением, либо применением пластификаторов, формирующих на границе раздела фаз адсорбционно-сольватные слои [4].

ЗС получали при добавлении к реактиву оксида магния квалификации «ч.» отходов разработки солевых месторождений: ангидритовых отходов (АО) и отходов галита (ОГ), а также порошкообразного нафталинсульфонового суперпластификатора бетонов СЗ (ТУ ВУ 190669631.009-2011, ООО Фрэймхаустрэйд, Минск). Порошок, полученный после перемешивания указанных компонентов в различных соотношениях, затворяли 35 %-ным раствором MgCl₂ плотностью 1,35 г/см³.

Для создания детерминированных и вероятностных математических моделей влияния составов ЗС на их свойства выбирали и обосновывали план эксперимента, проводили математическую обработку его результатов, на основании которой получены уравнения регрессии и проведен их статистический анализ. В качестве факторов оптимизации выбраны те, которые по предварительным результатам оказывали существенное влияние на характеристики закладок и могли фиксироваться в процессе эксперимента. При его планировании важна их независимость и возможность установления на любом уровне. Факторы, а также уровни их варьирования приведены в табл. 1.

Таблица 1. Факторы и уровни варьирования закладок
Table 1. Bookmark variation factors and levels

Факторы, %	Уровни варьирования			
X_1	20 а (код)	50 в	80 с	110 д
X_2	0,6 А (код)	0,8 В	1,0 С	1,2 Д
X_3	50 v (код)	250 π	450 σ	650 S
X_4	0,6 g (код)	1,2 h	1,8 ρ	2,4 é

X_1 – содержание АО, % от массы MgO, варьируется на 4 уровнях: 20; 50; 80; 110 %;

X_2 – Ж/Т соотношения ЗС, 4 уровня: 0,6; 0,8; 1,0; 1,2;

X_3 – содержание ОГ, % от массы MgO, 4 уровня: 50; 250; 450; 650 %;

X_4 – содержание СП СЗ, % от массы MgO, 4 уровня: 0,6; 1,2; 1,8; 2,4 %.

Воспроизводимость свойств ЗС и уменьшение степени воздействия на них случайных факторов, искажающих результаты моделирования, обеспечивались выполнением эксперимента на одной партии отходов месторождения с одинаковой последовательностью смешивания, при этом для каждой экспериментальной точки проведено по 3 параллельных опыта. Плотность растворов определена по ГОСТу 26798.1-96, их растекаемость (подвижность) и начало схватывания – по ГОСТу 23789-79 и СТ СЭВ 826-77, после этого смеси закладывали в кубы $2 \times 2 \times 2$ см и отверждали на воздухе при температуре 20–25 °С и влажности ≤ 60 %. После 28-суточного твердения по ГОСТу 12730.1-78 определена объемная масса составов, а по ГОСТу 10180-2012 – их прочность при одноосном сжатии.

Регрессионный анализ выполнен методом дробного факторного эксперимента по схеме латинских квадратов 4×4 . Принятый план является 1/16 дробной репликой полного факторного эксперимента (256 опытов), что при снижении числа опытов, позволяет получать достоверные результаты. Согласно [9], такого числа экспериментов достаточно для получения моделей, адекватно описывающих влияние ЗС на их свойства. Составленная матрица включала 16 опытов (табл. 2), параметрами оптимизации или откликами в работе выбраны: Y_1 – плотность закладочного раствора, г/см³; Y_2 – его растекаемость, см; Y_3 – начало схватывания, ч; Y_4 – объемная масса отвержденного материала, г/см³; Y_5 – прочность при одноосном сжатии через 28 сут твердения, МПа. Обработку экспериментальных данных проводили по стандартной программе для ПК «Statistica 12».

Практическое использование математических моделей возможно лишь при их адекватности и статистической надежности. Проверку адекватности проводили путем оценки аппроксимации опытных точек уравнением регрессии по величинам коэффициентов детерминации (R^2), средних ошибок аппроксимации, % (A), а также критериев Фишера (F -статистика) [10, 11]. Согласно [9–11], рассчитаны остаточные ($S^2_{\text{ост}}$), факторные дисперсии ($S^2_{\text{факт}}$), а по критериям Стьюдента проверена статистическая значимость коэффициентов уравнений (t -статистика).

На вопрос адекватности модели лучше всего дает ответ коэффициент детерминации: чем ближе он к 1, тем выше точность рассчитанных параметров оптимизации и меньше роль неучтенных факторов. В литературе приводятся значения R^2 , свидетельствующие об отсутствии адекватности уравнений регрессии и их статистической незначимости ($R^2 \leq 0,5$) [11]. Такие величины R^2 могут быть обусловлены тем, что в регрессионную модель не включены существенные факторы или выбранная форма аналитической зависимости не отражает реальных соотношений между включенными переменными. Согласно [11], достаточно хорошими являются модели с $R^2 \geq 0,8$. Величина средней ошибки аппроксимации (A), характеризующая рассеивание эмпирических точек вокруг линии регрессии, также показатель качества модели, она должна быть минимизирована, в адекватной модели A не превышает 12–15 % [11]. Адекватность моделей подтверждает и F -критерий. Вследствие низких значений дисперсий воспроизводимости в проведенных экспериментах, F -критерий проверяли по соотношению факторной и остаточной дисперсий в расчете на одну степень свободы [11]. Согласно [11], рассчитаны фактические значения F -критерия, которые сравнивали с табличным при 5 %-ном уровне значимости (данный уровень – приемлемая граница статистической значимости при получении математических моделей строительных и закладочных составов) и числе степеней свободы: k – число факторов и $N-k-1$ (N – число экспериментов). Статистическая значимость уравнения в целом и то, что уравнение обеспечивает удовлетворительную точность аппроксимации признается в случае, когда фактическое значение F -критерия больше табличного ($F_{\text{факт}} > F_{\text{табл}}$), чем больше различие, тем адекватней модель. Величина F -критерия может быть рассчитана и по коэффициенту детерминации по формуле $F_{\text{факт}} = R^2 (N - k - 1) / (1 - R^2) k$.

На начальном этапе анализа для каждого из исследуемых параметров оптимизации $Y_1 - Y_5$ получены уравнения регрессии линейного вида и определены их коэффициенты детерминации

(R^2): для $V_1 - 0,860$, $V_2 - 0,914$, $V_3 - 0,89$, $V_4 - 0,78$, $V_5 - 0,79$, которые являются индикаторами степени подгонки моделей к экспериментальным данным. Величины средних ошибок аппроксимации (A) для них составили 2,8 – 11,4 %. Как видно из этих величин, статистические показатели уравнений достаточно высоки, однако некоторые из них могут быть улучшены.

Сравнение $F_{\text{факт}} - 18,34$ уравнения линейного вида для V_1 ; $F_{\text{факт}} - 29,33$ – для V_2 ; $F_{\text{факт}} - 22,31$ – для V_3 ; $F_{\text{факт}} - 10,19$ – для V_4 ; $F_{\text{факт}} - 10,49$ – для V_5 с критическим $F_{\text{табл}} = 3,36$ (определен для степеней свободы, с.с. – 4 и 11) показало значительное превышение фактических значений критериев над табличным, что свидетельствует о неплохом качестве и адекватности моделей. Однако после проверки значимости коэффициентов с помощью t -статистики и удаления незначимых членов, для некоторых параметров оптимизации получены упрощенные математические модели, характеризующиеся меньшими, чем в полном линейном уравнении, R^2 , $F_{\text{факт}}$ и более высокими A . Поскольку, согласно [9, 10], члены уравнения с незначительными коэффициентами исключаются лишь в случае, когда проверка на адекватность упрощенных моделей дает положительный результат, в дальнейшем некоторые линейные модели не использовались. Их усложнение для $V_2 - V_3$ и V_5 введением перекрестных и квадратичных членов с последующим исключением членов с незначимыми коэффициентами без ущерба для адекватности уравнений, привели к получению следующих математических моделей оптимального вида:

$$V_1 = 2,04 - 0,0006 X_1 - 0,226 X_2 - 0,0002 X_3, \quad (1)$$

$$V_2 = -0,92 + 9,389 X_2 + 0,009 X_3 + 2,989 X_4 + 0,046 X_1 X_2 - 0,003 X_3 X_4 - 0,025 X_1 X_4, \quad (2)$$

$$V_3 = -13,1 + 36,72 X_2 - 5,35 X_4 - 0,02 X_2 X_3 + 0,008 X_3 X_4, \quad (3)$$

$$V_4 = 1,884 - 0,009 X_1 - 0,003 X_3, \quad (4)$$

$$V_5 = 61,05 + 0,082 X_3 - 25,4 X_4 - 0,116 X_2 X_3 + 0,015 X_3 X_4 - 0,0006 X_1 X_3 + 0,047 X_1 X_4 + 14,0 X_2 X_4. \quad (5)$$

Уравнение (1) характеризуется $R^2 = 0,862$; $A = 3,0$ %; $F_{\text{факт}} = 25,1$ при критическом $F_{\text{табл}} = 3,49$ (3 и 12 с.с.). Учитывая это, по работе [11] можно судить о возможности его использования для расчета плотности закладочных растворов по содержанию отходов разработки и Ж/Т соотношениям закладок. Наличие в модели свободного члена большой по сравнению с другими коэффициентами уравнения величины ($b_0 - 2,04$) свидетельствует о существенном вкладе в нее неучтенных факторов. Коэффициенты при независимых переменных уравнения и их знаки указывают на то, что рост содержания ОГ (X_3) и АО (X_1), а в большей степени Ж/Т соотношений (X_2) приводят к снижению плотности закладочных растворов. Однозначно можно говорить и о том, что содержание СЗ (X_4) в изученном интервале значений на плотность растворов влияния не оказывает. Возможно, этот факт, несколько противоречащий представлениям о механизме действия суперпластификаторов на вяжущие системы с водоредуцирующим эффектом [12], обусловлен высокими Ж/Т соотношениями и воздухововлечением в смесях, нивелирующим положительное влияние СЗ на плотность закладок.

Иллюстрацией (1) является поверхность функции отклика параметра V_1 , построенная по значимым членам X_1 и X_3 при фиксированных $X_2 - 0,6$ (рис. 1, а) и 1,2 (рис. 1, б). Графическое изображение уравнения может быть использовано для прогнозирования плотностей закладочных растворов: задавая любое содержание АО и ОГ по поверхностям отклика, можно определить плотность растворов.

Аналогичным образом влияют факторы X_1 и X_3 и на объемную массу отвержденного материала (V_4 , г/см³) (4). В данном случае используется простая линейная модель, характеризующаяся $R^2 - 0,79$, $A - 4,5$ %, $F_{\text{факт}} - 23,7$ при $F_{\text{табл}} = 3,8$ (2 и 13 с.с.). Анализируя уравнение, можно сделать вывод, что, как и в (1), увеличение содержания АО и ОГ приводит к снижению объемной массы материала, а содержание СЗ, не оказывает на нее влияния. Для объемной массы в исследуемом интервале значений не проявляется и воздействие фактора X_2 , при этом в модели велика роль неучтенных факторов, о чем свидетельствует величина ее свободного члена ($b_0 - 1,88$).

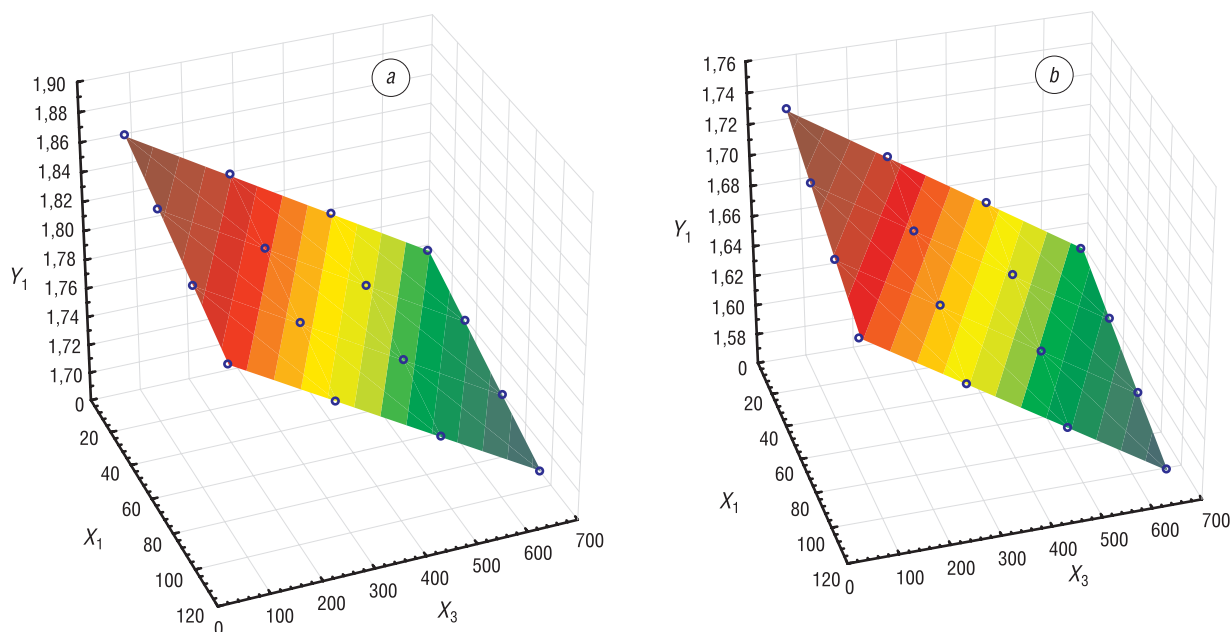


Рис. 1. Графическое изображение уравнения (1), построенного по X_1 и X_3 при фиксированных значениях Ж/Т соотношений: $X_2 = 0,6$ (a) и $X_2 = 1,2$ (b)

Fig. 1. Graphic representation of equation (1), constructed from X_1 and X_3 for fixed values of the L / S ratios: $X_2 = 0.6$ (a) and $X_2 = 1.2$ (b)

На рис. 2 приведено графическое изображение линейной модели Y_4 , для которой по содержанию отходов можно вычислить объемную массу отвержденного материала.

Анализ (2) свидетельствует о том, что модель хорошо описывает влияние содержания отходов и Ж/Т соотношений ЗС на их растекаемость или подвижность: $R^2 = 0,98$; $A = 6,2\%$; $F_{\text{факт}} = 71,7$ при критическом $F_{\text{табл}} = 3,37$ (6 и 9 с.с.). Как следует из уравнения, увеличение содержания ОГ (X_3) и в большей степени суперпластификатора СЗ (X_4) приводят к росту подвижности ЗС, но наибольший эффект на этот параметр оказывает увеличение Ж/Т соотношений (X_2). Для уравнения характерен небольшой свободный член, $b_0 = (-0,92)$, свидетельствующий о высокой степени

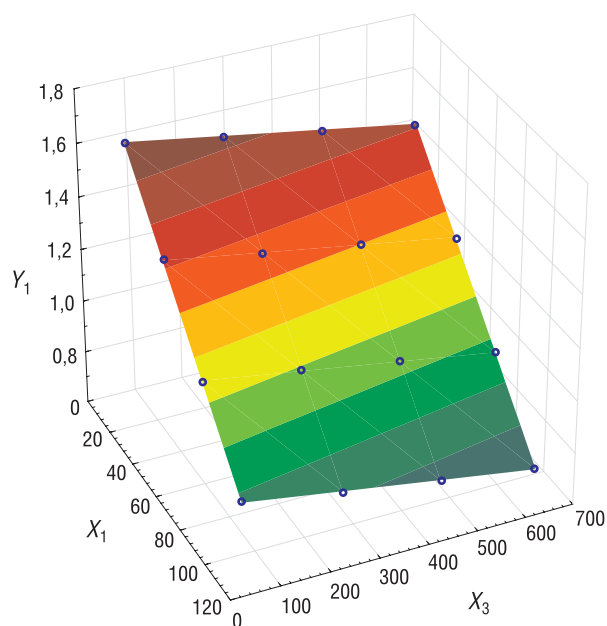


Рис. 2. Графическое изображение уравнения (4), построенное по значениям факторов X_1 и X_3

Fig. 2. Graphic representation of equation (4), based on the values of factors X_1 and X_3

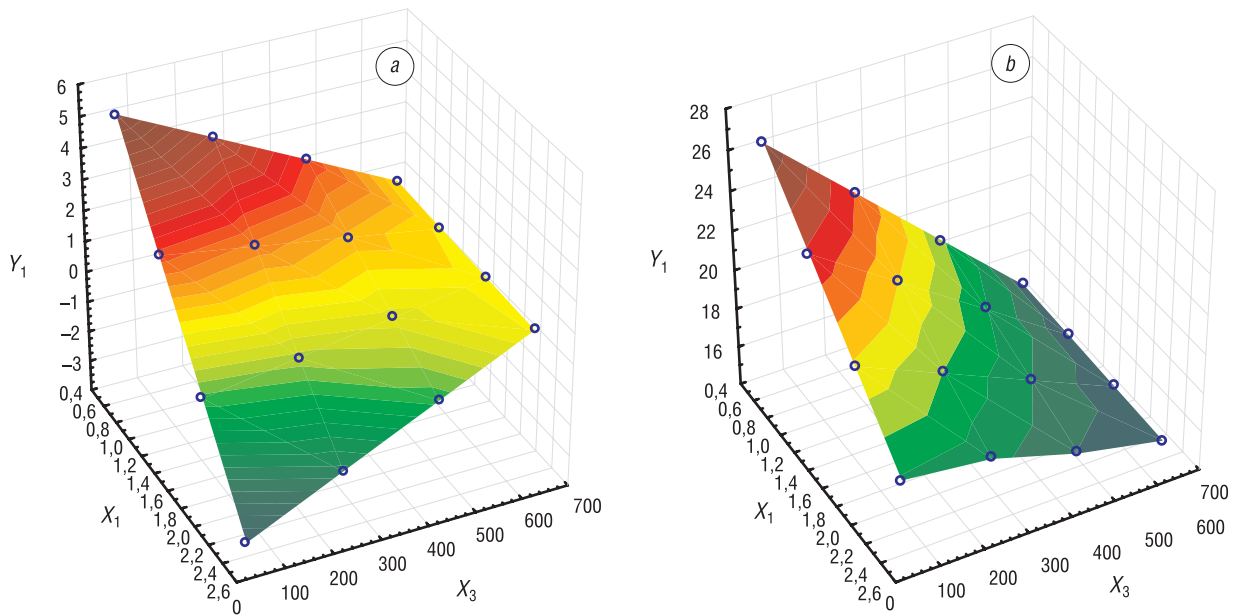


Рис. 3. Графическое изображение уравнения (3), построенного по X_4 и X_3 при фиксированных Ж/Т соотношениях: $X_2 = 0,6$ (a) и $X_2 = 1,2$ (b)

Fig. 3. Graphic representation of equation (3), constructed from X_4 and X_3 with fixed L/S ratios: $X_2 = 0.6$ (a) and $X_2 = 1.2$ (b)

его подгонки к экспериментальным данным и небольшом вкладе в модель неучтенных факторов ($R^2 = 0,98$).

Для математической модели 3 начало схватывания смесей: $R^2 = 0,91$; $A = 2,4$ %; $F_{\text{факт}} = 29,1$ при критическом $F_{\text{табл}} = 3,36$ (4 и 11 с.с.) зафиксирован рост V_3 при снижении содержания СП СЗ (X_4). Наиболее существенно на время начала схватывания влияет Ж/Т соотношение закладок (X_2): при его увеличении растет и продолжительность схватывания. Никакого влияния на сроки схватывания, согласно (3), не оказывает содержание АО в смесях (X_1). О зависимости сроков схватывания от содержания ОГ говорить что-либо сложно, поскольку этот фактор входит лишь в перекрестные члены уравнения.

В модели 3 также присутствует свободный член значительной величины $b_0 = (-13,1)$, отражающий степень влияния на сроки схватывания неучтенных факторов. Графическое изображение уравнения (3) (рис. 3) можно использовать для прогнозирования времени начала схватывания ЗС: задавая любое значение содержания ОГ и СЗ по поверхностям отклика для Ж/Т соотношений – 0,6 (рис. 3, a) и 1,2 (рис. 3, b), можно определить V_3 .

Оптимальная, статистически значимая зависимость прочности при одноосном сжатии ($\sigma_{\text{сж}}$, МПа) через 28 сут твердения (V_5) от содержания отходов и Ж/Т соотношений представлена уравнением (5), содержащим перекрестные члены и отражающим влияние на $\sigma_{\text{сж}}$ всех факторов. Модель характеризуется хорошей адекватностью: $R^2 = 0,96$; $A = 3,5$ %; $F_{\text{факт}} = 25,3$ при критическом $F_{\text{табл}} = 3,50$ (7 и 8 с.с.), однако имеет сложный вид, в результате чего по величинам и знакам членов уравнения однозначно судить о влиянии каждого фактора невозможно, но можно по содержанию отходов разработки, суперпластификатора СЗ и Ж/Т соотношениям рассчитать прочность при одноосной нагрузке через 28 сут твердения закладок.

Значения характеристик закладочных растворов и отвержденных материалов, полученные экспериментальным путем и рассчитанные по уравнениям регрессии, приведены в табл. 2.

Таким образом, в работе получены математические модели, дающие с высокой степенью вероятности возможность расчета по содержанию техногенного сырья: ангидритовых отходов и отходов галита, а также Ж/Т соотношениям плотности, растекаемости, начала схватывания закладочных смесей, объемной массы и прочности при одноосном сжатии материалов через 28 сут их твердения.

Таблица 2. План эксперимента, экспериментальные и рассчитанные характеристики ЗС, содержащих отходы солевых месторождений

Table 2. Experiment plan, experimental and calculated characteristics of FM containing wastes from salt deposits

Номер опыта	X_1 , % АО	X_2 Ж/Т	X_3 , %, ОГ	X_4 , %, СЗ	Y_1 , г/см ³	Y_1^* , г/см ³	Y_2 , см,	Y_2^* , см	Y_3 ч	Y_3^* ч	Y_4 г/см ³	Y_4^* г/см ³	Y_5 МПа, 28 сут	Y_5^* МПа
1	20	0,6	50	0,6	1,94	1,88	6,7	7,1	4,5	5,4	1,93	1,85	49,0	51,8
2	50	0,6	250	1,2	1,78	1,83	9,4	9,4	3,5	2,1	1,74	1,76	49,3	42,8
3	80	0,6	450	1,8	1,76	1,78	9,7	9,9	3	0,7	1,72	1,67	27,4	31,2
4	110	0,6	650	2,4	1,74	1,73	9,1	8,9	3	1,5	1,57	1,57	19,1	17,2
5	20	0,8	250	1,8	1,78	1,81	13,4	12,5	6	6,5	1,71	1,78	37,9	37,6
6	50	0,8	50	2,4	1,8	1,82	12,5	12,6	3	3,6	1,82	1,82	31,5	32,2
7	80	0,8	650	0,6	1,7	1,71	14,1	14,4	4	6,1	1,62	1,60	19,7	19,7
8	110	0,8	450	1,2	1,75	1,72	13,3	13,0	7	7,3	1,60	1,64	17,8	21,2
9	20	1,0	450	2,4	1,74	1,73	15,5	15,8	9	10,9	1,73	1,72	29,6	30,2
10	50	1,0	650	1,8	1,7	1,68	15,6	15,7	6	10,9	1,65	1,63	18,2	18,3
11	80	1,0	50	1,2	1,78	1,75	13,5	13,5	16	16,7	1,72	1,79	48,4	48,5
12	110	1,0	250	0,6	1,71	1,70	15,3	15,3	18	16,7	1,69	1,70	34,4	33,2
13	20	1,2	650	1,2	1,66	1,66	18,1	17,5	19,5	15,7	1,65	1,66	15,6	17,1
14	50	1,2	450	0,6	1,65	1,67	16,8	17,1	19,5	19,4	1,68	1,69	22,9	20,7
15	80	1,2	250	2,4	1,67	1,68	16,3	17,3	19,5	17,2	1,74	1,73	33,1	30,9
16	110	1,2	50	1,8	1,67	1,69	17,7	16,9	20,0	20,9	1,82	1,77	48,4	49,8

Y_n^* – параметры оптимизации, рассчитанные по уравнениям регрессии (1)–(5): Y_1^* – (1), Y_2^* – (2), Y_3^* – (3), Y_4^* – (4), Y_5^* – (5).

Список использованных источников

1. Кузьменко, А. М. Твердеющая закладка при отработке рудных крутых залежей в сложных горно-геологических условиях / А. М. Кузьменко, М. В. Петлованный, В. Ю. Усатый. – Днепропетровск: НГУ, 2004. – 140 с.
2. Битимбаев, М. Ж. Теория и практика закладочных работ при разработке месторождений полезных ископаемых / М. Ж. Битимбаев, Л. А. Крупник, Ю. Н. Шапошник. – Алматы: АУАЗ Казахстан, 2012. – 624 с.
3. Гаркушин, П. К. Исследования и выбор составов твердеющей закладки для калийных рудников Прикарпатья: дис. ... канд. техн. наук / П. К. Гаркушин. – Л., 1972. – 179 с.
4. Туляев, С. Х. Закладочные бесцементные твердеющие смеси на основе техногенного сырья: дис. ... канд. техн. наук / С. Х. Туляев. – Киев, 1989. – 350 с.
5. Чулкова, И. Л. Автоматизированное проектирование составов бетонных смесей / И. Л. Чулкова, Т. А. Санькова. – Омск: СибАДИ, 2009. – 120 с.
6. Вершинин, В. И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. – Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. – 216 с.
7. Корнеева, Е. В. Бесцементные закладочные смеси на основе активированных шлаков сталеплавильного производства: дис. ... канд. техн. наук / Е. В. Корнеева. – Новосибирск, 2011. – 161 с.
8. Смешанные гипсомагнезиальные материалы / Н. Х. Белоус [и др.] // Технологии бетонов. – 2018. – № 5–6. – С. 24–30.
9. Шенк, Х. Теория инженерного эксперимента / Х. Шенк. – М.: Мир, 1976. – 386 с.
10. Гринфельд, Г. М. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / Г. М. Гринфельд, А. В. Моисеев. – Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУВПО «Кн. АГТУ», 2014. – 76 с.
11. Формулы математической статистики [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://math.semestr.ru/corel/fisher.php>
12. Барабанщиков, Ю. Г. Суперпластификатор С-3 и его влияние на технологические свойства бетонных смесей / Ю. Г. Барабанщиков, М. В. Комаринский // Строительство уникальных зданий и сооружений. – 2014. – № 6 (21). – С. 58–69.

References

1. Kuzmenko O. M., Petlovanniy M. V., Usaty V. Yu. *Hardening backfill during mining of ore steep deposits in difficult mining and geological conditions*. Dnepropetrovsk, National Technical University «Dnipro Polytechnic», 2004. 140 p. (in Russian).
2. Bitimbaev M. Zh., Krupnik L. A., Shaposhnik Yu. N. *Theory and practice of backfilling in the development of mineral deposits*. Almaty, AVUZ Kazakhstan, 2012. 624 p. (in Russian).

3. Garkushin P. K. *Research and selection of compositions of hardening backfills for potash mines of the Carpathian*. Leningrad, 1972. 179 p. (in Russian).
4. Tulyaev S. Kh. *Backfilling cement-free hardening mixtures based on technogenic raw materials*. Kiev, 1989. 350 p. (in Russian).
5. Chulkova I. L., Sankova T. A. *Automated design of concrete mixes*. Omsk, Siberian State Automobile and Highway University (SibADI), 2009. 120 p. (in Russian).
6. Vershinin V. I., Pertsev N. V. *Planning and Mathematical Processing of the Results of a Chemical Experiment*. Omsk, Omsk State University, 2005. 216 p. (in Russian).
7. Korneeva E. V. *Cement-free filling mixtures based on activated steelmaking slags*. Novosibirsk, 2011. 161 p. (in Russian).
8. Belous N. Kh., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krut'ko N. P., Shevchuk V. V. Mixed gypsum-magnesia materials. *Tekhnologii betonov* [Concrete Technology], 2018, no. 5–6, pp. 24–30 (in Russian).
9. Schenck H. *Theories of Engineering Experimentation*. Mc Graw Hill., 1961. 239 p.
10. Grinfeld G. M., Moiseev A. V. *Methods of optimization of the experiment in chemical technology*. Komsomolsk on the Amur, FSBEHVP "Book. ASTU", 2014. 76 p. (in Russian).
11. *Formulas of mathematical statistics*. Available at: <https://math.semestr.ru/corel/fisher.php>.
12. Barabanshchikov Yu. G., Komarinskii M. V. Superplasticized technological properties of concrete mixtures. *Stroitel'stvo unikal'nykh zdaniy i sooruzheniy = Construction of Unique Buildings and Structures*, 2014, no. 6 (21), pp. 58–69 (in Russian).

Информация об авторах

Белоус Наталия Хасеньевна – 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: belous2788247@yandex.ru

Родцевич София Павловна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

Опанасенко Ольга Николаевна – д-р хим. наук, 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: krutko@igic.bas-net.by

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

Дударев Дмитрий Евгеньевич – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Natalia Ch. Belous – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: belous2788247@yandex.ru

Sofia P. Rodtsevich – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

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

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

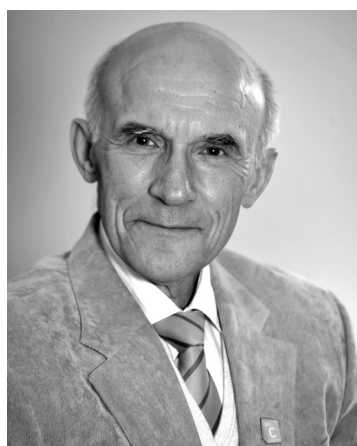
Viacheslav V. Shevchuk – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Dmitry E. Dudarev – Junior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ
SCIENTISTS OF BELARU

ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ ХРИПАЧ

(К 70-летию со дня рождения)



2 октября 2019 г. исполнилось 70 лет со дня рождения академика НАН Беларуси, доктора химических наук, профессора, лауреата Государственной премии Республики Беларусь, заведующего лабораторией химии стероидов Института биоорганической химии НАН Беларуси Владимира Александровича Хрипача.

Владимир Александрович Хрипач родился в г. Минске. Интерес к химии у него проявился еще в школьные годы, когда им была организована домашняя химическая лаборатория. Окончательно область своих научных интересов В. А. Хрипач определил, поступив на химический факультет Белорусского государственного университета, который окончил в 1971 г. В 1970–1971 гг. он проходил научно-исследовательскую практику в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР в лаборатории академика А. А. Ахрема. После окончания университета В. А. Хрипач рабо-

тал стажером-исследователем, затем младшим научным сотрудником Отдела биоорганической химии Института физико-органической химии АН БССР, на базе которого в 1974 г. под руководством академика А. А. Ахрема был создан Институт биоорганической химии АН БССР (впоследствии Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ИБОХ)), с которым в дальнейшем связана вся научная и научно-организационная деятельность юбиляра.

В 1978 г. В. А. Хрипач защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по теме «Окиси нитрилов в синтезе стероидов, глутаримидных антибиотиков и родственных им поли- и гетероциклов». Данная тематика заняла важное место в его научной работе в последующие годы. В результате исследования реакций 1,3-циклоприсоединения нитрилоксидов, изучения свойств и путей трансформации аддуктов создана нитрилоксидная методология получения ключевых интермедиатов синтеза стероидов, антибиотиков и других биоактивных соединений, обнаружены новые регио- и стереоселективные реакции. Результаты работ этого направления, связанные с исследованиями химии 2-изоксазолинов, открыли широкие возможности использования последних в практике органического синтеза и получили впоследствии большое развитие в трудах зарубежных ученых.

В 1982 г. В. А. Хрипач избран по конкурсу на должность заведующего лабораторией химии стероидов, которую возглавляет до настоящего времени (в период с 1992 по 1997 г. – на общественных началах, работая заместителем главного ученого секретаря НАН Беларуси). В 1990 г. он защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук по теме «Синтез и исследование брассиностероидов». В 1997 г. В. А. Хрипач получил звание профессора, в 2000 г. избран членом-корреспондентом, в 2014 г. – академиком Национальной академии наук Беларуси.

В. А. Хрипач – известный ученый в области биоорганической химии, один из создателей в Беларуси научного направления по низкомолекулярным биорегуляторам. Его основные научные интересы относятся к изучению молекулярных основ функционирования природных биорегуляторов и освоению путей их биотехнологического применения в сельском хозяйстве и медицине.

Являясь достойным учеником академиков А. А. Ахрема и Ф. А. Лахвича, В. А. Хрипач создал научную школу мирового уровня в области изучения стероидных гормонов растений – брассиностероидов, их структурно-функциональных аспектов, биотехнологических и биомедицинских приложений. Благодаря этому наша страна занимает лидирующее место в мире: именно здесь впервые в мировой науке и практике была разработана и реализована концепция регуляции жизнеспособности и продуктивности растений с помощью стероидных гормонов, созданы и внедрены принципиально новые агро- и ветпрепараты и экологически дружелюбные технологии на этой основе. Эти исследования охватывают широкий круг проблем: от поиска гормонов в природных источниках и разработки методологии их химического синтеза, выявления путей биосинтеза до изучения молекулярных основ действия и экологических функций, а также освоения путей их практического использования в сельском хозяйстве и медицине.

В результате выполнения фундаментальных исследований брассиностероидов получены уникальные данные по их биосинтезу, сигналингу и физиологическому действию, указывающие на их координирующую роль в отношении классических фитогормонов, способность нормализовать гормональный баланс и характеристики развития у растений, имеющих генетические повреждения, воздействовать на экспрессию генов, обеспечивающих адаптацию растений к различным видам стресса и защиту от неблагоприятных факторов окружающей среды. Открытые свойства и закономерности составили теоретический базис для принципиально нового решения проблемы защиты и повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Одним из важнейших аспектов деятельности В. А. Хрипача – работа по расширению фундаментальных исследований и практического применения стероидных гормонов растений в сельском хозяйстве, созданию новых способов и средств повышения с их помощью урожайности и качества продукции растениеводства. Всестороннее изучение физиолого-биохимических аспектов действия брассиностероидов на растения позволило создать и впервые внедрить в практику препараты на их основе – Эпин и Эпин Плюс. Данные препараты отличаются высокой эффективностью при низких нормах расхода (5–50 мг действующего вещества на 1 га посевов). Они безопасны для окружающей среды, позволяют сократить применение удобрений и ядохимикатов и более эффективно использовать собственный генетический ресурс растения. Препараты на основе брассиностероидов дают положительный эффект на зерновых, зернобобовых, овощных, плодовых, технических и декоративных культурах, картофеле и т. д.

В 1996 г. за цикл работ по синтезу и исследованию брассиностероидов В. А. Хрипач совместно с сотрудниками ИБОХ НАН Беларуси удостоен Государственной премии Республики Беларусь в области науки и техники.

К числу важнейших достижений В. А. Хрипача, полученных в последние годы в тесной кооперации с учреждениями биологического профиля, относится получение новых фундаментальных результатов, существенно расширяющих представления о механизме действия и возможностях сельскохозяйственных приложений стероидных гормонов растений, в частности, обнаружение факта их участия в регуляции транскрипции пластидных генов у растений, а также эффективной стимуляции развития растений через взаимодействие с классическими фитогормонами и активацию биосинтеза вторичных метаболитов. Установлено, что брассиностероиды активируют клеточное дыхание и основные энзиматические системы антиоксидантной защиты – каталазу, гваякольную пероксидазу, супероксиддисмутазу, а также способствуют повышению уровня осмопротекторов и скавенджеров активных форм кислорода – глутатиона и пролина. Полученные результаты свидетельствуют о вовлечении брассиностероидов в регуляцию метаболизма активных форм кислорода и гомеостаза митохондрий. С использованием техники радиоактивного мечения выявлены белки, специфически экспрессируемые в растениях арабидопсиса и кукурузы в условиях солевого стресса и при обработке брассиностероидами. Показано, что в основе защитного действия брассиностероидов при солевом стрессе лежит их способность предотвращать разрушение фотосинтетических ферментов и стимулировать аккумуляцию низкомолекулярных фенольных соединений, тем самым понижая интенсивность окислительного стресса. При этом взаимодействие брассиностероидов и цитокининов является одним из ключевых звеньев в этом процессе.

Открытие защитно-стимулирующих свойств стероидных гормонов растений у человека и животных открыло путь к созданию на этой основе препаратов различного профиля, в том числе обладающих иммуностимулирующим и вирус-протекторным действием. Эти результаты характеризуются мировой новизной, защищены патентами и имеют хорошую перспективу широкого внедрения в практику. В Департаменте ветеринарного и продовольственного надзора Министерства сельского хозяйства и продовольствия РБ зарегистрирован препарат Бравидефен – первый в мировой практике ветеринарный препарат на основе стероидного фитогормона. Он предназначен для применения в птицеводстве для повышения мясной продуктивности птиц, повышения их иммунитета и устойчивости к вирусным инфекциям. Еще один препарат на основе брассиностероидов – Апибрассин – предназначен для подкормки пчелиных семей для улучшения их хозяйственно полезных признаков.

Мировой приоритет имеют исследования в области разработки методологии иммунохимического анализа фитогормональных стероидов. Впервые разработана иммуноаналитическая система и метод анализа, использующий принцип разделения фаз взаимодействия определяемого и меченого антигенов с антителами и позволяющий обеспечить недостижимую ранее чувствительность и простоту процедуры измерения. Созданный арсенал средств иммуноферментного анализа впервые позволил осуществить широкий скрининг брассиностероидов в растительных продуктах и показать, что они являются эссенциальной составляющей питания человека и выполняют важные регуляторные функции не только у растительных, но и у животных организмов. С применением метода иммуноферментного анализа изучена динамика уровня эндогенных брассиностероидов в условиях стресса и в процессе адаптации растений и показано изменение (повышение или снижение) их уровня в ответ на абиотические и биотические факторы стресса, что свидетельствует о вовлечении данной группы фитогормонов в регуляцию стрессоустойчивости растений.

Полученные данные, а также обнаружение подобия механизмов действия в растительной и животной клетках, явились предпосылкой для развития новых направлений в применении брассиностероидов в интересах животноводства, медицины и диетологии. В 2015 г. получено Свидетельство о государственной регистрации на территории Таможенного союза разработанной биологически активной добавки Фитонол – первого в мировой практике стероидного фитогормона медико-биологического назначения. Обоснована и предложена методология его применения в спортивной медицине для повышения работоспособности и защиты от стресса в условиях предельных физических нагрузок. Предложены новые способы увеличения продуктивности животных, а также пути применения стероидных гормонов растений для профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний человека.

Результаты исследований стероидных гормонов растений обобщены В. А. Хрипачом с соавторами в ряде обзоров и глав в коллективных изданиях, а также в монографиях «Брассиностероиды» (Беларусь, 1993) и «Brassinosteroids. A new class of plant hormones» (США, 1999). В. А. Хрипач является соавтором более 750 научных работ, более 70 авторских свидетельств и патентов, разработчиком обширной технической документации: технологических регламентов, технических условий, инструкций и рекомендаций по применению созданных препаратов и технологий. Он неоднократно выступал с пленарными докладами и был приглашенным лектором на научных форумах в странах ближнего и дальнего зарубежья (Россия, Украина, Молдова, Польша, Чехия, Германия, Италия, Индия, Голландия, Канада, США). Под его руководством защищено 12 кандидатских и четыре докторские диссертации.

Наряду с успешной научной деятельностью В. А. Хрипач проводит большую научно-организационную и общественную работу. В период работы заместителем главного ученого секретаря НАН Беларуси принимал активное участие в разработке законодательства, регулирующего научную деятельность в Республике Беларусь, и, в частности, законов «Об основах государственной научно-технической политики», «О научной деятельности», «О Национальной академии наук». В. А. Хрипач – инициатор организации ряда международных конференций по брассиностероидам. В настоящее время является заместителем председателя Совета по защите докторских диссертаций, членом редколлегии и приглашенным редактором журнала «Steroids», входит

в состав ряда научных и научно-технических советов, является членом Чешского химического общества.

Активная жизненная позиция, целеустремленность, желание с полной отдачей работать на перспективу в сочетании с необыкновенной энергией и высокими человеческими качествами снизили Владимиру Александровичу Хрипачу заслуженный авторитет и уважение среди коллег.

Свой юбилей Владимир Александрович встречает в прекрасной творческой форме, полный интересных планов и идей. Коллектив Института биоорганической химии НАН Беларуси, коллеги и друзья сердечно поздравляют юбиляра и искренне желают ему крепкого здоровья, благополучия, неиссякаемой энергии, новых творческих успехов в научной деятельности!

*С. В. Бабицкая, А. В. Барановский, В. П. Голубович, А. А. Гилеп,
В. М. Гончарук, В. Н. Жабинский, Е. Н. Калиниченко, Ф. А. Лахвич,
Н. М. Литвинко, Р. П. Литвиновская, И. А. Михайлопуло, В. М. Насек,
С. Э. Огурцова, Ф. С. Пашковский, П. Т. Петров, В. Н. Романова,
Г. В. Сергеев, О. В. Свиридов, Г. Г. Сивец, С. А. Усанов,
Н. Б. Хрипач, А. В. Янцевич*

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 001(092)(476)+544.46:661.83

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-502-512>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

Н. П. Крутько¹, В. В. Кохановский¹, Т. М. Ульянова¹, И. Е. Шиманович²¹*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*²*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь***ЖИЗНЕННЫЙ И ТВОРЧЕСКИЙ ПУТЬ АКАДЕМИКА М. М. ПАВЛЮЧЕНКО**

Аннотация. Статья посвящена 110-летию со дня рождения белорусского ученого, основателя раздела химической науки – химия твердого тела, организатора и первого директора Института общей и неорганической химии НАН Беларуси, академика Академии наук БССР Михаила Михайловича Павлюченко. Приводится описание его жизненного и творческого пути, показан поиск глубинного смысла химического механизма процессов, протекающих с участием твердых тел, выявлены определяющие этапы (лимитирующие стадии) и закономерности реакций термической диссоциации и синтеза разных классов и различной структуры веществ, а также определены пути и способы управления этими процессами. Его педагогическая и практическая деятельность были целенаправленными, он искал и находил заинтересованных в научных исследованиях молодых людей, увлекал их своими идеями и вел за собой. Им подготовлено 40 кандидатов и 3 доктора химических наук. Совместно с академиком Н. Ф. Ермоленко, инженерным составом Института подготовил, обосновал пути и возможности использования и обогащения сylvинитов Старобинского месторождения. Неоднократно докладывал перед правительством и широкой аудиторией о важности развития химической промышленности в Беларуси. Его жизненный путь – это служение науке и Родине.

Ключевые слова: научная и организационная деятельность, топомехимические реакции, закономерности процессов термической диссоциации, механизм самодиффузии ионов металлов и металлоидов, обогащение старобинских сylvинитов

Для цитирования. Жизненный и творческий путь академика М. М. Павлюченко / Н. П. Крутько [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. Т. 55, № 4. – С. 502–512. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-502-512>

N. P. Krutko¹, V. V. Kokhanovsky¹, T. M. Ulyanova¹, I. E. Shimanovich²¹*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*²*Belarusian State University, Minsk, Belarus***LIFE AND CREATIVE DEVELOPMENT OF ACADEMICIAN M. M. PAVLYUCHENKO**

Abstract. The article is devoted to the 110 anniversary of the birth of the Belarusian scientist, the founder of the section of chemical science – Chemistry of solids, the organizer and the first director of Institute of the General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, academician of the Academy of Sciences of Belarus – Mikhail Mikhaylovich Pavlyuchenko. In the article, the career devoted to search of the implication and chemical mechanism of the processes proceeding with participation of solids is described. Identification of the defining stages (limiting stages) and regularities of thermal dissociation reactions and synthesis of different classes and various structure of substances, as well as the definition of ways to operate these processes are described in this paper. His pedagogical and practical activities were purposeful, he looked for and found the young people interested in scientific research, excited them with his ideas, prepared 40 candidates and 3 Doctors of Chemistry. Together with the academician N. F. Ermolenko and the engineering structure of the institute, he prepared, proved the ways and possibilities of use and enrichment of sylvinites of the Starobinsky field, and repeatedly reported for the government and wide audience on importance of chemical industry development in Belarus. His course of life is a service to science and the Homeland.

Keywords: scientific and organizational activity, topochemical reactions, regularities of dissociation processes, mechanism of self-diffusion of ions of metals and metalloids, enrichment of starobinskiy sylvinites

For citation. Krutko N. P., Kokhanovsky V. V., Ulyanova T. M., Shimanovich I. E. Life and creative development of Academician M. M. Pavlyuchenko // *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 502–512 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-502-512>

В 2019 г. общественность Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси отмечает 60-летие его создания. В этом же году исполняется 110 лет дня рождения (17.03.1909 г.) первого директора и организатора института, выдающегося ученого в области физической химии, одного из основоположников химической науки Беларуси, акаде-



мика АН БССР, профессора, доктора химических наук, талантливый организатор научных исследований Михаила Михайловича Павлюченко.

Свою трудовую деятельность он начал в 1927 г. учителем химии после окончания Бабчинской средней школы с педагогическим уклоном (Хойнинский р-н на Гомельщине). Михаил Михайлович уже в то время испытывал потребность получить более глубокое образование в области педагогических и естественных наук. С этой целью он в 1929 г. поступает в Московский государственный университет на химический факультет, где под руководством выдающихся талантливых ученых приступает к научно-исследовательской работе и определяет круг своих интересов. После окончания университета в 1933 г. за успешную научную работу Михаил Михайлович получает приглашение поступить в аспирантуру при кафедре неорганической химии. Однако он принял решение возвратиться в Минск и с 1934 г. работает ассистентом кафедры физической и коллоидной химии хи-

мического факультета Белорусского государственного университета им. В.И. Ленина (БГУ). Одновременно Михаил Михайлович поступает в аспирантуру Института химии АН БССР.

Для выполнения и завершения сложного эксперимента его направляют в 1935 г. в Ленинградский государственный оптический институт, где под руководством академика А.Н. Теренина в 1938 г. он успешно защищает кандидатскую диссертацию по теме «Окисление окиси углерода и водорода атомарным кислородом при низких давлениях». После защиты диссертации М.М. Павлюченко возвращается в Минск и с 1938 г. возглавляет кафедру физической и коллоидной химии БГУ. Поскольку в те времена в Беларуси была развита смолокурная промышленность, то Михаил Михайлович проявляет большой интерес к изучению смоляных кислот и их солей. Первые его работы в области топохимических реакций были посвящены исследованию кинетики окисления абиетиновой кислоты и ее солей газообразным кислородом. Проведенные им спектрально-химические и кинетические исследования окисления смоляных кислот в кристаллическом и рентгеноаморфном состоянии позволили ему сформулировать вывод, что ускорение топохимических реакций обусловлено состоянием кристаллической структуры и природой вещества, а не накоплением твердого продукта реакции [1, 2].

С началом Великой Отечественной войны научные исследования были прерваны, а сотрудники кафедры эвакуированы. В эвакуации М.М. Павлюченко возглавил научно-техническую лабораторию оборонного предприятия, работавшую над проблемой повышения износостойкости чугуна и стали. В 1942 г. в Казани состоялась первая в условиях войны научная сессия Академии наук БССР, где были определены основные направления и составлены планы научных работ.

В 1943 г. на станции Сходня возобновил свою работу БГУ, деканом химического факультета и заведующим кафедрой физической и коллоидной химии был назначен М.М. Павлюченко. В этой должности он проработал в самый тяжелый период восстановления университета до 1947 г. Михаил Михайлович проявил себя блестящим организатором, ведь нужно было построить заново учебные корпуса, общежитие для студентов, достать необходимые учебники, химические реагенты, приобрести оборудование, поскольку все было разграблено и уничтожено. Однако в этой сложной обстановке под его руководством продолжались исследования процессов окисления абиетиновой кислоты и абиетатов кислородом (первый аспирант, вернувшийся с войны, В.М. Акулович) [3], исследовали также реакционную способность оксида серебра, бикарбоната калия и других соединений [4, 5]. Впоследствии эти работы легли в основу его докторской диссертации «Исследования в области кинетики гетерогенных реакций с участием твердых тел», которую он успешно защитил в 1954 г.

После защиты докторской диссертации Михаил Михайлович вновь сосредоточил свое внимание на вопросах организации и дальнейшего развития химической науки и промышленности

в Беларуси. Круг его исследований широк и разнообразен, но особый научный интерес для него представляют твердофазные топохимические реакции. Он разработал новую теорию, согласно которой кристаллизационные процессы протекают вдали от границы раздела, и нарастание скорости ряда топохимических реакций обусловлено кристаллической структурой твердого реагента, локальной энергетической неравноценностью частиц, расположенных на его поверхности и, как следствие, особенностью развития реакционной зоны. Он не придерживался гипотезы об исключительно автокаталитическом действии образовавшегося твердого продукта. Подтверждение своим теоретическим воззрениям он находил, проводя тонкие, хорошо продуманные эксперименты с различными типами химических соединений. Так, например, в процессе термического разложения оксалата ртути образующийся жидкий или газообразный продукт – ртуть – находится в тесном контакте с исходным веществом, но этот продукт не ускоряет, а замедляет реакцию разложения оксалата [7]. Проведенные исследования показали, что пары ртути в широком интервале давлений (10^{-3} –805 мм рт. ст.) подавляют разложение окиси ртути и смещают его в область более высоких температур [8]. Предварительно нанесенные в вакууме металлические высокодисперсные частицы никеля и меди на щавелевокислые соли указанных металлов не оказывали никакого ускоряющего действия при термическом разложении последних. В случае термохимического распада бикарбоната аммония обычно образуются только газообразные продукты, тем не менее на отдельных этапах реакции наблюдалось нарастание скорости реакции распада вещества [9].

Михаил Михайлович при изучении термических реакций разложения разных классов веществ ставил общую задачу: исследовать и установить механизм реакций на молекулярном уровне для разработки общих закономерностей реакций термической диссоциации веществ различной природы. Интересными объектами для исследования закономерностей топохимических реакций служили пероксиды. Так, при термическом разложении пероксидов кальция и бария образовывались смешанные кристаллы исходных реагентов и их твердых продуктов, что переводило дальнейший процесс разложения в диффузионную область. В случае разложения кристаллогидратов пероксидов возникали промежуточные лабильные фазы, которые при дальнейшем нагревании разлагались по диффузионному механизму [10]. Исследование влияния газовой фазы и твердых продуктов реакции на процесс разложения пероксида лития позволило установить, что определяющей стадией процесса разложения вещества является разрыв кислородной связи пероксидного аниона, а газообразным продуктом реакции является не атомарный, а молекулярный кислород [11]. В случае разложения дитионата щелочноземельных металлов или аммония на первой стадии разрывается связь между атомами серы с образованием свободных радикалов, и дальнейшая реакция развивается по радикально-цепному механизму [12, 13]. Проведя аналогичные исследования с другими объектами, было установлено, что ускорение топохимических реакций происходит при связывании выделяющихся газообразных (в случае пероксида лития) или твердых продуктов реакции. Последнее наблюдалось при разложении оксалатов никеля, меди, ртути и серебра: выделяющиеся металлы взаимодействовали с образованием интерметаллидов, что приводило к ускорению реакции распада исходных соединений [14]. В случае разложения оксалатов редкоземельных металлов первоначально образовывались не карбонаты, как предполагалось ранее, а оксиды металлов, которые в свою очередь взаимодействовали с выделяющимся углекислым газом и образовывали в качестве конечного продукта карбонаты редкоземельных элементов (РЗЭ) [15].

Особое внимание ученый уделял изучению механизма обратимых реакций: исследованию процессов разложения гидроксидов и оксидов металлов, карбонатов, кристаллогидратов. В результате многочисленных экспериментов была установлена общая закономерность: газообразный продукт процесса термодеструкции вещества, замедляя реакцию диссоциации и смещая ее в область более высоких температур, повышает аррениусовскую энергию активации, а это в свою очередь вызывает увеличение предэкспоненциального множителя. Эту закономерность М. М. Павлюченко обосновывает теоретически, выведенные им уравнения показывают, что увеличение аррениусовской энергии активации может стремиться в идеальном случае к бесконечности при постоянно возрастающем давлении газообразного продукта. Однако в условиях посто-

янного пересыщения величина энергии активации остается неизменной и близкой к ее значению, определенному в вакууме. Кинетический метод исследований, как правило, сопровождался микроскопическими наблюдениями зоны локализации реакций и роста кристаллов [16–20].

Михаил Михайлович изучал механизм топохимического синтеза. В частности, получение аммиакатов при взаимодействии твердых неорганических солей с газообразным аммиаком. Особенностью таких реакций является равенство температурного коэффициента единице или ниже единицы. Как правило, эти реакции протекают через промежуточные стадии с последовательным присоединением молекул аммиака и образованием ряда нестехиометричных аммиакатов. Для случая единичного акта образования аммиаката М. М. Павлюченко теоретически обосновал, что если константа скорости реакции превращения промежуточного продукта выше константы скорости реакции его образования, то реакция будет протекать с нарастанием скорости и наоборот, если константа скорости реакции превращения промежуточного продукта меньше константы скорости реакции его образования или константы равны, то реакция синтеза аммиаката должна протекать с уменьшением скорости [21, 22].

Большое научное значение имели исследования гетерогенных твердофазных реакций взаимодействия РЗЭ с оксидами железа, марганца, хрома и меди. Для них характерна высокая начальная скорость реакции, обусловленная поверхностной диффузией реагентов, и дальнейшее ее уменьшение за счет накопления твердого продукта. В результате процесс синтеза вещества осуществляется по механизму объемной диффузии. Следовательно, реакции с механизмом поверхностной диффузии требуют меньше энергии активации, чем при объемной диффузии. Было показано, что менее сложные кристаллические сингонии более реакционно способны. Так, соединения со структурой кубической решетки легче и быстрее взаимодействуют, чем вещества гексагональной и моноклинной структуры. Исследования синтеза сложных оксидов металлов имели и практическую значимость: был установлен двухстадийный механизм образования феррограната и хромитов РЗЭ через промежуточные соединения – хроматы. Важная составляющая гетерогенных реакций – наличие кислорода. Одинаковая степень ферритизации в вакууме достигалась при температуре ниже на 150–200 °С по сравнению с аналогичной реакцией в кислородной атмосфере. В связи с чем повышалась константа скорости реакции и снижалась энергия активации реакции. При взаимодействии оксидов РЗЭ и марганца формировались манганиты, причем происходила реакция двойного обмена: ионы РЗЭ вытесняли ионы 2-валентного марганца из решетки его оксида. Методом радиоактивных изотопов был исследован массоперенос ионов марганца и электронов через слой продукта реакции – манганита, а кислорода – через газовую среду [23–25].

Изучая топохимические реакции синтеза и разложения веществ, было установлено, что разложение прекурсоров: оксалатов, карбонатов, нитратов, гидроксидов металлов позволяет получить оксиды с высокой реакционной способностью, что определяется их высокой дисперсностью и нескомпенсированной поверхностной энергией. Эти свойства понижают энергию активации и температуру реакции образования новых веществ [26–31].

Особой страницей деятельности Михаила Михайловича было создание на химическом факультете БГУ радиохимической лаборатории. В 1956 г. решением ЦК КПСС и правительства СССР в ряде научных центров страны были созданы лаборатории, в которых выполнялись исследования радиоактивных изотопов, а также исследования механизма и кинетики гетерогенных реакций, протекающих с участием твердых веществ. Так, с помощью радиоактивных изотопов ртути, серы, меди, углерода были изучены кинетика и механизм термической диссоциации различных классов соединений: оксидов, сульфидов и гидрокарбонатов. Используя радиоактивные изотопы железа, лантана и неодима, изучена самодиффузия катионов в ортоферритах лантана и неодима, усовершенствованы методы диффузионных измерений (секционный и абсорбционный) и разработан оригинальный метод «свободной поверхности», который нашел широкое применение в работах других ученых. На основании разработанных методов установлено, что процесс образования ортоферритов лантана и неодима протекает по параболическому закону путем миграции ионов РЗЭ через слой образовавшегося продукта реакции, а кислорода – через газовую фазу [32, 33]. Выявленную закономерность подтвердили и сложные экспериментальные

исследования сульфидных систем. Применение метода радиоактивных изотопов позволило установить, что массоперенос осуществляется в сульфиде меди за счет односторонней диффузии катионов меди и электронов. Эта закономерность хорошо согласуется со строением вещества: поскольку в сульфиде меди наиболее разупорядочена катионная подрешетка, то коэффициент самодиффузии меди оказался на несколько порядков выше коэффициента самодиффузии серы. Аналогичные зависимости процессов переноса вещества, обусловленные односторонней диффузией ионов металлов и выделением металлоида в газовую фазу, установлены и у других бинарных соединений: серебра, никеля и других металлов с серой, селеном, теллуром [34, 35]. На основе теоретического анализа выполненных работ сделан вывод, что термостимулированная диссоциация сульфидов железа, меди, никеля и серебра и образование перечисленных соединений определяется односторонней диффузией катионов металлов и подчиняется параболическому закону. Односторонняя диффузия вызывает разупорядочение катионной подрешетки, при этом анионная подрешетка полностью сохраняет свою структуру [36, 37].

Важные для машиностроения работы проводились по повышению износостойкости чугуна и стали путем поверхностного серо- и азотонасыщения, которые были начаты еще во время Великой Отечественной войны. С использованием радиоактивного изотопа серы установлено, что в гомогенных сплавах сера равномерно распределяется по поверхности и объему металла, тогда как в гетерогенных она концентрируется по границам зерен. Рассчитаны коэффициенты объемной диффузии и энергии активации этих процессов, установлено распределение серы по поверхности и глубине ее проникновения в металл. В результате износостойкость стали и чугуна была повышена в 1,5–2 и 3–5 раза соответственно [38].

Научные интересы М. М. Павлюченко были широки и многогранны. Так, он со своими учениками-аспирантами И. Н. Ермоленко и Ф. Н. Капуцким изучал механизм реакций окисления целлюлозы окислами азота. Была разработана оригинальная установка, позволявшая экспериментально выявить особенности и закономерности сложного многоступенчатого процесса. Так, установлено, что образование карбоксильных групп происходит по параболическому закону, а ИК-спектральные исследования подтвердили образование промежуточных продуктов, возникновение карбоксильных и карбонильных групп и их деградацию. В результате установлен механизм окисления макромолекул целлюлозы, что было важно для перерабатывающей целлюлозной промышленности всей страны [39].

Исследования кинетики и механизма гетерогенных химических реакций получили широкое признание в научном мире. По предложению Михаила Михайловича в журнале «Химия» был введен новый раздел – «Химия твердого тела». Об авторитете М. М. Павлюченко и его школы свидетельствуют приглашения из различных научных институтов и университетов, визиты и стажировки известных ученых и их аспирантов из Москвы, Свердловска, Киева, Донецка, Ленинграда и других городов СССР, а также зарубежных научных центров Варшавы, Праги, Софии. Фундаментальные и прикладные исследования гетерогенных химических реакций снизили М. М. Павлюченко международную известность и признание. Он участвовал в международных симпозиумах в Амстердаме и Мюнхене с ключевыми докладами по актуальным проблемам топохимических реакций [40, 41], поддерживал личные контакты с ведущими зарубежными учеными, работающими в области химии твердого тела. Регулярно выпускались сборники «Гетерогенные химические реакции и реакционная способность», где публиковались работы белорусских и зарубежных ученых.

В своей разносторонней научной деятельности М. М. Павлюченко большое внимание уделял организации и дальнейшему развитию химической промышленности в Беларуси. По его инициативе в январе 1959 г. в составе Академии наук БССР создан Институт общей и неорганической химии, первым директором которого он и был до 1966 г. Михаил Михайлович определил основные задачи института: развитие неорганической, физической, коллоидной, аналитической химии и химической промышленности в республике. В состав института входили пять лабораторий: минеральных солей и удобрений, адсорбции, армированных пластиков, аналитической химии и лаборатория силикатов. М. М. Павлюченко возглавлял лабораторию минеральных солей и удобрений, которая была создана для решения научных и технических проблем переработки силви-

нитов Старобинского месторождения. Совместно с коллективом лаборатории, главным инженером института М. И. Мазелем и при поддержке академика-секретаря Отделения химических и геологических наук Н. Ф. Ермоленко было разработано технико-экономическое обоснование возможности использования бедных руд Старобинского месторождения для обогащения и производства калийных удобрений. Проведены важные исследования процессов флотации калийных солей, по изысканию новых флотореагентов, составлено проектное задание на строительство опытно-промышленной установки. М. М. Павлюченко организовал необходимую базу приборов, создал группу спектроскопистов (руководитель В. М. Акулович) и наладил с помощью спектральных и химических методов анализа определение полного вещественного состава сильвинитов и сопутствующих минералов Старобинского месторождения [42–45]. Были изучены микро- и макрокомпоненты, исследован минералого-петрографический состав калийных руд и глинистых примесей, установлено их распределение по калийным горизонтам, составлена подробная карта сложного состава Старобинского месторождения. На основе выполненных работ была разработана комбинированная схема обогащения калийной руды с предварительным облагораживанием ее в тяжелых средах [46], электрическом поле постоянного тока [47] и применением флотореагентов [48]. Результаты исследований были изложены в монографии «Калийные соли Белоруссии, их переработка и использование» и др. [49–52].

При разработке технологической схемы по переработке сильвинитов Старобинского месторождения Михаил Михайлович использовал и накопленный опыт зарубежных обогатительных производств. В 1958 и 1961 гг. он совместно с академиком Н. Ф. Ермоленко посетил Германию и Францию, где ознакомился с успехами и достижениями этих стран в области калийной промышленности и использования лучших технологий для обогащения руд солевых месторождений. Понимая большую значимость развития калийной промышленности в Беларуси, Михаил Михайлович не ограничивался подготовкой необходимых документов для правительственных решений по Старобинскому месторождению, он неоднократно выступал с докладами на эту тему в различных аудиториях.

Научное наследие Михаила Михайловича Павлюченко велико и разнообразно. Им опубликовано около 450 работ, в том числе три монографии и ряд научно-тематических сборников о гетерогенных химических реакциях. Его созидательный научный труд снискал заслуженное признание в нашей стране и за рубежом. В 1956 г. М. М. Павлюченко был избран членом-корреспондентом, а в 1959 г. – академиком АН БССР. Его имя занесено в справочник «Ученые мира», в академические энциклопедические справочники об ученых АН Беларуси, в энциклопедии Белорусской ССР, а также в справочник «Знаменитые люди Гомельщины». Он неоднократно принимал участие в международных конференциях и симпозиумах, а в 1960 г. возглавил делегацию БССР на IV Генеральную конференцию по использованию атомной энергии в мирных целях (МАГАТЭ), читал лекции в Венгерской академии наук. За выдающиеся достижения Михаил Михайлович был награжден двумя орденами «Знак Почета», медалью «За доблестный труд», многочисленными грамотами. В 1972 г. ему присвоено звание заслуженного деятеля науки Белорусской ССР.

Научно-исследовательскую работу Михаил Михайлович всегда сочетал с педагогической и общественно-организационной деятельностью. Им подготовлены 3 доктора и 40 кандидатов химических наук. С 1957 г. и до конца своей жизни он являлся членом пленума ВАК СССР. Входил в редакционный состав научных журналов: «Прикладная спектроскопия» «Доклады АН БССР», «Известия АН БССР, серия химических наук» и трех ученых советов по защите диссертаций.

Мы, его ученики, не перестаем удивляться широте его интересов и энциклопедичности знаний. Он интересовался всеми разделами неорганической, физической, аналитической химии, физики, новыми методами исследований. Вокруг него всегда была атмосфера щедрости и доброты учителя к своим ученикам – в идеях, мыслях, уважении к людям, во взаимоотношениях с молодыми сотрудниками и коллегами. Когда Михаил Михайлович читал лекции, руководил научной работой, он своим оптимизмом, эрудицией, творческим темпераментом увлекал всех, кто общался с ним. Мы с удовольствием участвовали в оригинальных работах и реализации его идей, но никогда не были ограничены в собственной научной инициативе и поиске неожиданных

решений. Это человек исключительной честности, трудолюбивый, принципиальный. Он смысл жизни видел только в творчестве и научной работе, с воодушевлением встречал появление новых машинных языков и возможность проводить расчеты с помощью различных программ, всех желающих отправлял на курсы осваивать новые методы расчета экспериментальных результатов. Михаил Михайлович продолжал работать, даже когда тяжело заболел. К нему постоянно приходили ученики, аспиранты с рукописями статей, диссертаций. Его идеи и предложения нашли широкое развитие в работах учеников и последователей как в педагогической, так и в научной, и в производственной сферах. Чем дальше уходит то время, тем ярче видится значимость жизненного пути выдающегося ученого.

Список использованных источников

1. Павлюченко, М. М. Окисление смоляных кислот молекулярным кислородом / М. М. Павлюченко, К. В. Павлюченко // Лесохим. пром-сть. – 1940. – Т. 3, № 4. – С. 20–25.
2. Павлюченко, М. М. Кинетика окисления твердой части живицы / М. М. Павлюченко, К. В. Павлюченко // Журн. общ. химии. – 1941. – Т. 11, вып. 15–16. – С. 1231–1235.
3. Павлюченко, М. М. Кинетика окисления абиогата серебра / М. М. Павлюченко, И. И. Чекалинская, В. М. Акулович // Журн. физ. химии. – 1951. – Т. XXV, вып. 8. – С. 976–980.
4. Павлюченко, М. М. Кинетические исследования разложения окиси серебра / М. М. Павлюченко, Э. С. Гуревич // Журн. общ. химии. – 1951. – Т. 21, № 3. – С. 467–473.
5. Павлюченко, М. М. Кинетика разложения бикарбоната калия / М. М. Павлюченко, Е. Н. Вайнштейн // Журн. физ. химии. – 1955. – Т. 29, вып. 7. – С. 1173–1180.
6. Павлюченко, М. М. Исследование в области кинетики гетерогенных реакций, протекающих с участием твердых тел: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Минск, 1953.
7. Павлюченко, М. М. Кинетика разложения оксалата ртути / М. М. Павлюченко, А. Д. Верина // Уч. записки БГУ. Сер. хим. – 1958. Вып. 42. – С. 95–105.
8. Дербинский, И. А. Термический распад меченой окиси ртути / И. А. Дербинский, М. М. Павлюченко, Е. А. Продан // Изв. Акад. наук БССР. Сер. хим. наук. – 1966. – № 3. – С. 119–122.
9. Самосейко, Т. Н. Влияние газовой среды на термическую стабильность и скорость разложения бикарбоната аммония / Т. Н. Самосейко, М. М. Павлюченко, Е. А. Продан // ЖПХ. – 1974. – Т. 47, № 5. – С. 963–967.
10. Павлюченко, М. М. Разложение перекиси кальция в атмосфере углекислого газа / М. М. Павлюченко, Я. С. Рубинчик // Журн. неорганической химии. – 1959. – Т. 4, вып. 1. – С. 50–55.
11. Павлюченко, М. М. Энергия элементарных актов образования перекисного иона / М. М. Павлюченко, Т. И. Попова // Докл. Акад. наук БССР. – Т. 7, № 7. – С. 456–458.
12. Гилевич, М. П. Свободные радикалы при термическом разложении некоторых твердых веществ / М. П. Гилевич, А. К. Потапович, М. М. Павлюченко // Гетерогенные реакции и реакционная способность. – Минск: Наука и техника, 1964. – С. 116–122.
13. Рафальский, Н. Г. Кинетика разложения некоторых аммонийных солей: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 1969. – 16 с.
14. Павлюченко, М. М. Влияние металлических добавок на термическое разложение оксалатов никеля, меди и ртути / М. М. Павлюченко, Т. М. Ульянова, С. Г. Терешкова // Гетерогенные химические реакции. – Минск: Наука и техника, 1979. – С. 149–155.
15. Кохановский, В. В. Изучение термического разложения оксалата и карбоната иттрия: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 1971. – 20 с.
16. Павлюченко, М. М. О возможных механизмах реакции восстановления окиси и закиси меди в присутствии активатора / М. М. Павлюченко // Вес. Акад. наук БССР. Сер. хим. наук. – 1972. – № 5. – С. 127–130.
17. Павлюченко, М. М. Нарастание скорости реакции в твердых телах без расширения реакционной зоны / М. М. Павлюченко // Вес. Акад. наук БССР. Сер. хим. наук. – 1973. – № 3. – С. 130–134.
18. Продан, Е. А. Закономерности топочимических реакций / Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Продан. – Минск: Наука и техника, 1976. – 263 с.
19. Дегидратация кристаллогидратов триполифосфатов / М. М. Павлюченко [и др.] // Гетерогенные химические реакции. – Минск: Наука и техника, 1970. – С. 6–26.
20. Кинетика разложения твердых растворов в вакууме / М. М. Павлюченко [и др.] // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47, вып. 8. – С. 1934–1938.
21. Лазерко, Г. А. Образование аммиакатов хлористого кадмия и хлористого цинка: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1952. – 22 с.
22. Павлюченко, М. М. Зависимость энергии активации разложения кристаллогидратов и аммиакатов от давления газообразных продуктов реакции / М. М. Павлюченко, Е. М. Борисенко, Т. И. Торгонская // Докл. Акад. наук БССР. – 1971. – Т. 15, № 4. – С. 322–324.
23. Савченко, В. Ф. Изучение реакции взаимодействия окиси неодима с окисью хрома / В. Ф. Савченко, Я. С. Рубинчик, М. М. Павлюченко // Вес. Акад. наук БССР. Сер. хим. наук. – 1973. – № 5. – С. 87–92.
24. Рубинчик, Я. С. Взаимодействие самария и хрома в твердых фазах / Я. С. Рубинчик, И. А. Мочальник, М. М. Павлюченко // Изв. Акад. наук ССР. Неорганические материалы. – 1972. – Т. 8, № 1. – С. 133–136.

25. Рубинчик, Я. С. Синтез и кинетика образования LaMnO_3 в твердой фазе / Я. С. Рубинчик, С. А. Прокудина, М. М. Павлюченко // Изв. Акад. наук ССР. Неорган. материалы. – 1973. – Т. 9, № 11. – С. 1951–1956.
26. Продан, Е. А. О механизме реакции термической диссоциации твердых веществ. Сообщение 1. Формальная кинетика и механизм / Е. А. Продан, М. М. Павлюченко // Гетерогенные химические реакции. – Минск: Наука и техника, 1965. – С. 20–43.
27. Изучение низкотемпературной дегидратации кристаллогидратов $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в вакууме методами инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа и бумажной хроматографии / Е. А. Продан [и др.] // Докл. Акад. наук БССР. – 1967. – Т. 9, № 8. – С. 708–712.
28. Петровская, Л. И. Термические превращения паравольфрамата аммония в различных газовых средах / Л. И. Петровская, М. М. Павлюченко, Е. А. Продан // Вес. Акад. наук БССР. Сер. хім. навук. – 1973. – № 5. – С. 5–9.
29. Самускевич, В. В. Кинетика взаимодействия окиси лантана с углекислым газом / В. В. Самускевич, М. М. Павлюченко, Е. А. Продан // Вес. Акад. наук БССР. Сер. хім. навук. – 1972. – № 5. – С. 5–9.
30. Павлюченко, М. М. Компенсационный эффект кинетики дегидратации $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере паров воды / М. М. Павлюченко, Е. А. Продан, Л. А. Лесникович // Докл. Акад. наук БССР. – 1972. – Т. 16, № 8. – С. 719–723.
31. Земцова, З. Н. Влияние структурных факторов на реакционную способность карбоната стронция и твердых растворов на его основе / З. Н. Земцова, В. В. Кохановский, М. М. Павлюченко // Гетерогенные химические реакции. – Минск: Наука и техника, 1979. – С. 115–120.
32. Филонов, Б. О. Определение коэффициента поглощения β -излучения изотопов La^{140} , Nd^{147} , Fe^{59} при изучении диффузии в твердых телах / Б. О. Филонов, И. Е. Шиманович, М. М. Павлюченко // Докл. Акад. наук БССР. – 1969. – Т. 13, № 5. – С. 414–416.
33. Шиманович, И. Е. Диффузия лантана и железа в ортоферрите лантана / И. Е. Шиманович, М. М. Павлюченко, С. А. Прокудина // Вес. Акад. наук БССР. Сер. хім. навук. – 1969. – № 6. – С. 61–66.
34. Павлюченко, М. М. Стационарный процесс переноса вещества в сульфиде никеля ($\text{Ni}_{3\text{xx}}\text{S}_2$) / М. М. Павлюченко, Г. И. Самаль, И. И. Покровский // Докл. Акад. наук БССР. – 1969. – Т. 13, № 10. – С. 917–919.
35. Павлюченко, М. М. Термическая устойчивость нестехиометрических сульфидов некоторых переходных металлов / М. М. Павлюченко, Г. И. Самаль // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, вып. 6. – С. 1554–1555.
36. Павлюченко, М. М. Изучение диффузии серы в сталях, чугунах и кобальте с помощью радиоактивных изотопов / М. М. Павлюченко, М. Л. Петух // Гетерогенные химические реакции. – Минск: Наука и техника, 1961. – С. 249–252.
37. Павлюченко, М. М. Испарение серы из сульфидных окалин, отделенных от меди / М. М. Павлюченко, И. И. Покровский // Докл. Акад. наук СССР. – 1963. – Т. 153, № 3. – С. 646–649.
38. Павлюченко, М. М. Исследование диффузной серы в некоторых тугоплавких металлах / М. М. Павлюченко, И. Ф. Кононюк // Докл. Акад. наук БССР. – 1964. – Т. 8, № 3. – С. 157–160.
39. Влияние структуры целлюлозы на ее реакционную способность при взаимодействии с двуокисью азота / Ф. Н. Капуцкий [и др.] // Гетерогенные химические реакции. – Минск: Наука и техника, 1961. – С. 253–260.
40. Pavlyuchenko, M. M. The Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Dithionates and the Formation of Free Radicals / M. M. Pavlyuchenko, M. P. Gilevich, A. K. Potapovich // *Reactiv. Solids*. – Amsterdam – London – New-York, 1965. – P. 488–496.
41. Pavlyuchenko, M. M. Kristallisations – vorgänge in der thermischen Zersetzung fester Stoffe / M. M. Pavlyuchenko, E. A. Prodan // *Reactiv. Solids*. – Amsterdam – London – New-York, 1965. – P. 409–421.
42. Акулович, В. М. Поведение линии примеси в связи с диаграммой плавкости сложной основы и испарением ее компонентов / Ю. А. Пролесковский, К. В. Дубовик // Изв. СО Акад. наук СССР. Сер. хим. наук. – 1967. – Т. 9, вып. 4. – С. 158–160.
43. Дубовик, К. В. Исследование процессов поступления элементов из смесей оксидов методом реадсорбции / К. В. Дубовик, М. М. Павлюченко // Журн. аналит. химии. – 1965. – Т. 20, вып. 11. – С. 1174–1179.
44. Пролесковский, Ю. А. Выбор спектроскопического буфера в связи с диаграммой плавкости / Ю. А. Пролесковский, В. М. Акулович, М. М. Павлюченко // Журн. прикл. спектроскопии. – 1968. – Т. 8, вып. 5. – С. 877–879.
45. Ульянова, Т. М. Влияние состава основы на поступление щелочных примесей в облако разряда при введении в силикатную систему легкоплавких компонентов / Т. М. Ульянова, М. М. Павлюченко, Л. И. Смирнова // Журн. прикл. спектроскопии. – 1972. – Т. 17, вып. 2. – С. 197–201.
46. Павлюченко М. М., Обогащение старобинских сильвинитов в тяжелых суспензиях в поле сил тяжести / М. М. Павлюченко, Х. М. Александрович, Ф. Ф. Можейко, А. Д. Маркин // Труды совещания по использованию и обогащению калийных солей Белоруссии. – Минск: Изд-во АН БССР, 1961. – С. 151–163.
47. Павлюченко, М. М. Исследование электросепарации калийных солей / М. М. Павлюченко, С. А. Дворин // Калийные соли и методы их переработки: сб. ст. – Минск: Изд-во АН БССР, 1963. – С. 68–77.
48. Павлюченко, М. М. О взаимодействии аминов жирного ряда с некоторыми гидрофильными коллоидами / М. М. Павлюченко, Э. Е. Литвиненко, Х. М. Александрович // Докл. Акад. наук БССР. – 1968. – Т. 12, № 11. – С. 1006–1009.
49. Александрович, Х. М. Калийные соли Белоруссии, их переработка и использование / Х. М. Александрович, М. М. Павлюченко. – Минск: Наука и техника, 1966. – 304 с.
50. Павлюченко, М. М. К вопросу о развитии промышленных фосфорных удобрений Белорусской ССР / М. М. Павлюченко, М. И. Мазель // Изв. Акад. наук БССР. Сер. обществ. наук. – 1959. – № 2. – С. 41–45.
51. Полифосфаты и минеральное питание растений / М. М. Павлюченко [и др.]; под общ. ред. Е. А. Продана. – Минск: Наука и техника, 1978. – 232 с.
52. Труды совещания по использованию и обогащению калийных солей в Белоруссии / под ред. М. М. Павлюченко. – Минск: Наука и техника, 1961. – 264 с.

References

1. Pavlyuchenko M. M., Pavlyuchenko K. V. Oxidation of resin acids by molecular oxygen. *Lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Forest chemical industry], 1940, vol. 3, no. 4, pp. 20–25 (in Russian).
2. Pavlyuchenko M. M., Pavlyuchenko K. V. Kinetics of oxidation of the solid part of the common turpentine. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1941, vol. 11, iss. 15–16, pp. 1231–1235 (in Russian).
3. Pavlyuchenko M. M., Chekalinskaya I. I., Akulovich V. M. Kinetics of the oxidation of silver abietate. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1951, vol. XXV, iss. 8, pp. 976–980 (in Russian).
4. Pavlyuchenko M. M., Gurevich E. S. Kinetic studies of the decomposition of silver oxide. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*, 1951, vol. 21, no. 3, pp. 467–473 (in Russian).
5. Pavlyuchenko M. M., Wainstein E. N. Kinetics of the decomposition of potassium bicarbonate. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1955, vol. 29, iss. 7, pp. 1173–1180 (in Russian).
6. Pavlyuchenko M. M. *Research on the kinetics of heterogeneous reactions involving solids*. Minsk, 1953 (in Russian).
7. Pavlyuchenko M. M., Verina A. D. Kinetics of mercury oxalate decomposition. *Uchenye zapiski BGU. Ser. khimicheskaya* [Scientific notes of the Belarusian State University. Chemical series], 1958, iss. 42, pp. 95–105
8. Derbinskii I. A., Pavlyuchenko M. M., Prodan E. A. Thermal decomposition of labeled mercury oxide. *Vesci Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Serya chim. navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series*, 1966, no. 3, pp. 119–122 (in Russian).
9. Samoseiko T. N., Pavlyuchenko M. M., Prodan E. A. The influence of the gaseous medium on the thermal stability and the rate of decomposition of ammonium bicarbonate. *Zhurnal prikladnoi khimii = Russian Journal of Applied Chemistry*, 1974, vol. 47, no. 5, pp. 963–967 (in Russian).
10. Pavlyuchenko M. M., Rubinchik Ya. S. Decomposition of calcium peroxide in a carbon dioxide atmosphere. *Zhurnal neorganicheskoi khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1959, vol. 4, iss. 1, pp. 50–55 (in Russian).
11. Pavlyuchenko M. M., Popova T. I. Energy of the elementary acts of peroxide ion formation. *Doklady akademii nauk BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], vol. 7, no. 7, pp. 456–458 (in Russian).
12. Gilevich M. P., Potapovich A. K., Pavlyuchenko M. M. Free radicals during thermal decomposition of some solids. *Geterogennye reaktsii i reaktsionnaya sposobnost'* [Heterogeneous reactions and reactivity]. Minsk, Nauka I tehnika Publ., 1964, pp. 116–122 (in Russian).
13. Rafalsky N. G. *Kinetics of decomposition of some ammonium salts*. Moscow, 1969. 16 p. (in Russian).
14. Pavlyuchenko M. M., Ulyanova T. M., Tereshkova S. G. The effect of metallic additives on the thermal decomposition of nickel, copper and mercury oxalates. *Heterogeneous chemical reactions* [Geterogennye khimicheskie reaktsii]. Minsk, Nauka I tehnika Publ., 1979, pp. 149–155 (in Russian).
15. Kohanovsky B. B. *Study of the thermal decomposition of yttrium oxalate and carbonate*. Moscow, 1971. 20 p. (in Russian).
16. Pavlyuchenko M. M. On possible reaction mechanisms for the reduction of copper oxide and monoxide in the presence of activator. *Vesci akademii navuk BSSR. Serya chim. navuk* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR, Chemical Series], 1972, no 5, pp. 127–130 (in Russian).
17. Pavlyuchenko M. M. Increase of the reaction rate in solids without expansion of the reaction zone. *Vesci akademii navuk BSSR. Serya chim. navuk* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR, Chemical Series], 1973, no. 3, pp. 130–134 (in Russian).
18. Prodan E. A., Pavlyuchenko M. M., Prodan S. A. *Patterns of topochemical reactions*. Minsk, Nauka I tehnika Publ., 1976. 263 p. (in Russian).
19. Prodan E. A., Pavlyuchenko M. M., Sotnikova-Yuzhik V. A., Zonov Yu. G., Lesnikovich L. A. Dehydration of crystalline hydrates of tripolyphosphates. *Heterogeneous chemical reactions* [Geterogennye khimicheskie reaktsii]. Minsk, Nauka I tehnika Publ., 1970, pp. 6–26 (in Russian).
20. Pavlyuchenko M. M., Prodan E. A., Zemtsova Z. N., Zonov Yu. G. Kinetics of decomposition of solid solutions in vacuum. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1973, vol. 47, iss. 8, pp. 1934–1938 (in Russian).
21. Lazerko G. A. *Formation of cadmiumammine chloride and zincammine chloride*. Moscow, 1952. 22 p. (in Russian).
22. Pavlyuchenko M. M., Borisenko E. M., Torgonskaya T. I. The dependence of the activation energy of decomposition of crystalline hydrates and ammoniates on the pressure of gaseous reaction products. *Doklady akademii nauk BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1971, vol. 15, no. 4, pp. 322–324 (in Russian).
23. Savchenko V. F., Rubinchik Ya. S., Pavlyuchenko M. M. Study of the interaction reaction between neodymium oxide and chromium oxide. *Vesci akademii navuk BSSR. Serya chim. navuk* [Proceedings of the BSSR Academy of Sciences. Chemical series], 1973, no. 5, pp. 87–92 (in Russian).
24. Rubinchik Ya. S., Mochalnik I. A., Pavlyuchenko M. M. Interaction of samarium and chromium in solid phases. *Izvustiya Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy* [Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Inorganic materials], 1972, vol. 8, no. 1, pp. 133–136 (in Russian).
25. Rubinchik Ya. S., Prokudina S. A., Pavlyuchenko M. M. Synthesis and kinetics of LaMnO₃ formation in solid phase. *Izvustiya Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy* [Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Inorganic materials], 1973, vol. 9, no. 11, pp. 1951–1956 (in Russian).
26. Prodan E. A., Pavlyuchenko M. M. On the mechanism of the reaction of thermal dissociation of solids. Message 1. Formal kinetics and mechanism. *Heterogeneous chemical reactions* [Geterogennye khimicheskie reaktsii]. Minsk, Nauka I tehnika Publ., 1965, pp. 20–43 (in Russian).

27. Prodan E. A., Pavlyuchenko M. M., Sotnikov–Yuzhik Yu. M., Zonov Yu. G., Budnikova V. A. Study of low-temperature dehydration of $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ rystalline hydrates in vacuum using infrared spectroscopy, X-ray phase analysis and paper chromatography. *Doklady akademii nauk BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1967, vol. 9, no. 8, pp. 708–712 (in Russian).
28. Petrovskaya L. I., Pavlyuchenko M. M., Prodan E. A. Thermal transformations of ammonium paratungstate in various gaseous media. *Vesci akademii navuk BSSR. Seriya chim. navuk* [Proceedings of the BSSR Academy of Sciences. Chemical series], 1973, no. 5, pp. 5–9 (in Russian).
29. Samuskevich V. V., Pavlyuchenko M. M., Prodan E. A. Kinetics of the interaction of lanthanum oxides with carbon dioxide. *Vesci akademii navuk BSSR. Seriya chim. navuk* [Proceedings of the BSSR Academy of Sciences. Chemical series], 1972, no. 5, pp. 5–9 (in Russian).
30. Pavlyuchenko M. M., Prodan E. A., Lesnikovich L. A. The compensatory effect of the dehydration kinetics of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the atmosphere of water vapor. *Doklady akademii nauk BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1972, vol. 16, no. 8, pp. 719–723 (in Russian).
31. Zemtsova Z. N., Kohanovskii V. V., Pavlyuchenko M. M. Influence of structural factors on the reactivity of strontium carbonate and solid solutions based on it. *Heterogeneous chemical reactions* [Geterogennyye khimicheskie reaktsii]. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1979, pp. 115–120 (in Russian).
32. Filonov B. O., Shimanovich I. E., Pavlyuchenko M. M. Determining the absorption coefficient of the β -radiation of La^{140} , Nd^{147} , Fe^{59} in diffusion studies in solids. *Doklady akademii nauk BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1969, vol. 13, no. 5, pp. 414–416 (in Russian).
33. Shimanovich I. E., Pavlyuchenko M. M., Prokudina S. A. Diffusion of lanthanum and iron in lanthanum orthoferrite. *Vesci akademii navuk BSSR. Seriya chim. navuk* [Proceedings of the BSSR Academy of Sciences. Chemical series], 1969, no. 6, pp. 61–66 (in Russian).
34. Pavlyuchenko M. M., Samal G. I., Pokrovsky I. I. Stationary process of substance transfer in nickel sulfide ($\text{Ni}_{3\pm x}\text{S}_2$). *Doklady akademii nauk BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1969, vol. 13, no. 10, pp. 917–919 (in Russian).
35. Pavlyuchenko M. M., Samal G. I. Thermal stability of non-stoichiometric sulfides of some transition metals. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1970, vol. 44, iss. 6, pp. 1554–1555 (in Russian).
36. Pavlyuchenko M. M., Petukh M. L. Study of the diffusion of sulfur in steels, cast iron and cobalt using radioactive isotopes. *Heterogeneous chemical reactions* [Geterogennyye khimicheskie reaktsii]. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1961, pp. 249–252 (in Russian).
37. Pavlyuchenko M. M., Pokrovsky I. I. Evaporation of sulfur from sulphide scale separated from copper. *Doklady akademii nauk SSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the USSR], 1963, vol. 153, no. 3, pp. 646–649 (in Russian).
38. Pavlyuchenko M. M., Kononyuk I. F. Research of diffuse sulfur in some refractory metals. *Doklady akademii nauk BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1964, vol. 8, no. 3, pp. 157–160 (in Russian).
39. Kaputskii F. N., Pavlyuchenko M. M., Pokrovskaya A. I., Ermolenko I. N. Influence of the structure of cellulose on its reactivity when interacting with nitrogen dioxide. *Heterogeneous chemical reactions* [Geterogennyye khimicheskie reaktsii]. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1961, pp. 253–260 (in Russian).
40. Pavlyuchenko M. M., Gilevich M. P., Potapovich A. K. The Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Dithionates and the Formation of Free Radicals. *Reactiv. Solids*. Amsterdam – London – New–York, 1965, pp. 488–496.
41. Pavlyuchenko M. M., Prodan E. A. Kristallisations – vorgänge in der thermischen Zersetzung fester Stoffe. *Reactiv. Solids*. Amsterdam – London – New–York, 1965, pp. 409–421.
42. Akulovich V. M., Proleskovsky Yu. A., Dubovik K. V. Behavior of the line of impurity in connection with the fusibility diagram of a complex base and evaporation of its components. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya Akademii nauk SSSR.: Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the Siberian Branch of the Academy of Sciences of the USSR: Series of Chemical Sciences], 1967, vol. 9, iss. 4, pp. 158–160 (in Russian).
43. Dubovik K. V., Pavlyuchenko M. M. Investigation of the processes of receipt of elements from oxyl mixtures by the reabsorption method. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Russian Journal of Analytical Chemistry], 1965, vol. 20, iss. 11, pp. 1174–1179 (in Russian).
44. Proleskovskii Yu. A., Akulovich V. M., Pavlyuchenko M. M. Selection of a spectroscopic buffer in connection with a fusibility diagram. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii = Journal of Applied Spectroscopy*, 1968, vol. 8, iss. 5, pp. 877–879 (in Russian).
45. Ulyanova T. M., Pavlyuchenko M. M., Smirnova L. I. Influence of the composition of the base on the flow of alkaline impurities into the discharge cloud when fusible components are introduced into the silicate system. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1972, vol. 17, iss. 2, pp. 976–979. <https://doi.org/10.1007/bf00635142>
46. Pavlyuchenko M. M., Aleksandrovich H. M., Mozheiko F. F., Markin A. D. Enrichment of Starobin sylvinites in heavy suspensions in a field of gravity. *Trudy soveshchaniya po ispol'zovaniyu i obogashcheniyu kaliinykh soli Belorussii* [Proceedings of the meeting on the use and enrichment of potassium salts of Belarus]. Minsk, Publishing House of the Academy of Sciences of the BSSR, 1961, pp. 151–163 (in Russian).
47. Pavlyuchenko M. M., Dvorin S. A. Study of the electroseparation of potassium salts. *Kaliinye soli i metody ikh pererabotki: sb. st.* [Potassium salts and methods of their processing. Digest of articles]. Minsk, Publishing House of the Academy of Sciences of the BSSR, 1963, pp. 68–77 (in Russian).
48. Pavlyuchenko M. M., Litvinenko E. E., Aleksandrovich H. M. On the interaction of fatty amines with some hydrophilic colloids. *Doklady akademii nauk BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1968, vol. 12, no. 11, pp. 1006–1009 (in Russian).

49. Aleksandrovich H. M., Pavlyuchenko M. M. *Potassium salts of Belarus, their processing and use*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1966. 304 p. (in Russian).

50. Pavlyuchenko M. M., Mazel M. I. On the development of industrial phosphate fertilizers of the Belarusian SSR. *Izvestiya Akademii nauk BSSR. Ser. obshchestvennykh nauk* [Proceedings of the BSSR Academy of Sciences. Social series], 1959, no. 2, pp. 41–45 (in Russian).

51. Pavlyuchenko M. M., Terentiev V. M., Prodan E. A., Kosheleva L. L., Yanishevsky F. V. *Polyphosphates and mineral nutrition of plants*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1978. 232 p. (in Russian).

52. Pavlyuchenko M. M. (ed.) *Proceedings of the meeting on the use and enrichment of potassium salts in Belarus*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1961. 264 p. (in Russian).

Информация об авторах

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

Кохановский Владимир Владимирович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Ульянова Татьяна Михайловна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ulya@igic.bas-net.by

Шиманович Игорь Евгеньевич – канд. хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, к. 503, 220030, Минск, Республика Беларусь).

Information about authors

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

Vladimir V. Kokhanovsky – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Tatyana M. Ulyanova – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ulya@igic.bas-net.by

Igor E. Shimanovich – Ph. D. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus).