

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2020. Т. 56, № 1

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2020. Т. 56, № 1

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

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

*Журнал рецензируется. 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 – Отделение химии и наук о Земле Национальной академии наук
Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционная коллегия:

- А. В. Бильдюкевич** (заместитель главного редактора) – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Н. П. Крутько (заместитель главного редактора) – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Я. В. Рощина (ведущий редактор журнала) – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь
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. Калинин – 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. Шадыро – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционный совет:

В. Балтрунас – Центр исследований природы Литвы Института геологии и географии, Вильнюс, Литва
П. Драшар – Пражский университет химии и технологии, Прага, Чехия
Л. Маркс – Варшавский университет, Варшава, Польша
В. 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: vestichem.belnauka.by*

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.

Серия химических наук. 2020. Том 56, № 1.

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Я. В. Роцина*

Компьютерная верстка *Ю. А. Агейчик*

Подписано в печать 14.02.2020. Выход в свет 26.02.2020. Формат 60×84^{1/8}. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 58 экз. Заказ 31.

Цена: индивидуальная подписка – 12,26 руб., ведомственная подписка – 29,23 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, 2020

PROCEEDINGS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2020, vol. 56, no. 1

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

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

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

Editor-in-Chief:

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

Editorial board:

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

Nikolay P. Krutko (*Associate Editor-in-Chief*) – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National
Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Yanina V. Roshchina (*Lead Editor*) – Publishing House “Belaruskaya Navuka”, Minsk, Belarus

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, Warsaw, 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
Website: vestichem.belnauka.by*

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.

Chemical series, 2020, vol. 56, no. 1.

Printed in Russian, Belarusian and English languages

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

It is sent of the press 14.02.2020. Appearance 26.02.2020. Format 60×84¹/₈. Offset paper.
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher's signatures 16,4. Circulation 58 copies. Order 31.
Price: individual subscription – 12,26 byn., departmental subscription – 29,23 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. Skorina Str., 40, 220141, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2020

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

ЗМЕСТ

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

Косандрович Е. Г., Шаченкова Л. Н., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Солдатов В. С. Математическое описание сорбции этиламинов из воздуха волокнистыми катионитами в условиях ограниченной проницаемости сорбата	7
Савицкая Т. А., Шахно Е. А., Гриншпан Д. Д., Ивашкевич О. А. Комплексы противотуберкулезных антибиотиков с сульфатом-ацетатом целлюлозы	15
Зарубо А. М., Радкевич А. В., Коренькова О. Б., Вороник Н. И. Формы нахождения радионуклида кобальта-60 в растворах борной кислоты	24

НЕОРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Мацукевич И. В., Крутько Н. П., Липай Ю. В., Овсенко Л. В. Нанокмпозиционные материалы на основе оксида магния и металлических наночастиц	33
--	----

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ

Кузнецова Т. Ф., Иванец А. И., Опанасенко О. Н., Жигалова О. Л., Лукша О. В., Саука Ю. Д. Матричный синтез многомерного пористого кремнезема	42
Воробьева Е. В. Регулирование устойчивости дисперсии коалина в солевой среде акриламидными сополимерами	51

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

Плешак Е. М., Лещёв С. М., Полянских Е. И., Бельшева Л. Л., Заяц М. Ф. Экстракция пищевых синтетических красителей из водных растворов жидким ионообменником	58
---	----

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Дикусар Е. А., Филиппович Л. Н., Шахаб С. Н., Петкевич С. К., Степин С. Г. (E,E)-диазометины на основе нафталин-1,5-диамина и изучение их поляризационных свойств	67
Кособуцкий В. С. Гидролиз радикалов и молекул сложных эфиров	75

БІААРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Адамчик С. В., Михальчук А. Л. Потенциальные ингибиторы ароматазы и антиэстрогенные агенты на основе производных стибена и стибазолов	81
Пустюльга Е. С., Грибовская О. В., Ермола Е. М., Голубович В. П. Молекулярный докинг лигандов перспективных для сорбции IgG из биологических жидкостей	88

ГЕАХІМІЯ

Лиштван И. И., Дударчик В. М., Крайко В. М., Ануфриева Е. В., Булгакова Н. А. Комплексная переработка торфа месторождения Есмоновский Мох с получением наукоемкой продукции	96
--	----

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Комарь В. В., Походина Т. А., Кулинич Н. В., Крутько Н. П., Овсенко Л. В. Модификация водно-суспензионных эпоксидных лакокрасочных материалов наноструктурированным оксидом магния	105
Баранцева С. Е., Климош Ю. А., Гундилович Н. Н., Позняк А. И., Толкачикова А. А., Таран Л. Н. Перспективы использования диабазов кристаллического фундамента Беларуси для получения силикатных материалов	114

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

Владимир Енокович Агабеков (К 80-летию со дня рождения)	125
--	-----

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

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Pushkarchuk A. L., Bez'yazychnaya T. V., Soldatov V. S. Mathematical description of ethylamine sorption from air by fibrous cation exchangers under conditions of limited sorbate permeability.....	7
Savitskaya T. A., Shakhno K. A., Grinshpan D. D., Ivashkevich O. A. Complexes of antitubercular antibiotics with cellulose sulfate acetate.....	15
Zarubo A. M., Radkevich A. V., Korenkova O. B., Voronik N. I. Cobalt-60 radionuclide speciation in boric acid solutions.....	24

INORGANIC CHEMISTRY

Matsukevich I. V., Krutko N. P., Lipai Yu. V., Ovseenko L.V. Nanocomposite materials based on magnesium oxide and metal nanoparticles.....	33
---	----

COLLOIDAL CHEMISTRY

Kouznetsova T. F., Ivanets A. I., Opanasenko O. N., Zhigalova O. L., Luksha O. V., Sauka J. D. Template synthesis of multidimensional porous silica.....	42
Vorobieva E. V. Regulation of the stability of kaolin dispersion in the salt media by acrylamide copolymers	51

ANALYTICAL CHEMISTRY

Pliashak Y. M., Leschev S. M., Palianskikh A. I., Belysheva L. L., Zayats M. F. Extraction of food synthetic dyes from aqueous solutions with liquid ion exchanger.....	58
--	----

ORGANIC CHEMISTRY

Dikusar E. A., Filippovich L. N., Shahab S. N., Petkevich S. K., Stepin S. G. (<i>E,E</i>)-diazomethines based on naphthalene-1,5-diamine and the study of their polarizability properties.....	67
Kosobutskii V. S. Hydrolysis of radicals and molecules of some ethers.....	75

BIOORGANIC CHEMISTRY

Adamchik S. V., Michal'chuk A. L. Potential aromatase inhibitors and antiestrogen agents based on stilbene and stilbazole derivatives.....	81
Pustsylvka Y. S., Gribovskaya O. V., Ermola E. M., Golubovich V. P. Molecular docking of ligands promising for IgG sorption from biological fluids.....	88

GEOCHEMISTRY

Lishtvan I. I., Dudarchyk V. M., Kraiko V. M., Anufrieva E. V., Bulgakova N. A. Complex processing of peat of Esmonovskiy Mokh deposit to produce science-intensive production.....	96
--	----

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Komar V. V., Pochodina T. A., Kulinich N. V., Krutko N. P., Ovseenko L. V. Modification of water-suspension epoxy varnish and paint materials by nanostructured magnesium oxide.....	105
Barantseva S. E., Klimosh Yu. A., Gundilovich N. N., Pazniak A. I., Tolkachikova A. A., Taran L. N. Prospects for the use of diabases of the crystal base of Belarus to obtain silicate materials.....	114

SCIENTISTS OF BELARUS

Vladimir Enokovich Agabekov (To the 80th anniversary of his birth).....	125
--	-----

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

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 541.183.12
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-7-14>

Поступила в редакцию 26.12.2019
Received 26.12.2019

Е. Г. Косандрович, Л. Н. Шаченкова, А. Л. Пушкарчук, Т. В. Безъязычная, В. С. Солдатов

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

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СОРБЦИИ ЭТИЛАМИНОВ
ИЗ ВОЗДУХА ВОЛОКНИСТЫМИ КАТИОНИТАМИ
В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СОРБАТА**

Аннотация. Предложена математическая модель, позволяющая описывать зависимость величины сорбции ионитами протонизирующихся в водных растворах щелочных соединений (на примере аммиака, моно-, ди- и триэтиламина). Для этих веществ экспериментально определены константы Генри. Модель учитывает концентрацию и кислотно-основные свойства сорбата, относительную влажность воздуха, кислотно-основные свойства и обменную емкость ионита, доступность функциональных групп для взаимодействия в условиях ограниченной проницаемости полимерного ионита. Показано хорошее соответствие рассчитанных по модели и экспериментальных данных по сорбции аммиака и этиламина из воздуха волокнистыми карбоксильным и сульфонионом.

Ключевые слова: волокнистый ионит, сорбция, воздух, аммиак, этиламин, диэтиламин, триэтиламин, константа Генри

Для цитирования. Математическое описание сорбции этиламина из воздуха волокнистыми катионитами в условиях ограниченной проницаемости сорбата / Е. Г. Косандрович [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 7–14. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-7-14>

**Evgenii G. Kosandrovich, Larisa N. Shachenkova, Alexander L. Pushkarchuk,
Tatyana V. Bez'yazychnaya, Vladimir S. Soldatov**

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

**MATHEMATICAL DESCRIPTION OF ETHYLAMINE SORPTION FROM AIR BY FIBROUS CATION
EXCHANGERS UNDER CONDITIONS OF LIMITED SORBATE PERMEABILITY**

Abstract. A mathematical model for description of the sorption capacity of ion exchangers on alkaline compounds protonizable in aqueous solutions (exemplified by ammonia, mono-, di- and triethylamine) was proposed. The Henry's constants for these substances were experimentally determined. The model accounts for the concentration and acid-base properties of the sorbate, relative air humidity, acid-base properties and exchange capacity of the ion exchanger, as well as spatial availability of functional groups for interaction under conditions of limited permeability of polymeric ion exchanger. The applicability of the model is illustrated by processing the experimental results on the sorption of ammonia and ethylamines by fibrous carboxylic and sulfonic cation exchangers. Good agreement between the calculated and experimental data is observed.

Keywords: fibrous ion exchanger, sorption, air, ammonia, ethylamine, diethylamine, triethylamine, Henry's constant

For citation. Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Pushkarchuk A. L., Bez'yazychnaya T. V., Soldatov V. S. Mathematical description of ethylamine sorption from air by fibrous cation exchangers under conditions of limited sorbate permeability. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 7–14 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-7-14>

Введение. Летучие амины, присутствующие в воздухе, вызывают неприятный запах и токсичность многих промышленных, сельскохозяйственных и бытовых отходов. В настоящее время уделяется большое внимание качеству воздуха жилых зон, что включает в себя разработку методов его очистки от неприятно пахнущих веществ, в частности от аминов [1–3]. Одним из способов решения этой задачи является использование фильтровальных установок с волокнистыми ионитами [4–6]. В нашем случае это катионообменные волокна с сульфо- или карбо-

кислыми группами [7, 4]. Ранее нами была показана эффективность таких материалов при очистке воздуха от аммиака и этиламина [8–12]. До настоящего времени невозможно теоретически рассчитать ресурс работы ионообменных материалов с учетом основных параметров, влияющих на величину сорбции: влажность воздуха, кислотность ионита и удаляемого компонента. Необходимость решения данного вопроса обусловлена длительностью и высокой стоимостью экспериментального определения ресурса работы при глубокой очистке воздуха от щелочных загрязнений, а также разнообразием условий эксплуатации: при невысоких исходных концентрациях удаляемых веществ продолжительность единичного эксперимента может достигать до одного года, а условия эксплуатации ионитов в каждом отдельном случае индивидуальны. Ранее нами предложена такая модель [13, 14] и показана ее применимость для теоретического расчета сорбции аммиака сильно- и слабокислотными волокнистыми катионитами. Однако ее применимость к другим щелочным загрязнителям не была доказана. Цель настоящей работы – расширение предложенных подходов и модели на процессы сорбции этиламина из воздуха.

Экспериментальная часть. Определение равновесных концентраций аммиака и аминов в растворе и воздухе. В колбу емкостью 1 л помещали 300 мл водного раствора целевого соединения (аммиак, этиламин, диэтиламин, триэтиламин), герметично закрывали и выдерживали в термостате при $25 \pm 0,1$ °C в течение 7 сут. После установления равновесия производили анализ концентрации вещества в равновесной газовой (с использованием газоанализатора КОЛИОН-1В) и водной (с использованием С-анализатора Multi N/C UV HS) фазах.

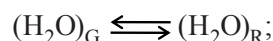
Сорбция аммиака и аминов. Исследование поглощения аммиака и аминов проводили на сорбционной установке, позволяющей осуществлять процесс в динамических условиях, при различной относительной влажности очищаемого воздуха. Методическое описание процедуры измерений и схема экспериментальной установки представлены в работе [15].

Результаты и их обсуждение. Загрязненный очищаемый воздух, кроме сорбата и паров воды, может содержать другие компоненты воздуха, которые считаем инертными (не участвующими в сорбционном процессе).

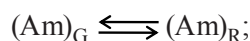
В растворах таких высоких концентраций, которые реализуются в оводненном ионите (молярности порядка нескольких единиц или десятков единиц), большая часть объема недоступна для движения не входящих в гидраты молекул воды и сорбата, так как занята матрицей полимера и молекулами воды, входящих в гидраты. Диффузионной средой является только та часть внутреннего объема, которая занята свободными молекулами воды. Поэтому в качестве единиц концентрации компонентов в ионите в модели используется число молей компонента на килограмм свободной воды (расчет количества (мольной доли) свободной воды в ионите производился с использованием модели преобладающих гидратов [16] на основании экспериментальных данных по поглощению паров воды из воздуха).

Процесс поглощения щелочного сорбата (Am) ионитом, содержащим в своей структуре кислотные функциональные группы, может быть представлен следующей последовательностью элементарных процессов (используемые индексы: «G» – газовая фаза; «R» – фаза полимерного ионита):

1) сорбция воды ионитом:



2) растворение (Am) в оводненном ионите:



3) ионизация (Am) в фазе ионита, ионный обмен и нейтрализация:



Уравнения констант этих процессов, положенные в основу вывода конечного уравнения предложенной модели и сделанные допущения (детальный вывод представлен в [14]), приводят в конечном итоге к выражению:

$$X = K_{\text{Henry}} X_w [Am]_G K_d / (K_{\text{hyd}} + K_d K_{\text{Henry}} X_w [Am]_G), \quad (1)$$

где X – степень насыщения ионита ионом $(\text{AmH})^+$ (отн. ед.); K_{Henry} – константа Генри, выраженная в размерностях $([\text{моль}_{\text{Am}}/\text{кг}_{\text{воды}}]/[\text{мг}_{\text{Am}}/\text{м}^3_{\text{воздуха}}])$, удобных для последующих расчетов; X_w – мольная доля свободной воды в ионите, отн. ед.; $[Am]_G$ – концентрация (Am) в газовой фазе ($\text{мг}/\text{м}^3$); K_d – константа диссоциации протонизированного (Am); K_{hyd} – константа гидролиза $(\text{AmH})^+$ формы ионита.

Одним из параметров, используемых в полученном уравнении (1), является константа Генри, численные значения которых для рассматриваемых соединений (аммиак, моно-, ди- и триэтиламин) в справочной литературе отсутствуют. Нами экспериментально исследованы равновесия систем «водный раствор–газовая фаза» для указанных веществ в статических условиях при $25 \pm 0,1$ °C и рассчитаны константы Генри с учетом констант их диссоциации, так как часть аммиака и аминов находятся в водном растворе в протонизированном состоянии, а закон Генри устанавливает взаимосвязь между концентрацией вещества в газовой фазе и молекулярной (неионизированной) формой этого вещества в водной фазе (детальный расчет приведен в [17]). Результаты представлены в виде графиков на рис. 1.

Как следует из представленных на рис. 1 данных, полученные закономерности имеют линейный характер с коэффициентом детерминации R^2 не ниже 0,982, что свидетельствует о правомерности использования закона Генри для всех веществ в исследованном концентрационном диапазоне (от 0 до $200 \text{ мг}/\text{м}^3$; данный интервал концентраций представляет наибольший практический интерес для процессов ионообменной очистки воздуха). Константа K_{Henry} определена как коэффициент k линейного уравнения $y = kx$ (уравнение представлено на графиках рис. 1 и соответствует уравнению закона Генри).

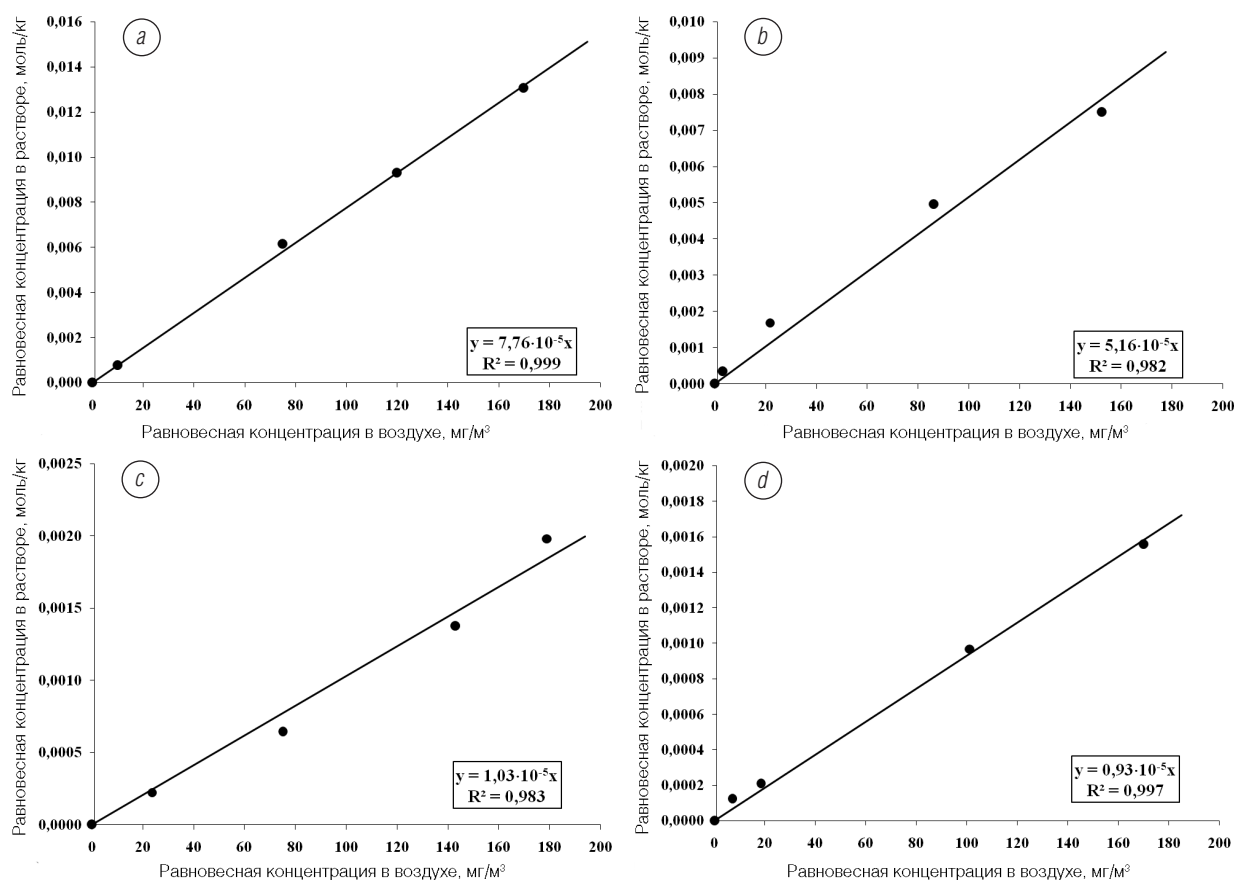


Рис. 1. Зависимость концентрации неионизированных форм аммиака и аминов в растворе от их концентрации в воздухе при 25 °C: а – аммиак; б – этиламин; в – диэтиламин; д – триэтиламин

Fig. 1. The dependence of the concentration of non-ionized forms of ammonia and amines in the water solution on their concentration in the air at 25 °C: а – ammonia; б – ethylamine; в – diethylamine; д – triethylamine

Уравнение (1) модели успешно опробовано ранее при описании сорбции аммиака волокнистым карбоксильным катионитом ФИБАН К-4 (обменная емкость – 4,2 м-экв/г; набухание ($\gamma_{\text{воды}}/\gamma_{\text{ионита}}$): H^+ -форма – 0,6, NH_4^+ -форма – 0,9, этиламин-форма – 1,8, диэтиламин-форма – 1,9, триэтиламин-форма – 1,8) и сульфостирольным волокнистым ионитом ФИБАН К-1 (обменная емкость – 3,0 м-экв/г; набухание ($\gamma_{\text{воды}}/\gamma_{\text{ионита}}$): H^+ -форма – 1,2; NH_4^+ -форма – 0,9; этиламин-форма – 0,8; диэтиламин-форма – 0,8; триэтиламин-форма – 0,8) [18]. Однако попытка распространить данную модель без учета размеров молекулы поглощаемого вещества на процессы сорбции этиламинов различной степени замещенности (этиламин, диэтиламин, триэтиламин) этими же ионитами оказалась неудачной – экспериментальные и расчетные данные не совпадали (рис. 2, 3), несмотря на то, что с термодинамической точки зрения процесс взаимодействия рассмотренных аминов с функциональной кислотной группой по сравнению с аммиаком должен протекать более благоприятно, так как амины являются более сильными основаниями, чем аммиак (таблица). Причиной получаемых расхождений может являться ограниченная доступность групп ионита молекулам аминов.

В работах [11, 12] на основании экспериментальных данных по сорбции этил-, диэтил- и триэтиламина из водных растворов показано, что пространственных затруднений при взаимодействии с карбоксильным и сульфостирольным ионитами в предельно набухшем состоянии нет. На основании этого мы предположили, что причиной получаемых расхождений теоретических расчетов

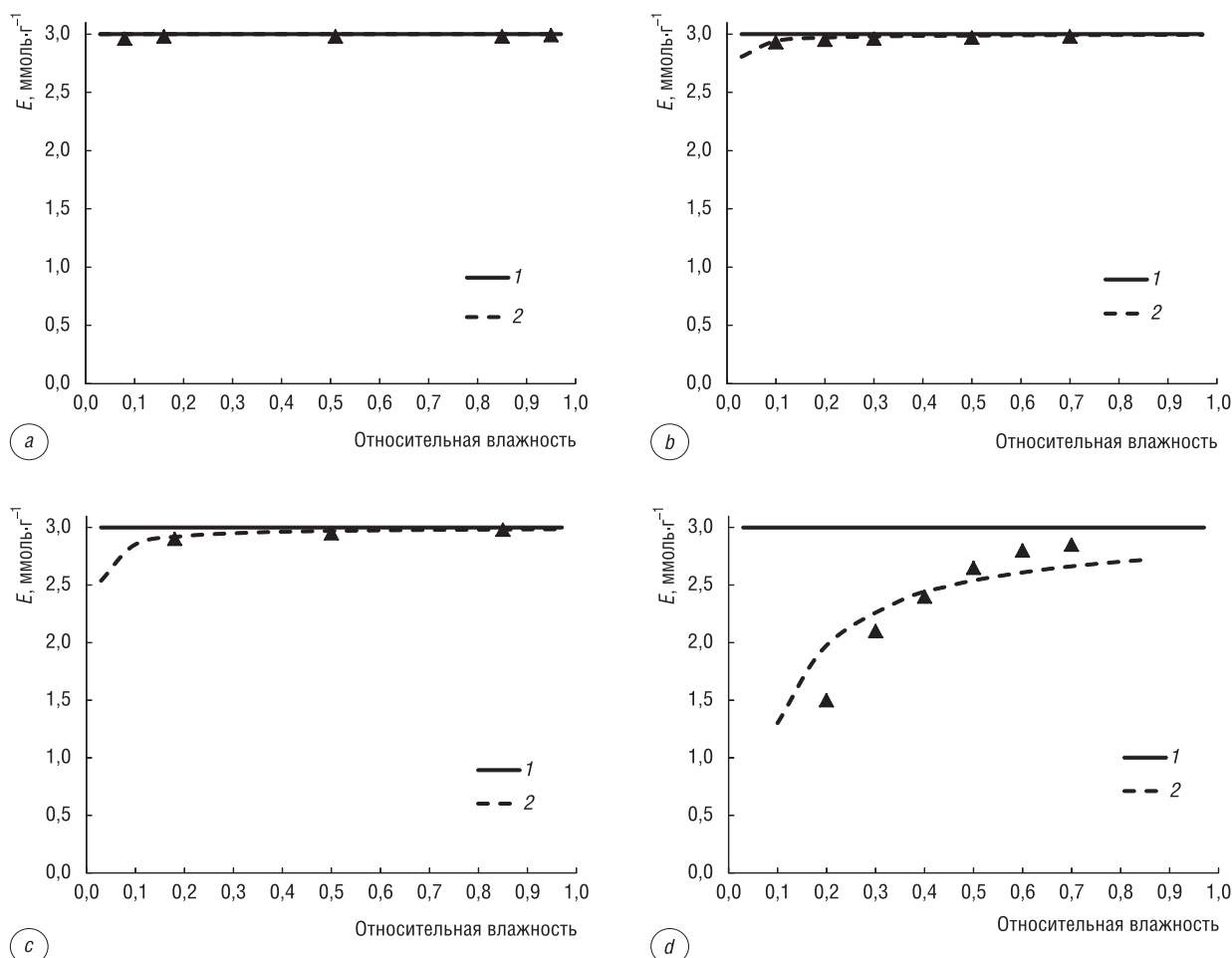


Рис. 2. Предельная сорбция аммиака и аминов волокнистым сульфокатионитом ФИБАН К-1 в зависимости от относительной влажности воздуха: *a* – аммиак, *b* – этиламин, *c* – диэтиламин, *d* – триэтиламин; точки – экспериментальные данные, кривые 1, 2 – расчетные данные по уравнению (1) и (2) соответственно, параметры представлены в таблице

Fig. 2. The maximum sorption of ammonia and amines by the fibrous sulfostyrene cation exchanger FIBAN K-1 depending on the relative air humidity: *a* – ammonia; *b* – ethylamine; *c* – diethylamine; *d* – triethylamine; points – experimental data, curves 1, 2 – calculated data according to the equations (1) and (2), respectively, parameters are presented in the table

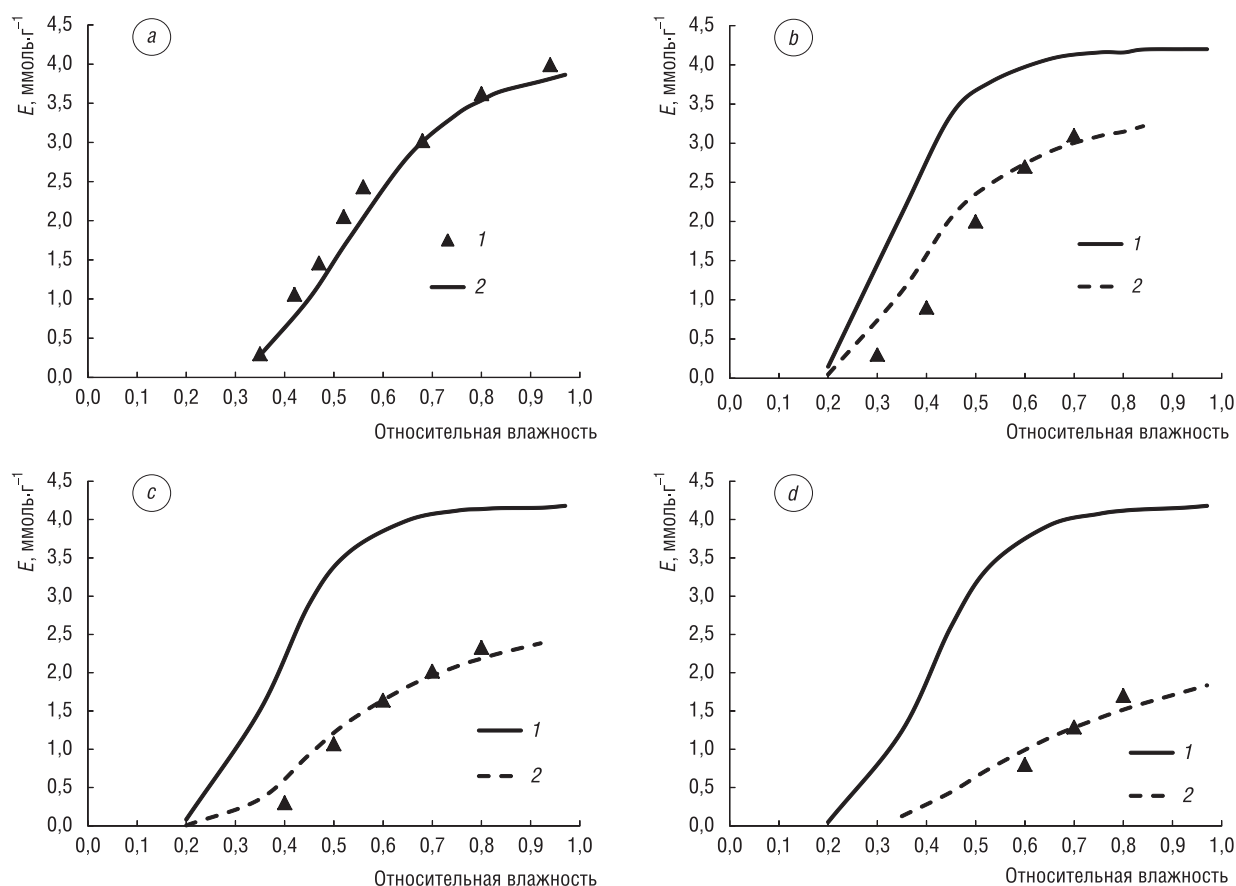


Рис. 3. Предельная сорбция аммиака и аминов волокнистым карбоксильным ионитом ФИБАН К-4 в зависимости от относительной влажности воздуха: *a* – аммиак, *b* – этиламин, *c* – диэтиламин, *d* – триэтиламин; точки – экспериментальные данные, кривые 1, 2 – расчетные данные по уравнению (1) и (2) соответственно, параметры представлены в таблице

Fig. 3. The maximum sorption of ammonia and amines by the fibrous carboxylic cation exchanger FIBAN K-4 depending on the relative air humidity: *a* – ammonia; *b* – ethylamine; *c* – diethylamine; *d* – triethylamine; points – experimental data, curves 1, 2 – calculated data according to the equation (1) and (2), respectively, parameters are presented in the table

с экспериментальными результатами является ограниченная (затрудненная) проницаемость молекул сорбата к функциональным группам ионита в неполностью набухшем состоянии. Для применимости модели к таким системам уравнение (1) было модифицировано путем введения дополнительной переменной, зависящей от влажности воздуха. Оказалось, что такой переменной может быть величина $\psi^{1/\alpha}$, где α – относительная влажность воздуха (отн. ед.), а ψ – эмпирическая постоянная, которую можно назвать коэффициентом проницаемости и найти путем подбора для максимального соответствия расчетных и экспериментальных данных зависимости $E = f(\alpha)$. При $\psi = 1$ затруднений нет и процесс сорбции определяется только термодинамическими параметрами; при значениях ψ , приближающихся к нулю, сорбция все более затруднена (при $\psi = 0$ – вообще невозможна). Уравнение модели для теоретического расчета сорбции щелочных сорбатов из воздуха примет вид:

$$X = K_{\text{Henry}} X_w [Am]_G K_d \psi^{1/\alpha} / (K_{\text{hyd}} + K_d K_{\text{Henry}} X_w [Am]_G). \quad (2)$$

Применимость полученной модели иллюстрируется рис. 2, 3, содержащими рассчитанные по уравнениям (1) и (2) и экспериментальные величины сорбции аммиака и этиламина волокнистыми карбоксильным (ФИБАН К-4) и сульфостирольным (ФИБАН К-1) ионитами при различной относительной влажности воздуха (на рисунках реализуемая сорбционная емкость E рассчитана как произведение обменной емкости ионита на степень насыщения ионита сорбатом (X) при определенной относительной влажности). Численные значения расчетных параметров уравнений (1) и (2) представлены в таблице.

Численные значения коэффициентов расчетных уравнений (1) и (2)

Numerical values of the coefficients of the calculation equations (1) and (2)

Параметр	Аммиак	Этиламин	Диэтиламин	Триэтиламин
K_{Henry}^*	$7,76 \cdot 10^{-5}$	$5,16 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$0,93 \cdot 10^{-5}$
K_d	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-4}$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$
$[Am]_G$, мг/м ³	18	25	33	33
V^{**} , Å ³	22,71	57,21	91,63	126,20
S_{max}^{**} , Å ²	11,50	22,62	34,57	42,62
S_{min}^{**} , Å ²	8,49	16,39	18,91	29,50
Сульфостирольный катионит ФИБАН К-1				
pK	–0,3			
ΔpK	0,0			
ψ	1,000	0,998	0,995	0,920
Карбоксильный катионит ФИБАН К-4				
pK	4,9			
ΔpK	0,5			
ψ	1,00	0,80	0,60	0,45

* В расчетах константа Генри выражена в (моль_{Ам}/кг_{воды})/(мг_{Ам}/м³_{воздуха}).

** Ван-дер-Ваальсовый объем молекулы (V), максимальную (S_{max}) и минимальную (S_{min}) площадь проекции молекулы на плоскость рассчитали с помощью программы MarvinSketch 19.20, разработанной корпорацией ChemAxon Ltd [URL: <https://chemaxon.com/products/marvin> – дата обращения: 18.09.2019].

Как видно, расчетные и экспериментальные данные имеют достаточно хорошее совпадение с учетом условий ограниченной проницаемости ионитов для сорбатов. С увеличением размера молекулы поглощаемого соединения (параметры V , S_{max} и S_{min} в таблице) проницаемость сорбата в фазу полимера ухудшается, о чем свидетельствует все большее отличие коэффициента проницаемости от единицы. Причем для карбоксильного катионита это выражено более отчетливо, что может быть обусловлено его худшей способностью поглощать пары воды из воздуха по сравнению с сульфоионитом (максимальное значение сорбции паров воды для карбоксильного катионита составляет 2,5–3,0 моль_{воды}/г, для сульфоионита – 16,0 моль_{воды}/г).

Полученное уравнение может быть использовано для теоретической оценки сорбционной емкости волокнистых ионитов в процессах очистки воздуха от щелочных компонентов с использованием только экспериментальных данных по поглощению паров воды из воздуха.

Заключение. Предложена математическая модель для теоретического расчета величины сорбции ионитами протонирующихся в водных растворах щелочных соединений (на примере аммиака, моно-, ди- и триэтиламина). На основании экспериментальных данных по равновесному распределению аммиака и этиламинов в системах «водный раствор–газовая фаза» при 25±0,1 °С рассчитаны константы Генри K_{Henry}^* (моль_{Ам}/кг_{воды})/(мг_{Ам}/м³_{воздуха}): 1) аммиак – $7,76 \cdot 10^{-5}$; 2) этиламин – $5,16 \cdot 10^{-5}$; 3) диэтиламин – $1,03 \cdot 10^{-5}$; 4) триэтиламин – $0,93 \cdot 10^{-5}$. Показано, что закон Генри соблюдается по крайней мере в интервале концентраций 0–200 мг/м³. Модель учитывает концентрацию и кислотно-основные свойства сорбата, относительную влажность воздуха, кислотно-основные свойства и обменную емкость ионита, доступность функциональных групп для взаимодействия в условиях ограниченной проницаемости полимерного ионита (для учета данного фактора предложено использовать коэффициент проницаемости, отражающий зависимость проницаемости полимерной фазы от размера молекул сорбата).

Применимость модели проиллюстрирована обработкой экспериментальных результатов по сорбции аммиака и этиламинов волокнистыми карбоксильным и сульфоионитом. Показано хорошее соответствие рассчитанных по модели и экспериментальных данных.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Gostelov, P. Odour measurements for sewage treatment works / P. Gostelov, S. A. Parsons, R. M. Stuetz // *Water Research*. – 2001. – Vol. 35, N 3. – P. 579–597. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00313-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00313-4)
2. Hayes, E. T. Odour and ammonia emissions from intensive pig units in Ireland / E. T. Hayes, T. P. Curran, V. A. Dodd // *Bioresource Technology*. – 2006. – Vol. 97, N 7. – P. 940–948. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.04.023
3. Removal of methylamine from air by means of fibrous ion exchangers / H. Wasag [et al.] // III ogólnopolski kongres inżynierii środowiska. Lublin, Poland, 13–17 september. – 2009. – P. 247–253.
4. Soldatov, V. S. Ion exchangers for air purification / V. S. Soldatov, E. G. Kosandrovich // *Ion Exchange and Solvent Extraction Series*. – 2011. – Vol. 20. – P. 45–117. <https://doi.org/10.1201/b10813-3>
5. Airborn Molecular Contamination. Chemical filters – the right solution for every customer [Electronic Resource] // Technical Bulletin of M+W Zander Ltd, Stuttgart, Germany. 2001. – Mode of access: <https://www.entegris.com/content/dam/shared-product-assets/vaporsorb/brochure-airborne-molecular-contamination-solutions-for-the-microelectronics-industry-10092.pdf>. – Date of access: 18.10.2019.
6. PURATEX Air Chemical Filters, Technical Bulletin of TAKUMA Co., Ltd, Japan [Electronic Resource]. – Mode of access: https://www.takuma.co.jp/english/investor/annual_report/images/2017/annualreport2017. – Date of access: 05.10.2019.
7. Soldatov, V. S. Synthesis, structure and applications of new fibrous ion exchangers / V. S. Soldatov, A. A. Shunkevich, G. I. Sergeev // *React. Polymers*. – 1988. – N 7. – P. 159–172. [https://doi.org/10.1016/0167-6989\(88\)90136-5](https://doi.org/10.1016/0167-6989(88)90136-5)
8. A strong acid nonwoven filtering medium for deep air purification / V. S. Soldatov [et al.] // *Fibres and textiles in Eastern Europe*. – 2004. – Vol. 12, N 4. – P. 56–61.
9. Odour control by fibrous ion exchangers / V. S. Soldatov [et al.] // *Chemical Engineering Transactions. Proceedings of NOSE2008: 1st International Conference on Environmental Odour Monitoring and Control*. 6–8 July 2008. Rome. Italy. – 2008. – Vol. 15. – P. 387–395.
10. Removal of ammonia from air by fibrous ion exchangers / H. Wasag [et al.] // *Environment protection engineering*. – 2009. – Vol. 35, N 3. – P. 293–304.
11. Косандрович, Е. Г. Сорбция первичных, вторичных и третичных этиламинов из воздуха волокнистыми ионитами. 1. Сильнокислотный сульфокатионит ФИБАН К-1 / Е. Г. Косандрович // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2014. – № 4. – С. 11–15.
12. Сорбция первичных, вторичных и третичных этиламинов из воздуха волокнистыми ионитами. 2. Слабо-кислотный карбоксильный катионит ФИБАН К-4 / О. Н. Дорошкевич [и др.] // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2014. – № 4. – С. 16–20.
13. Soldatov, V. S. Chemical equilibria between the ion exchanger and gas phase / V. S. Soldatov, E. G. Kosandrovich // *Recent advances in Ion Exchange Theory and Practice (Proceedings of IEX 2008)*, Fitzwilliam College, Cambridge, 9–11 July. – 2008. – P. 103–110.
14. Солдатов, В. С. Теоретическое описание сорбционных равновесий в системах ионит-газ / В. С. Солдатов, Е. Г. Косандрович // *Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. трудов / под ред. А. В. Бильдюкевича [и др.]*. – Минск: Белорус. наука, 2008. – Вып. 2 – С. 206–228.
15. Косандрович, Е. Г. Сорбция аммиака из воздуха волокнистым сульфокатионитом ФИБАН К-1 / Е. Г. Косандрович, В. С. Солдатов // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2004. – № 3. – С. 95–98.
16. Soldatov, V. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. II an improved variant of the predominant hydrates model / V. Soldatov, V. Zelenkovskii, E. Kosandrovich // *React. and Funct. Polym.* – 2016. – Vol. 102. – P. 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.014>
17. Косандрович, Е. Г. Распределение аммиака, моно-, ди- и триэтиламина в системе «водный раствор-газовая фаза» / Е. Г. Косандрович, Л. Н. Шаченкова, В. С. Солдатов // *Докл. Нац. акад. наук Беларусі*. – 2019. – Т. 63, № 2. – С. 164–168. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-2-164-168>
18. Kosandrovich, E. G. Fibrous ion exchangers / E. G. Kosandrovich, V. S. Soldatov // *Ion exchange technology I: theory and materials / ed. by Inamuddin [et al.]*. – London, 2012. – P. 299–371. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9

References

1. Gostelov P., Parsons S. A., Stuetz R. M. Odour measurements for sewage treatment works. *Water Research*, 2001, vol. 35, no. 3, pp. 579–597. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00313-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00313-4)
2. Hayes E. T., Curran T. P., Dodd V. A. Odour and ammonia emissions from intensive pig units in Ireland. *Bioresource Technology*, 2006, vol. 97, no. 7, pp. 940–948. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.023>
3. Wasag H., Guz L., Sobczuk H., Czerwinski J., Kujawska J. Removal of methylamine from air by means of fibrous ion exchangers. *III ogólnopolski kongres inżynierii środowiska. Lublin, Poland, 13–17 september, 2009*. Lublin, 2009, pp. 247–253.
4. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G. Ion exchangers for air purification. *Ion Exchange and Solvent Extraction Series*, 2011, vol. 20, pp. 45–117. <https://doi.org/10.1201/b10813-3>
5. Airborn Molecular Contamination. Chemical filters – the right solution for every customer. *Technical Bulletin of M+W Zander Ltd*, Stuttgart, Germany. 2001. Available at: <https://www.entegris.com/content/dam/shared-product-assets/vaporsorb/brochure-airborne-molecular-contamination-solutions-for-the-microelectronics-industry-10092.pdf> (accessed 18 October 2019).
6. PURATEX Air Chemical Filters. *Technical Bulletin of TAKUMA Co., Ltd, Japan*. Available at: https://www.takuma.co.jp/english/investor/annual_report/images/2017/annualreport2017 (accessed 05 October 2019).

7. Soldatov V. S., Shunkevich A. A., Sergeev G. I. Synthesis, structure and applications of new fibrous ion exchangers. *Reactive Polymers*, 1988, no. 7, pp. 159–172. [https://doi.org/10.1016/0167-6989\(88\)90136-5](https://doi.org/10.1016/0167-6989(88)90136-5)
8. Soldatov V. S., Polus Z., Pawlowska M., Maczka I., Shunkevich A., Kosandrovich E., Polikarpov A. A strong acid non-woven filtering medium for deep air purification. *Fibres and textiles in Eastern Europe*, 2004, vol. 12, no. 4, pp. 56–61.
9. Soldatov V. S., Wasag H., Kosandrovich E. G., Sobczuk H. Odour control by fibrous ion exchangers. *Chemical Engineering Transactions. Proceedings of NOSE2008: 1st International Conference on Environmental Odour Monitoring and Control. 6–8 July 2008. Rome. Italy, 2008*, vol. 15, pp. 387–395.
10. Wasag H., Pawlowski L., Soldatov V., Kosandrovich E. Removal of ammonia from air by fibrous ion exchangers. *Environment protection engineering*, 2009, vol. 35, no. 3, pp. 293–304.
11. Kosandrovich E. G. Sorption of primary, secondary and tertiary ethylamines from the air with fibrous ion exchangers. 1. Strongly acid sulfocationite FIBAN K-1. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2014, no. 4, pp. 11–15 (in Russian).
12. Doroshkevich O. N., Kosandrovich E. G., Kashinskiy A. V., Shachenkova L. N., Zelenkovskii V. M. Sorption of primary, secondary and tertiary ethylamines from the air with fibrous ion exchangers. 2. Weak-acid carboxyl cation exchanger FIBAN K-4. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2014, no. 4, pp. 16–20 (in Russian).
13. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G. Chemical equilibria between the ion exchanger and gas phase. *Recent advances in Ion Exchange Theory and Practice (Proceedings of IEX 2008), Fitzwilliam College, Cambridge 9–11 July, 2008*, pp. 103–110.
14. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G. Theoretical description of sorption equilibria in ion-gas systems. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sb. nauch. trudov* [Chemistry and technology of new substances and Materials: a collection of scientific works]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2008, iss. 2, pp. 206–228 (in Russian).
15. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. Ammonia sorption from air by FIBAN K-1 fibrous sulphonic cation exchanger. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2004, no. 3, pp. 95–98 (in Russian).
16. Soldatov V., Zelenkovskii V., Kosandrovich E. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. II an improved variant of the predominant hydrates model. *Reactive and Functional Polymers*, 2016, vol. 102, pp. 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.014>
17. Kosandrovich E., Shachenkova L., Soldatov V. Distribution of ammonia, mono-, di- and triethylamine in the “Water solution – gas phase” system. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 2, pp. 164–168 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-2-164-168>
18. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. Fibrous ion exchangers. *Ion exchange technology I: theory and materials*. London, GB, 2012, pp. 299–371. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9

Информация об авторах

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

Шаченкова Лариса Николаевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sln13102005@mail.ru. Tel.: (+37529)342-65-96

Пушкарчук Александр Леонидович – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexp51@bk.ru

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

Солдатов Владимир Сергеевич – академик, д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

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

Larisa N. Shachenkova – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sln13102005@mail.ru

Alexander L. Pushkarchuk – Ph. D. (Physics), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexp51@bk.ru

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

Soldatov Vladimir Sergeevich – Academician, D.Sc. (Chemistry), Professor, Chief Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 541.6:615:33: 541.49:541.183/183.7

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-15-23>

Поступила в редакцию 29.07.2019

Received 29.07.2019

Т. А. Савицкая¹, Е. А. Шахно², Д. Д. Гриншпан², О. А. Ивашкевич¹¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

КОМПЛЕКСЫ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫХ АНТИБИОТИКОВ С СУЛЬФАТОМ-АЦЕТАТОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Аннотация. Получены водонерастворимые полимерные комплексы противотуберкулезных антибиотиков (АБ) канамицина (КНМЦ), амикацина (АМКЦ) и капреомицина (КПРМЦ), традиционно применяемых парентерально, с сульфатом-ацетатом целлюлозы в форме натриевой соли (Na-САЦ). Показана возможность их иммобилизации на активированном угле (АУ) для создания таблетированной формы АБ. Определен состав комплексов в зависимости от pH среды и порядка смешения растворов компонентов. Показано, что с уменьшением pH от 6 до 1 вследствие увеличения числа протонированных аминогрупп в молекулах АБ увеличивается число контактов с макромолекулами полимера и количество целлюлозных звеньев, участвующих в образовании комплекса, возрастает: в случае КНМЦ и АМКЦ от одного до трех и до четырех в случае КПРМЦ. Электростатический характер комплексообразования подтвержден фактом смещения полос, принадлежащих сульфатным Na-САЦ и аминогруппам антибиотиков, в ИК-спектрах комплексов. Установлено *in vitro*, что комплексы Na-САЦ–КНМЦ и их композиции с активированным углем превышают активность стандартной (инъекционной) формы КНМЦ в два раза по отношению к микобактериям туберкулеза. Полученные композиции можно рекомендовать для проведения испытаний *in vivo* в качестве новой формы аминогликозидных антибиотиков для перорального применения.

Ключевые слова: антибиотик, канамицин, капреомицин, амикацин, сульфатированный полисахарид, полимерный комплекс, таблетка, инъекция, туберкулез

Для цитирования. Комплексы противотуберкулезных антибиотиков с сульфатом-ацетатом целлюлозы / Т. А. Савицкая [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 15–23. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-15-23>

Tatsiana A. Savitskaya¹, Katsiaryna A. Shakhno¹, Dzmitry D. Grinshpan², Oleg A. Ivashkevich¹¹Belarusian State University, Minsk, Belarus²Research Institute for Physical and Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

COMPLEXES OF ANTITUBERCULAR ANTIBIOTICS WITH CELLULOSE SULFATE ACETATE

Abstract. Water-insoluble complexes of antituberculosis antibiotics (AB) kanamycin (CNMC), amikacin (AMCC) and capreomycin (CPRMC), traditionally used parenterally, with cellulose acetate sulphate in the form of sodium salt (Na-SAC) were obtained. The possibility of their immobilization on the activated carbon (AC) to create a tablet form of AB was demonstrated. The composition of the complexes was determined depending on the medium pH and the order of solutions components mixing. It was shown that with decreasing pH from 6 to 1 due to an increase in the number of protonated amine groups in AB molecules, the number of contacts with polymer macromolecules increases and the amount of cellobiosic units in the complex's composition increases as well: in the case of CNMC and AMCC from one to three and to four in the case of CPRMC. The electrostatic nature of the complexation is confirmed by the corresponding bands' shifts in the IR spectra: Na-SAC sulfate groups and the antibiotic amino groups. It was established *in vitro* that the Na-SAC–CNMC complexes and their compositions with activated carbon are not only equivalent, but also have the double activity of the standard (injectable) form of CNMC in the relation to tuberculosis mycobacterium. The resulting compositions can be recommended for *in vivo* testing as a new form of aminoglycoside antibiotics for oral administration.

Keywords: antibiotic, kanamycin, amikacin, capreomycin, cellulose acetate sulphate, polymer complex, tablet, injection, tuberculosis

For citation. Savitskaya T. A., Shakhno K. A., Grinshpan D. D., Ivashkevich O. A. Complexes of antitubercular antibiotics with cellulose sulfate acetate. *Vesti Natsyonal'nal akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 15–23 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-15-23>

Введение. Туберкулез как инфекционное заболевание, имеющее тяжелейшие последствия глобального масштаба, в 2016 г. вошел в десятку ведущих причин смертности в мире, и в 2018 г. на первом Сессии высокого уровня Генеральной Ассамблеи ООН была намечена глобальная стратегия действий по его ликвидации. В качестве главных причин развития туберкулеза, наряду с социально-экономическими факторами, отмечают значительную продолжительность лечения и сложность проведения химиотерапии [1]. Лечение туберкулеза предполагает длительное и многократное введение больших доз различных медикаментов, что приводит к появлению побочных реакций, особенно в случае парентерального применения. Все это определяет необходимость совершенствования известных и разработки новых противотуберкулезных препаратов и их лекарственных форм. Модификация полимерами, которая рассматривается как один из вариантов повышения эффективности действия антибиотиков, создания новых, комфортных в применении лекарственных форм, купирования аллергических и токсикологических реакций организма, для противотуберкулезных антибиотиков практически не реализована [2–4].

В стандартную схему лечения туберкулеза входит только парентеральная антибиотикотерапия такими препаратами как КНМЦ, АМКЦ и КПРМЦ, которые применяются внутривенно и внутримышечно, поскольку они практически не всасываются (абсорбционная способность меньше 1 %) из желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) в случае отсутствия повреждений слизистой оболочки [2, 5, 6]. В таблетированной форме эти антибиотики применяются только для местного обеззараживания полости желудка перед хирургическими вмешательствами. Поэтому замена их инъекционных лекарственных форм на твердые пероральные позволит усовершенствовать и существенно упростить схему лечения туберкулезных больных и сделать ее более щадящей [7–9].

Цель настоящей работы – модификация противотуберкулезных антибиотиков КНМЦ, АМКЦ и КПРМЦ путем их комплексообразования с Na-САЦ и иммобилизации комплексов на активированном угле (АУ) для создания пероральных лекарственных форм.

Материалы и методы. В качестве антибиотиков использовали аминогликозид I поколения КНМЦ в форме порошка для инъекций производства «Киевмедпрепараты» (химический состав – канамицина сульфат), канамицин в форме основания производства North China Pharmaceutical, Китай; Украина; аминогликозид III поколения АМКЦ в форме раствора для инъекций производства «Дару Пахш», Иран; полипептид КПРМЦ в форме порошка для инъекций производства «Белмедпрепараты», РБ. Гомогенно синтезированный САЦ (поли-(1 β →4)-(6-сульфо-D-глюкопираноза) со степенью полимеризации 60, содержащий 14,4 $\pm$ 0,1 % связанной уксусной кислоты и 32,0 $\pm$ 0,1 мас.% связанной серной кислоты, был переведен в форму натриевой соли путем нейтрализации гидроксидом натрия. В качестве структурного повторяющегося моль-звена Na-САЦ рассматривали целлобиозное звено. Для иммобилизации комплекса использовали уголь активный, осветляющий древесный, порошкообразный ОУ-А – тонкодисперсный порошок, изготавливаемый из древесины березы под воздействием водяного пара при температуре 800–900 °С на ОАО «Сорбент» (г. Пермь, РФ).

Комплексы антибиотик–полимер получали путем смешения водных растворов антибиотиков и полимеров при различных молярных отношениях АБ : полимер от 1 : 8 до 8 : 1, меняя порядок смешения и концентрацию растворов в зависимости от метода исследования. Состав комплексов устанавливали методом коллоидного титрования на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 при длине волны 540 нм. При прямом методе синтеза комплекса растворы полимеров в дистиллированной воде с концентрациями 0,001 моль/дм³ титровали водными растворами АБ с концентрацией 0,01 моль/дм³, последовательно добавляя порции по 5 мкл при перемешивании до прекращения выделения твердой фазы, которое фиксировали по достижению постоянной оптической плотности. В случае обратного порядка смешения растворы АБ в дистиллированной воде с концентрацией 0,001 моль/дм³ титровали растворами полимеров с концентрацией 0,01 моль/дм³, последовательно добавляя порции по 5 мкл.

Образцы для ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) готовили в виде пленок путем нанесения суспензий, полученных при смешении 10 мас.% растворов компонентов в соотношении, соответствующем составу комплексов, на стеклянную подложку с последующей сушкой на воздухе при температуре окружающей среды. ИК-спектры регистрировали

на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, США) при 46-кратном сканировании с разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$. Морфологию поверхности пленок исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 (CarlZeiss, Германия) при увеличениях от 500 до 20000х. Термический анализ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термоанализаторе STA 449 (NETZSCH, Германия) в динамическом режиме со скоростью нагрева 10 град/мин в потоке азота ($25 \text{ см}^3/\text{мин}$) в интервале температур $0\div 600 \text{ К}$. Масса навесок составляла $20\pm 1 \text{ мг}$. Размер частиц в растворах Na-САЦ и золях его комплексов с антибиотиками, полученных при смешении растворов с концентрациями $2\cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ по Na-САЦ и концентрациями АБ, соответствующими составам комплексов, определенных методом коллоидного титрования, оценивали с помощью метода лазерной дифракции на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) при $T = 298 \text{ К}$. Кинетику роста частиц комплексов оценивали с помощью лазерного анализатора размера частиц Mastersizer 3000 (Malvern, Великобритания) с использованием блока для мокрого диспергирования с объемом измерительного сосуда 120 см^3 при скорости вращения мешалки 1500 об/мин , смешивая раствор полимера ($0,02 \text{ моль/дм}^3$) с растворами АБ с концентрациями $0,002 \text{ дм}^3$ непосредственно в блоке при разном порядке смешения.

Содержание бактериологически активной формы АБ определяли методом диффузии в агар [10]. Таблетированные лекарственные формы водонерастворимых комплексов, иммобилизованных на углеродном сорбенте ОУ-А, получали методом тритурационного формования на лабораторной установке с последующей сушкой при $T = 303\pm 1 \text{ К}$ в потоке воздуха до постоянной массы. Тесты для определения лекарственной чувствительности микобактерий туберкулеза к действию комбинированной лекарственной формы КНМЦ были проведены методом абсолютных концентраций на плотной питательной среде Левенштейна–Йенсена [11].

Результаты эксперимента и их обсуждение. При взаимодействии Na-САЦ с КНМЦ, АМКЦ, КПРМЦ в водных растворах образуется осадок белого цвета, который можно рассматривать как продукт кооперативного взаимодействия отрицательно заряженных сульфатных групп полиэлектролита с протонированными аминогруппами антибиотика. В литературе для обозначения аналогичных продуктов используются термины «комплекс антибиотика с полимером» или «полимерная соль антибиотика» [12].

В зависимости от концентрации растворов смешиваемых компонентов дисперсию комплекса можно получить в виде либо золя ($c < 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ для КПРМЦ и $c < 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ для КНМЦ), либо суспензии, оптическая плотность которых пропорциональна размеру и концентрации частиц комплексов. На рис. 1 представлены кривые прямого (титрант – раствор АБ) и обратного (титрант – раствор полимера) коллоидного титрования для системы КНМЦ – Na-САЦ при pH 6,0

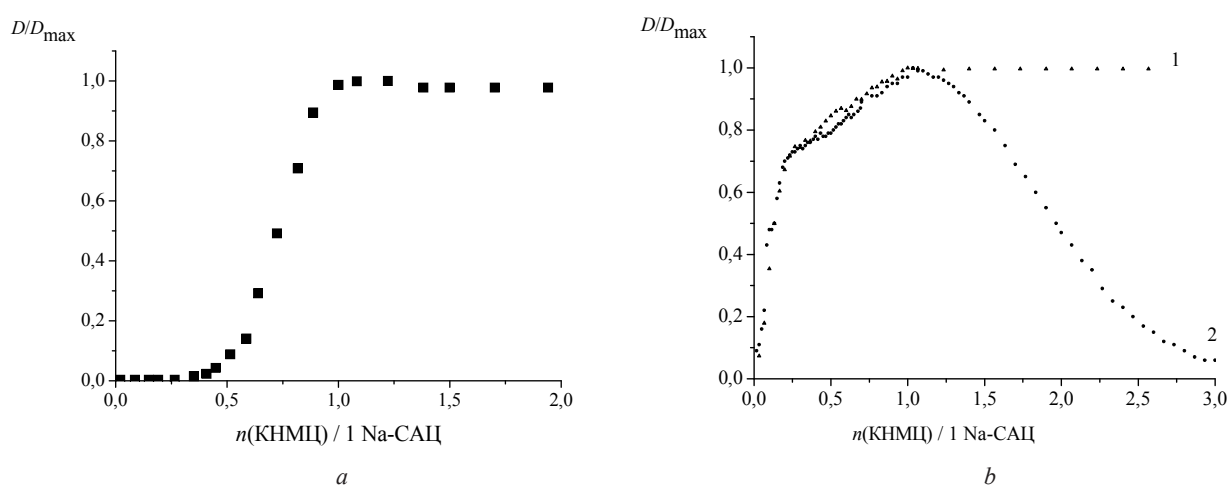


Рис. 1. Кривые коллоидного титрования для системы Na-САЦ–КНМЦ: *a* – прямое титрование; *b* – обратное титрование (титрант после образования комплекса 1 – H_2O ; 2 – раствор полимера)

Fig. 1. Colloidal titration curves for the system Na-SAC : CNMC: *a* – direct titration; *b* – reverse titration (titrant after the formation of the complex 1 – H_2O ; 2 – polymer solution)

в виде зависимости оптической плотности, нормированной на ее максимальное значение, от соотношения компонентов.

Согласно литературным данным [13], КНМЦ полностью протонированная по аминок группам только при pH 1,0, а при pH 6,0 представляет собой смесь форм, в которых протонировано как 3, так и 4 аминок группы. Как следует из рис. 1, *a*, в случае прямого титрования состав комплекса соответствует молярному отношению КНМЦ : Na-САЦ = 1,0 : 1,2. Добавление избытка АБ приводит к незначительному уменьшению мутности вследствие гидрофилизации частиц комплекса за счет присоединения дополнительного количества небольших по размерам по отношению к полимеру ионогенных молекул КНМЦ. В случае обратного титрования кривая достигает максимума при отношении КНМЦ : САЦ = 1,0 : 1,0, а при последующем добавлении раствора полимера к образовавшейся дисперсии частиц комплекса оптическая плотность снижается. Система при этом становится прозрачной, что можно связать с переходом комплекса в растворенное состояние вследствие гидрофилизации, обусловленной уменьшением числа контактов сульфатных групп Na-САЦ с протонированными аминок группами КНМЦ. Снижение мутности в данном случае не вызвано разбавлением, поскольку, как следует из рис. 1, *b*, кривая 1, при разбавлении водой оптическая плотность системы не изменяется.

Факт того что уменьшение мутности вызвано не разрушением комплекса, а его растворением, подтверждают и данные табл. 1, свидетельствующие, что действительно добавление к гидрозолю нерастворимого комплекса Na-САЦ–КНМЦ избытка полимера вызывает увеличение размера частиц. При этом он превышает размер частиц в растворах индивидуального полимера с концентрацией, соответствующей его парциальной концентрации в гидрозоле комплекса (табл. 1). Обращает на себя внимание тот факт, что при достижении соотношения Na-САЦ : КНМЦ = 3 : 1 размер частиц комплекса практически перестает изменяться, что обусловлено насыщением протонированных аминок групп КНМЦ, способных взаимодействовать с полимером.

Т а б л и ц а 1. Средний гидродинамический размер частиц комплексов Na-САЦ : КНМЦ в гидрозолях и надмолекулярных образований Na-САЦ в водном растворе, определенный методом лазерной дифракции

Table 1. Average hydrodynamic particle size of the Na-SAC : CNMC complexes in hydrosols and supramolecular structures of Na-SAC in aqueous solution measured by laser diffraction

Номер опыта	Средний размер частиц, нм		
	Na-САЦ : КНМЦ, моль-звено/моль	гидрозоль Na-САЦ : КНМЦ	раствор Na-САЦ с парциальной концентрацией по отношению к гидрозолю комплекса Na-САЦ : КНМЦ
1	1,2 : 1,0	350	250
2	2,0 : 1,0	380	250
3	3,0 : 1,0	395	235
4	4,0 : 1,0	390	230

Определение размеров частиц комплексов, образуемых Na-САЦ с КНМЦ и КПРМЦ в водной среде, полученных при взаимодействии растворов разной концентрации, показало, что чем больше концентрация растворов, тем больше размер частиц. Так, с ростом концентрации раствора полимера от 0,02 до 0,16 моль-звено/дм³ размер частиц увеличивается от 20 до 45 мкм. При этом для системы Na-САЦ–КНМЦ прямое титрование обеспечивает получение частиц большего размера, чем обратное, поскольку аминок группы одной и той же молекулы АБ могут в первом случае взаимодействовать с сульфатными группами, принадлежащими различным макромолекулам Na-САЦ, и таким образом осуществлять их сшивку. Во втором случае число контактов этих комплементарных групп уменьшается. Действительно, средний размер частиц в суспензиях КНМЦ–Na-САЦ при обратном способе смешения компонентов составил всего 0,5 мкм. Как следует из рис. 2, кинетика роста частиц также зависит от способа смешения растворов компонентов. При обратном способе частицы конечного размера образуются сразу, а при прямом – для начала заметного роста требуется не менее 15 мин (рис. 2, *a*). В то же время гранулометрический анализ суспензий комплексов КПРМЦ–Na-САЦ показал, что для них усредненный размер частиц не так сильно зависит от порядка смешения и составляет 80–100 мкм (рис. 2, *b*), что больше, чем в случае КНМЦ.

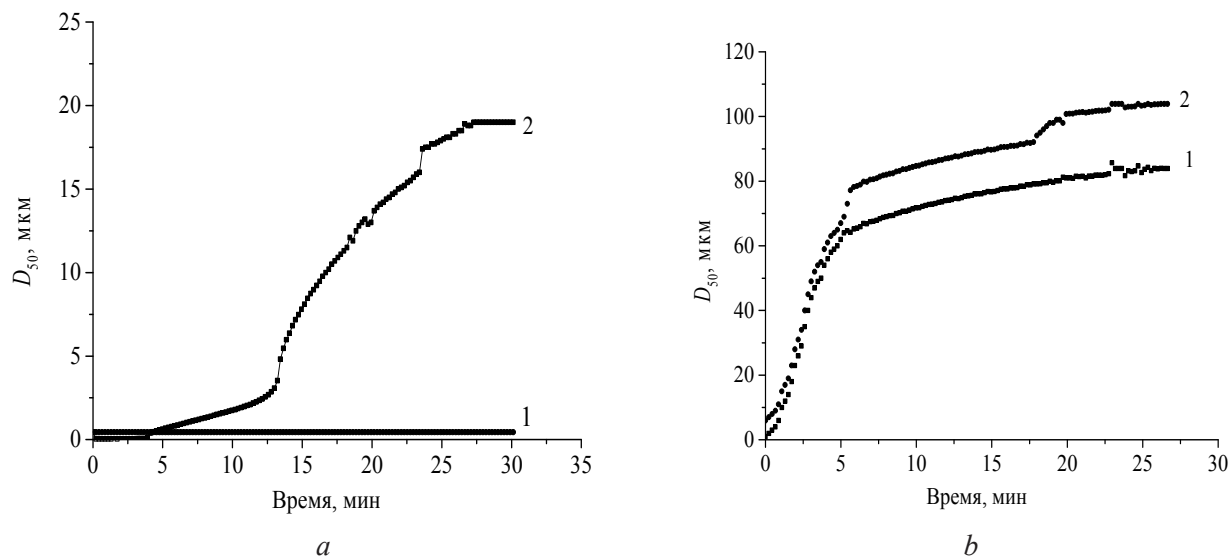


Рис. 2. Кинетические кривые роста частиц комплексов для систем: *a* – Na-САЦ–КНМЦ и *b* – Na-САЦ–КПРМЦ соответственно прямое (2) и обратное (1) титрование

Fig. 2. Kinetic curves of complex particle growth for the systems: *a* – Na-SAC–CNMC and *b* – Na-SAC–CPRMC, direct (2) and reverse (1) titration, respectively

Здесь следует также отметить, что определение содержания в комплексе бактериологически активного АБ методом диффузии в агар показало (табл. 2), что обратный порядок смешения компонентов обеспечивает содержание КНМЦ в комплексе почти на 10 мас.% выше, чем прямой, а в случае КПРМЦ различие отсутствует, что также было подтверждено результатами химического анализа и соответствует составу комплексов, установленному методом коллоидного титрования.

Таблица 2. Содержание бактериологически активной формы антибиотиков в комплексе

Table 2. Content of the bacteriologically active form of antibiotics in the complex

Метод получения	Содержание АБ, мас.%
Комплекс КНМЦ–Na-САЦ	
Прямой	43,8±0,9
Обратный	52,3±0,5
Комплекс КПРМЦ–Na-САЦ	
Прямой	35,4±0,4
Обратный	35,9±0,5

Визуализация частиц комплексов КНМЦ с Na-САЦ была осуществлена с помощью метода СЭМ. Как следует из рис. 3, *a–в*, где приведены микрофотографии поверхности пленок, полученных из суспензий комплексов, нанесенных на стеклянную подложку, при удалении дисперсионной среды частицы комплекса объединяются в крупные сферические агрегаты с размером от 2 до 8 мкм в случае прямого метода получения и менее 1 мкм в случае обратного. Эти сферические частицы аналогичны сферическим надмолекулярным структурам, которые формируются в растворах Na-САЦ [14].

Методом ММФ94 были также оптимизированы структуры комплексов КМНЦ и КПРМЦ с Na-САЦ в соответствии с экспериментально установленными составами. Как следует из рис. 4, структура нерастворимых комплексов АБ с Na-САЦ формируется путем связывания нескольких цепей полимера молекулами АБ и процесс завершается выпадением сшитого полимера в осадок.

На состав полимерных солей антибиотика существенное влияние оказывает pH среды синтеза. С уменьшением pH увеличивается содержание максимально протонированной формы антибиотика, соответственно большее число аминогрупп может взаимодействовать с сульфатными

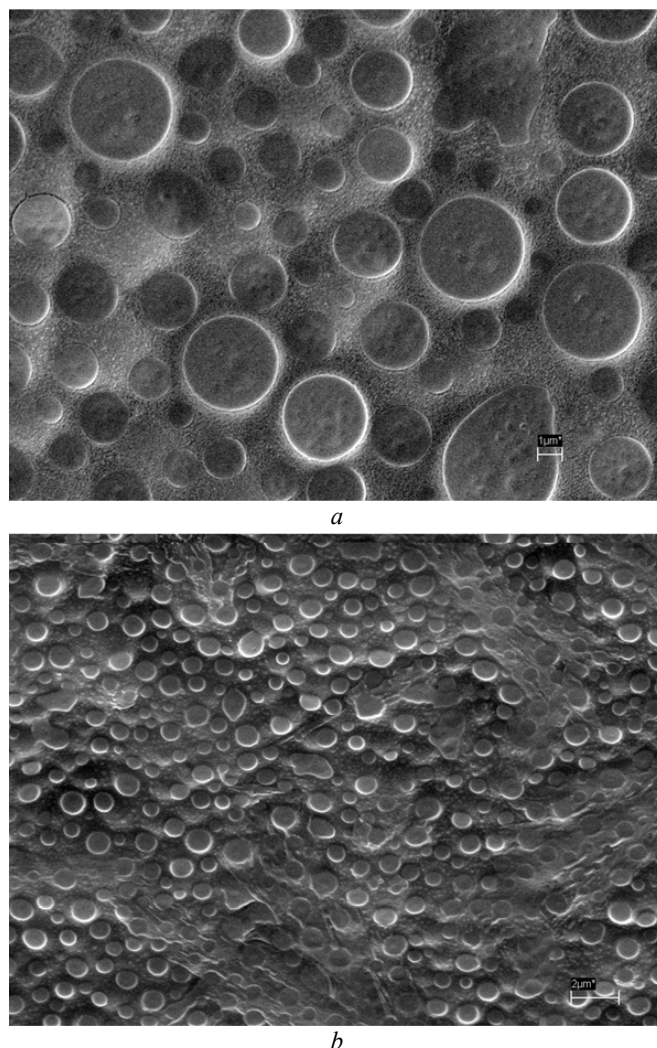


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотографии поверхности пленок, образующихся из дисперсий частиц комплексов Na-САЦ с КНМЦ при прямом (*a*) и обратном (*b*) порядке смешения компонентов после удаления дисперсионной среды

Fig. 3. SEM images of the surface of the films formed from dispersions of Na-SAC : CMNC complex particles with direct (*a*) and reverse (*b*) order of components mixing after removal of the dispersion medium

группами полимера. Например, при pH 1,2, когда в протонированном состоянии находятся все четыре аминогруппы КНМЦ, молярное отношение КНМЦ : Na-САЦ составляет 1 : 2,9, а при pH 7,5 – 1 : 1. Аналогичная зависимость состава комплексов от pH была установлена и для АМКЦ и КПРМЦ (табл. 3).

Данные табл. 3 свидетельствуют, что с КПРМЦ и АМКЦ связывается большее количество макромолекул полимера, чем с КНМЦ, что можно объяснить присутствием большего числа доступных для взаимодействия первичных аминогрупп (их 5), а также амидных групп, а в случае АМКЦ еще и гидроксильных групп, способных образовывать с полимером водородные связи. В частности, для КПРМЦ был установлен интересный факт образования при смешении растворов Na-САЦ с концентрацией $> 0,05$ моль/дм³ не твердых отдельных частиц комплекса, а такой физической формы комплекса, которая напоминает полимер в вязкотекучем состоянии, т. е. необратимо деформируется при приложенном напряжении. Это свидетельствует о более редкой сшивке макромолекул полимера молекулами антибиотика.

В то же время цефалоспориновые антибиотики, которые имеют всего 1–2 аминогруппы в своем составе, с Na-САЦ образуют растворимые комплексы, поскольку в данном случае отсутствуют условия для сшивки цепей полимера [14].

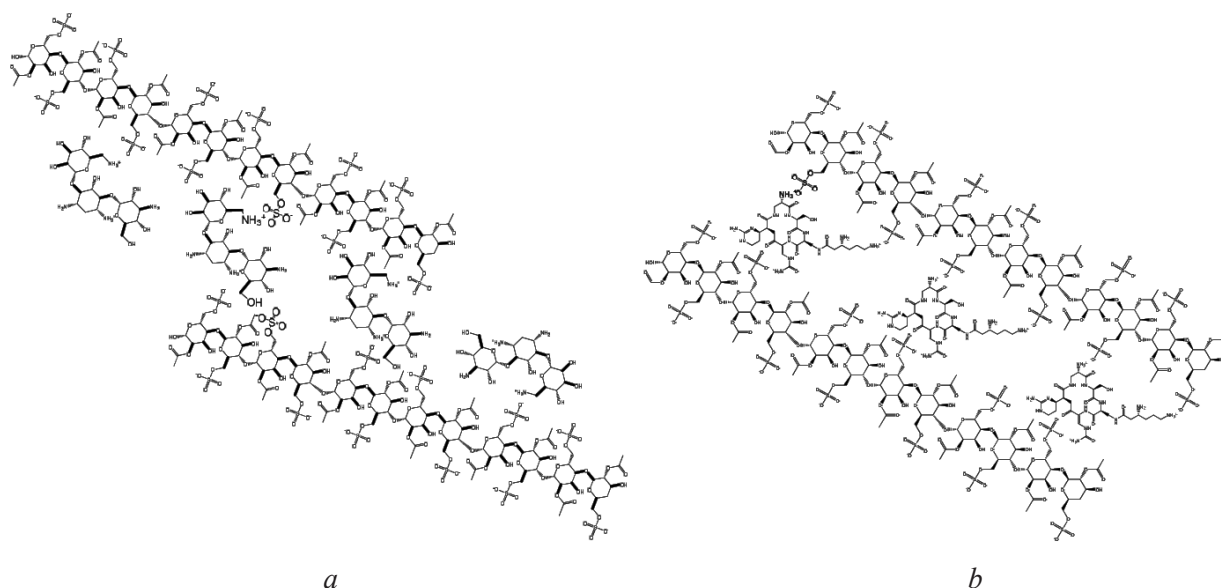


Рис. 4. Схема взаимодействия двух фрагментов цепи Na-САЦ, состоящих из 6 целлобиозных звеньев с мономерными молекулами КНМЦ (а) и КПРМЦ (b)

Fig. 4. Scheme of interaction of two Na-SAC chain fragments consisting of 6 cellobiotic units with monomeric molecules of CNMC (a) and CPRMC (b)

Таблица 3. Составы комплексов КПРМЦ и АМКЦ с Na-САЦ при различных значениях pH

Table 3. Compositions of CPRMC and AMCC complexes with Na-SAC at different pH values

Условия титрования	pH	Состав комплекса RGH : Na-САЦ
Прямое	1,2	1 : 4
	6,0	1 : 2
	7,5	1 : 1
Обратное	6,0	1 : 2
Состав комплекса АМКЦ : Na-САЦ		
Прямое	1,2	1 : 3
	6,0	1 : 2
	7,5	1 : 1
Обратное	6,0	1 : 2

Как было показано ранее [14], солевые формы САЦ образуют с катионогенными антибиотиками комплексы полимер–антибиотик в основном за счет электростатического взаимодействия. Участие сульфатных групп САЦ во взаимодействии с КНМЦ, КПРМЦ и АМКЦ подтвердили данные ИК-спектроскопического исследования пленок. Так, полоса 1219 см^{-1} , характерная для симметричных валентных колебаний группы $-\text{O}-\text{SO}_3^-$, сдвигается до 1226 см^{-1} (КНМЦ–Na-САЦ) и 1243 см^{-1} (АМКЦ–Na-САЦ), что связано с заменой катиона натрия на катион NH_3^+-R антибиотика [15]. В случае КПРМЦ в спектре комплекса наблюдается сдвиг полосы $\delta(\text{N-H})$ 1655 до 1660 см^{-1} соответственно. В спектре комплекса АМКЦ–Na-САЦ появляется интенсивная полоса 1528 см^{-1} , которой нет у его индивидуальных компонентов и проявляются сильные водородные связи в области $2800\text{--}2300\text{ см}^{-1}$.

Комплексы КНМЦ–Na-САЦ, полученные разными способами, а также таблетированные лекарственные формы на основе АУ были протестированы на музейной культуре микобактерий туберкулеза *M. Tuberculosis*. В результате установлено, что КНМЦ, связанный в комплекс, превышает активность стандартного (инъекционного) КНМЦ (при минимальной подавляющей концентрации 30 мг/мл) в 2 раза (концентрация действующего вещества составила всего 15 мг/мл). Аналогичным действием обладают и таблетированные лекарственные формы, содержащие КНМЦ, иммобилизованный на АУ.

Заключение. Аминогликозидные антибиотики КНМЦ и АМКЦ, а также гликопротеиновый антибиотик КПРМЦ применяются в стандартной комплексной терапии туберкулеза только парентерально вследствие того, что будучи высокополярными соединениями, за счет наличия в молекулах протонированных аминогрупп не всасываются из ЖКТ при отсутствии повреждений его слизистой оболочки. Электростатическое комплексообразование с солевой формой сульфата-ацетата целлюлозы позволяет перевести их в водонерастворимую гидрофобную форму. Размер частиц и состав комплексов можно регулировать за счет концентрации и pH растворов компонентов, а также порядка их смешения. Антибиотик в комплексе и в композиции с АУ не только сохраняет бактериологическую активность в отношении микобактерий туберкулеза по сравнению со стандартной инъекционной формой, что было показано на примере КНМЦ, но и превосходит ее. Можно предположить, что комплексообразование переводит КНМЦ из димерной в мономерную форму. Энергии образования димера КНМЦ и его комплекса с целлобиозным звеном Na-САЦ, полученные квантово-химическим расчетом, составляют соответственно 518 и 530,5 ккал/моль. Можно предположить, что при этом протонированные аминогруппы, которые затрудняют проникновение АБ через мембраны эпителиального слоя ЖКТ, электростатически взаимодействуют с сульфатными группами полимера, а гидроксильные группы АБ, которые участвовали при образовании димера в водородных связях, освобождаются для взаимодействия с белками переносчиками, которые обеспечивают транспорт АБ через мембранные белковые каналы.

Полученные результаты позволяют рекомендовать полимерную соль КНМЦ с Na-САЦ для создания новой лекарственной формы для перорального применения и замены его инъекционной формы.

Список использованных источников

1. Туберкулез. Основные факты [Электронный ресурс] // Всемирная организация здравоохранения. – Режим доступа: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/tuberculosis>. – Дата доступа: 10.07.2019.
2. Absorption of orally administered neomycin and kanamycin: with special reference to patients with severe hepatic and renal disease / C. M. Kunin [et al.] // *New England Journal of Medicine*. – 1960. – Vol. 262, № 8. – P. 380–385. <https://doi.org/10.1056/NEJM196002252620802>
3. Pandey, R. Oral nanoparticle-based antituberculosis drug delivery to the brain in an experimental model / R. Pandey, G. K. Khuller // *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. – 2006. – Vol. 57, № 6. – P. 1146–1152. <https://doi.org/10.1093/jac/dkl128>
4. Bатырбеков, Е. О. Synthetic and natural polymers as drug carriers for tuberculosis treatment / Е. О. Батырбеков, Р. Искakov, В. А. Жубанов // *Macromolecular Symposia* / Wiley Online Library. – 1998. – Vol. 127. – P. 251–256. <https://doi.org/10.1002/masy.19981270132>
5. Black, H. R. Absorption, excretion and metabolism of capreomycin in normal and diseased states / H. R. Black, R. S. Griffith, A. M. Peabody // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1966. – Vol. 135, № 2. – P. 974–982. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1966.tb45538.x>
6. Kreis, B. Kanamycin toxicity in adults / B. Kreis // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1966. – Vol. 132, № 2. – P. 957–967. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1966.tb43019.x>
7. Robust polymeric nanoparticles for the delivery of aminoglycoside antibiotics using carboxymethyl-dextran-b-poly (ethyleneglycols) lightly grafted with n-dodecyl groups / G. M. Soliman [et al.] // *Soft Matter*. – 2010. – Vol. 6, № 18. – P. 4504–4514. <https://doi.org/10.1039/c0sm00316f>
8. Unilamellar vesicles as potential capreomycin sulfate carriers: preparation and physicochemical characterization / S. Giovagnoli [et al.] // *AAPS PharmSciTech*. – 2003. – Т. 4, № 4. – С. 549–560. <https://doi.org/10.1208/pt040469>
9. Drug delivery systems for tuberculosis treatment / Е. О. Батырбеков [et al.] // *Polymer International*. – 1997. – Vol. 43, № 4. – P. 317–320. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199708\)43:4<317::AID-PI741>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199708)43:4<317::AID-PI741>3.0.CO;2-W)
10. Кулешова, С. И. Определение активности антибиотиков методом диффузии в агар / С. И. Кулешова // *Вестник Научного центра экспертизы средств медицинского применения*. – 2015. – № 3. – С. 13–17.
11. Клиническое руководство по организации и проведению противотуберкулезных мероприятий в амбулаторно-поликлинических организациях здравоохранения / Г. Л. Гуревич [и др.]. – Минск: Белсэкс. – 2013.
12. Moshkevich, S. A. Polyelectrolyte kanamycin and isoniazid complexes with carboxymethyl-sephadex / S. A. Moshkevich, O. V. Shipunova, B. A. Zhubanov // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. – 1986. – Vol. 20, № 8. – P. 558–561. <https://doi.org/10.1056/10.1007/BF00757636>
13. Protonation of kanamycin A: Detailing of thermodynamics and protonation sites assignment / Y. Fuentes-Martínez [et al.] // *Bioorganic chemistry*. – 2010. – Vol. 38, № 4. – P. 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2010.04.00>
14. Растворимые полимерные комплексы цефтриаксона и цефотаксима с солевыми формами сульфата ацетата целлюлозы и их адсорбция на угольных сорбентах / Т. А. Савицкая [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2019. – № 3. – С. 209–221.
15. Puius, Y. A. Crystal structure, conformation, and absolute configuration of kanamycin A / Y. A. Puius, T. H. Stievater, T. Skikrishnan // *Carbohydrate Research*. – 2006. – Vol. 341, № 17. – P. 2871–2875. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.09.008>

References

1. Tuberculosis. The main facts. *World Health Organization*. Available at: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/tuberculosis> (accessed 10 July 2019).
2. Kunin M. C., Chalmers T. C., Leevy C. M., Sebastyen S. C., Lieber C. S., Finland M. Absorption of orally administered neomycin and kanamycin: with special reference to patients with severe hepatic and renal disease. *New England Journal of Medicine*, 1960, vol. 262, no. 8, pp. 380–385. <https://doi.org/10.1056/NEJM196002252620802>
3. Pandey R., Khuller G. K. Oral nanoparticle-based antituberculosis drug delivery to the brain in an experimental model. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2006, vol. 57, no. 6, pp. 1146–1152. <https://doi.org/10.1093/jac/dkl128>
4. Batyrbekov E. O., Iskakov R., Zhubanov B. A. Synthetic and natural polymers as drug carriers for tuberculosis treatment. *Macromolecular Symposia*, 1998, vol. 127, pp. 251–256. <https://doi.org/10.1002/masy.19981270132>
5. Black H. R., Griffith R. S., Peabody A. M. Absorption, excretion and metabolism of capreomycine in normal and diseased states. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1966, vol. 135, no. 2, pp. 974–982. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1966.tb45538.x>
6. Kreis B. Kanamycin toxicity in adults. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1966, vol. 132, no. 2, pp. 957–967. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1966.tb43019.x>
7. Soliman G. M., Szychowski J., Hanessian S., Winnik F. M. Robust polymeric nanoparticles for the delivery of aminoglycoside antibiotics using carboxymethyl-dextran-b-poly (ethyleneglycols) lightly grafted with n-dodecyl groups. *Soft Matter*, 2010, vol. 6, no. 18, pp. 4504–4514. <https://doi.org/10.1039/c0sm00316f>
8. Giovagnoli S., Blasi P., Vescovi C., Fardella G., Chiappini I., Perioli L., Ricci M., Rossi C. *AAPS PharmSciTech*, 2003, vol. 4, no. 4, pp. 549–560. <https://doi.org/10.1208/pt040469>
9. Batyrbekov E. O., Rukhina L. B., Zhubanov B. A., Bekmukhamedova N. F., Smailova G. A. Drug delivery systems for tuberculosis treatment. *Polymer International*, 1997, vol. 43, no. 4, pp. 317–320. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0126\(199708\)43:4<317::aid-pi741>3.0.co;2-w](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0126(199708)43:4<317::aid-pi741>3.0.co;2-w)
10. Kuleshova S. I. Determination of antibiotic activity by agar diffusion. *Vedomosti Nauchnogo centra ekspertizy sredstv medicinskogo primeneniya = News of Scientific Center for Expertise of Medical Products*, 2015, no. 3, pp. 13–17 (in Russian).
11. Gurevich G. L., Gilevich L. A., Astrovko A. P., Rusovich V. Z. *Clinical guidelines for organizing and conducting anti-tuberculosis activities in outpatient health care organizations*. Minsk, Belsens Publ., 2013. 100 p. (in Russian).
12. Moshkevich S. A., Shipunova O. V., Zhubanov B. A. Polyelectrolyte kanamycin and isoniazid complexes with carboxymethyl-sephadex. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 1986, vol. 20, no. 8, pp. 558–561. <https://doi.org/10.1056/10.1007/BF00757636>
13. Fuentes-Martínez Y., Godoy-Alcántar C., Medrano, Dikiy A., Yatsimirsky A. K. Protonation of kanamycin A: Detailing of thermodynamics and protonation sites assignment. *Bioorganic chemistry*, 2010, vol. 38, no. 4, pp. 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2010.04.003>
14. Savitskaya T. A., Shakhno E. A., Grinshpan D. D., Ivashkevich O. A. Soluble polymer complexes of ceftriaxone and cefotaxime with cellulose acetate sulphate salt forms and their adsorption on activated carbons. *Polymer Science, Series A*, 2019, vol. 61, no. 3, pp. 274–286. <https://doi.org/10.1134/s0965545x1903012x>
15. Puius Y. A., Stievater T. H., Skikrishnan T. K. Crystal structure, conformation, and absolute configuration of kanamycin A. *Carbohydrate Research*, 2006, vol. 341, no. 17, pp. 2871–2875. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.09.008>

Информация об авторах

Савицкая Татьяна Александровна – канд. хим. наук, доцент, зам. декана. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: savitskaya@bsu.by

Шахно Екатерина Александровна – мл. науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: millona@mail.ru

Гриншпан Дмитрий Давидович – д-р хим. наук, профессор, зав. лаб. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grinshpan@bsu.by

Ивашкевич Олег Анатольевич – академик, д-р хим. наук, профессор, первый проректор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: IvashkevichO@bsu.by

Information about the authors

Tatsiana A. Savitskaya – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Vice-dean. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: savitskaya@bsu.by

Katsiaryna A. Shakhno – Junior Researcher. Research Institute for Physical and Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: millona@mail.ru

Dzmitry D. Hrynshpan – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Research Institute for Physical and Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grinshpan@bsu.by

Oleg A. Ivashkevich – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Vice-Rector. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: IvashkevichO@bsu.by

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 544.58+621.039.73

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-24-32>

Поступила в редакцию 25.06.2019

Received 25.06.2019

А. М. Зарубо, А. В. Радкевич, О. Б. Коренькова, Н. И. Вороник*Объединенный институт энергетических и ядерных исследований –
Сосны Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДА КОБАЛЬТА-60
В РАСТВОРАХ БОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Аннотация. Исследовано состояние радионуклида ^{60}Co в модельных растворах теплоносителя бассейна выдержки отработавшего ядерного топлива с использованием методов ультрафильтрации и центрифугирования. Показано влияние pH и состава раствора на формы нахождения радионуклида ^{60}Co , установлены границы существования ионных и неионных (псевдоколлоидных) форм. В растворах борной кислоты 20 г/л при pH 4–8 большая часть ^{60}Co находится в ионном состоянии в виде гидратированного катиона Co^{2+} . Размер неионных форм кобальта в данном интервале pH составляет 1–50 нм. Начиная с pH 8 доля неионных форм резко увеличивается и достигает 100 % при pH 10–11, что связано с образованием ионов CoOH^+ и их повышенной сорбционной активностью при образовании псевдоколлоидов. Внесение в раствор ионов железа (III), являющихся предшественниками продуктов коррозии, сдвигает образование неионных форм ^{60}Co в более низкую область pH.

Ключевые слова: состояние радионуклидов в растворе, ^{60}Co , бассейн выдержки отработавшего ядерного топлива, ультрафильтрация, центрифугирование

Для цитирования. Формы нахождения радионуклида кобальта-60 в растворах борной кислоты / А. М. Зарубо [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 24–32. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-24-32>

Alexander M. Zarubo, Artem V. Radkevich, Olga B. Korenkova, Nadzeya I. Voronik*Science institution «The Joint Institute of Power and Nuclear Research – Sosny» National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus***COBALT-60 RADIONUCLIDE SPECIATION IN BORIC ACID SOLUTIONS**

Abstract. In this work, the speciation of ^{60}Co radionuclide in model solution of spent fuel pool coolant is studied by ultrafiltration and centrifugation. The effect of pH and composition of the solution on the ^{60}Co radionuclide speciation is shown; the limits in existence of ionic and non-ionic (pseudocolloidal) forms are defined. A great part of ^{60}Co states at ionic form represented by hydrated cation of ^{60}Co in the solutions of boric acid 20 g/L at 4–8 pH value. The size of non-ionic forms of ^{60}Co in this pH range is 1–50 nm. Starting with pH 8, the content of non-ionic forms increases dramatically and reaches 100 % at pH value 10–11, which is due to formation of CoOH^+ ions and their increased sorption activity at forming pseudocolloids. Introduction of iron (III) ions to the solution, which are precursors of corrosion products, shifts the formation of non-ionic forms of ^{60}Co to lower pH area.

Keywords: radionuclides speciation in solution, ultrafiltration, centrifugation, ^{60}Co , spent fuel pool

For citation. Zarubo A. M., Radkevich A. V., Korenkova O. B., Voronik N. I. Cobalt-60 radionuclide speciation in boric acid solutions. *Vestsi Natsyynal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 24–32 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-24-32>

Введение. На АЭС с реакторами ВВЭР отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) после выгрузки из активной зоны размещается в специальном приреакторном бассейне выдержки. Мокрое хранение ОЯТ в течение до 10 лет обеспечивает снятие остаточного тепловыделения отработавших тепловыделяющих сборок (ОТВС) и физическую защиту ОЯТ, предотвращает возникновение самоподдерживающейся цепной реакции, защищает персонал от воздействия ионизирующего излучения [1].

Химический состав воды бассейна выдержки строго регламентируется с целью поддержания необходимого уровня подкритичности, обеспечения прозрачности среды для выполнения транспортно-технологических операций с ОЯТ, минимизации скорости коррозии конструкционных материалов ТВС, оборудования и трубопроводов, минимизации накопления шлама на дне бассейна и отложений на поверхности ТВС, минимизации содержания радионуклидов в воде [2]. Требования к водно-химическому режиму бассейна выдержки приведены в таблице [3].

Диагностические показатели качества воды бассейна выдержки для энергоблока проекта АЭС-2006

Diagnostic indicators of water quality of the spent fuel pool for the power unit of the NPP-2006 project

Показатель	Контрольные уровни
Концентрация борной кислоты, г/дм ³	от 16 до 20
Величина pH, не менее	4,2
Концентрация Cl ⁻ , мг/дм ³ , не более	0,1
Концентрация F ⁻ , мг/дм ³ , не более	0,1
Концентрация общего органического углерода, мг/дм ³ , не более	1,0
Прозрачность, %, не менее	95

Вода бассейна выдержки АЭС с ВВЭР имеет сложный радионуклидный состав. Высокая радиоактивность технологической среды бассейна выдержки в процессе эксплуатации обусловлена присутствием более 20 долгоживущих радионуклидов активационного и осколочного происхождения, в том числе ⁵⁸Co, ⁶⁰Co, ⁹⁰Sr, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs [4]. Эти радионуклиды могут переходить в воду бассейна выдержки как из отложений с поверхности ТВС, так и из негерметичных ТВС. При этом многие радионуклиды (особенно гидролизующиеся металл-ионы) присутствуют в растворах в различных формах, что определяется рядом факторов – значением pH, ионной силой, влиянием других присутствующих катионов и анионов, комплексообразователей [5]. Поскольку радионуклиды находятся в растворе, как правило, в следовых концентрациях (<10⁻⁷ М), основной их формой нахождения являются псевдоколлоиды. В псевдоколлоидное состояние радионуклиды переходят в результате сорбции на посторонних частицах, которые всегда присутствуют в растворе, например на продуктах коррозии, коллоидах кремниевой кислоты и т.д.

Для поддержания показателей качества воды бассейна выдержки предназначена отдельная система спецводоочистки (СВО-4), в проектах ЛАЭС-2 и Белорусской АЭС – это система очистки воды топливного бассейна и баков хранения борированной воды.

В проектах АЭС с реакторами ВВЭР-1000 система очистки бассейна выдержки включает одну или две технологические нитки насыпных ионитных фильтров (НИФ). Технологический процесс очистки происходит последовательно на механическом ионитном, катионитном и анионитном фильтрах [2]. При этом насыпные механические фильтры, несмотря на простоту и надежность, характеризуются низкой эффективностью очистки от механических и коллоидных примесей, обеспечения прозрачности воды.

С учетом того что основные дозообразующие радионуклиды в условиях бассейна выдержки образуют преимущественно неионные формы, для эффективного их извлечения, а также удаления продуктов коррозии актуальной задачей является использование новых технологических решений. Одним из таких решений является внедрение в проекте АЭС-2006 намывных ионитных фильтров (НИФ) [6], а также возможное применение мембранных технологий [7].

Для поддержания норм водно-химического режима, воды бассейна выдержки и баков хранения борированной воды на Белорусской АЭС предусматриваются две стадии очистки: НИФ и фильтры смешанного действия (ФСД). Функцией НИФ является удаление радиоактивных продуктов коррозии, находящихся в дисперсной форме, и очистка от взвешенных загрязнений. Использование НИФ в качестве механических фильтров системы очистки воды топливного бассейна и баков хранения борированной воды является отличием рассматриваемого проекта от проекта с реактором ВВЭР-1000.

Необходимо отметить, что рассмотрение новых перспективных методов очистки воды бассейна выдержки должно опираться на информацию о формах нахождения радионуклидов в изучаемой среде. Возможность образования радионуклидами различных ионных и неионных форм будет определять применение новых технологических решений для их наиболее эффективного извлечения из раствора.

В данной работе представлены результаты исследования форм нахождения ⁶⁰Co, как одного из основных дозообразующих радионуклидов [8], в растворах борной кислоты, моделирующих среду бассейна выдержки, а также сравнение с его состоянием в дистиллированной воде и в растворе электролита KNO₃.

Экспериментальная часть. Состояние ^{60}Co в растворах моделирующих среду бассейна выдержки АЭС с ВВЭР исследовали методами ультрафильтрации и центрифугирования. Исследования проводили в следующих исходных растворах: раствор H_3BO_3 с концентрацией 20 г/дм^3 , а в качестве реперных растворов использовали $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ KNO}_3$ и дистиллированную воду. В работе применяли реактивы качества х. ч., кроме борной кислоты – ч.д.а.

Изучение влияния форм железа, моделирующих продукты коррозии, на поведение радионуклидов проводили добавлением в раствор Fe(III) . Исходные растворы борной кислоты и нитрата калия приготавливали растворением навески веществ в свежеперегнанной дистиллированной воде. Рабочие растворы борной кислоты, нитрата калия готовили методом разбавления свежеперегнанной дистиллированной водой исходных растворов с концентрацией 40 г/дм^3 и 1 моль/дм^3 соответственно.

Исходный раствор железа концентрацией $2,25 \text{ г/дм}^3$ готовили растворением навески $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в $0,1 \text{ М HNO}_3$ с нагревом до кипения для гарантированного разрушения полиядерных форм и последующим охлаждением. Концентрацию Fe(III) в исходном растворе контролировали методом спектрофотометрии с сульфосалициловой кислотой и было показано, что железо находится в растворе в форме гидратированного катиона Fe^{3+} .

В рабочие растворы вносили радионуклид в виде раствора $^{60}\text{CoCl}_2$ с изотопным носителем в таком количестве, чтобы активность раствора составляла $\sim 100 \text{ кБк/дм}^3$, при этом концентрация элемента кобальта была $8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$. Затем в растворы вносили раствор Fe(III) до общей концентрации железа в растворе 1 мг/дм^3 и значение pH корректировалось растворами HNO_3 или KOH . Растворы термостатировались в течение суток при температуре 20°C .

Эксперименты по ультрафильтрации проводили в ячейке Millipore 8200 с мембраной из регенерированной целлюлозы Millipore Ultracel 1 kDa при давлении 3 бар. Предел отсека мембраны 1 kDa ориентировочно соответствует размеру пор 1 нм и обеспечивает полное задержание коллоидных и псевдоколлоидных частиц.

Центрифугирование растворов проводили с использованием лабораторной центрифуги ОПн-8 на скорости 8000 об./мин в течение 30 мин. Удельную активность радионуклида ^{60}Co в пробах определяли на γ , β -спектрометре МКС 1315; концентрацию борной кислоты – методом потенциометрического титрования с добавлением D-маннитола [9]; концентрацию общего железа – спектрофотометрически с сульфосалициловой кислотой [10].

Задержание борной кислоты при ультрафильтрации рассчитывали по формуле:

$$R_{ba} = \frac{C_n}{C_0} 100, \quad (1.1)$$

где R_{ba} – задержание борной кислоты, %; C_n – концентрация H_3BO_3 в пробе n , г/дм^3 , C_0 – концентрация раствора H_3BO_3 , находящегося в ультрафильтрационной ячейке, г/дм^3 .

Задержание ^{60}Co мембраной и осаждение при центрифугировании рассчитывали по формуле:

$$R_{\text{Co}} = \frac{A_n}{A_0} 100, \quad (1.2)$$

где R_{Co} – задержание (осаждение) ^{60}Co , %; A_n – активность ^{60}Co в пробе n , Бк; A_0 – активность ^{60}Co находящегося в ультрафильтрационной ячейке, Бк.

Результаты, представленные в данной работе, являются средними величинами 6–12 опытов. Для оценки истинного значения измеряемой величины использовалось распределение Стьюдента [11]. Ошибки рассчитывались в виде стандартного отклонения с доверительной вероятностью 0,95.

Результаты и их обсуждение. Предварительно было определено задержание борной кислоты на выбранной мембране. Известно, что при низких концентрациях ($< 0,025 \text{ М}$) борная кислота в растворе образует только мооядерные формы B(OH)_3 и B(OH)_4^- . Однако при более высоких концентрациях в диапазоне pH 6–9 в растворе существуют полибораты [13,14], которые потенциально могут задерживаться мембраной с пределом отсека 1 kDa.

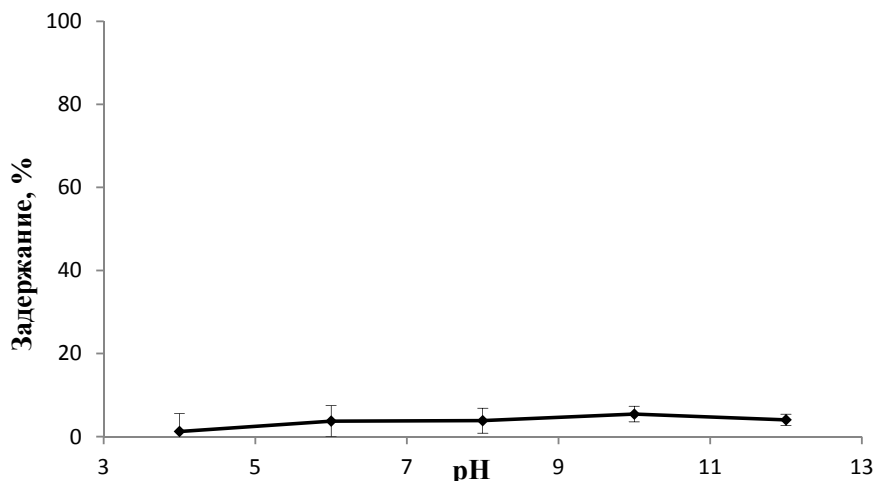


Рис. 1. Задержание борной кислоты при ультрафильтрации

Fig. 1. Boric acid retention by ultrafiltration membrane

На рис. 1 изображена зависимость задержания ультрафильтрационной мембраной раствора борной кислоты с концентрацией 20 г/дм^3 в зависимости от pH.

Полученные данные показывают, что задержание борной кислоты при ультрафильтрации незначительно и сопоставимо с погрешностью эксперимента. При заданных условиях (концентрации 20 г/дм^3 , pH 4–12) борная кислота не образует сравнительно крупных комплексов и коллоидных частиц.

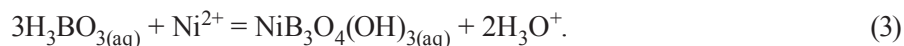
Состояние радионуклида ^{60}Co в растворах изучали в интервале pH 4–11. Диапазон значений pH исследуемых растворов выбирался, исходя из показателей водно-химического режима бассейна выдержки [3]. На рис. 2 представлены зависимости задержания ^{60}Co на мембране и осаждения при центрифугировании от значения pH изучаемого раствора в отсутствие продуктов коррозии (соединений Fe(III)).

Величина задержания при ультрафильтрации ^{60}Co сильно зависит от состава раствора и величины pH, при этом существенных отличий в осаждении при центрифугировании не наблюдается.

В растворе борной кислоты при pH 4–6 наблюдается увеличение задержания ^{60}Co , а в нейтральной области незначительное снижение и выход на постоянное значение до pH 10. Величина задержания составляет 15–40 %, что больше, чем для растворов нитрата калия (5–10 %), но меньше, чем для дистиллированной воды – 40–70 %. С учетом того что кобальт в растворе находится при микроконцентрациях $<10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ и вплоть до pH 9, ион Co^{2+} не гидролизует, его задержание связано с образованием псевдоколлоидов за счет сорбции на примесях загрязнителей, всегда находящихся в растворе. Повышение ионной силы при переходе от дистиллированной воды к растворам борной кислоты и нитрата калия подавляет образование псевдоколлоидов и соответственно уменьшается задержание ^{60}Co на мембране, что согласуется с данными других работ [15].

Одновременно в слабокислой и нейтральной области pH не наблюдается заметного осаждения при центрифугировании во всех изучаемых растворах. Данные результаты указывают, что псевдоколлоидные частицы кобальта имеют размеры от 1 и до 50 нм [16]. На задержание ^{60}Co также может влиять знак и величина заряда поверхности мембраны, так как заряженные частицы могут взаимодействовать с поверхностью мембраны. Если мембрана и частицы имеют одинаковый знак заряда, то происходит отталкивание частиц и увеличивается задержание на мембране (эффект Доннана) [17]. Но в растворе с высоким солевым фоном данный эффект нивелируется из-за проникновения ионов в диффузионный слой мембраны [18].

Снижение задержания ^{60}Co на мембране в нейтральной области pH, вероятно, зависит от нескольких факторов. Согласно работе [19], в растворе борной кислоты высокой концентрации при pH от 6 до 10 в значительных количествах находится триборат-ион $\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3^{2-}$, который может образовывать комплекс с Ni:



С учетом того что элементы кобальт и никель по химическим свойствам схожи [12], то вполне возможно образование триборатного комплекса с ионом кобальта. Формируемый комплекс снижает количество иона кобальта в растворе, таким образом, уменьшая количество иона кобальта адсорбированного на примесях в растворе и уменьшается задержание на мембране ^{60}Co .

Так как мембрана при изменении pH раствора меняет заряд своей поверхности, то при некотором pH возможно нивелирование заряда поверхности мембраны (pH_{pzc}). Следовательно, возможное уменьшение задержания в нейтральной области pH в почти всех исследуемых растворах зависит от достижения pH_{pzc} [18].

При значениях $\text{pH} > 9\text{--}10$ во всех растворах наблюдается резкое увеличение задержания при ультрафильтрации и осаждения при центрифугировании, которое достигает 100 % при pH 11.

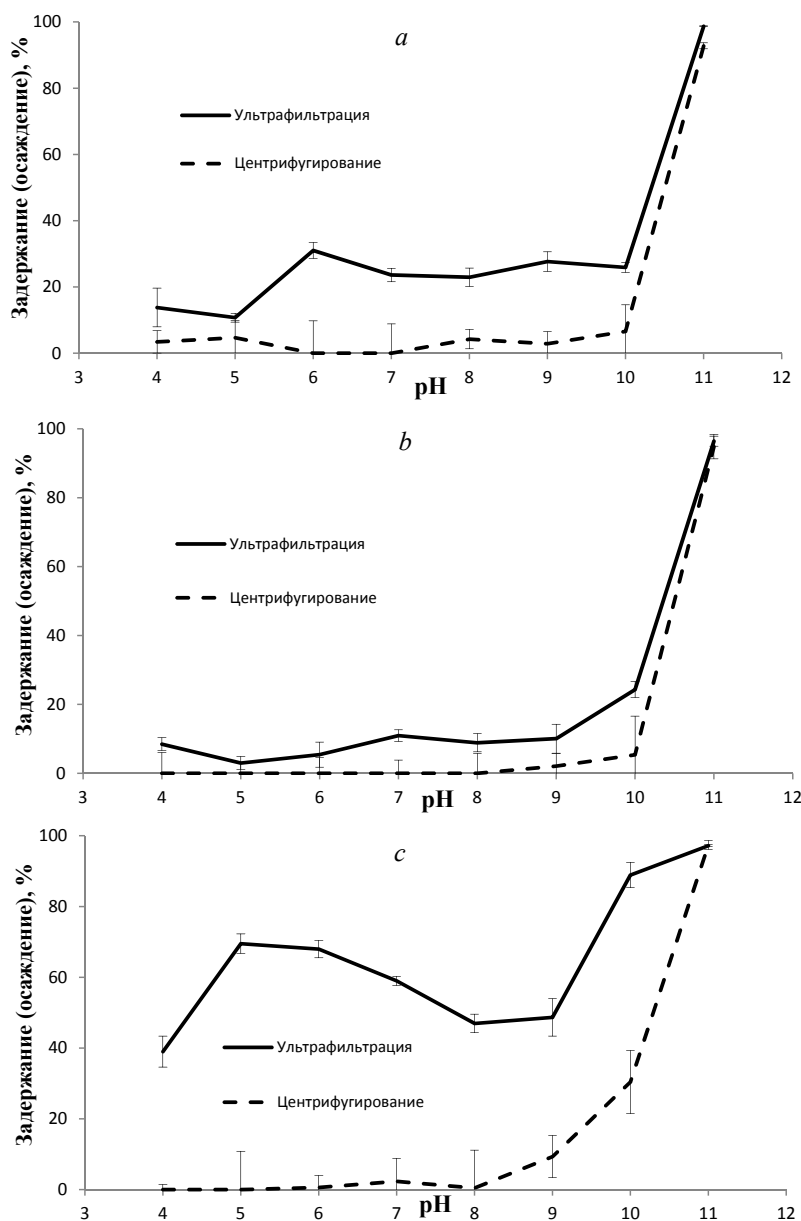


Рис. 2. Задержание (осаждение) ^{60}Co в зависимости от значения pH: *a* – раствор борной кислоты 20 г/дм³, *b* – раствор нитрата калия 0,1 моль/дм³, *c* – дистиллированная вода

Fig. 2. ^{60}Co retention (sedimentation) at different pH values: *a* – boric acid solution 20g/dm³, *b* – potassium nitrate solution 0.1 mol/dm³, *c* – distilled water

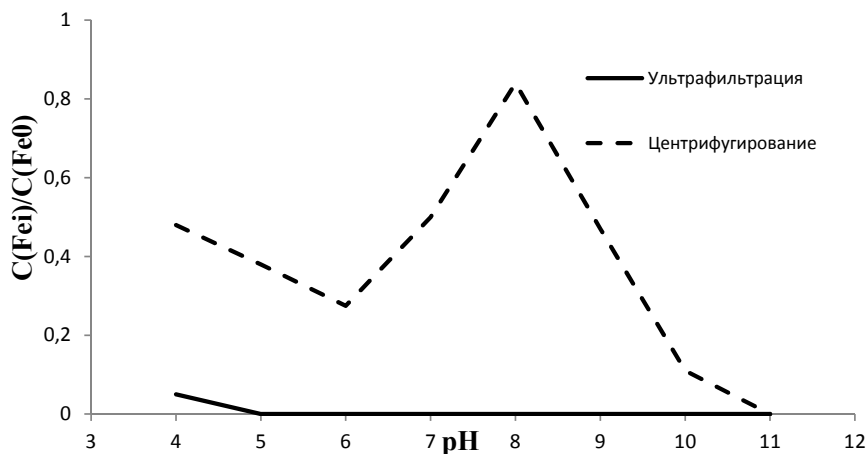


Рис. 3. Задержание железа в растворе борной кислоты в зависимости от значения pH раствора

Fig. 3. Retention of iron in boric acid solution versus pH value

Это, вероятно, связано с образованием гидролизovaných форм кобальта в растворе, которые значительно лучше адсорбируются на частицах примесей по сравнению с гидратированным катионом и практически весь кобальт в растворах переходит в псевдоколлоидные формы [20, 21]. Небольшие различия в значениях задержания и осаждения объясняются тем, что в условиях эксперимента при ультрафильтрации ожидается задержание частиц с размером более 1 нм, в то время как при центрифугировании осаждаются частицы более 50 нм. При достижении pH 11 практически весь ^{60}Co присутствует в растворе в неионной форме в виде частиц размером > 50 нм. При внесении в раствор ионов железа, которые являются первичными продуктами коррозии [22], задержание радионуклида кобальта изменяется (рис. 4). Необходимо отметить, что гидролиз железа(III) начинается при $\text{pH} > 2,5$, и задержание на мембране железа достигает почти 100 % уже при pH 4 (рис. 3).

Общей особенностью для всех исследуемых растворов в присутствии железа является сдвиг задержания радионуклида кобальта в область более низких значений pH. При pH 4–8 в растворе борной кислоты поведение ^{60}Co аналогично как в растворах с железом, так и без него. С учетом того что железо(III) за счет гидролиза образует полиядерные формы, можно сделать вывод, что сорбция Co^{2+} на таких формах железа в условиях эксперимента незначительна.

В интервале pH 8–11 задержание ^{60}Co увеличивается с внесением железа, что может быть связано с дополнительной сорбцией первых гидролизных форм кобальта CoOH^+ на продуктах гидролиза Fe(III). Наиболее вероятно, что уменьшается стабильность гидратированных частиц кобальта из-за изменений гидратной оболочки, повышается склонность к сорбции [23].

Заключение. Показаны границы существования ионных и неионных форм ^{60}Co в растворах борной кислоты, моделирующих среду бассейна выдержки ОЯТ ВВЭР, а также проведено сравнение с реперными растворами – дистиллированной водой и раствором нитрата калия. Установлено существенное влияние состава раствора и pH на поведение радионуклида при ультрафильтрации и центрифугировании. В растворах борной кислоты при pH 4–10 большая часть ^{60}Co находится в ионном состоянии в виде гидратированного катиона Co^{2+} , а начиная с pH 8, увеличивается содержание гидроксиокомплекса CoOH^+ . При этом доля неионных форм кобальта (псевдоколлоидов, которые образуются вследствие сорбции микроколичеств радионуклида на примесных частицах), задерживаемых мембраной, составляет 15–40 %. В растворах сравнения доля неионных форм кобальта выше в дистиллированной воде (40–70 %), а в растворе нитрата калия ниже – 5–10 %, что, по-видимому, связано с изменением ионной силы раствора и ее влиянием на возможность образования псевдоколлоидов. Размер псевдоколлоидов составляет от 1 до 50 нм. При $\text{pH} > 10$ поведение ^{60}Co в первую очередь определяется гидролизом, образуются относительно крупные псевдоколлоидные частицы размером > 50 нм. В присутствии моделирующих продукты коррозии соединений железа(III) в растворах, несмотря на образование гидролизован-

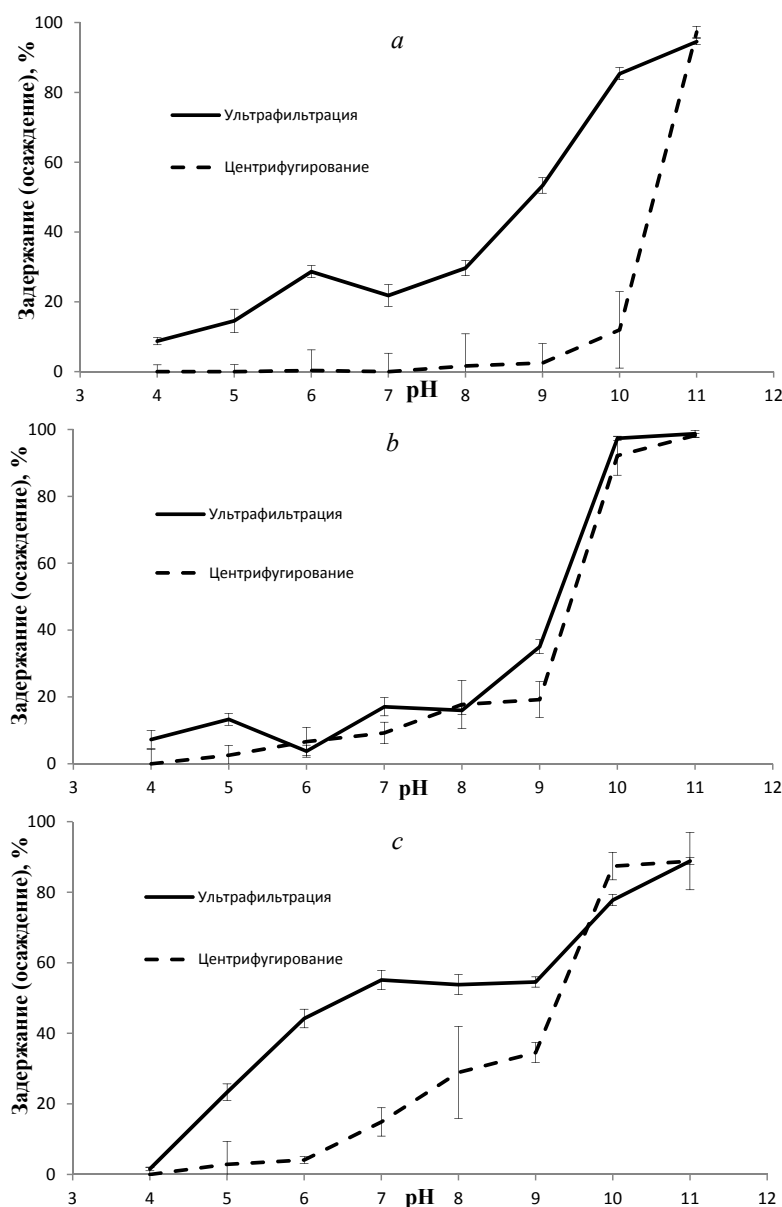


Рис. 4. Задержание ^{60}Co в зависимости от значения pH в присутствии прекурсоров коррозии, где *a* – раствор борной кислоты 20 г/дм^3 , *b* – раствор нитрата калия $0,1 \text{ моль/дм}^3$, *c* – дистиллированная вода

Fig. 4. ^{60}Co retention versus pH value in the presence of corrosion precursors, where *a* – boric acid solution 20 g/dm^3 , *b* – potassium nitrate solution 0.1 mol/dm^3 , *c* – distilled water

ных форм Fe(III), задержание и осаждение ^{60}Co в интервале pH 4–8 существенно не изменяется. При увеличении pH > 8 сорбция радионуклида на гидролизированных формах железа существенно возрастает, по-видимому, за счет взаимодействия с CoOH^+ . Повышение сорбционной активности мооядерных гидроксокомплексов по сравнению с гидратированным катионом при образовании псевдоколлоидных частиц отмечалось в других работах [23] и, возможно, связано с образованием смешанных полиядерных гидроксокомплексов.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Беларуси (грант на выполнение научно-исследовательской работы докторантами, аспирантами и соискателями НАН Беларуси, договор № 2017-26-008 от 03.04.2017).

Acknowledgements. This work has been performed with the financial support of the National Academy of Sciences of Belarus (grant for scientific research by doctoral students, postgraduates and applicants of the National Academy of Sciences of Belarus, agreement No. 2017-26-008 of 03/04/2017).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Decommissioning of pools in nuclear facilities NES No. NW-T-2.6. – Vienna : IAEA, 2015. – 200 p.
2. Воронов, В. Н. Химико-технологические режимы АЭС с водо-водяными энергетическими реакторами / В. Н. Воронов, Б. М. Ларин, В. А. Сенина. – М.: ИД МЭИ, 2006. – 390 с.
3. Водно-химический режим первого контура при вводе энергоблока атомной электростанции проекта АЭС-2006 в эксплуатацию. Нормы качества теплоносителя и средства их обеспечения (Изм.2.) : СТО 1.1.1.03.004.0980-2014. – Введено 01.02.2015. – М.: Концерн Росэнергоатом, 2014. – 46 с.
4. Рябчиков, Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов / Б. Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи принт, 2008. – 468 с.
5. Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchange. TRS No. 408. – Vienna : IAEA, 2002. – 115 p.
6. Внедрение намывной ионообменной фильтрации в установках спецводоочисток на действующих АЭС с РБМК-1000 / В. Ф. Тяпков [и др.] // Теплоэнергетика. – 2005. – № 7. – С. 36–41.
7. Application of membrane technologies for liquid radioactive waste processing. TRS No. 431. – Vienna : IAEA, 2004. – 156 p.
8. Водно-химический режим АЭС: реферативный обзор / Комплексное техническое бюро, отдел оборудования и научно-технической информации ; науч. ред. В. П. Брусаков. – Москва, 1984. – Вып. 6: Продукты коррозии в первом контуре реакторных систем. – 74 с.
9. Реагенты. Борная кислота : ГОСТ 9656 – 75. – Введ. 01.01.1977. – М.: Стандартиформ, 2008. – 9 с.
10. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа : ГОСТ 4011 – 72. – Введено 01.01.74. – М.: Стандартиформ, 2008. – 8 с.
11. Скуг, Д. Основы аналитической химии: в 2 т. / Д. Скуг, Д. Уэст. – М.: Мир, 1979. – Т. 1. – 480 с.
12. Гринвуд, Н. Н. Химия элементов: в 2 т. / Н. Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: БИНОМ, 2008. – Т. 1. – 608 с.
13. Kabay, N. Boron Separation Process / N. Kabay, M. Bryjak, N. Hilal. – Amsterdam: Elsevier, 2015. – 412 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-09863-5>
14. Power, P. P. The chemistry of boron and its speciation in plants / P. P. Power, W. G. Woods // Plant and Soil. – 1997. – Vol. 193. – P. 1–13.
15. Selective removal of cobalt species using nanofiltration membranes / K. Choo [et al.] // Environmental science and technology. – 2002. – Vol. 36. – P. 1330–1336. <https://doi.org/10.1021/es010724q>
16. Benes, P. Trace chemistry of aqueous solutions. General chemistry and radiochemistry / P. Benes, V. Majer. – Praga, Academia, 1980. – P. 83–88.
17. Role of charge (Donnan) exclusion in removal of arsenic from water by negatively charged porous nanofiltration membrane / A. Siedel [et al.] // Environmental engineering science. – 2001. – Vol. 18. – P. 105–113. <https://doi.org/10.1089/10928750151132311>
18. Surface charge characterization of nanofiltration membranes by potentiometric titrations and electrophoresis: functionality vs. zeta potential / H. Rho [et al.] // Desalination. – 2018. – Vol. 427. – P. 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.003>
19. Complexation of nickel ions by boric acid or (poly)borates / A. Graff [et al.] // Journal of Solution Chemistry. – 2017. – Vol. 46. – P. 25–43. <https://doi.org/10.1007/s10953-016-0555-x>
20. Давыдов, Ю. П. Основы радиохимии / Ю. П. Давыдов. – Минск : Выцэйшая школа, 2014. – 317 с.
21. Cobalt Speciation in Aqueous Solution and Sorbents on the Basis of Natural Dolomite for Cobalt Removal / A. I. Ivanets [et al.] // Cobalt: occurrence, uses and properties / Y. Kobayashi, H. Suzuki. – New York, Nova science publisher, Inc. 2013. – P. 191–214.
22. Химические проблемы атомной энергетики: в 3 т. / Л. Н. Москвин [и др.]. – Санкт-Петербург: BBM, 2016. – Т. 3: Коррозионные процессы в контурах ЯЭУ. – 238 с.
23. Formation of a heteronuclear hydrolysis complex in the $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ system / N. Torapava [et al.] // Dalton Transactions. – 2012. – Vol. 41. – P. 4451–4459. <https://doi.org/10.1039/c2dt30058c>

References

1. Decommissioning of pools in nuclear facilities NES No. NW-T-2.6. Vienna, International Atomic Energy Agency, 2015. 200 p.
2. Voronov V. N. *Chemical-engineering mode of NPP with water-water power reactors*. Moscow, MEI Publ., 2006. 390 p. (in Russian).
3. СТО 1.1.1.03.004.0980-2014. *Water chemistry of primary circuit for nuclear power plant unit commissioning NPP-2006. Coolant quality standard and resources of their provision. (Rev. 2)*. Moscow, Concern Rosenergoatom, 2014. 46 p. (in Russian).
4. Ryabchikov B. E. *Treatment of liquid radioactive waste*. Moscow, DeLi print Publ., 2008. 468 p. (in Russian).
5. Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchange. *Technical Reports Series no. 408*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 2002. 115 p.
6. Тяпков В. Ф. Implementation of powdered resin polishing in active water treatment plant at be in operation NPP with RBMK-1000. *Teploenergetika = Heat power engineering*, 2005, no. 7, pp. 36–41 (in Russian).
7. Application of membrane technologies for liquid radioactive waste processing. *Technical Reports Series no. 431*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 2004. 156 p.

8. Brusakov V. P. (ed.). *Water chemistry of NPP. Issue 6. Corrosion products in primary circuit of reactor systems*. Review. Moscow, 1984. 74 p. (in Russian).
9. State Standard 9656 – 75. *Reagents. Boric acid*. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 9 p. (in Russian).
10. State Standard 4011 – 72. *Drinking water. Determination method of total iron mass fraction*. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 8 p. (in Russian).
11. Skoog D. A., West D. M. *Fundamentals of analytical chemistry*. NY, Harper and Pow, Publishers, 1963. 964 p.
12. Greenwood N. N., Earnshaw A. *Chemistry of Elements*. Elsevier Ltd., 1984. 486 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-03718-8>
13. Kabay N., Bryjak M., Hilal N. *Boron Separation Process*. Amsterdam: Elsevier, 2015. 412 p. Kabay N., Bryjak M., Hilal N. *Boron Separation Process*
14. Power P. P., Woods W.G. The chemistry of boron and its speciation in plants. *Plant and Soil*, 1997, vol. 193, pp. 1–13.
15. Kwang-Ho Choo, Dae-Joong Kwon, Kwang-Won Lee, Sang-June Choi. Selective removal of cobalt species using nanofiltration membranes. *Environmental science and technology*, 2002, vol. 36, pp. 1330–1336. <https://doi.org/10.1021/es010724q>
16. Benes P., Majer V. *Trace chemistry of aqueous solutions. General chemistry and radiochemistry*. Praga, Academia, 1980, pp. 83–88.
17. Seidel A., Waypa J. J., Elimelech M. Role of charge (Donnan) exclusion in removal of arsenic from water by negatively charged porous nanofiltration membrane. *Environmental engineering science*, 2001, vol. 18, pp. 105–113. <https://doi.org/10.1089/10928750151132311>
18. Rho H., Chon K., Cho J. Surface charge characterization of nanofiltration membranes by potentiometric titrations and electrophoresis: functionality vs. zeta potential. *Desalination*, 2018, vol. 427, pp. 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.003>
19. Graff A., Barrez E., Baranek P., Bachet M., Bénézeth P. Complexation of nickel ions by boric acid or (poly)borates. *Journal of Solution Chemistry*, 2017, vol. 46, pp. 25–43. <https://doi.org/10.1007/s10953-016-0555-x>
20. Davydov Y. P. *Basics of radiochemistry*. Minsk, Vysheishaya shkola Publ., 2014. 317 p.
21. Ivanets A. I., Shashkova I. L., Davydov D. Y., Torapava V. V., Radkevich A. V. Cobalt Speciation in Aqueous Solution and Sorbents on the Basis of Natural Dolomite for Cobalt Removal. *Cobalt: occurrence, uses and properties*. New York, Nova science publisher, Inc. 2013, vol. 191, pp. 191–214.
22. Moskvina L. N., Efimov A. A., Pykhiteev O. Yu., Gusev B. A. *Chemical problems in nuclear power industry. Vol. 3 Corrosion processes in circuits of PRF*. Saint-Petersburg, VVM, 2016. 238 p. (in Russian).
23. Torapava N., Radkevich A., Persson I., Davydov D., Eriksson L. Formation of a heteronuclear hydrolysis complex in the Th^{IV}-Fe^{III} system. *Dalton Transactions*, 2012, vol. 41, no. 15, pp. 4451–4459. <https://doi.org/10.1039/c2dt30058c>

Информация об авторах

Зарубо Александр Михайлович – науч. сотрудник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны, Национальная академия наук Беларуси (223063, д. Прилесье, Луговослободской с/с, 47/22, Минский р-н, Минская обл., Республика Беларусь). E-mail: aliaksandr.zaruba@sosny.bas-net.by

Радкевич Артем Валерьевич – науч. сотрудник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны, Национальная академия наук Беларуси (223063, д. Прилесье, Луговослободской с/с, 47/22, Минский р-н, Минская обл., Республика Беларусь). E-mail: radkevich@sosny.bas-net.by

Коренькова Ольга Борисовна – мл. науч. сотрудник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны, Национальная академия наук Беларуси (223063, д. Прилесье, Луговослободской с/с, 47/22, Минский р-н, Минская обл., Республика Беларусь). E-mail: korenkova@sosny.bas-net.by

Вороник Надежда Ивановна – вед. науч. сотрудник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны, Национальная академия наук Беларуси (223063, д. Прилесье, Луговослободской с/с, 47/22, Минский р-н, Минская обл., Республика Беларусь). E-mail: ireplab06@mail.ru

Information about the authors

Alexander M. Zarubo – Researcher. The Joint Institute of Power and Nuclear Research – Sosny, National Academy of Sciences of Belarus (47/22, Prilesye district, Lugovaya Sloboda village council, Minsk district, 223063, Minsk region, Belarus). E-mail: aliaksandr.zaruba@sosny.bas-net.by

Artem V. Radkevich – Researcher. The Joint Institute of Power and Nuclear Research – Sosny, National Academy of Sciences of Belarus (47/22, Prilesye district, Lugovaya Sloboda village council, Minsk district, 223063, Minsk region, Belarus). E-mail: radkevich@sosny.bas-net.by

Olga B. Korenkova – Junior Researcher. The Joint Institute of Power and Nuclear Research – Sosny, National Academy of Sciences of Belarus (47/22, Prilesye district, Lugovaya Sloboda village council, Minsk district, 223063, Minsk region, Belarus). E-mail: korenkova@sosny.bas-net.by

Nadzey I. Voronic – Leading Researcher. The Joint Institute of Power and Nuclear Research – Sosny, National Academy of Sciences of Belarus (47/22, Prilesye district, Lugovaya Sloboda village council, Minsk district, 223063, Minsk region, Belarus). E-mail: ireplab06@mail.ru

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

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
INORGANIC CHEMISTRY

УДК 54.052:544.478
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-33-41>

Поступила в редакцию 28.11.2019
Received 28.11.2019

И. В. Мацукевич, Н. П. Крутько, Ю. В. Липай, Л. В. Овсенко

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

**НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ
И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ**

Аннотация. Найдены условия и изучены закономерности формирования наночастиц меди и никеля методом прямого восстановления из водных растворов в атмосфере азота и получены наноконпозиционные материалы на основе оксида магния и наночастиц меди, которые покрыты защитной оксидной оболочкой. Полученные материалы представляют интерес как сорбенты для очистки водных сред от токсических примесей, а также как катализаторы в органическом синтезе, в частности, для получения метанола из углекислого газа. Изучен фазовый состав, термическая стабильность, микроструктура наноконпозитов, а также их сорбционные свойства. Установлены высокие значения сорбционной емкости порошков оксида магния и наноконпозитов на его основе по отношению к ионам свинца и хрома – до 2989,0 и 499,9 мг/г соответственно.

Ключевые слова: наночастицы металлов, оксид магния, композиты, микроструктура, адсорбционные свойства, сорбционная емкость.

Для цитирования: Наноконпозиционные материалы на основе оксида магния и металлических наночастиц / И. В. Мацукевич [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 33–41. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-33-41>

Irina V. Matsukevich, Nikolay P. Krutko, Yuliya V. Lipai, Ludmila V. Ovseenko

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

NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON MAGNESIUM OXIDE AND METAL NANOPARTICLES

Abstract. The conditions and the patterns of copper and nickel nanoparticles formation by direct reduction from aqueous solutions of their salts in nitrogen atmosphere were studied, and nanocomposite materials based on magnesium oxide and metal nanoparticles coated with protective oxide shell were obtained. The obtained materials are of interest as sorbents for the purification of aqueous media from toxic impurities, as well as catalysts in organic synthesis, in particular for the production of methanol from carbon dioxide. Phase composition, thermal stability, microstructure of nanocomposites, as well as their sorption properties, were studied. The powders of magnesium oxide and nanocomposites based on it were found to have high sorption capacities with respect to lead and chromium ions – up to 2989.0 and 499.9 mg/g, respectively.

Keywords: metal nanoparticles, magnesium oxide, composites, microstructure, adsorption properties, sorption capacity

For citation. Matsukevich I. V., Krutko N. P., Lipai Yu. V., Ovseenko L. V. Nanocomposite materials based on magnesium oxide and metal nanoparticles. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 33–41 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-33-41>

Введение. Наноконпозиционные материалы на основе оксидов и наночастиц металлов интересны с точки зрения их применения для уменьшения негативного воздействия промышленности и сельского хозяйства на окружающую среду, предотвращения загрязнения воздуха, воды и почвы. Так, многие современные работы показали эффективность наноконпозитов на основе оксидов и металлических наночастиц в роли катализатора в процессах синтеза метанола из углекислого газа [1–7], сорбента токсических примесей из водных сред [7–11], фотокатализатора в процессах фотодеградации растворов антибиотиков [12]. Такие материалы могут найти применение как для решения одной из перечисленных проблем, так и для комплекса подобных задач, например,

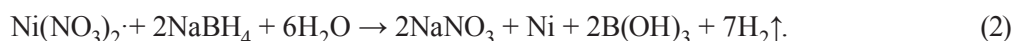
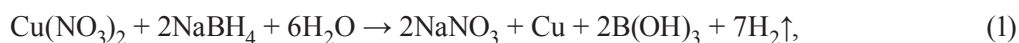
для восстановления участков, одновременно загрязненных ионами тяжелых металлов и красителями [13].

Индивидуальные наночастицы, так называемых нуль-валентных металлов, пригодны для очистки сельскохозяйственных и промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов [14] и нитрат-ионов [15], однако из-за высокой поверхностной энергии частицы металла агломерируют, что ведет к снижению их реакционной способности. Авторами работ [9, 10] показано, что использование матрицы-носителя с развитой поверхностью позволяет оказывать влияние на рост и размер кристаллитов металла. Кроме того, преимуществом наноконпозиционных материалов на основе оксида-носителя и металлических наночастиц является то, что они могут одновременно выполнять две функции – сорбента и катализатора. Синергия химических и физико-химических процессов, протекающих при контакте такого материала с очищаемой водной средой, позволяет достичь рекордно высокой степени очистки за очень короткое время контакта. В связи с этим проведение исследований, направленных на синтез и изучение адсорбционных свойств новых наноконпозиционных материалов на основе оксида магния и металлических наночастиц, представляется актуальным, научно и практически значимым.

Цель работы – изучение закономерностей формирования наночастиц меди и никеля методом химического восстановления металлов из водных растворов в атмосфере азота, получение наноконпозиционных материалов на основе оксида магния и металлических наночастиц, установление закономерностей влияния микроструктуры поверхности носителя на морфологию наночастиц металла и его адсорбционные свойства, исследование термической стабильности полученных композитов, изучение сорбционной активности порошков оксида магния и наноконпозиционных на его основе по отношению к ионам свинца и хрома в водных средах.

Методика эксперимента. Синтез и подготовка образцов. Для синтеза пористых материалов на основе MgO и металлических наночастиц в качестве матрицы-носителя использовали порошки оксида магния, полученные методом осаждения и глицин-цитрат-нитратным методом по методикам, изложенным в работе [16].

В первую очередь проводили синтез наночастиц меди (или никеля) методом прямого химического восстановления, описанном в работах [8, 14, 15]. Для этого готовили 0,02 М водные растворы нитратов, используя в качестве исходного реактива $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Раствор нитрата помещали в трехгорлую колбу, в которую через подводной капилляр со шлифом подавался газообразный азот из баллона с газом высокой чистоты (содержание O_2 составляло не более 0,001 об. %). После пропускания азота в течение 30 мин в колбу из капельной воронки подавали раствор NaBH_4 (ТУ 1-92-162-90, марка А) со скоростью 2–3 мл/мин при постоянном перемешивании на магнитной мешалке IKA C-MAG HS-7, при этом боргидрид натрия брали с 50 %-ным мольным избытком (при объемном соотношении растворов 1:1). После добавления первых капель раствора восстановителя наблюдалось местное потемнение раствора и образование коллоида, содержащего наночастицы металла. Образование металлических наночастиц происходило в соответствии с обобщенными уравнениями химических реакций:



После подачи в реактор всего объема раствора боргидрида натрия к полученной смеси добавляли спиртовую суспензию оксида магния, которую готовили с использованием 96 %-ного этилового спирта, предварительно обезгаженного продувкой азотом, и с последующей обработкой этой спиртовой суспензии в ультразвуковой ванне с рабочей частотой $17 \pm 1,7$ кГц в течение 20 мин. Полученную смесь направляли также на ультразвуковую обработку в течение 30 мин, далее фильтровали и сушили на воздухе при температуре 200–250 °С в течение 3 ч.

Оборудование и методы исследования. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Микроструктуру порошков исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Quanta 3D FEG (США).

Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx (Германия) в динамической воздушной атмосфере при нагревании от 20 до 1000 °C со скоростью 5 град/мин.

Адсорбционные свойства образцов оценивали объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США) из изотерм низкотемпературной (–196 °C) статической физической адсорбции–десорбции азота. Удельную поверхность определяли многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($A_{\text{БЭТ}}$, м²/г). Удельный объем пор ($V_{\text{sp des}}$, см³/г), средний диаметр пор ($D_{\text{sp des}}$, нм) и распределение пор по размерам в линейной форме определяли методом Барретта–Джойнера–Халенды, используя десорбционную ветвь изотермы. Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 200 °C и остаточном давлении $133,3 \cdot 10^{-3}$ Па.

Растворы с начальной концентрацией ионов свинца (II) 3000 мг/л и хрома (III) 500 мг/л готовили с использованием $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а.) и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) соответственно. После добавления навески сорбента MgO растворы выдерживали при постоянном перемешивании. Через различные временные интервалы фильтровали, а затем отбирали аликвоты растворов. Концентрации ионов тяжелых металлов в растворах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ContrAA 300 (Германия) с пламенным атомизатором. Сорбционную емкость (q_t , мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m,$$

где C_0 и C_t – начальная концентрация ионов тяжелого металла и их концентрация после контакта сорбента с раствором в течение времени t соответственно, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса навески сорбента, г. По истечении 2 ч контакта с очищаемой водной средой сорбент отфильтровывали и сушили при температуре 100 °C в течение 2 ч.

Результаты и их обсуждение. По результатам РФА установлено, что в случае использования в качестве матрицы-носителя оксида магния, полученного глицин-цитрат-нитратным методом, композиционные материалы представляли собой слабоокристаллизованный гидроксид магния с примесями металлов и их окислов (рис. 1, б). В то время как композиты на основе оксида магния, полученного методом осаждения, состояли из основной фазы MgO (рис. 1, а), фаз соответствующих металлов и их окислов. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [16], в соответствии с которыми порошки MgO, синтезированные глицин-цитрат-нитратным методом, являются более высокодисперсными по сравнению с порошками оксида магния, полученными методом осаждения, и, следовательно, более реакционноспособными. На микрофотографиях композиционных материалов $\text{MgO}^{\text{--}}\text{Cu}$ и $\text{MgO}^{\text{*}}\text{--Cu}$ (табл. 1) можно рассмотреть

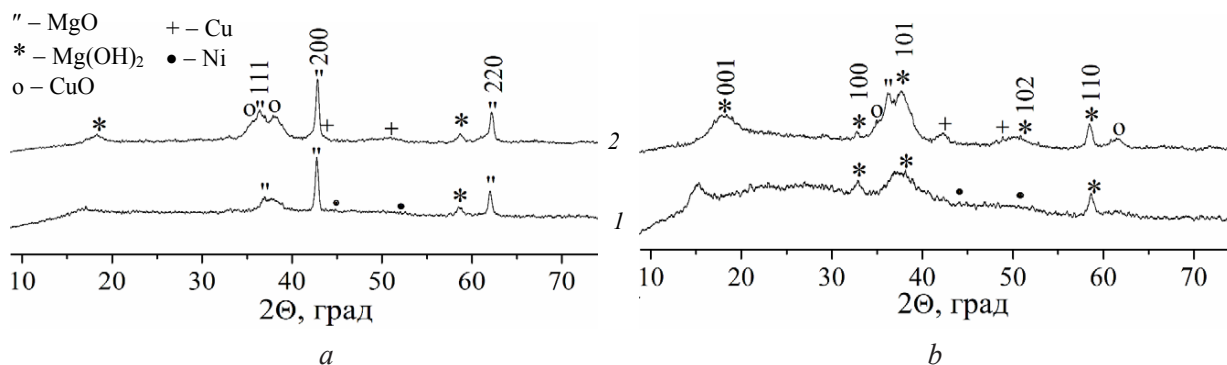


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов на основе оксида магния, полученного методом осаждения (а) и глицин-цитрат-нитратным методом (б), с добавками никеля (1) и меди (2)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of nanocomposites based on magnesium oxide obtained by deposition (a) and glycine-citrate-nitrate method (b), with the addition of nickel (1) and copper (2)

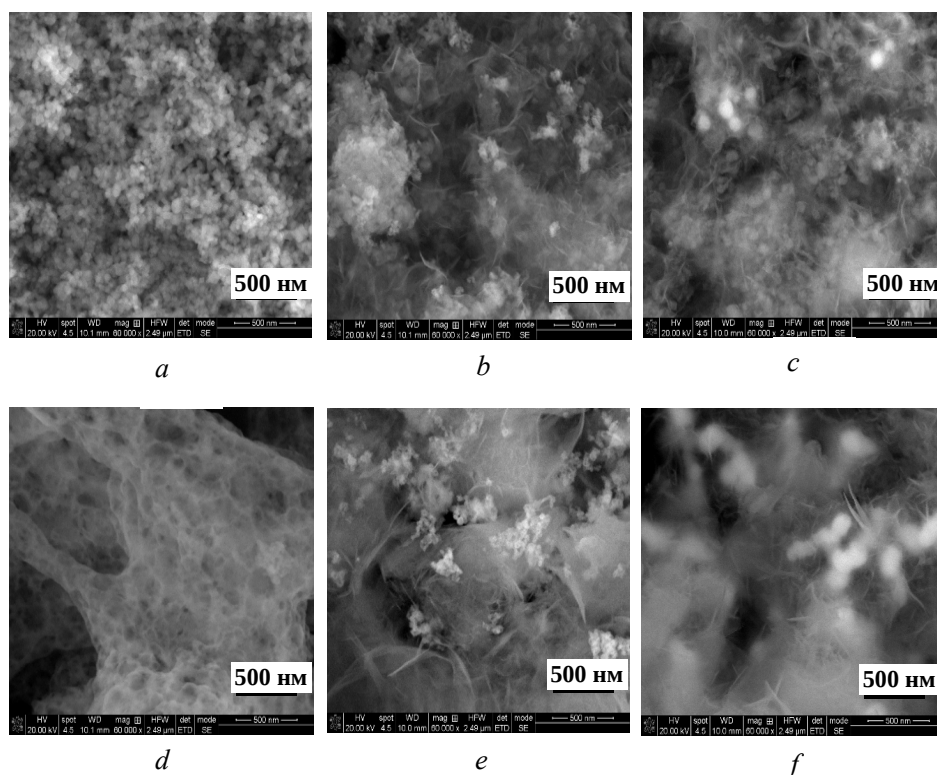


Рис. 2. Электронные микрофотографии оксида магния, полученного методом осаждения (*a*) и глицин-цитрат-нитратным методом (*d*), а также образцов на его основе MgO^{*}–Cu (*b*), MgO^{*}–Ni (*c*), MgO^{*}–Cu (*e*), MgO^{*}–Ni (*f*)

Fig. 2. Electronic micrographs of magnesium oxide obtained by (*a*) precipitation and the glycine-citrate-nitrate method (*d*), as well as samples based on it: MgO^{*}–Cu (*b*), MgO^{*}–Ni (*c*), MgO^{*}–Cu (*e*), MgO^{*}–Ni (*f*)

наночастицы меди размером 30–60 нм (рис. 2, *b*, *e*), которые собраны в более крупные агломераты, при этом их размеры практически не зависели от предыстории синтеза матрицы-носителя. Для композитов MgO^{*}–Ni и MgO^{*}–Ni размеры частиц никеля были заметно большими и составляли соответственно около 90 и 120 нм (рис. 2, *c*, *f*).

Таблица 1. Удельная поверхность ($A_{\text{ВЕТ}}$), общий объем пор ($V_{\text{sp des}}$), и средний диаметр пор ($D_{\text{sp des}}$) оксида магния, полученного различными методами, и нанокompозитов на его основе

Table 1. Specific surface ($A_{\text{ВЕТ}}$), total pore volume ($V_{\text{sp des}}$) and average pore diameter ($D_{\text{sp des}}$) of magnesium oxide obtained by different methods and nanocomposites based on it

Образец	$A_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{sp des}}$, см ³ /г	D , нм
MgO [*]	124	1,038	35
MgO [*] –Cu	86,2	0,468	22
MgO [*] –Ni	74,9	0,409	23
MgO [*]	41,3	0,173	19
MgO [*] –Cu	130	0,666	21
MgO [*] –Ni	89,3	0,368	17

Примечание: ^{*} – порошок MgO, полученный методом осаждения,
^{*} – порошок MgO, полученный глицин-цитрат-нитратным методом.

При температурах до 200 °С потеря массы на кривых термогравиметрического анализа композитов с добавкой меди и никеля на основе оксида магния, полученного различными методами (рис. 3, *a*), составила 3,8–6,5 % и обусловлена удалением физически связанной воды. Далее потеря массы (15,3–23,6 %), очевидно, связана с высвобождением химически связанной воды

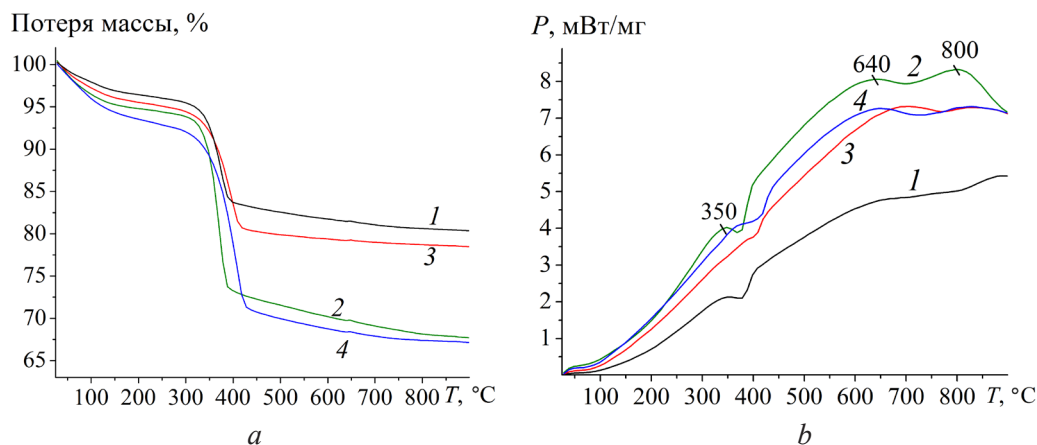


Рис. 3. Термогравиметрический анализ (а) и дифференциальная сканирующая калориметрия (b) композитов с добавкой меди (1, 2) и никеля (3, 4) на основе оксида магния, полученного методом осаждения (1, 3) и глицин-цитрат-нитратным методом (2, 4)

Fig. 3. Thermogravimetric analysis (a) and differential scanning calorimetry (b) of composites with the addition of copper (1, 2) and nickel (3, 4) based on magnesium oxide obtained by the precipitation method (1, 3) and glycine-citrate-nitrate method (2, 4)

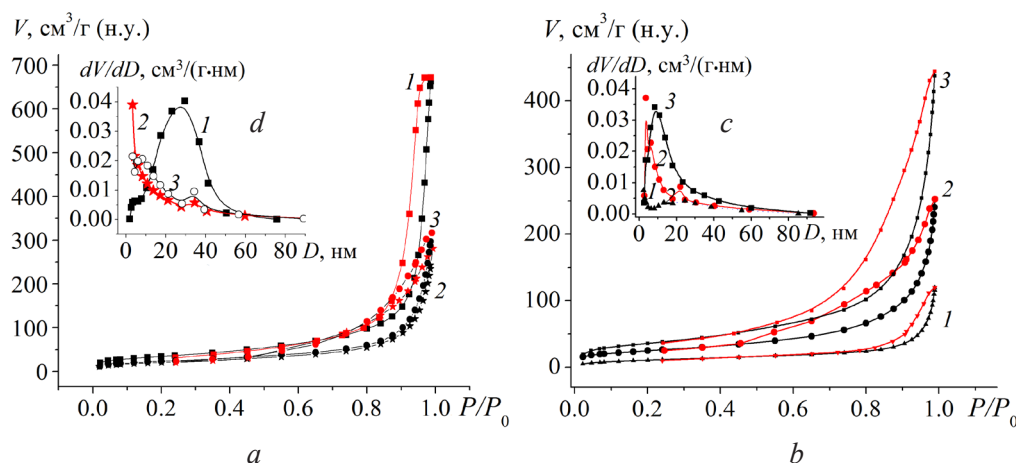


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (а, b) и дифференциальные распределения мезопор по размерам в линейной форме (с, d) нанокompозитов на основе оксида магния, полученного методом осаждения (а, d) и глицин-цитрат-нитратным методом (b, c): 1 – без добавки; 2 – с добавкой никеля; 3 – с добавкой меди

Fig. 4. Isotherms of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen (a, b) and differential size distributions of mesopores in the linear form (c, d) of nanocomposites based on magnesium oxide obtained by the precipitation method (a, d) and glycine-citrate nitrate method (b, c): 1 – without additive; 2 – with the addition of nickel; 3 – with the addition of copper

и относится к разложению гидроксида магния с образованием MgO. Согласно результатам дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 3, b), можно предположить, что окисление наночастиц меди в составе композитов происходит в несколько этапов, которым соответствуют экзотермические пики при температурах около 350, 640, 800 °C, при этом прироста массы образцов не происходит, что можно объяснить значительной потерей массы вследствие потери физически и химически связанной воды.

Изотермы адсорбции-десорбции азота порошков MgO и нанокompозитов, полученных на его основе (рис. 4, a, b), относятся к четвертому типу изотерм, присущему мезопористым адсорбентам с размером пор $2 \leq D \leq 50$ нм. Форма петель капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах в области полимолекулярной адсорбции указывает на то, что в образцах присутствуют поры, эквивалентные и цилиндрическим, и щелевидным мезопорам одновременно. Кривая распределения пор по размерам порошка оксида магния, полученного методом осаждения (рис. 4, d, кривая 1), показывает гомогенность мезопор исходного порошка с максимумом 30 нм, после добавления наночастиц распределение пор по размерам приобретает бимодальный харак-

тер при максимумах 8,4 и 34 нм для композита $\text{MgO}''\text{--Ni}$, 3,3 и 35 нм – для $\text{MgO}''\text{--Cu}$. В случае использования в качестве матрицы-носителя MgO , полученного глицин-цитрат-нитратным методом (рис. 4, с), исходный порошок характеризовался неупорядоченной структурой с широким распределением пор по размерам, с введением никеля наблюдалось появление трех характеристических пиков – при 3,5, 6 и 22 нм, при этом для образца $\text{MgO}^*\text{--Cu}$ было характерно мономодальное распределение с максимумом 8,4 нм.

Значения удельной поверхности для нанокompозитов на основе MgO , полученного методом осаждения, при введении металлов значительно снижались (в 1,4–1,7 раза), что может быть связано с тем, что частицы металлов занимают межпластинчатое положение в структуре пористого MgO , повторяющего выраженную слоистую структуру своего предшественника $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [17]. В случае нанокompозитов на основе MgO , полученного глицин-цитрат-нитратным методом с микроструктурой, характеризующейся присутствием агломератов частиц преимущественно шарообразной формы, наблюдалась противоположная закономерность – значения удельной поверхности возрастали в 2,2 и 3,1 раза для образцов $\text{MgO}^*\text{--Ni}$ и $\text{MgO}^*\text{--Cu}$ соответственно. Это легко объясняется развитием поверхности не столько ввиду осаждения наночастиц металлов, сколько образованием во время процесса осаждения наночастиц металлов в водной среде $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в форме (подобной описанной в работе [10]) пластин-лепестков. Значения удельной поверхности исследованных нанокompозитов варьировались в пределах 71,5–130 м²/г (табл. 1).

Наибольшая сорбционная емкость по отношению к ионам свинца (II) и хрома (III) наблюдалась для оксида магния, полученного глицин-цитрат-нитратным методом, при этом близкое к максимальному значение сорбционной емкости достигалось уже после 30 мин контакта сорбента с водной средой как в случае хрома, так и свинца (табл. 2), что легко объясняется высокой реакционной способностью ввиду малых размеров частиц. По истечении 2 ч контакта сорбента с очищаемой водной средой сорбционная емкость порошков оксида магния была практически одинаковой и составила 2989 мг/г для ионов свинца (II) и 499,9 мг/г для ионов хрома (III). Полученные значения сорбционной емкости для ионов свинца хорошо согласуются с данными работы [18].

Таблица 2. Эффективность сорбции тяжелых металлов Pb (II) и Cr (III) оксидом магния и композитами, полученными на его основе

Table 1. Efficiency of sorption of heavy metals Pb (II) and Cr (III) by magnesium oxide and composites based on it

Образец	Время контакта с раствором t , ч	Pb(II)		Cr(III)	
		C_p , мг/л	q_p , мг/г	C_p , мг/л	q_p , мг/г
MgO''	0,5	139,6	2860,4	281,5	218,5
	2	11,1	2989,0	1,2	498,8
MgO^*	0,5	51,3	2948,7	0,06	499,9
	2	11,1	2988,9	0,2	499,8
$\text{MgO}''\text{--Cu}$	0,5	237,2	2762,8	284,7	215,3
	2	215,4	2784,6	203,5	296,5
$\text{MgO}^*\text{--Cu}$	0,5	237,7	2762,3	250,3	249,7
	2	209,5	2790,5	97,0	403,0

Рекордно высокие величины сорбционной емкости как в случае ионов свинца, так в случае ионов хрома, могут объясняться и последовательно, и параллельно протекающими процессами – адсорбционными, хемосорбционными и химическими. По результатам РФА отработанных сорбентов после сушки на воздухе при температуре 100 °С предложена следующая интерпретация механизма удаления ионов свинца и хрома из водных сред. Ввиду высокой реакционной способности при попадании в водную среду оксид магния частично или полностью превращается в гидроксид магния с более развитой поверхностью, чем исходный материал. За счет ионообменных процессов значительное количество ионов тяжелых металлов удаляется, осаждаясь на поверхности сорбента с образованием малорастворимых соединений (при удалении свинца (II) – $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCu_6O_8 ; при удалении

хрома (III) – $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Cr_2O_5 , CrO_3 , CuCr_2O_4). Далее этот композиционный материал сложного состава выполняет роль сорбента.

Нанокмпозиты, полученные на основе оксида магния и наночастиц меди, также показали достаточно высокую степень очистки (до 2790,5 мг/л для свинца (II) и до 403 мг/л для хрома (III)), при этом, по нашим данным, присутствие меди обеспечивает несколько большую химическую стабильность сорбента в процессах удаления ионов хрома и свинца из водных сред.

Заключение. Таким образом, в настоящей работе найдены условия и изучены закономерности формирования наночастиц меди и никеля методом прямого восстановления из водных растворов их солей в атмосфере азота и получены нанокмпозиционные материалы на основе оксида магния и наночастиц металлов, которые покрыты защитной оксидной оболочкой. Изучен фазовой состав, термическая стабильность, микроструктура нанокмпозитов, а также установлено влияние морфологии поверхности носителя (оксида магния) на адсорбционные свойства нанокмпозиционных материалов, полученных на основе оксида магния и металлических наночастиц. Получены рекордно высокие величины сорбционной емкости порошков оксида магния и нанокмпозитов на его основе по отношению к ионам свинца и хрома – до 2989,0 и 499,9 мг/г соответственно.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Т. Ф. Кузнецовой (ИОНХ НАН Беларуси) за помощь в исследовании адсорбционных свойств, Л. В. Кульбичкой и Н. Л. Будейко (ИОНХ НАН Беларуси) за запись рентгеновских дифрактограмм, О. А. Сычёвой (ИОНХ НАН Беларуси) за запись кривых ТГ и ДСК, а также В. Фрузу (Институт физической химии Румынской академии) за помощь в получении данных электронной микроскопии и полезные замечания, сделанные при обсуждении работы.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Румынской академии в рамках белорусско-румынского проекта «Пористые материалы на основе MgO и металлических наночастиц для применения в катализе» (договор X18-PA017).

Acknowledgements. Authors are grateful to T. F. Kuznetsova (IGIC of the NAS of Belarus) for the help in studying the adsorption properties, to L. V. Kulbitskaya and N. L. Budeiko (IGIC of the NAS of Belarus) for recording X-ray diffraction patterns, to O. A. Sycheva (IGIC of the NAS of Belarus) for recording the TG, DTG, and DSC curves, and also to Victor Fruz (Institute of Physical Chemistry of the Romanian Academy) for the help in obtaining electron microscopy data and useful comments made during the discussion of the work.

This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Basic Research and the Romanian Academy in the framework of the Belarusian-Romanian project “Porous materials based on MgO and metal nanoparticles for use in catalysis” (agreement № X18-RA017).

Список использованных источников

1. New insights into CO_2 methanation mechanisms on Ni/MgO catalysts by DFT calculations: Elucidating Ni and MgO roles and support effects / J. Huang [et al.] // *Journal of CO_2 Utilization*. – 2019. – Vol. 33. – P. 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.04.022>
2. Ni supported on $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ as a highly selective and stable catalyst for H_2 production via the glycerol steam reforming reaction / N. D. Charisiou [et al.] // *Intern. Journal of hydrogen energy*. – 2018. – Vol. 44 (1). – P. 256–273. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.165>
3. Magnetic Field Acceleration of CO_2 Reforming of Methane over Novel Hierarchical Co/MgO Catalyst in Fluidized Bed Reactor / J. Li [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 350. – P. 496–506. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05>
4. Feng, X. Insight into MgO promoter with low concentration for the carbon-deposition resistance of Ni-based catalysts in the CO_2 reforming of CH_4 / X. Feng, J. Feng, W. Li // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 39. – P. 88–98. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62928-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62928-0)
5. Highly stable and anti-coking Ni/MoCeZr/MgAl₂O₄-MgO complex support / X. Li [et al.] // *Energy Conversion and Management*. – 2019. – Vol. 179. – P. 166–177. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.067>
6. Dasireddy, V. D. B. C. Correlation between synthesis pH, structure and Cu/MgO/ Al_2O_3 heterogeneous catalyst activity and selectivity in CO_2 hydrogenation to methanol / V. D. B. C. Dasireddy, N. S. Štefančič, B. Likozar // *Journal of CO_2 Utilization*. – 2018. – Vol. 28. – P. 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.09.002>
7. Krasae, N. Enhanced nitrogen selectivity for nitrate reduction on Cu-nZVI by TiO_2 photocatalysts under UV irradiation / N. Krasae, K. Wantala // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 380. – P. 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.023>
8. Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites / C. Wang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – Vol. 268. – P. 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.023>
9. Sensitive determination of bisphenol A, 4-nonylphenol and 4-octylphenol by magnetic solid phase extraction with Fe@MgAl-LDH magnetic nanoparticles from environmental water samples / Q. Zhou [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – Vol. 182. – P. 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.071>

10. Mg(OH)₂ Supported Nanoscale Zero Valent Iron Enhancing the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution / Liu M. [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. – Vol. 7 – P. 7961–7969. <https://doi.org/10.1021/am509184e>
11. Gram-grade Cr (VI) adsorption on porous Fe@SiO₂ hierarchical microcapsules / W. Liu [et al.] // *J. of Water Process Engineering*. – 2016. – Vol. 12. – P. 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.07.003>
12. Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zerovalent iron / X. Weng [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2017. – Vol. 147. – P. 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.023>
13. Facile fabrication of Fe@MgO magnetic nanocomposites for efficient removal of heavy metal ion and dye from water / L. Ge [et al.] // *Powder Technology*. – 2018. – Vol. 326. – P. 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.003>
14. Residual impact of aged nZVI on heavy metal-polluted soils / C. Fajardo [et al.] // *Science of The Total Environment*. – 2015. – Vol. 535. – P. 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.067>
15. Su, C. Nitrate Reduction by Zerovalent Iron: Effects of Formate, Oxalate, Citrate, Chloride, Sulfate, Borate, and Phosphate / C. Su, R. W. Puls // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 38 (9). – P. 2715–2720. <https://doi.org/10.1021/es034650p>
16. Влияние метода получения на адсорбционные свойства наноструктурированного порошка оксида магния / И. В. Мацукевич [и др.] // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 281–288. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-281-288>
17. Синтез и адсорбционные свойства наноструктурированных порошков Mg(OH)₂ и MgO / И. В. Мацукевич [и др.] // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2017. – № 4. – С. 38–44.
18. Investigation on the efficiency and mechanism of Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles / Ch. Xiong [et al.] // *Journal of Hazardous Materials* – 2015. – Vol. 299. – P. 664–674. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.008>

References

1. Huang J., Li X., Wang X., Fang X., Wang H., Xu X. New insights into CO₂ methanation mechanisms on Ni/MgO catalysts by DFT calculations: Elucidating Ni and MgO roles and support effects. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, vol. 33, pp. 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.04.022>
2. Charisiou N. D., Papageridis K. N., Tzounis L., Sebastian V., Hinder S. J., Baker M. A., AlKetbi M., Polychronopoulou K., Goula M. A. Ni supported on CaO-MgO-Al₂O₃ as a highly selective and stable catalyst for H₂ production via the glycerol steam reforming reaction. *International Journal of hydrogen energy*, 2018, vol. 44 (1), pp. 256–273. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.165>
3. Li J., Li J., Zhu Q., Li H. Magnetic Field Acceleration of CO₂ Reforming of Methane over Novel Hierarchical Co/MgO Catalyst in Fluidized Bed Reactor // *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 350, pp. 496–506. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05>
4. Feng X., Feng J., Li W. Insight into MgO promoter with low concentration for the carbon-deposition resistance of Ni-based catalysts in the CO₂ reforming of CH₄. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, vol. 39, pp. 88–98. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(17\)62928-0](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(17)62928-0)
5. Li X., Huang Y., Zhang Q., Luan Ch., Vinokurov V.A. Huang W. Highly stable and anti-coking Ni/MoCeZr/MgAl₂O₄-MgO complex support. *Energy Conversion and Management*, 2019, vol. 179, pp. 166–177. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.067>
6. Dasireddy V. D. B. C., Štefančič N. S., Likožar B. Correlation between synthesis pH, structure and Cu/MgO/Al₂O₃ heterogeneous catalyst activity and selectivity in CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, vol. 28, pp. 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.09.002>
7. Krasae N., Wantala K. Enhanced nitrogen selectivity for nitrate reduction on Cu-nZVI by TiO₂ photocatalysts under UV irradiation. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 380, pp. 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.023>
8. Wang C., Luo H., Zhang Z., Wu Y., Zhang J., Chen Sh. Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, vol. 268, pp. 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.023>
9. Zhou Q., Lei M., Li J., Zhao K., Liu Y. Sensitive determination of bisphenol A, 4-nonylphenol and 4-octylphenol by magnetic solid phase extraction with Fe@MgAl-LDH magnetic nanoparticles from environmental water samples. *Separation and Purification Technology*, 2017, vol. 182, pp. 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.071>
10. Liu M., Wang Y., Chen L., Zhang Y., Lin Zh. Mg(OH)₂ Supported Nanoscale Zero Valent Iron Enhancing the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 7961–7969. <https://doi.org/10.1021/am509184e>
11. Liu W., Ma J., Sun S., Chen K. Gram-grade Cr (VI) adsorption on porous Fe@SiO₂ hierarchical microcapsules. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, vol. 12, pp. 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.07.003>
12. Weng X., Cai W., Lin Sh., Chen Z. Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zerovalent iron. *Applied Clay Science*, 2017, vol. 147, pp. 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.023>
13. Ge L., Wang W., Peng Z., Tan F., Wang X., Chen J., Qiao X. Facile fabrication of Fe@MgO magnetic nanocomposites for efficient removal of heavy metal ion and dye from water. *Powder Technology*, 2018, vol. 326, pp. 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.003>
14. Fajardo C., Gil-Diaz M., Costa G., Alonso J., Guerrero A. M., Nande M., Lobo M. C., Martin M. Residual impact of aged nZVI on heavy metal-polluted soils. *Science of The Total Environment*, 2015, vol. 535, pp. 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.067>

15. Su C., Puls R. W. Nitrate Reduction by Zerovalent Iron: Effects of Formate, Oxalate, Citrate, Chloride, Sulfate, Borate, and Phosphate. *Environmental Science & Technology*, 2004, vol. 38, no. 9, pp. 2715–2720. <https://doi.org/10.1021/es034650p>
16. Matsukevich I. V., Krutko N. P., Ovseenko L. V., Polhovskaja O. V., Gubickij D. V., Vashook V. V. Effect of preparation method on physicochemical properties of nanostructured MgO powder. *Vesti Natsyynal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2018, vol. 54, no 3, pp. 281–288 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-281-288>
17. Matsukevich I. V., Ruchets A. N., Krutko N. P., Kulbitskaya L. V., Kuznetsova T. F., Vashook V. V. Synthesis and adsorption properties of nanostructure powders $Mg(OH)_2$ and MgO. *Vesti Natsyynal'nei akademii navuk Belarusi. Seryyakhichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no. 4, pp. 38–44 (in Russian).
18. Xiong Ch., Wang W., Tan F., Luo F., Chen J., Qiao X. Investigation on the efficiency and mechanism of Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, vol. 299, pp. 664–674. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.008>

Информация об авторах

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

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

Липай Юлия Владимировна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Yuliya.M@tut.by

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

Information about of authors

Irina V. Matsukevich – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irinavas.k1975@gmail.com

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

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

Ludmila V. Ovseenko – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director. 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

КАЛОИДНАЯ ХИМИЯ COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 541.182
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-42-50>

Поступила в редакцию 25.06.2019
Received 25.06.2019

Т. Ф. Кузнецова, А. И. Иванец, О. Н. Опанасенко, О. Л. Жигалова,
О. В. Лукша, Ю. Д. Саука

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

МАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ МНОГОМЕРНОГО ПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА

Аннотация. Изотермические данные поверхностного натяжения растворов смеси поверхностно-активных веществ и низкотемпературной сорбции азота многомерным пористым кремнеземом, полученным путем матричного синтеза, доказывают комплементарность его свойств и свойств мицелл ПАВ. Измеренные изотермы газовой сорбции относятся к типу IV, присущему мезопористым адсорбентам. Удельная поверхность по БЭТ составляет 600–800 м²/г, а объем пор по Гурвичу – 0,7–1,0 см³/г. С увеличением молярной доли неионного компонента значения данных величин уменьшаются, упорядоченная текстура SiO₂, характерная для мезопористого молекулярного сита МСМ-48, разрушается, межплоскостное расстояние d₂₁₁ становится < 3,31 нм, и NLDFT-распределение из мономодального трансформируется в полимодальное.

Ключевые слова: матричный синтез, МСМ-48, мезопористые адсорбенты, капиллярно-конденсационный гистерезис

Для цитирования. Матричный синтез многомерного пористого кремнезема / Т. Ф. Кузнецова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 42–50. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-42-50>

Tatyana F. Kouznetsova, Andrei I. Ivanets, Olga N. Opanasenko, Oksana L. Zhigalova,
Olga V. Luksha, Justyna D. Sauka

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

TEMPLATE SYNTHESIS OF MULTIDIMENSIONAL POROUS SILICA

Abstract. Isothermal data of superficial tension of solutions of surfactant mixture and low-temperature nitrogen sorption of multidimensional porous silica received by template synthesis prove complementarity of its properties and properties of SAA micelles. The measured isotherms of gas sorption belong to IV Type inherent in mesoporous adsorbents. The BET specific surface area is 600–800 м²/g, and the Gurvich pore volume is 0.7–1.0 cm³/g. With increase in mole fraction of nonionic component these values decrease, the ordered texture of SiO₂, characteristic of MCM-48 mesoporous molecular sieve, collapses, d₂₁₁-spacing becomes < 3.31 nm, and NLDFT distribution is transformed from monomodal to polymodal one.

Keywords: template synthesis, MCM-48, mesoporous adsorbents, capillary and condensation hysteresis

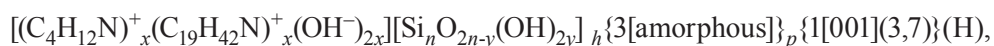
For citation. Kouznetsova T. F., Ivanets A. I., Opanasenko O. N., Zhigalova O. L., Luksha O. V., Sauka J. D. Template synthesis of multidimensional porous silica. *Vestsi Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 42–50 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-42-50>

Введение. Применение гетерогенных систем в новых технологиях защиты окружающей среды, медицине и высокоэнергетических адсорбционных процессах стимулирует интенсивное изучение теории и практики адсорбции и способствует синтезу адсорбентов, катализаторов и пористых функциональных материалов с новыми важными свойствами. Создание вторичных мезопор в каркасной структуре цеолитов, равно как и синтез многомерных пористых материалов с заданным полимодальным распределением пор, сочетающих микро- и мезопоры по классификации [1, 2], особенно важны для тех химических производств, где гетерогенная система работает при низких температурах реакции или необходимы умеренные температуры ее регенерации [3–6]. Наличие мезопор увеличивает доступ больших молекул реагентов во внешние открытые

поры упорядоченного пористого неорганического материала, что эквивалентно росту его внешней поверхности.

Много работ в настоящее время сосредоточено на золь-гель синтезе мезопористых мезофазных материалов типа «хозяин–гость» и на понимании роли вещества–«гостя» или матрицы в пространственном упорядочении пористых тел [7]. В общем смысле матричный синтез определяют как процесс, в ходе которого в «хозяине» создаются полости, соответствующие молекулам «гостя», а матрицу распознают как часть системы, вокруг которой оксидные единицы полимеризуются или организуются в кристаллическую решетку.

Известно, что матричный синтез кремнезема на органическом веществе–«госте» катионной природы, в качестве которого обычно выступают гидроксиды тетраметиламмония, гексадецилтриметиламмония или цетилпиридиния и др., приводит к получению мезопористых материалов класса M41S, объединяющих силикаты с гексагональной упаковкой цилиндрических пор типа MCM-41 и SBA-15 или с кубической – MCM-48 и пластинчатой упаковкой – MCM-50 и т. д. Эти материалы демонстрируют узкие распределения пор по размерам, аналогичные классическим кристаллическим микропористым молекулярным ситам, но с преобладающим размером пор в мезомасштабе от 2 до 50 нм [3]. Их состав и строение на примере MCM-41 описываются «кристаллохимической схемой» [8]:



где символ (H) относится к гексагональной кристаллической системе, а левые нижние индексы $_h$ и $_p$ – к «хозяину» или поре соответственно (от английских «Hexagonal», «host» и «pore»). После удаления матрицы схема MCM-41 выглядит таким образом [8]:



Высокостабильные мезопористые силикатные материалы SBA-типа с утолщенными стенками пор, содержащими микропоры, получают в кислой среде ($pH \approx 2-5$), используя в роли матрицы неионные триблоксополимеры или полимеры с длинными полиэтиленоксидными цепями (Pluronic F127, F108, F98, смеси Pluronic P123 и Pluronic F127 и др.) [9].

Настоящая работа посвящена изучению пространственного соответствия структурных разновидностей «гостя» порам и пустотам, формируемым в геле–«хозяине». Сочетание основных механизмов золь-гель технологии и химии поверхностно-активных веществ позволяет находить новые «ниши» для исследований в данной области, калибруя размер и распределение пор по размеру, а также детализируя форму пор, сорбционные и капиллярно-конденсационные свойства в зависимости от природы матрицы. Матрицей в работе служила смесь неионного и катионного поверхностно-активных веществ. Эффект подобной смеси был показан нами ранее [10]. Ее дополнительным преимуществом, помимо нетоксичности, биоразлагаемости и малой стоимости, является возможность синтеза термо- и гидростабильных материалов с достаточно толстыми стенками пор, малым размером частиц, высокой удельной поверхностью и минимальными проблемами массопереноса при адсорбции и диффузии.

Экспериментальная часть. Объектом исследования служил мезопористый оксид кремния(IV), сравнимый по сорбционным и текстурным свойствам с материалами типа M41S с гексагональными или кубическими порами. Синтез оксида кремния(IV), как «хозяина», осуществляли при комнатной температуре методом осаждения гидроксида на супрамолекулярной матрице («госте»), являющейся смесью неионного Tween-80 (сорбитан *бис*(полиоксиэтилен) моноолеат ($C_{64}H_{126}O_{124}$)) и катионного Stabiram (соль четвертичного аммония в водно-спиртовом растворе ($C_{21}H_{46}N$)) поверхностно-активных веществ в молярных соотношениях 0,2/0,8, 0,5/0,5 и 0,8/0,2. В водный раствор жидкого стекла (13729 Sigma-Aldrich; марка «ч.»; $NaOH \geq 10\%$; $SiO_2 \geq 27\%$; плотность $1,39\text{ г/см}^3$ при 293 K) с концентрацией SiO_2 5,5 мас.%, нагретый до 313 K, вносили смесь Tween-80 / Stabiram в концентрации 5,0 мас.%. Для нейтрализации гидроксида натрия в раствор вводили серную кислоту (35 мас.%) и выдерживали смесь в течение получаса в кислой

среде при 313 К. Разбавленным раствором гидрата аммиака (1 : 1) доводили значение pH до 6,0. Осадок отделяли и высушивали на воздухе. С целью катионного обмена ксерогель суспендировали в 3,0 %-ном водном растворе аммонийной соли и затем при значении pH 9,0 – дважды в растворе гидрата аммиака (1 : 1), после чего двукратно промывали дистиллированной водой, нагретой до 333 К. Отфильтрованный ксерогель вновь подсушивали на воздухе и прокаливали 2 ч при 923 К.

Для исследования коллоидно-химических свойств поверхностно-активных веществ использовали их растворы, приготовленные на бидистиллированной воде с удельной электропроводностью $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Растворы смесей Tween-80/Stabiram получали, смешивая растворы индивидуальных ПАВ и доводя серной кислотой значение pH растворов до 1,5 единиц pH. Измерения проводили при температуре 293 К.

Поверхностное натяжение растворов ПАВ на границе раствор/воздух определяли методом отрыва кольца (метод Дю Нуи) на приборе «Процессор-тензиометр К100 МК2» фирмы «Krüss» (Германия) в автоматическом режиме с точностью $\pm 0,05 \text{ мН/м}$. В качестве инструмента измерения применяли стандартное платиновое кольцо. По изотермам поверхностного натяжения σ ($\ln C$) определяли первую критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ).

Количественную оценку межмолекулярных взаимодействий ПАВ в смешанных растворах проводили на основе полученных изотерм поверхностного натяжения с использованием подхода Рубина–Розена и псевдофазной модели мицеллообразования. В соответствии с данным подходом по уравнению (1) рассчитывали содержание компонентов в смешанных мицеллах (X^m), выраженное в молярных долях, а по уравнению (2) – параметр межмолекулярного взаимодействия (β^m), являющийся количественной характеристикой взаимодействия компонентов в мицелле и служащий мерой отклонения системы от идеального поведения. Результаты расчетов параметра взаимодействия (β^m) и молярных долей (X^m) Tween-80 в смешанных мицеллах представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Коллоидно-химические свойства смешанных растворов Tween-80 и Stabiram

Table 1. Colloid-chemical properties of mixed solutions of Tween-80 and Stabiram

Tween-80 / Stabiram, моль/моль	ККМ, моль/л	$\sigma_{\text{ККМ}}$, мН/м	X_1^m	X_2^m	β^m
0/1,0	$1,2 \times 10^{-4}$	36,4	–	–	–
0,2/0,8	$1,3 \times 10^{-5}$	34,8	–	–	5,43
0,5/0,5	$1,1 \times 10^{-5}$	32,8	–	–	6,38
0,8/0,2	$1,6 \times 10^{-7}$	30,3	0,76	0,24	–9,45
1,0/0	$9,1 \times 10^{-6}$	32,4	–	–	–

П р и м е ч а н и е. ККМ – критическая концентрация мицеллообразования; $\sigma_{\text{ККМ}}$ – поверхностное натяжение; β^m – параметр взаимодействия; X_1^m и X_2^m – молярные доли Tween-80 и Stabiram в смешанных мицеллах.

$$\frac{(X_1^m)^2 \ln(\alpha C_{12}^m / X_1^m C_1^m)}{(1 - X_1^m)^2 \ln[(1 - \alpha) C_{12}^m / (1 - X_1^m) C_2^m]} = 1, \quad (1)$$

$$\beta^m = \frac{\ln(\alpha C_{12}^m / X_1^m C_1^m)}{(1 - X_1^m)^2}. \quad (2)$$

Исходя из задачи, адсорбционный метод исследования был выбран как наиболее информативный среди иных методов изучения твердых пористых тел, текстура которых изменяется посредством заполнения пустот и выравнивания заряда поверхности. Адсорбционные и текстурные свойства образцов SiO_2 на границе раздела Г/Т оценивали из изотерм низкотемпературной (77 К) физической адсорбции–десорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (США). Удельную поверхность определяли одно- и многоточечными методами БЭТ (A_{sp} , $A_{\text{БЭТ}}$) и Ленгмюра (A_L), площадь внешней поверхности (A_{ext}) – сравнительным методом из t -графика. Площадь поверхности микропористой

составляющей, измеримой по азоту, A_{micro} , в расчете на единицу массы твердого тела получали как разность удельной поверхности по БЭТ и внешней площади поверхности, A_{ext} , вычисленной t -методом, если $A_{\text{ext}} < A_{\text{BET}}$:

$$A_{\text{micro}} = A_{\text{BET}} - A_{\text{ext}} \quad (3)$$

Методом одной точки (по Гурвичу) рассчитывали сорбционный объем пор (V_{sp}). Кумулятивную удельную поверхность (A_{BJHads} , A_{BJHdes}), адсорбционный и десорбционный кумулятивный объем (V_{BJHads} и V_{BJHdes}) группы пор диаметром в диапазоне от 1,7 до 300 нм определяли методом ВЖН (Барретта–Джойнера–Халенды). Для описания реальной текстуры образцов, имеющих поры в широком диапазоне значений, использовали метод функционалов плотности NLDFT (Nonlocal Density Functional Theory). Образцы перед анализом вакуумировали при температуре 523 К и остаточном давлении $133,3 \times 10^{-3}$ Па в течение 2 ч.

ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ при разрешении 4 см^{-1} , применяя таблетирование порошка с бромидом калия при соотношении образец / KBr = 2/800. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15418\text{ нм}$), регистрируя наличие рефлексов в области малых углов, характерных для упорядоченных структур типа M41S.

Результаты и их обсуждение. Анализ изотерм поверхностного натяжения водных растворов смесей неионного и катионного поверхностно-активных веществ с молярной долей α (Tween-80), равной 0,5 и 0,8, обнаруживает четкий синергетический эффект, выраженный в снижении поверхностного натяжения (рис. 1, кривые 3 и 5 соответственно). При этом для смеси, обогащенной Tween-80, в которой α (Tween-80) = 0,8, синергизм мицеллообразования дополнительно проявляется в понижении критической концентрации мицеллообразования (табл. 1).

Сопоставление количественных характеристик мицеллообразования показывает, что вследствие избыточного притяжения молекул и ионов формирование смешанных мицелл характерно для смеси с α (Tween-80) = 0,8, о чем свидетельствует отрицательная величина параметра взаимодействия ($\beta^m = -9,45$). Для данной системы выполняется критерий синергизма при мицеллообразовании, определяемый по Рубину–Розену условиями ($\beta^m < 0$, $\ln|(C_1 / C_2)| < |(\beta^m)|$). Проведенные расчеты доказывают, что смешанные мицеллы Tween-80/Stabiram в большей степени обогащены неионогенным ПАВ ($X_1^m = 0,76$). Для смесей с молярной долей α (Tween-80) = 0,5 или 0,2 условие синергизма не выполняется. Положительное отклонение от идеальности, обнаруженное в данных смесях, свидетельствует о преобладании сил отталкивания между молекулами Tween-80 и Stabiram и связано, по-видимому, с сегрегацией мицелл в растворе.

С особенностями мицеллообразования и появлением сегрегационных доменов соотносится изменение адсорбционных и капиллярно-конденсационных свойств кремнезема, осажденного на супрамолекулярной матрице, состоящей из смешанных мицелл Tween-80/Stabiram. На рис. 2 и 3 приведены линейные изотермы низкотемпературной сорбции азота и кривые NLDFT-распределения мезопор образцов SiO_2 по размеру. Всем изотермам свойственен обратимый участок при низких значениях относительного давления азота, p/p_0 , и петля гистерезиса при более высоких $p/p_0 > 0,42$, что позволяет отнести изученные кремнеземы к мезопористым адсорбентам. Характерный участок предельного поглощения при самых высоких p/p_0 отсутствует, исключая изотермы 4, 5, 7 для SiO_2 с α (Tween-80) = 0,8 или 1,0 (рис. 2). Изотермы 1–3 газовой сорбции

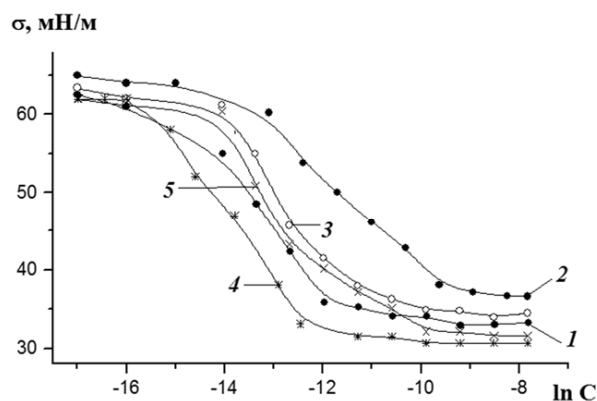


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов Tween-80 (1), Stabiram (2) и их смесей (3–5) при молярной доле α (Tween-80) = 0,2 (3), 0,8 (4) и 0,5 (5)

Fig. 1. Surface tension isotherms of Tween-80 (1) and Stabiram (2) aqueous solutions and their mixtures (3–5) with molar ratio α (Tween-80) = 0.2 (3), 0.8 (4) and 0.5 (5)

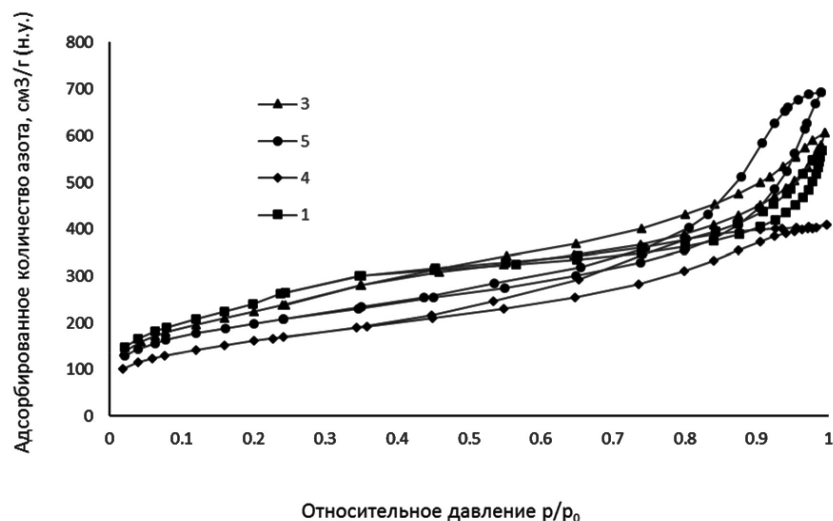


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота образцами SiO_2 , полученными при молярном соотношении Tween-80/Stabiram: 1 – 0; 3 – 0,5/0,5; 4 – 0,8/0,2; 5 – ∞

Fig. 2. Isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption by SiO_2 samples obtained at Tween-80 / Stabiram molar ratio: 1 – 0; 3 – 0.5/0.5; 4 – 0.8/0.2; 5 – ∞

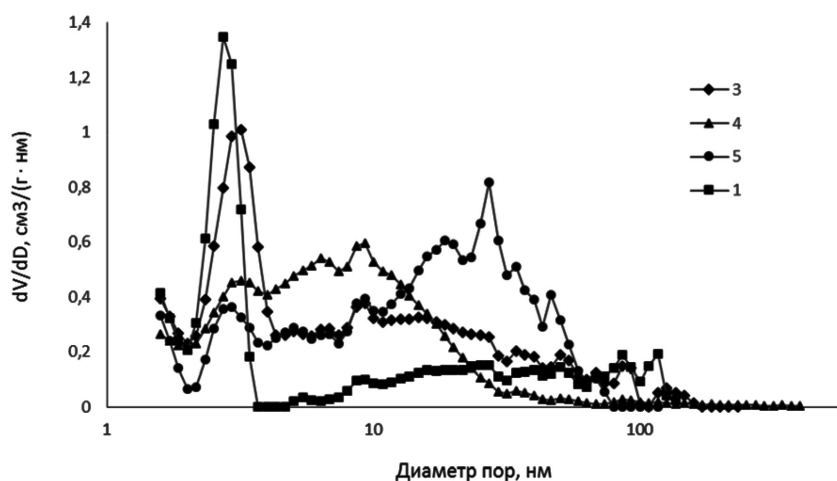


Рис. 3. NLDFT-распределение пор по размеру, рассчитанное из изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота образцами SiO_2 , полученными при молярном соотношении Tween-80/Stabiram: 1 – 0; 3 – 0,5/0,5; 4 – 0,8/0,2; 5 – ∞

Fig. 3. NLDFT pore size distribution calculated from low-temperature nitrogen adsorption-desorption by SiO_2 samples obtained at Tween-80/Stabiram molar ratio: 1 – 0; 3 – 0.5/0.5; 4 – 0.8/0.2; 5 – ∞

имеют черты изотерм типа IV(b), для которых наблюдается резкое увеличение объема адсорбированного азота при относительном давлении $p/p_0 \approx 0,20\text{--}0,30$, присущее упорядоченным мезопористым материалам MCM-41 и MCM-48 типа. Форма петель образцов 1–3, 6, 7 идентифицируется как H1, типичная для цилиндрических мезопор [2]. На изотермах образцов 4, 5, 8 петли гистерезиса имеют форму H2, обусловленную блокировкой пор в узкой области их горл, что часто наблюдается у материалов SBA-типа [9].

Из рис. 3 и табл. 2, 3 видно, как молярное соотношение Tween-80/Stabiram при фиксированной концентрации матрицы влияет на реальное распределение пор, а также на адсорбционные и текстурные параметры полученного кремнезема. Вне зависимости от условий синтеза NLDFT-распределение полимодально, как правило, с тремя основными модами при значениях, преобладающих диаметров мезопор $D \approx 3, 6$ и 9 нм. С ростом молярной доли Tween-80 в растворе до значения $\alpha = 0,8$, отвечающего синергетическому эффекту при мицеллообразовании, интенсивность

пика $D \approx 3$ нм заметно падает, и различия между пиками нивелируются. Удельные значения поверхности A_{sp} , A_{BET} , A_L , A_{ext} , $A_{BJH\ ads}$, $A_{BJH\ des}$ и объема пор V_{sp} , V_{micro} , V_{BJHads} , V_{BJHdes} при этом уменьшаются в $\approx 1,3$ – $1,5$ раза, средние диаметры пор D_{des} , D_{BJHads} , D_{BJHdes} – на ≈ 10 – 15 %, а площадь поверхности микропор A_{micro} несколько возрастает. Значение pH в большей степени сказывается на изменении величины объема пор, чем удельной поверхности (табл. 2, 3).

Т а б л и ц а 2. Удельная поверхность кремнезема в зависимости от pH и молярного соотношения Tween-80/Stabiram

Table 2. Specific surface area of silica depending on pH and molar ratio of Tween-80/Stabiram

Номер образца	Tween-80/Stabiram, моль/моль	pH	A_{sp} , м ² /г	A_{BET} , м ² /г	A_L , м ² /г	A_{micro} , м ² /г	A_{ext} , м ² /г	$A_{BJH\ ads}$, м ² /г	$A_{BJH\ des}$, м ² /г
1	0	5	840	882	1231	–	996	391	395
2	0,2	5	771	798	1101	82	716	495	586
3	0,5	5	781	816	1133	19	797	516	591
4	0,8	5	561	583	803	66	517	363	476
5	∞	5	690	713	983	99	614	407	491
6	0,2	3	780	811	1121	33	778	481	597
7	0,5	3	779	810	1122	30	780	430	495
8	0,8	3	621	644	888	83	561	337	428

Т а б л и ц а 3. Удельный объем и средний диаметр пор кремнезема в зависимости от pH и молярного соотношения Tween-80/Stabiram

Table 3. Specific volume and average pore diameter of silica depending on pH and molar ratio of Tween-80/Stabiram

Номер образца	Tween-80/Stabiram, моль/моль	pH	V_{sp} , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{BJHads} , см ³ /г	V_{BJHdes} , см ³ /г	D_{des} , нм	D_{BJHads} , нм	D_{BJHdes} , нм
1	0	5	0,848	–	0,649	0,643	3,8	6,6	6,6
2	0,2/0,8	5	0,927	–	0,806	0,853	4,6	6,5	5,8
3	0,5/0,5	5	0,914	0,030	0,805	0,843	4,5	6,2	5,7
4	0,8/0,2	5	0,627	0,023	0,539	0,596	4,3	6,0	5,0
5	∞	5	1,070	0,038	0,943	0,986	6,0	9,3	8,0
6	0,2/0,8	3	0,858	0,007	0,722	0,780	4,2	6,0	5,2
7	0,5/0,5	3	0,655	0,006	0,488	0,517	3,2	4,5	4,2
8	0,8/0,2	3	0,614	0,031	0,488	0,531	3,8	5,8	5,0

Для рассмотрения взаимосвязи между свойствами смешанных мицелл и параметрами образующихся пор полагали, что, во-первых, формирование многомерного кремнезема отвечает схеме его осаждения на супрамолекулярной матрице, когда вокруг нее образуется оболочка из кремнекислородных тетраэдров [5], и, во-вторых, электростатические взаимодействия и водородные связи стабилизируют большие агрегаты SiO_2 , способствуя сближению частиц в них в определенной ориентации с образованием матричных копий [5]. Собственные противоионы мицеллярного Stabiram, условно обозначенные X^- , окружающие матрицу S^+ , постепенно вытесняются силикатными частицами I^- . Матрица обволакивается разрастающейся в процессе поликонденсации силикатной оболочкой и располагается во внутренних полостях прочного анионного каркаса (S^+I^-). Для Tween-80 взаимодействие с образованием мезофазы в кислой среде происходит по механизму ($S^0H^+X^-I^+$), где S^0H^+ – неионное ПАВ, связанное водородной связью с ионом гидроксония, X^- – собственный противоион, I^+ – протонированный кремнезем. Для обоих компонентов матрицы формирование мезофазы контролируется плотностью зарядов и значением pH среды. По мере увеличения концентрации Tween-80 крутизна необратимой части изотерм газовой сорбции уменьшается, а тенденция формирования цилиндрических пор одинаковой длины и одинакового диаметра снижается (табл. 2). Формированием смешанных мицелл с α (Tween-80) = 0,8, судя по гистерезисной петле и NLDFT-распределению, обусловлена блокировка узких горл пор, или перколяция.

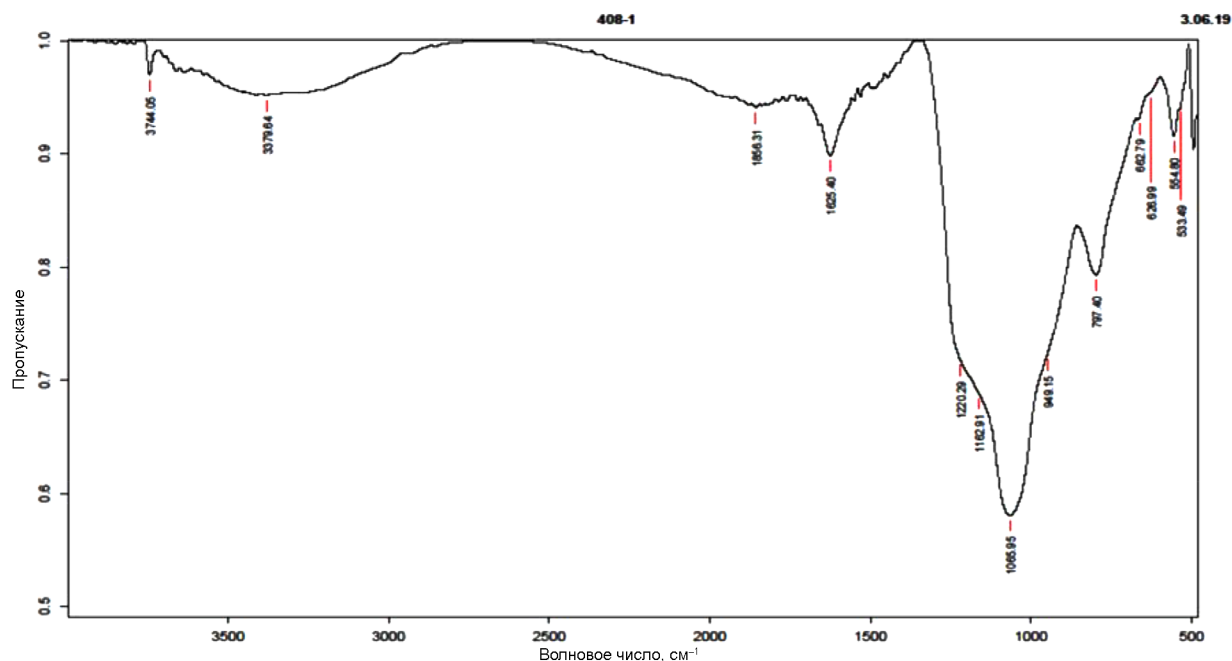


Рис. 4. ИК спектр кремнезема, полученного при молярном соотношении Tween-80/Stabiram, равном 0,8/0,2

Fig. 4. IR spectrum of silica obtained at Tween-80/Stabiram molar ratio of 0.8/0.2

Мезопористые кремнеземы № 1–3 с аморфным «хозяином» обладают достаточно упорядоченными однородными по размеру порами, объединенными в надмолекулярную решетку с единой регулярной геометрией и дальним порядком. Образец 1, полученный на Stabiram, демонстрирует вполне характерную для материала МСМ-48 рентгеновскую дифракцию с одной наиболее заметной полосой при d -значении ($d_{211} = 3,31$ нм), отражающем расстояния «от поры к поре» [3–5, 8] и делающем в этом смысле геометрическую структуру «кристаллической». Распределение пор образца 1 мономодально, преобладающий диаметр мезопор составляет около 3 нм. Для Tween-80 распределение имеет широкий размытый пик ≈ 20 –30 нм. По мере увеличения молярной доли Tween-80 в смешанной матрице упорядоченная геометрическая структура образцов разрушается, что проявляется в падении интенсивности и исчезновении упомянутой полосы в области малых углов, а также в искажении межплоскостного расстояния $d_{211} < 3,31$ нм.

Сравнение данных ФТ ИК спектров кремнезёмов демонстрирует их структурное сходство. Поверхностные силанолы образцов поглощают в четко различающихся областях: 3750–3650, 3350–3450 и 1630–1640 см^{-1} . Полосы поглощения в области 3750 см^{-1} связаны с одиночными поверхностными силанольными группами, при 3650 см^{-1} – с вицинальными и терминальными группами, при 3400 и 1630–1640 см^{-1} – с молекулярной и физически сорбированной водой. После прокаливании при 923 К поверхностные и внутренние силанолы частично конденсируются с образованием силоксановых мостиков $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ и далее – стабильных силоксановых групп с характеристическими частотами в диапазоне поглощения 1100 и 800 см^{-1} (рис. 4).

Закключение. Изотермические данные поверхностного натяжения растворов смесей ПАВ, с одной стороны, и газовой адсорбции образцов SiO_2 – с другой, доказывают определенную взаимосвязь топологических и функциональных свойств смешанных мицелл и многомерного пористого кремнезема, полученного путем матричного синтеза. Синтез кремнезема на смешанной супрамолекулярной матрице упрощает формирование мезопор заданного размера и формы и позволяет контролировать мезопористость, варьируя соотношение компонентов в смеси. После прокаливании «хозяин» по химическому составу представляет собой оксид кремния(IV) с терминальными ОН-группами, в котором, согласно изотермам газовой сорбции типа IV, трехмерная пористая система выстроена цилиндрическими мезопорами с преобладающими диаметрами ≈ 3 , 6 и 9 нм. Удельные значения площади поверхности и объема пор кремнезема уменьшаются

при использовании смешанных мицелл с увеличенной молярной долей в них неионного компонента. При его введении в матрицу упорядоченная текстура SiO_2 , характерная для MCM-48, разрушается, и NLDFT-распределение становится полимодальным. Этот результат подтверждается данными дифракции рентгеновских лучей и низкотемпературной сорбции азота. Для образца, полученного на Stabiram, $d_{211} = 3,308$ нм, а $D \approx 3$ нм в отличие от многомерного кремнезема, осажденного на смешанных мицеллах или только на Tween-80. Несомненно, что трехмерная пористая структура многомерного кремнезема с преобладанием крупных пор (до $\approx 20\text{--}30$ нм) и высокими значениями удельной поверхности ($600\text{--}800$ м²/г) и объема пор ($0,7\text{--}1,0$ см³/г) способствует более эффективной диффузии в сравнении с образцами с мономодальным распределением при $D \approx 3$ нм. Данное обстоятельство позволяет минимизировать проблемы массопереноса в соответствующих процессах адсорбции и катализа.

Список использованных источников

1. Dubinin, M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces / M. M. Dubinin // *Chemical Reviews*. – 1960. – Vol. 60. – P. 235–241.
2. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [ET AL.] // *Pure Appl.Chem.* – 2015. – Vol. 87, № 9–10. – P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
3. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials / T. Yanagisawa [et al.] // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1990. – Vol. 63, № 4. – P. 988–992. <https://doi.org/10.1246/bcsj.63.1535>
4. The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials / J. C. Vartuli [et al.] // *Synthesis. Molecular Sieves*. – New-York: Springer. – 1998. – Vol. 1. – P. 97–119. https://doi.org/10.1007/3-540-69615-6_4
5. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / J. S. Beck [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – Vol. 114, № 27. – P. 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
6. Corma, A. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons / A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez Pariente // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – Iss. 2. – P. 147–148. <https://doi.org/10.1039/c39940000147>
7. Координационная химия / В. В. Скопенко [и др.]. – М.: Академкнига, 2007. – 487 с.
8. McCusker, L. B. Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts (IUPAC Recommendations 2001) / L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – Vol. 58. – P. 3–13. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(02\)00545-0](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00545-0)
9. Fulvio, P. F. Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources / P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 287, № 2. – P. 717–720. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.045>
10. Kuznetsova, T. F. Peculiarities of tetrachloromethane vapor sorption by mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ templated at different stages of sol-gel process / T. F. Kuznetsova, A. I. Rat'ko // *Colloid Journal* – 2004. – Vol. 66, № 6. – P. 709–713. <https://doi.org/10.1007/s10595-005-0060-1>

References

1. Dubinin M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, 1960, vol. 60, pp. 235–241. <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>
2. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.V. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
3. Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1990, vol. 63, no. 4, pp. 988–992. <https://doi.org/10.1246/bcsj.63.1535>
4. Vartuli J. C., Roth W. J., Beck J. S., McCullen S. B., Kresge C. T. The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials. *Synthesis. Molecular Sieves*. New-York, Springer, 1998, pp. 97–119. https://doi.org/10.1007/3-540-69615-6_4
5. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T. W., Olson D. H., Sheppard E. W. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
6. Corma A., Navarro M. T., Perez Pariente J. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1994, iss. 2, pp. 147–148. <https://doi.org/10.1039/c39940000147>
7. Скопенко В. В., Тсivadze А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д. *Coordination chemistry*. Moscow, Akademkniga Publ., 2007. 487 p. (in Russian).

8. McCusker L. B., Liebau F., Engelhardt G. Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts (IUPAC Recommendations 2001). *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, vol. 58, pp. 3–13. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(02\)00545-0](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00545-0)

9. Fulvio P. F., Pikus S., Jaroniec M. Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 287, no. 2, pp. 717–720. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.045>

10. Kuznetsova T. F., Rat'ko A. I. Peculiarities of tetrachloromethane vapor sorption by mesoporous γ -Al₂O₃ templated at different stages of sol-gel process. *Colloid Journal*, 2004, vol. 66, no. 6, pp. 709–713. <https://doi.org/10.1007/s10595-005-0060-1>

Информация об авторах

Кузнецова Татьяна Федоровна – 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: kouzn@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com

Иванец Андрей Иванович – д-р 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: andreiiivanets@ya.ru

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

Жигалова Оксана Леонидовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zhigalova.o@mail.ru

Лукиша Ольга Валерьевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga.l-75@mail.ru

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

Information about the authors

Tatyana F. Kouznetsova – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatyana.fk@gmail.com

Andrei I. Ivanets – D. Sc. (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: andreiiivanets@ya.ru

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

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

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

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

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 661.8.092.82:678.745.842

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-51-57>

Поступила в редакцию 19.11.2019

Received 19.11.2019

Е. В. Воробьёва*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***РЕГУЛИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСИИ КАОЛИНА В СОЛЕВОЙ СРЕДЕ
АКРИЛАМИДНЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ**

Аннотация. В результате исследования влияния акриламидных сополимеров на устойчивость солевой дисперсии каолина показано, что агрегация частиц твердой фазы и скорость осаждения флоккул увеличивается при поочередном введении в дисперсию полимеров с различной адсорбционной активностью. Предельная адсорбция, адсорбционная емкость, константа адсорбции максимальны для вариантов поочередной адсорбции анионного полиэлектролита на подложке из катионного полиэлектролита. Высокая адсорбционная емкость и энергия взаимодействия полимеров с поверхностью и между собой приводит к улучшению флокуляции и увеличению скорости осаждения солевой дисперсии каолина в 1,3–1,5 раза.

Ключевые слова: акриламидные сополимеры, солевая дисперсия, адсорбция, устойчивость, каолин

Для цитирования. Воробьёва, Е. В. Регулирование устойчивости дисперсии каолина в солевой среде акриламидными сополимерами / Е. В. Воробьёва // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. С. 51–57. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-51-57>

Elena V. Vorobieva*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***REGULATION OF THE STABILITY OF KAOLIN DISPERSION IN THE SALT MEDIA
BY ACRYLAMIDE COPOLYMERS**

Abstract. As a result of the study of the effect of acrylamide copolymers on the stability of the kaolin salt dispersion, it was shown that the aggregation of solid phase particles and the deposition rate of flocs increases when polymers with different adsorption activity are alternately dosed to a disperse system. The adsorption limit, adsorption capacity and adsorption constant are at maximum for alternate adsorption of anionic polyelectrolyte on a cationic polyelectrolyte layer. High adsorption capacity and interaction energy of polymers with the surface and with each other leads to an improvement in flocculation and to the increase in the deposition rate of the kaolin-salt dispersion by 1.3–1.5 times.

Keywords: acrylamide copolymers, salt dispersion, adsorption, stability, kaolin

For citation. Vorobieva E. V. Regulation of the stability of kaolin dispersion in the salt media by acrylamide copolymers // *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 51–57 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-51-57>

Введение. Изменение устойчивости микрогетерогенных систем, к которым относятся суспензии и эмульсии, можно добиться введением в систему различных коагулянтов и флокулянтов, например анионных или катионных полиэлектролитов, мицеллообразующих поверхностно-активных веществ [1, 2]. Значительный интерес к изучению флокулирующей способности полиэлектролитов вызван применением их для очистки природных и сточных вод, концентрирования дисперсий и обезвоживания осадков, улучшения фильтрационных свойств осадков и структуры почв, в горнорудной, нефтяной, пищевой и других отраслях промышленности [3, 4].

Эффективность флокулирующего действия полиэлектролитов зависит от химической природы, состава, молекулярной массы, концентрации флокулянтов, параметров частиц дисперсной фазы (в первую очередь поверхностных характеристик) и дисперсионной среды [4, 5]. В технологических процессах переработки калийных руд дисперсионной средой является высококонцентрированный (насыщенный) солевой раствор; в качестве флокулянтов при сгущении и обезвоживании глинисто-солевых дисперсий применяют акриламидные полимеры [6, 7]. Расширение возможности регулирования устойчивости дисперсных систем обнаружено при переходе от индивидуальных полимеров к бинарным системам [6, 8], что на практике осуществляется путем поочередного введения флокулянтов в дисперсию.

Несмотря на то что основные аспекты влияния акриламидных полимеров на флокуляцию глинистых частиц в солевых растворах исследованы и проанализированы, ряд важных в теоретическом и практическом плане вопросов остаются неясными и требуют дальнейших исследований. Это относится, в частности, к изучению адсорбции катионных и анионных сополимеров акриламида с различной плотностью заряда макромолекулярной цепи в условиях солевой среды и взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов на поверхности частиц дисперсной фазы.

Изучению адсорбции полимеров на различных поверхностях посвящено большое количество работ [9–11], однако данные, объясняющие процессы, происходящие при взаимодействии полимеров с поверхностью глинистых частиц в солевых дисперсиях, весьма ограничены. Взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом осуществляется за счет электростатических, водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса, которые включают дисперсионные контакты между неполярными молекулами, диполь-дипольное и индукционное взаимодействие полярных групп. Возможность одновременного образования контактов различной природы между полимером и поверхностью показана во многих работах [10–12]. Обсуждается также вероятность адсорбции не в виде отдельных макромолекул, но их агрегатов, когда с поверхностью непосредственно контактирует лишь небольшая часть сегментов полимерной цепи, а остальные макромолекулы связаны с поверхностью через адсорбированные сегменты. В таком случае сложно определить, что можно отнести к адсорбционному слою.

В немногочисленных работах авторы рассматривают влияние солей на конформацию макромолекул в растворе и считают, что количество адсорбированного полимера возрастает по мере приближения к точке осаждения полимера из раствора. По мнению авторов, адсорбция из солевых растворов может возрасти также вследствие экранирования зарядов функциональных групп полиэлектролита и поверхности катионами соли [11, 13].

Адсорбция полимеров часто рассматривается как стадия процесса флокуляции или стабилизации дисперсии. Данные по адсорбции имеют принципиальное значение для объяснения влияния полимеров на устойчивость дисперсии, поскольку именно внешний адсорбционный полимерный слой отвечает за агрегацию частиц. В связи с этим с точки зрения возможности повышения эффективности флокуляции несомненный интерес представляет исследование адсорбции полимеров при их поочередном введении в дисперсию.

В настоящей работе приведены результаты исследования поочередной адсорбции из солевых растворов (хлорид калия) на каолине катионного, затем анионного сополимеров акриламида и оценка влияния полиэлектролитов на устойчивость солевых дисперсий каолина.

Экспериментальная часть. В работе использовали катионный сополимер акриламида с триметиламмоний этилакрилат хлоридом (К) и анионный сополимер акриламида с акриловой кислотой (А), содержащие 10 и 40 мол.% ионогенного компонента (A_{10} , K_{10} , K_{40}) с молекулярной массой (ММ) $1,1 \cdot 10^7$ D.

Солевую дисперсию глины готовили с использованием каолина марки 18616 (Германия). Содержание частиц размером менее 1μ – 32 %, $(1-2) \mu$ – 35 %, $(2-3) \mu$ – 28 %, плотность $2,8 \text{ г/см}^3$. Содержание каолина в суспензии – 40 г/л; суммарная концентрация полимеров – 0,12 мг/г твердой фазы.

Адсорбцию изучали на каолине из солевого раствора хлорида калия с концентрацией 0,075 М. Каолин 1,0 г приводили в контакт со 100 мл раствора, содержащего 0,3–10,0 мг/л полимера. 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 Shimadzu TOC-5050A. Диапазон измерения анализатора – 0,05–4000 мг/л, погрешность измерения – менее 0,01 мг/л.

При поочередной адсорбции раствор полимера вводили в систему двумя порциями: после добавления первой через 12 ч раствор сливали, осадок промывали водным раствором хлорида калия с концентрацией 0,075 М, затем заливали второй порцией раствора полимера. Аналогично описанному выше способу определяли концентрацию оставшегося в растворе полимера. В специальных экспериментах нами было установлено, что при промывании осадка солевым раствором десорбции полимера с поверхности не происходит. Среднюю молекулярную массу одного моля

(осн-моль) мономерных единиц полимера рассчитывали в соответствии с методикой [14]. По линеаризованным изотермам адсорбции определены адсорбционная емкость адсорбента E и константа адсорбции K . Рассчитанные параметры уравнения Ленгмюра использованы для построения теоретических изотерм адсорбции [14].

Оценку устойчивости дисперсии каолина в солевой среде проводили сравнением данных по скорости осаждения. Определенное количество каолина заливали 250 мл насыщенного раствора KCl и оставляли на 4 ч для набухания, после добавления полимера перемешивали дисковой мешалкой с отверстиями путем ее вертикального перемещения в цилиндре. При поочередном введении в систему двух полимеров после каждого добавления полимера дисперсию перемешивали, измеряли время перемещения границы раздела фаз в цилиндре объемом 250 мл между двумя метками на расстоянии 100 мм одна от другой и рассчитывали скорость осаждения. Измерения времени осаждения проводили с повторностью не менее трех раз с точностью $\pm 0,5$ с.

Результаты исследований и их обсуждение. Изотермы адсорбции анионного полиэлектролита A_{10} из раствора хлорида калия на каолине с адсорбированным катионным полиэлектролитом (K_{10} , K_{40}) отличаются от изотерм его адсорбции на исходном каолине отсутствием линейного участка повышения адсорбции. Из рис. 1 видно, что экспериментальные и теоретические изотермы адсорбции почти совпадают. Таким образом, поочередная адсорбция двух сополимеров акриламида с разноименными зарядами мономерных звеньев описывается уравнением Ленгмюра во всем интервале концентраций полимеров. Теоретические изотермы адсорбции построены с использованием параметров адсорбционного уравнения, определенных по изотермам адсорбции в линейной форме (рис. 2).

На изотерме адсорбции катионного полиэлектролита K_{10} на каолине с адсорбированным A_{10} также отсутствует линейный участок увеличения адсорбции (рис. 3). Зависимость адсорбции от концентрации, которая построена с использованием параметров адсорбционного уравнения Ленгмюра, определенных по линеаризованной изотерме (рис. 4) и приведенных в таблице, совпадает с экспериментальными данными. Изотерма адсорбции K_{10} из солевых растворов на каолине с адсорбированным A_{10} описывается уравнением Ленгмюра во всем интервале концентраций полимера.

Сопоставление параметров адсорбционного уравнения (таблица) показывает, что при однократной адсорбции на каолине емкость

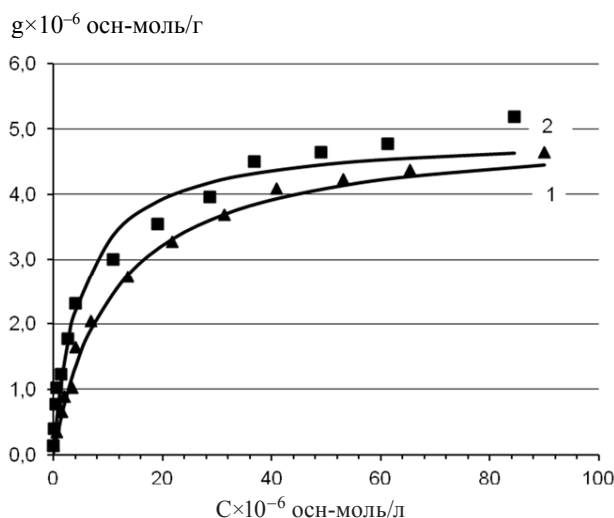


Рис. 1. Изотермы адсорбции анионного сополимера (A_{10}) на каолине с адсорбированным катионным сополимером акриламида: 1 – A_{10} (1 слой K_{10}); 2 – A_{10} (1 слой K_{40}). Обозначения: точки – экспериментальные данные; линии – теоретические изотермы адсорбции

Fig. 1. Adsorption isotherms of anionic copolymer (A_{10}) on kaolin with adsorbed cationic acrylamide copolymer: 1 – A_{10} (1 layer K_{10}); 2 – A_{10} (1 layer K_{40}). Designations: points – experimental data; lines – theoretical adsorption isotherms

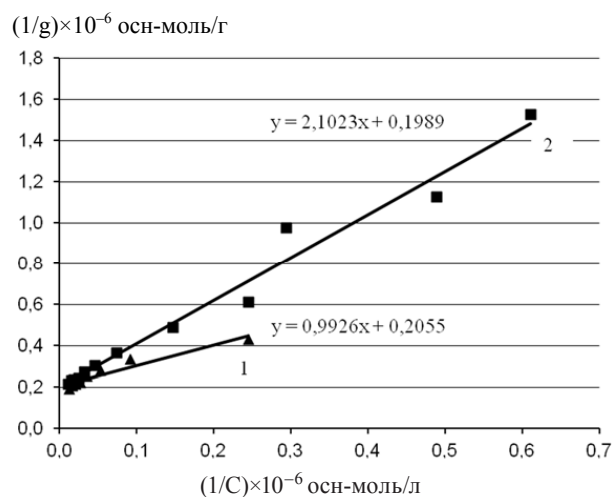


Рис. 2. Линеаризованные изотермы адсорбции анионного сополимера (A_{10}) на каолине с адсорбированным катионным сополимером акриламида: 1 – A_{10} (1 слой K_{40}); 2 – A_{10} (1 слой K_{10})

Fig. 2. Linearized adsorption isotherms of the anionic copolymer (A_{10}) on kaolin with an adsorbed cationic acrylamide copolymer: 1 – A_{10} (1 layer K_{40}); 2 – A_{10} (1 layer K_{10})

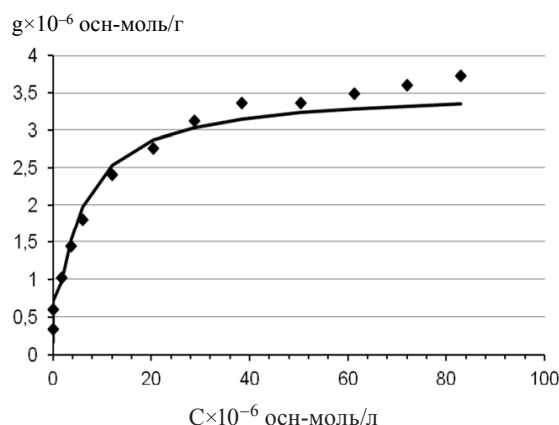


Рис. 3. Изотермы адсорбции катионного сополимера (K_{10}) из солевых растворов на каолине с адсорбированным анионным сополимером (A_{10}). Обозначения: точки – экспериментальные данные; линии – теоретические изотермы адсорбции

Fig. 3. Adsorption isotherms of the cationic copolymer (K_{10}) from saline solutions on kaolin with an adsorbed anionic copolymer (A_{10}). Designations: points – experimental data; lines – theoretical adsorption isotherms

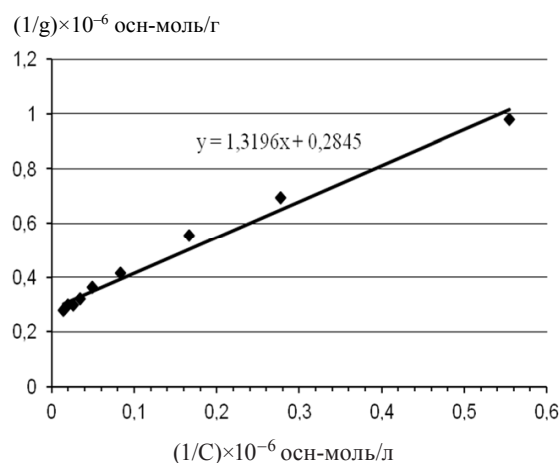


Рис. 4. Линеаризованная изотерма адсорбции катионного сополимера K_{10} на каолине с адсорбированным анионным сополимером A_{10}

Fig. 4. The linearized adsorption isotherm of the cationic copolymer K_{10} on kaolin with adsorbed anionic copolymer A_{10}

Адсорбционная емкость и максимальная адсорбция выше для вариантов адсорбции анионного полиэлектролита (A_{10}) на подложке из катионного полиэлектролита (K_{10} и K_{40}). Сравнение параметров этих двух систем между собой показывает, что при близких значениях адсорбционной емкости и адсорбции константа адсорбции для A_{10} на слое K_{10} выше, чем для A_{10} на слое K_{40} .

Уменьшение адсорбционной емкости и максимальной адсорбции при поочередной адсорбции (K_{10} на слое A_{10}) по сравнению с обратным порядком адсорбции полиэлектролитов (A_{10} на слое K_{10}) может быть связано с различием строения первичных адсорбционных слоев. Взаимодействие одних и тех же полимеров (K_{10} и A_{10}) во втором слое примерно одинаково, что подтверждается близкими значениями константы адсорбции K ($0,1-0,2$) $\times 10^6$. Однако первый адсорбционный слой, сформированный из молекул K_{10} , благодаря межмолекулярным взаимодействиям полиэлектролита с частицами более прочно связан с поверхностью. На такой модифицированной полимером поверхности формирование следующего слоя проходит также в соответствии с уравнением Ленгмюра [14, 15].

адсорбционного слоя E и константа адсорбции K для анионного полиэлектролита меньше по сравнению с катионным сополимером, что свидетельствует об отрицательном заряде поверхности каолина. Адсорбционная емкость A_{10} существенно возрастает на каолине с адсорбированным катионным полиэлектролитом.

Энергия адсорбции, характеризуемая константой уравнения K , практически одинакова для всех вариантов поочередной адсорбции и, по-видимому, сравнима по величине с энергией взаимодействия полимерных сегментов между собой. В связи с этим адсорбция анионного сополимера на поверхности каолина и процесс взаимодействия полимеров между собой в адсорбционном слое одинаково возможны, что приводит к хорошему согласованию экспериментальных данных с теоретическими, рассчитанными по уравнению адсорбции Ленгмюра. Вероятно, в обоих случаях взаимодействие полимеров с поверхностью слабое (энергия, приходящаяся на осново-моль полимера, маленькая), но контактов образуется много, поэтому изотерма адсорбции во всем интервале концентраций описывается уравнением Ленгмюра.

Величина максимальной адсорбции анионного сополимера при поочередной адсорбции близка к полученной при адсорбции K_{10} на каолине (таблица), что свидетельствует о взаимодействии одной молекулы анионного сополимера с одной молекулой катионного. В данном случае речь не может идти о стехиометрии на уровне катионных и анионных групп, так как адсорбционная емкость A_{10} на каолине с адсорбированным K_{10} и K_{40} имеет близкие значения (около 5×10^{-6} моль/г). В обоих случаях максимальная адсорбция A_{10} на поверхности, модифицированной катионным сополимером, примерно в 1,5 раза выше, чем на исходном каолине.

Параметры адсорбционного уравнения Ленгмюра при поочередной адсорбции катионного и анионного сополимеров акриламида на каолине из солевых растворов

Parameters of the Langmuir adsorption equation for the alternate adsorption of cationic and anionic acrylamide copolymers on kaolin from saline solutions

Параметры уравнения Ленгмюра и максимальная адсорбция	Адсорбция полиэлектролитов				
	A_{10}			K_{10}	
	каолин	предварительно адсорбирован		каолин	предварительно адсорбирован
		K_{10}	K_{40}		A_{10}
E , осн-моль/г	$2,2 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$4,9 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-6}$
K	$0,2 \times 10^6$	$0,09 \times 10^6$	$0,2 \times 10^6$	$3,5 \times 10^6$	$0,2 \times 10^6$
$g_{\max}$, осн-моль/г	$3,3 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-6}$	$4,8 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-6}$

Для рассмотренных вариантов поочередной адсорбции сополимеров акриламида константы адсорбции мало отличаются и находятся в интервале значений $(0,1-0,2) \times 10^{-6}$. Это свидетельствует о том, что при последовательной адсорбции полимеры во внешнем адсорбционном слое ассоциируют в основном за счет диполь-дипольных взаимодействий. Одна из причин этого – наличие солевого фона (KCl , $7,5 \times 10^{-2}$ моль/л), концентрация которого на несколько порядков выше концентрации ионизирующихся мономерных фрагментов полимеров $(0,4-1,4) \times 10^{-6}$ моль/л). В этих условиях заряд катионных групп полимера в основном компенсирован ионами Cl^- , а заряд анионных групп – 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 катионного сополимера с анионным блокируется электролитом, однако диполь-дипольные взаимодействия между ними возможны. Межионные взаимодействия также играют существенную роль, адсорбция увеличивается с ростом содержания катионных групп и уменьшается при увеличении количества анионных групп в анионном сополимере. С увеличением доли ионогенных мономеров константа адсорбции уменьшается как для катионных, так и для анионных полиэлектролитов, вероятно, из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев полимерной цепи в адсорбционном слое.

На рис. 5 приведены зависимости скорости осаждения глины в солевой дисперсии при поочередном введении двух разных полимеров. Крайние точки кривых (100 % того или иного компонента) соответствуют скорости осаждения глины при введении одного и того же полимера двумя одинаковыми порциями. При поочередном введении катионного, затем анионного сополимеров экспериментальные данные для всех соотношений компонентов превышают аддитивные.

Показано, что изменение последовательности введения полиэлектролитов (на первой стадии анионный сополимер акриламида, затем катионный полиэлектролит) ухудшает эффективность флокуляции. Замена K_{10} в первом слое на K_{40} приводит к уменьшению скорости осаждения: синергетический эффект флокуляции сохраняется, так же как и в случае с подложкой из K_{10} , но уменьшается в 1,3 раза. Полученные данные можно объяснить следующим. Адсорбционный слой на поверхности глинистых частиц из молекул катионного полиэлектролита улучшает условия образования второго слоя из анионного сополимера. Активное взаимодействие молекул полимера с поверхностью и между собой, подтверждаемое высокой константой адсорбции, улучшает флокуляцию глинисто-солевой дисперсии при использовании бинарной системы противоположно заряженных полиэлектролитов.

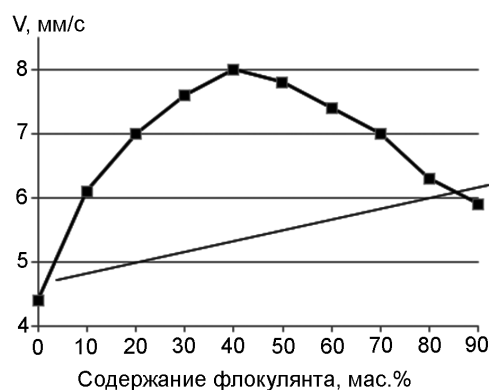


Рис. 5. Скорость осаждения каолина при поочередном введении K_{10} и A_{10}

Fig. 5. The deposition rate of kaolin with the alternate introduction of K_{10} and A_{10}

Выводы. Скорость образования и осаждения флоккул из частиц каолина увеличивается при использовании акриламидных полимеров с различной адсорбционной активностью, причем первый из добавленных сополимеров акриламида должен адсорбироваться на поверхности глины лучше следующего, что характеризуется увеличением предельной адсорбции и адсорбционной емкости в 1,5 раза, константы адсорбции в 3,3 раза.

При использовании бинарной системы противоположно заряженных полиэлектролитов в последовательности катионный, затем анионный полиэлектролит, высокая адсорбционная емкость и энергия взаимодействия полимеров с поверхностью и между собой обеспечивают высокую адсорбцию полимеров и плотность адсорбционного слоя, что приводит к улучшению флокуляции и увеличению скорости осаждения солевой дисперсии каолина в 1,3–1,5 раза.

Список использованных источников

1. Мягченков, В. А. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина. – Казань : Казан. гос. техн. ун-т, 2011. – 294 с.
2. Проскурина, В. Е. Кинетика флокуляции суспензии диоксида титана в водно-солевых средах в присутствии катионных ПАВ / В. Е. Проскурина, С. В. Чичканов, В. А. Мягченков // Химия и хим. технология воды. – 2008. – Т. 29, № 1. – С. 205–219.
3. Bolto, B. Organic polyelectrolytes in water treatment / B. Bolto, J. Gregory // Water research. – 2007. – Vol. 41. – P. 2301–2324. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012>
4. Куренков, В. Ф. Полиакриламидные флокулянты / В. Ф. Куренков // Соросов. образоват. журн. – 1997. – № 7. – С. 57–63.
5. Мягченков, В. А. Кинетические аспекты седиментации дисперсных систем в присутствии полиакриламидных флокулянтов / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина, Г. В. Булидорова // Химия и хим. технология воды. – 2001. – Т. 23, № 5. – С. 453–492.
6. Особенности формирования полиэлектролитных комплексов на основе полиакриламидных соединений в процессе флокуляции глинисто-солевых дисперсий / П. Д. Воробьев [и др.] // Коллоид. журн. – 2007. – Т. 69, № 4. – С. 1–5.
7. Влияние низкомолекулярных солей на коллоидно-химические свойства и флокулирующую способность полиакриламида и его сополимеров / П. Д. Воробьев [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 3. – С. 10–14.
8. Малышева, Ж. Н. Многокомпонентные флокулирующие системы на основе катионных полиэлектролитов / Ж. Н. Малышева // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82, № 11. – С. 1881–1886.
9. Layer-by-layer assembly of poly(vinyl alcohol) and hydrophobic polymers based on their physical adsorption on surfaces / V. T. Serizava [et al.] // Langmuir. – 2002. – Vol. 18. – P. 8381–8385. <https://doi.org/10.1021/la0204491>
10. Guyomard, V. A. Buildup of multilayers based on amphiphilic polyelectrolytes / V. A. Guyomard, G. Muller, V. K. Glinel // Macromolecules. – 2005. – Vol. 38. – P. 5737–5742. <https://doi.org/10.1021/ma050867n>
11. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – М : БИНОМ, 2007. – 528 с.
12. Osterberg, M. The Effect of a Cationic Polyelectrolyte on the Forces between Two Cellulose Surfaces and between One Cellulose and One Mineral Surface / M. Osterberg // J. Colloid and Interface Sci. – 2000. – № 2. – P. 620–627. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7054>
13. 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>
14. 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.
15. Soldatov, V. S. Interionic Interactions in Carboxylic Acid Cation Exchangers on the Base of Polyacrylic Acid. Ab Initio Calculations / V. S. Soldatov, V. M. Zelenkovskii // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2011. – Vol. 29, № 3. – P. 458–487. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.573450>

References

1. Myaghenkov V. A., Proskurina V. E. *Copolymers of acrylamide with the function of flocculants*. Kazan, Kazan St. tech. university, 2011. 294 p. (in Russian).
2. Proskurina V. E., Chichkanov S. V., Myaghenkov V. A. Kinetics of titanium dioxide suspension flocculation in aqueous salt media in the presence of cationic surfactants. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2008, vol. 30, no. 2, pp. 112–120. <https://doi.org/10.3103/s1063455x08020082>
3. Bolto B., Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water research*, 2007, vol. 41, pp. 2301–2324. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012>
4. Kurenkov V. F. Polyacrylamide flocculants. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal* [Soros Educational Journal], 1997, no. 7, pp. 57–63 (in Russian).

5. Myaghenkov V. A., Proskurina V. E., Bulidorova G. V. Kinetic aspects of sedimentation of disperse systems in the presence of polyacrylamide flocculants. *Khimiya i tekhnologiya vody = Journal of Water Chemistry and Technology*, 2001, vol. 23, no. 5, pp. 453–492 (in Russian).
6. Vorob'ev P. D., Krut'ko N. P., Vorob'eva E. V., Cherednichenko D. V. Peculiarities of the formation of polyacrylamide compound-based polyelectrolyte complexes in the course of the flocculation of clay-salt dispersions. *Colloid Journal*, 2007, vol. 69, no. 5, pp. 552–556. <https://doi.org/10.1134/s1061933x07050031>
7. Vorob'ev P. D., Vorob'eva E. V., Krut'ko N. P., Shestak I. V. The effect of low molecular weight salts on the colloidal chemical properties and flocculating ability of polyacrylamide and its copolymers. *Vestsi Natsyional'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2007, no. 3, pp. 10–14 (in Russian).
8. Malysheva J. N. Multicomponent flocculating systems based on cationic polyelectrolytes. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, vol. 82, no. 11, pp. 2027–2033. <https://doi.org/10.1134/s1070427209110238>
9. Serizava V. T., Kamimura N. S., Kawanishi N., Akashi V. M. Layer-by-layer assembly of poly(vinyl alcohol) and hydrophobic polymers based on their physical adsorption on surfaces. *Langmuir*, 2002, vol. 18, pp. 8381–8385. <https://doi.org/10.1021/la0204491>
10. Guyomard V. A., Muller G., Glinel V. K. Buildup of multilayers based on amphiphilic polyelectrolytes. *Macromolecules*, 2005, vol. 38, pp. 5737–5742. <https://doi.org/10.1021/ma050867n>
11. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. Moscow, BINOM Publ., 2007. 528 p. (in Russian).
12. Osterberg M. The Effect of a Cationic Polyelectrolyte on the Forces between Two Cellulose Surfaces and between One Cellulose and One Mineral Surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, no. 2, pp. 620–627. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7054>
13. 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>
14. Vorob'eva E. V., Soldatov V. S. Adsorption of polyacrylamide and its ionic copolymers on kaolin from saline solutions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2012, vol. 56, no. 1, pp. 93–98 (in Russian).
15. Soldatov V. S., Zelenkovskii V. M. Interionic Interactions in Carboxylic Acid Cation Exchangers on the Base of Polyacrylic Acid. Ab Initio Calculations. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2011, vol. 29, no. № 3, pp. 458–487. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.573450>

Інфармацыя аб аўторэ

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

Information about the author

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

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ
ANALYTICAL CHEMISTRYУДК 543.422.3:663.052
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-58-66>Поступила в редакцию 20.08.2019
Received 20.08.2019**Е. М. Плешак¹, С. М. Лещёв², Е. И. Полянских¹, Л. Л. Бelysheva¹, М. Ф. Заяц²**¹Научно-практический центр гигиены, Минск, Беларусь²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь**ЭКСТРАКЦИЯ ПИЩЕВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЖИДКИМ ИОНООБМЕННИКОМ**

Аннотация. В современном пищевом производстве достаточно широко распространены синтетические красители (СК). Согласно требованиям Технического регламента Таможенного союза содержание СК нормируется, поэтому необходимы универсальные и экспрессные методы анализа. Основной трудностью при определении их в пищевой продукции является отделение от матричных компонентов, таких как белки, жиры, углеводы, антоцианы. С этой целью изучена экстракция часто используемых пищевых синтетических красителей из водных растворов жидким ионообменником – триоктиламином (ТОА), растворенным в хлороформе и толуоле. Рассчитаны коэффициенты распределения (*D*) и степени извлечения (*R*, %). Установлено, что ТОА, растворенный в хлороформе, количественно извлекает СК из водных подкисленных растворов, при этом они могут быть полностью реэкстрагированы при pH > 8–9.

Ключевые слова: синтетические красители, экстракция, жидкий ионообменник, спектрофотометрия, коэффициент распределения, пищевые продукты.

Для цитирования. Экстракция пищевых синтетических красителей из водных растворов жидким ионообменником / Е. М. Плешак [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 58–66. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-58-66>

Yekatsiaryna M. Pliashak¹, Sergey M. Leschev², Alena I. Palianskikh¹, Liudmila L. Belysheva¹, Mikhail F. Zayats²¹Scientific Practical Center of Hygiene, Minsk, Belarus²Belarusian State University, Minsk, Belarus**EXTRACTION OF FOOD SYNTHETIC DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH LIQUID ION EXCHANGER**

Abstract. Synthetic dyes (SD) are widely used in modern food industry. According to the requirements of the Customs Union Technical Regulation, the content of SD is standardized, therefore, universal and express methods of analysis are needed. The main difficulty in determining them in food products is the separation from the matrix components such as proteins, fats, carbohydrates, anthocyanins. For this purpose, the extraction of commonly used synthetic food dyes from aqueous solutions using a liquid ion exchanger trioctylamine (TOA), dissolved in chloroform and toluene, was studied. Distribution coefficients (*D*) and recovery rates (*R*, %) were calculated. It has been established that TOA quantitatively extracts SD from aqueous acidified solutions, while they can be completely reextracted at pH > 8–9.

Keywords: synthetic dyes, extraction, liquid ion changer, spectrophotometry, distribution coefficient, food products

For citation. Pliashak Y. M., Leschev S. M., Palianskikh A. I., Belysheva L. L., Zayats M. F. Extraction of food synthetic dyes from aqueous solutions with liquid ion exchanger. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2020, vol. no. pp. 58–66 (in Russian).* <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-58-66>

Введение. Современное производство пищевых продуктов невозможно представить без применения пищевых добавок. К распространенным добавкам можно отнести синтетические красители (СК). Их используют производители, так как в условиях пищевых технологий, включающих различные виды термической обработки (кипячение, стерилизацию, жарение и т. д.), а также при хранении продукты питания часто изменяют свою первоначальную окраску, а иногда приобретают неэстетический внешний вид, что делает их менее гастрономически привлекательными [1]. Известны случаи несоблюдения норм и требований, а также использования красителей для фальсификации пищевых продуктов путем их подкрашивания, не предусмотренного рецептурой и технологией. При этом СК могут негативно влиять на организм человека [2].

Согласно требованиям Технического регламента Таможенного союза в пищевой продукции допускается содержание СК на уровне 50–500 мг/кг. Не допускается использование СК в детском питании, какао-продуктах, макаронных изделиях и др. [3]. Поэтому для эффективного контроля содержания СК необходимы экспрессные и универсальные методы анализа.

Главной трудностью при определении СК является отделение их от матричных компонентов (белки, жиры, сахараиды, антоцианы), содержащихся в соках, винах, кондитерских изделиях, детском питании и т. д. В настоящее время для выделения и концентрирования СК применяют патроны для твердофазной экстракции (ТФЭ) с сорбентом оксидом алюминия [4], с сорбентом полиамидом [5], патроны Диапак-Амин [6], экстракцию в точке помутнения с помощью неионных поверхностно-активных веществ (н-ПАВ) [7], экстракцию гидрофильными растворителями с добавлением высаливателя к раствору красителя [8], извлечение из пищевой матрицы с помощью $\text{MeOH}:\text{NH}_4\text{OH}$ [9, 10].

Представленные методы выделения СК не являются универсальными, некоторые достаточно сложные в исполнении, включают дорогостоящие расходные материалы. В связи с этим актуальна разработка нового экспрессного метода выделения СК.

Цель работы – изучить экстракцию часто используемых СК жидким ионообменником триоктиламином (ТОА), растворенным в хлороформе и толуоле, для выяснения возможности их селективного извлечения.

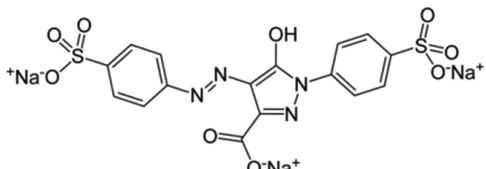
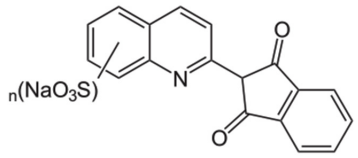
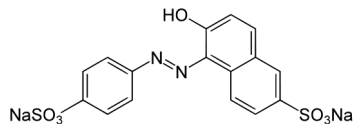
Высокие экстракционные свойства ТОА, малая растворимость в воде являются преимуществами использования его в качестве экстрагента. К достоинствам экстракции можно также отнести простоту метода, быстроту установления равновесия, низкую стоимость используемых реактивов.

Материалы и методы исследования. В работе были использованы следующие основные реактивы: Е 102 (тартазин, 85,0 %, AcrosOrganics); Е 104 (желтый хинолиновый, 85,1 %, Chem-ImpexInternational); Е 110 (желтый солнечный закат, 90,0 %, Sigma-Aldrich); Е 122 (азорубин, 90,0 %, Sigma-Aldrich); Е 123 (амарант 85,0 %, Sigma-Aldrich); Е 124 (понсо 4R, 99,0 %, Sigma-Aldrich); Е 128 (красный 2G, 98,0 %, Sigma-Aldrich); Е 129 (красный очаровательный АС, 80,0 %, Sigma-Aldrich); Е 132 (индигокармин, 89,0 %, Sigma-Aldrich); Е 133 (блестящий синий FCF, 86,2 %, Chem-ImpexInternational); Е 142 (зеленый S, 86,5 %, Chem-ImpexInternational); Е 143 (зеленый прочный FCF, 96,0 %, Chem-ImpexInternational); Е 151 (бриллиантовый черный PN, 82,9 %, Chem-ImpexInternational); ТОА (триоктиламин, 98,0 %, Sigma-Aldrich). Формулы исследуемых СК представлены в табл. 1.

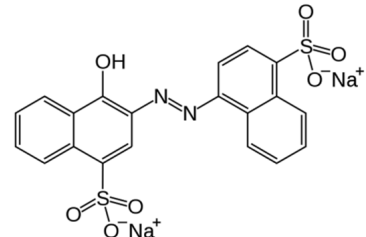
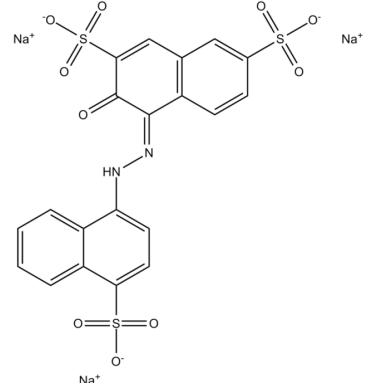
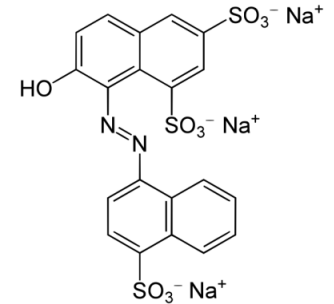
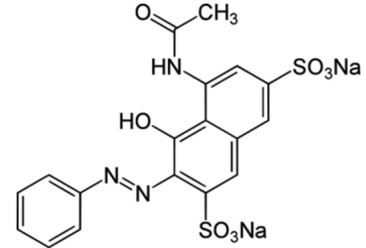
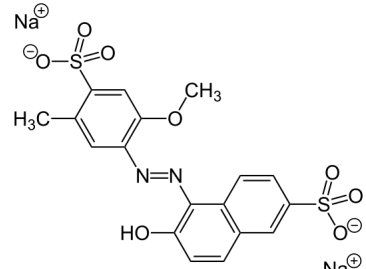
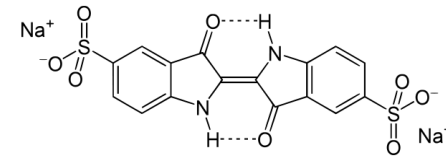
Определение оптической плотности растворов осуществлялось с помощью спектрофотометра Cary 50, также использовался рН-метр Orion Star A111, весы аналитические Adventurer OHAUS.

Таблица 1. Структурные формулы исследуемых синтетических красителей

Table 1. Structural formulas of studied synthetic dyes

Название красителя		Формула
Е 102	Тартазин	
Е 104	Желтый хинолиновый	
Е 110	Желтый солнечный закат	

Продолжение табл. 1

Название красителя	Формула	
E 122	Азорубин	
E 123	Амарант	
E 124	Понсо 4R	
E 128	Красный 2G	
E 129	Красный очаровательный AC	
E 132	Индигокармин	

Окончание табл. 1

Название красителя		Формула
Е 133	Блестящий синий FCF	
Е 142	Зеленый S	
Е 143	Зеленый прочный FCF	
Е 151	Бриллиантовый черный PN	

Исходные водные растворы (10^{-3} М) были приготовлены с учетом чистоты красителей, далее путем разбавления исходных растворов буферными получили рабочие растворы (10^{-4} М). В случае водных растворов со значением pH 1,1 навеску СК сразу растворяли в 0,1 М растворе соляной кислоты (10^{-3} М), разбавление проводили также с помощью соляной кислоты. Значение pH водных растворов СК варьировалось от 1,1 до 9,8. Использовали цитратные, фосфатные и боратные буферные растворы, готовили их согласно литературным данным [11]. В случае экстракции СК с помощью ТОА, растворенном в толуоле, использовали только рабочие растворы СК со значением pH 2,0. Концентрация экстрагента в хлороформе и толуоле изменялась и соответствовала 10^{-2} , $2 \cdot 10^{-3}$ М. Дополнительно проводили эксперимент для красителей Е 128, Е 129, Е 142, где концентрация ТОА в хлороформе была $5 \cdot 10^{-2}$ М, а pH водных рабочих растворов СК был на уровне 2,0. После приготовления всех рабочих растворов красителей снимали спектры поглощения, определяли максимумы поглощения и исходные значения оптических плотностей (A).

К 5 см^3 рабочего раствора СК добавляли 5 см^3 экстрагента, растворенного в хлороформе или толуоле. Содержимое пробирок взбалтывали до достижения межфазного равновесия в течение

1–2 мин, после расслаивания системы отбирали водную фазу и измеряли значение оптической плотности. Время экстракции установлено экспериментально. В результате были определены коэффициенты распределения (D) и степени извлечения (R , %). Также проводили экстракцию СК хлороформом или толуолом без участия ТОА.

Коэффициенты распределения и степени извлечения рассчитаны по следующим формулам:

$$D = \frac{[\text{Кр}]_{\text{орг}}}{[\text{Кр}]_{\text{вод}}} = \frac{A_{\text{исх}} - A_{\text{пэ}}}{A_{\text{пэ}}} \cdot \frac{V_{\text{в}}}{V_{\text{о}}}, \quad (1)$$

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{в}}}{V_{\text{о}}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где $[\text{Кр}]_{\text{орг}}$ и $[\text{Кр}]_{\text{вод}}$ – равновесные концентрации красителей в органической и водной фазах соответственно; $A_{\text{исх}}$ и $A_{\text{пэ}}$ – значения исходных оптических плотностей красителей и после экстракции соответственно; $V_{\text{в}}$ и $V_{\text{о}}$ – объемы равновесных водной и органической фаз, см^3 .

Результат исследований представлен в виде:

$$X_{\text{ср}} \pm S \frac{t_{0,95}}{\sqrt{n}}, \quad (3)$$

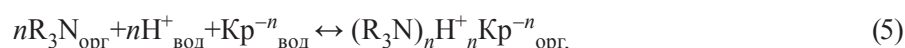
где $X_{\text{ср}}$ – среднее значение D или R трех параллельных определений; n – число определений, равное трем; $t_{0,95}$ – коэффициент Стьюдента; S – выборочное стандартное отклонение, которое рассчитано по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{\text{ср}})^2}{n-1}}, \quad (4)$$

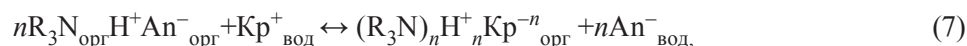
где X_i и $X_{\text{ср}}$ – i -е и среднее значения определения D или R .

Процесс экстракции СК можно представить двумя механизмами:

1) формальный



2) наиболее вероятный



где n – заряд аниона красителя; Кр^{-n} – анион красителя; An^- – анион кислоты; R_3N – ионообменник.

Результаты и их обсуждение. Исследования показали, что красители не извлекаются из водных растворов ни хлороформом, ни толуолом, поэтому добавка ион-парного реагента (ТОА) позволяет решить эту проблему. Эффективность распределения в системе определяется способностью экстрагента образовывать устойчивые комплексы, в данном случае ионные ассоциаты. Соответственно можно сделать вывод, что с уменьшением содержания ТОА снижаются значения как D , так и R красителей, что и было установлено практически при переходе от концентрации экстрагента от 10^{-2} к $2 \cdot 10^{-3}$ М.

В результате проведенного эксперимента сделан вывод, что хлороформ является более активным, а также более кислым растворителем по сравнению с толуолом и обеспечивает более высокую степень извлечения СК (табл. 2–4).

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения и степеней извлечения при pH 2,0 для красителей, содержащих две сульфогруппы (концентрация экстрагента 10^{-2} М), ($n = 3$, $P = 0,95$)Table 2. Distribution coefficients and extraction degrees at the pH 2.0 for dyes containing two sulfo groups (concentration of extragent 10^{-2} М), ($n = 3$, $P = 0,95$)

Краситель	Экстрагент – ТОА, растворитель – хлороформ		Экстрагент – ТОА, растворитель – толуол	
	D	R , %	D	R , %
Е 104	78,6±4,8	98,7±0,1	32,0±8,4	97,0±0,8
Е 110	82,9±5,5	98,81±0,1	30,8±3,0	96,9±0,3
Е 122	155,4±12,4	99,36±0,1	5,2±1,9	83,7±5,0
Е 128	10,5±1,8	91,3±1,3	4,1±1,5	80,0±6,1
Е 129	13,5±1,5	93,1±0,7	3,1±1,3	75,4±8,3
Е 132	39,0±2,5	97,5±0,2	10,2±1,0	91,0±0,8
Е 142	8,1±1,4	88,9±1,6	0,11±0,01	9,9±1,1

Все исследуемые трех- и четырехзарядные СК эффективно ($D > 20$, $R > 98$) извлекаются с помощью ТОА, растворенного в хлороформе, из водных растворов (табл. 3–4).

Таблица 3. Значения коэффициентов распределения и степеней извлечения при pH 2,0 для красителей, содержащих три сульфогруппы (концентрация экстрагента 10^{-2} М), ($n = 3$, $P = 0,95$)Table 3. Distribution coefficients and extraction degrees at the pH 2.0 for dyes containing three sulfo groups (concentration of extragent 10^{-2} М), ($n = 3$, $P = 0,95$)

Краситель	Экстрагент – ТОА, растворитель – хлороформ		Экстрагент – ТОА, растворитель – толуол	
	D	R , %	D	R , %
Е 102	112,0±10,7	99,1±0,1	28,0±6,5	96,5±0,7
Е 123	69,0±9,0	98,6±0,2	30,1±4,9	96,8±0,5
Е 124	107,7±15,1	99,1±0,1	23,0±1,1	95,7±0,8
Е 133	44,2±9,1	97,8±0,4	12,2±3,7	92,4±2,0
Е 143	40,7±3,6	97,6±0,2	9,2±2,2	90,1±2,2

Таблица 4. Значения коэффициентов распределения и степеней извлечения при pH 2,0 для красителя, содержащего четыре сульфогруппы (концентрация экстрагента 10^{-2} М), ($n = 3$, $P = 0,95$)Table 4. Distribution coefficients and extraction degrees at the pH 2.0 for dye containing four sulfo groups (concentration of extragent 10^{-2} М), ($n = 3$, $P = 0,95$)

Краситель	Экстрагент – ТОА, растворитель – хлороформ		Экстрагент – ТОА, растворитель – толуол	
	D	R , %	D	R , %
Е 151	48,9±3,9	98,0±0,2	12,1±2,9	92,3±1,6

В кислой среде ТОА, растворенный в хлороформе, эффективно извлекает СК в органическую фазу. В щелочной среде ТОА практически полностью находится в молекулярной форме и теряет свои анионообменные экстракционные свойства. Такая зависимость экстракционных свойств от pH позволяет извлекать исследуемые красители в кислой среде с последующей реэкстракцией в щелочной среде (на рис. 1–3 эти области отображены как плато). В случае пищевых продуктов мы можем избавиться от мешающего влияния как гидрофильных, так и гидрофобных матричных компонентов (белки, жиры, углеводы, антоцианы).

Из рис. 1–4 видно, что максимальные значения D достигаются при $\text{pH} \leq 2,0$. В случае увеличения pH значения D и R уменьшаются, при $\text{pH} > 8,0$ установлено, что красители практически не извлекаются в органическую фазу, при этом $D < 0,1$ и $R < 5$ %, поэтому СК могут быть количественно реэкстрагированы из органической фазы в водную при $\text{pH} > 8$ –9.

Эксперимент показал, что эффективнее из СК, содержащих две сульфогруппы (табл. 2), извлекаются с помощью ТОА, растворенного в хлороформе: Е 104, Е 110, Е 122, Е 132 ($D > 20$, $R > 97$ %). Е 110 и Е 122, Е 104 и Е 132 имеют между собой схожие структуры.

Согласно полученным данным, не все СК извлекаются количественно из водных растворов, а именно Е 128, Е 129, Е 142, поэтому было увеличено содержание ТОА в хлороформе и соответствовало $5 \cdot 10^{-2}$ М. В результате, что и следовало ожидать, значительно увеличились значения как D , так и R (табл. 5).

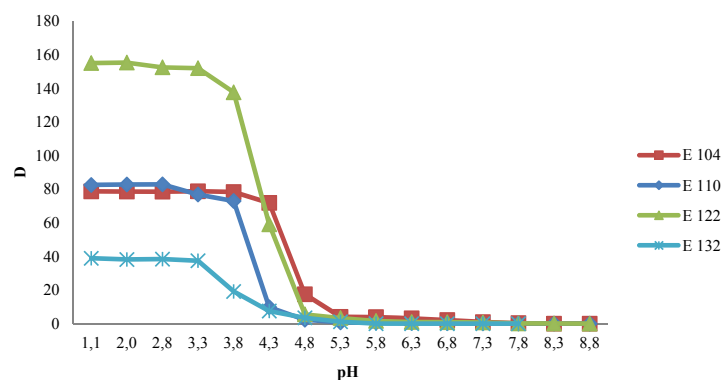


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения от pH красителей E 104, E 110, E 122, E 132, содержащих две сульфогруппы (экстрагент – ТОА, растворитель – хлороформ, концентрация экстрагента 10^{-2} М, соотношение водная : органическая фазы = 1:1)

Fig. 1. Dependence of distribution coefficients on the pH of dyes E 104, E 110, E 122, E 132 containing two sulfo group in their structure (extragent – TOA, solvent – chloroform, concentration of extragent 10^{-2} M, water phase : organic phase ratio = 1:1)

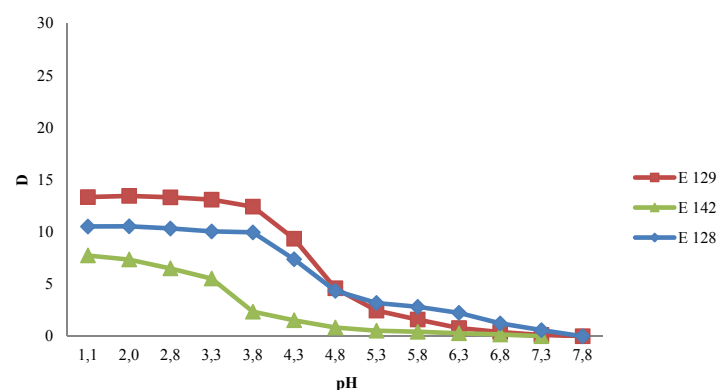


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения от pH красителей E 128, E 129, E 142, содержащих две сульфогруппы (экстрагент – ТОА, растворитель – хлороформ, концентрация экстрагента 10^{-2} М, соотношение водная : органическая фазы = 1:1)

Fig. 2. Dependence of distribution coefficients on the pH of dyes E 128, E 129, E 142 containing two sulfo group in their structure (extragent – TOA, solvent – chloroform, concentration of extragent 10^{-2} M, water phase : organic phase ratio = 1:1)

Таблица 5. Значения коэффициентов распределения и степеней извлечения при pH 2,0 для красителей E 128, E 129, E 142 (концентрация экстрагента $5 \cdot 10^{-2}$ М), ($n = 3$, $P = 0,95$)

Table 5. Distribution coefficients and extraction degrees at the pH 2.0 for dyes E 128, E 129, E 142 (concentration of extragent $5 \cdot 10^{-2}$ M), ($n = 3$, $P = 0.95$)

Краситель	Экстрагент – ТОА, растворитель – хлороформ	
	<i>D</i>	<i>R</i> , %
E 128	78,1±13,5	98,7±0,2
E 129	84,1±8,2	98,8±0,1
E 142	113,7±14,8	99,1±0,1

В связи с полученными экспериментальными данными можно предложить алгоритм методики определения СК в пищевых продуктах: отобрать навеску образца, но в случае сухих продуктов, растворить в воде; провести экстракцию с помощью хлороформа для удаления возможных гидрофобных соединений, а именно липиды, высшие карбоновые кислоты; подкислить водную фазу до $\text{pH} \leq 2,0$; провести экстракцию СК с помощью ТОА, растворенного в хлороформе, тем самым удаляются сахараиды, белки, антоцианы; реэкстрагировать СК в водную фазу при $\text{pH} > 9,0$. Далее провести количественное определение СК с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием.

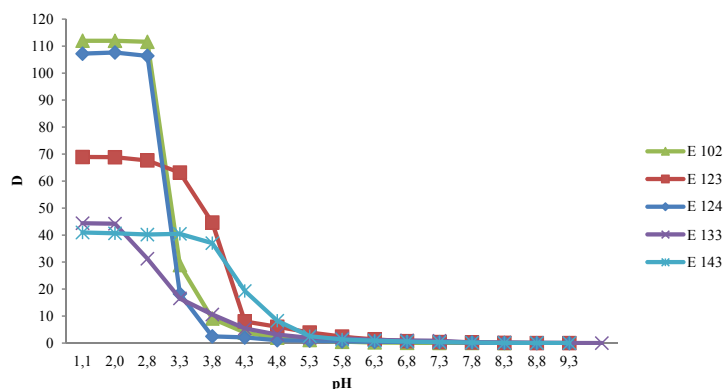


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения от pH красителей E 102, E 123, E 124, E 133, E 143, содержащих три сульфогруппы (экстрагент – ТОА, растворитель – хлороформ, концентрация экстрагента 10^{-2} М, соотношение водная : органическая фазы = 1:1)

Fig. 3. Dependence of distribution coefficients on the pH of dyes E 102, E 123, E 124, E 133, E 143 containing three sulfo group in their structure (extragent – TOA, solvent – chloroform, concentration of extragent 10^{-2} M, water phase : organic phase ratio = 1:1)

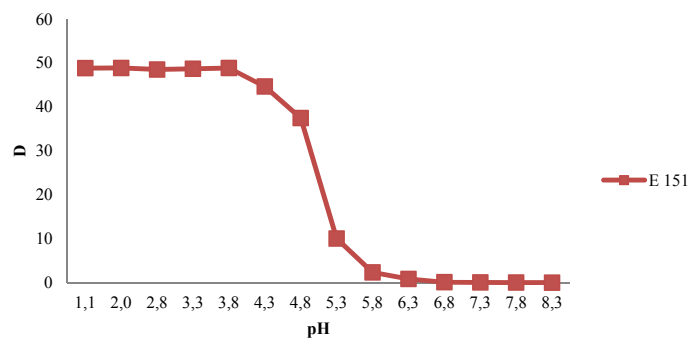


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения от pH красителя E 151, содержащего четыре сульфогруппы (экстрагент – ТОА, растворитель – хлороформ, концентрация экстрагента 10^{-2} М, соотношение водная : органическая фазы = 1:1)

Fig. 4. Dependence of distribution coefficients on the pH of dye E 151 containing four sulfo group in their structure (extragent – TOA, solvent – chloroform, concentration of extragent 10^{-2} M, water phase : organic phase ratio = 1:1)

Выводы. Найдено, что хлороформный раствор ТОА эффективно извлекает из водных подкисленных растворов 13 синтетических красителей, при этом коэффициенты распределения более 20, степени извлечения более 97 %. Возможно проведение последующей рекстракции в щелочной среде. В результате двух стадий произойдет одновременное удаление как гидрофильных, так и гидрофобных матричных компонентов пищевых продуктов.

Список использованной литературы

1. Мурсалова, М. Г. Пищевые красители / М. Г. Мурсалова, С. З. Саидалиева // Повышение качества и безопасности пищевых продуктов : материалы V Всерос. науч. конф., Махачкала, 27 окт. 2015-28 окт. 2016 г. / ФГБОУ ВО «Дагестанский гос. технол. ун-т» [и др.] ; редкол.: Т. А. Исмаилов (гл. ред.) [и др.]. – Махачкала, 2016. – С. 177.
2. Шаулина, Л. П. Контроль качества и безопасности пищевых продуктов и продовольственного сырья : учеб. пособие / Л. П. Шаулина, Л. Н. Корсун. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2011. – 111 с.
3. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств : ТР ТС 029/2012 : принят 20.07.2012 : вступ. в силу 01.07.2013 / Евраз. экон. комис. – Минск : Экономэнерго, 2012. – 308 с.
4. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в карамели : ГОСТ 32050-2013. – Введ. 01.01.14. – М. : Стандартинформ, 2014. – 24 с.
5. Identification and determination of 34 water-soluble synthetic dyes in foodstuff by high performance liquid chromatography-diode array detection-ion trap time-of-flight tandem mass spectrometry / X. Q. Li [et al.] // Food chemistry. – 2015. – Vol. 182. – P. 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.019>
6. Чибисова, М. В. Определение синтетических красителей в пищевых продуктах методами тонкослойной хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии / М. В. Чибисова, В. Г. Березкин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11, № 2. – С. 219–228.

7. Определение содержания синтетических красителей в продуктах питания / Н. Б. Шестопалова [и др.] // Экологические проблемы промышленных городов : сб. науч. тр. по материалам 6-й Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, Саратов, 10–12 апр. 2013 г. : в 2 ч. / Саратов. гос. ун-т ; под ред. Е. И. Тихомировой. – Саратов, 2013. – Ч. 1. – С. 314–315.
8. Коренман, И. Я. Извлечение моноазокрасителей гидрофильными экстрагентами из водных сред / И. Я. Коренман, П. Т. Суханов, Н. Ю. Санникова // Вестник ВГУИТ. – 2012. – № 3. – С. 115–117.
9. Simultaneous determination of synthetic colorants in yogurt by HPLC / W. Bento [et al.] // Food Chemistry. – 2015. – Vol. 183. – P. 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.050>
10. Методика контроля содержания синтетических красителей в пищевой продукции / Е. И. Полянских [и др.] // Хим. Безопасность. – 2019. – Т. 3, № 1 (5). – С. 166–181.
11. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1971. – 456 с.

References

1. Mursalova M.G., Saidalieva S. Z. Pishchevye krasiteli [Food dyes] *Povyshenie kachestva i bezopasnosti pishchevykh produktov : materialy V Vseros. nauch. konf., Makhachkala, 27 okt. 2015–28 okt. 2016 g.* [Improving food quality and safety. Materials of the V All-Russian Scientific Conference]. Makhachkala, 2016, p. 177 (in Russian).
2. Shaulina L. P., Korsun L. N. *Quality control and food safety of food raw materials*. Irkutsk, ISU Publ., 2011. 111 p. (in Russian).
3. TR TS 029/2012. *Safety requirements of food additives, flavorings and processing aids*. Minsk, Ekonomenergo Publ., 2012. 308 p. (in Russian).
4. State Standart 32050-2013. *Food products. Methods of identification and determination of the mass fraction of synthetic dyes in caramel*. Moscow, Standartinform, 2014. 24 p. (in Russian).
5. Li X. Q., Zhang Q. H., Ma K., Li H. M., Guo Z. Identification and determination of 34 water-soluble synthetic dyes in foodstuff by high performance liquid chromatography–diode array detection–ion trap time-of-flight tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 2015, vol. 182, pp. 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.019.6>
6. Chibisova M. V., Berezkin V. G. Definition of synthetic dyes in food by thin-layer chromatography, UV- and IR-spectroscopy. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie processy = Sorption and Chromatographic Processes*, 2011, vol. 11, no 2, pp. 219–228 (in Russian).
7. Shestopalova N. B., Chernova R. K., Zhukova D. V., Tokareva M. E. Determination of synthetic dyes in food. *Ekologicheskie problemy promyshlennykh gorodov : sb. nauch. tr. po materialam 6-i Vseros. nauch.-prakt. konf. s mezhdunar. uchastiem. Ch. 1* [Environmental problems of industrial cities: 6th all-Russian scientific and practical conference with international participation. Part. 1]. Saratov, 2013, pp. 314–315 (in Russian).
8. Korenman Y. I., Sukhanov P. T., Sannikova N. Y. Extraction of monoazo dyes by hydrophilic extractants from aqueous solutions. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy = Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 2012, no. 3, pp. 115–117 (in Russian).
9. Bento W., Lima B. P., Paim A. P. S. Simultaneous determination of synthetic colorants in yogurt by HPLC. *Food Chemistry*, 2015, vol. 183, pp. 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.050>
10. Palianskikh A. I., Belyshava L. L., Fiodarava T. A., Filatchankava E. V., Pliashak Y. M. Control procedure for synthetic dyes content in food products. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 2019, vol. 3, no 1 (5), pp. 166–181 (in Russian).
11. Lurie Yu.Yu. *Handbook of analytical chemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 456 p. (in Russian).

Информация об авторах

Плешак Екатерина Михайловна – соискатель кафедры аналитической химии БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь); мл. науч. сотрудник. Научно-практический центр гигиены (ул. Академическая, 8, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: epleshak@mail.ru

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

Полянских Елена Ильинична – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Научно-практический центр гигиены (ул. Академическая, 8, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alena.ip@mail.ru

Бельшева Людмила Леонидовна – зав. лаб. Научно-практический центр гигиены (ул. Академическая, 8, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lbelysheva@gmail.com

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

Information about the authors

Yekatsiaryna M. Pliashak – doctoral student at the Department of analytical chemistry of Belarusian State University (Leningradskaya str., 14, 220030, Minsk, Republic of Belarus), Junior Researcher. Scientific Practical Center of Hygiene (8, Akademicheskaya Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: epleshak@mail.ru

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

Alena I. Palianskikh – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Scientific Practical Center of Hygiene (8, Akademicheskaya Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alena.ip@mail.ru

Liudmila L. Belusheva – Head of the Laboratory. Scientific Practical Center of Hygiene (8, Akademicheskaya Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lbelysheva@gmail.com

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

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

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.576+547.786+547.788
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-67-74>

Поступила в редакцию 15.01.2019
Received 15.01.2019

Е. А. Дикусар¹, Л. Н. Филиппович^{1,2}, С. Н. Шахаб^{1,2}, С. К. Петкевич¹, С. Г. Стёпин³

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

²*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

³*Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет, Витебск, Беларусь*

**(E,E)-ДИАЗОМЕТИНЫ НА ОСНОВЕ НАФТАЛИН-1,5-ДИАМИНА
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ**

Аннотация. Жидкокристаллические устройства широко используются в измерительном приборостроении, бытовой и промышленной электронике, медицинской, научной и военной технике. Производство этих устройств является перспективной и развивающейся отраслью промышленности. Анализ рынка жидкокристаллических устройств позволяет утверждать, что спрос на пленочные поляризаторы пропускающего, отражающего и пропускающе-отражающего типов будет возрастать в связи с постоянным ростом выпуска жидкокристаллических индикаторов и расширением сфер их применения. Исследования, направленные на создание пленочных поляризаторов различного функционального назначения и на разработку технологий их изготовления, актуальны. Нафталин-1,5-диамин широко применяется в производстве сложных промежуточных полупродуктов, красителей, химических добавок к полимерам, фармацевтических препаратов, пестицидов и др. Нафталин-1,5-диамин является доступным исходным соединением для получения на его основе перспективных соединений при создании оптических материалов и биологически активных соединений. Взаимодействием нафталин-1,5-диамина с замещенными альдегидами или бензальдегидами ванилинового ряда в среде кипящего абсолютного метанола в присутствии каталитических количеств ледяной уксусной кислоты были синтезированы (E,E)-азометины с выходами 75–87 %.

Ключевые слова: нафталин-1,5-диамин, альдегиды, (E,E)-дiazометины, красители, квантово-химические расчеты, моделирование, жидкокристаллические индикаторы, поляризационные свойства

Для цитирования. (E,E)-дiazометины на основе нафталин-1,5-диамина и изучение их поляризационных свойств / Е. А. Дикусар [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 67–74. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-67-74>

Evgenij A. Dikusar, Liudmila N. Filippovich, Siyamak N. Shahab, Sergey K. Petkevich, Svjatoslav G. Stepin

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

²*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

³*Vitebsk State Order of Peoples' Friendship Medical University, Vitebsk, Belarus*

**(E,E)-DIAZOMETHINES BASED ON NAPHTHALENE-1,5-DIAMINE
AND THE STUDY OF THEIR POLARIZATION PROPERTIES**

Abstract. Liquid crystal devices are widely used in measuring instrumentation, consumer and industrial electronics, medical, scientific and military equipment. The production of these devices is a promising and developing industry. Analysis of the market of liquid crystal devices suggests that the demand for film polarizers of transmission, reflection and transmission-reflection types will increase due to the constant growth of production of liquid crystal indicators and the expansion of their applications. Studies aimed at the creation of film polarizers for various functional purposes and the development of technologies for their manufacture are relevant. Naphthalene-1,5-diamine widely used in the production of complex intermediate intermediates, dyes, chemical additives to polymers, pharmaceuticals, pesticides, etc. Naphthalene-1,5-diamine is an available starting compound for obtaining on its base promising substances for the development of optical materials and biologically active compounds. By interaction of naphthalene-1,5-diamine with substituted aldehydes or benzaldehydes of vanillin series in the medium of boiling absolute methanol in the presence of catalytic amounts of glacial acetic acid, (E,E)-diazomethines with yields of 75–87 % were synthesized.

Keywords: naphthalene-1,5-diamine, aldehydes, (*E,E*)-diazomethines, dyes, quantum-chemical calculations, simulation, liquid crystal displays, polarization properties

For citation. Dikuser E. A., Filippovich L. N., Shahab S. N., Petkevich S. K., Stepin S. G. (*E,E*)-diazomethines based on naphthalene-1,5-diamine and the study of their polarizability properties. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 67–74 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-67-74>

Жидкокристаллические устройства широко используются в измерительном приборостроении, бытовой и промышленной электронике, медицинской, научной и военной технике. Производство этих устройств является перспективной и развивающейся отраслью промышленности. Анализ рынка жидкокристаллических устройств позволяет утверждать, что спрос на пленочные поляризаторы пропускающего, отражающего и пропускающе-отражающего типов будет возрастать в связи с постоянным ростом выпуска жидкокристаллических индикаторов и расширением сфер их применения. Исследования, направленные на создание пленочных поляризаторов различного функционального назначения, актуальны [1–8].

1,5-Диаминонафталин **1** широко применяется в производстве сложных промежуточных полупродуктов, красителей, химических добавок к полимерам, фармацевтических препаратов, пестицидов и др. Нафталин-1,5-диамин **1** служит доступным исходным соединением для получения на его основе перспективных соединений для создания оптических материалов и биологически активных соединений. Взаимодействием нафталин-1,5-диамин **1** с замещенными альдегидами или бензальдегидами ванилинового ряда в среде кипящего абсолютного метанола в присутствии каталитических количеств ледяной уксусной кислоты синтезированы (*E,E*)-азометины **2–21** с выходами 75–87 %.

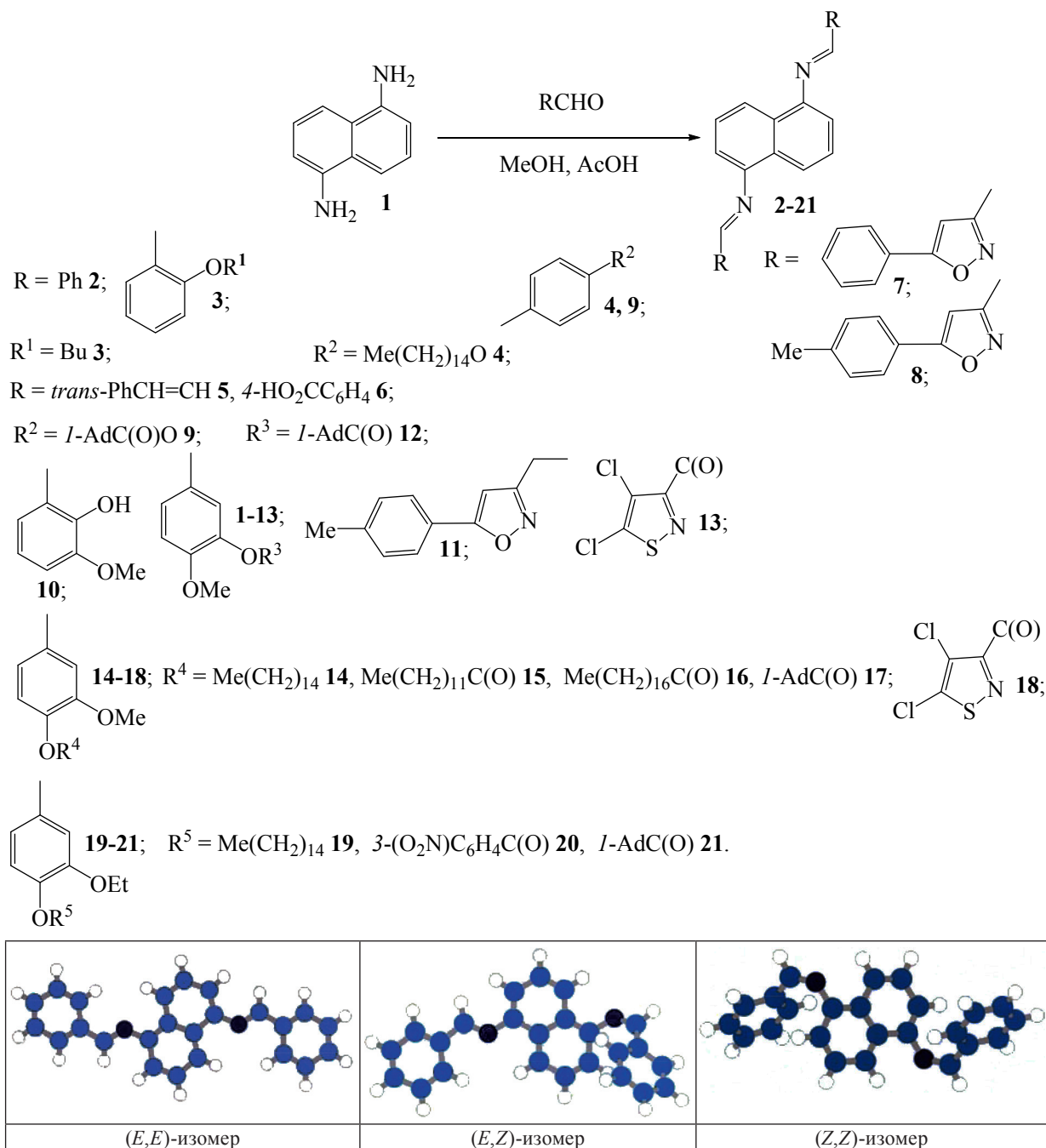
Состав и строение соединений **2–21** были установлены на основании данных ИК-, хромато-масс-спектрометрии или элементного анализа, а также ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии соединений **9**, **17**, **21**. (*E,E*)-Диазометины **2–21** обладают интенсивной желтой или оранжевой окраской, что позволяет применять эти соединения и пленки на их основе в качестве красителей и оптических фильтров [9].

Путем квантово-химических расчетов с использованием метода DFT с применением уровня теории B3LYP/MIDI и программного пакета GAMESS [10], базисного набора MIDI [11] были установлены наиболее термодинамически устойчивые изомеры соединений **2**, **5**, **8**, **11**, **13**, **18**. В процессе расчетов проводили полную оптимизацию всех геометрических параметров до достижения минимумов полных электронных энергий (*E,E*)-, (*E,Z*)- и (*Z,Z*)-дизометринов **2** (рис. 1) и **5**, **5**, **8**, **11**, **13**, **18**. Полные энергии систем (*E*, а.е.), вычисленные методом DFT, и дипольные моменты (*D*, Дб) приведены в таблице.

Квантово-химические расчеты показали, что наиболее термодинамически устойчивыми являются (*E,E*)-конфигурационные изомеры соединений **2**, **5**, **8**, **11**, **13**, **18**. (*E,E*)-изомеры на ~22,4–66,2 кДж/моль более устойчивы, чем их соответствующие (*Z,Z*)-изомеры, а (*E,E*)-конфигурации устойчивее, чем (*E,Z*)-конфигурации на ~11,5–43,2 кДж/моль. Данные по расчетам дипольных моментов демонстрируют закономерное увеличение полярности изомеров при переходе от (*E,E*)-к (*E,Z*)-конфигурациям.

Дизометинам **2–21** приписана (*E,E*)-конфигурация на основании анализа ЯМР ^1H и ^{13}C -спектров соединений на примере соединений **9**, **17**, **21** и сравнения полученных данных со спектрами других азометринов [12]. Возможность перехода (*E,E*)-дизометринов **2–21** в другие конфигурации (*E,Z*-, *Z,E*-, *Z,Z*-) позволяет использовать их для создания оптических материалов и сенсорных датчиков, обладающих термо- и фототропными свойствами [13].

Молекулы эффективных дихроичных красителей для поляризаторов обычно содержат достаточно длинную цепочку из сопряженных двойных ($-\text{N}=\text{N}-$, $>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{N}=\text{C}<$) связей, направленную вдоль молекулярной оси. От длины цепи сопряжения и наличия ауксохромных групп ($-\text{OH}$, $-\text{OAlk}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ и др), оказывающих поляризующее влияние на единую π -электронную систему, зависит энергия возбуждения молекулы и, как результат, интенсивность, и положение полосы длинноволнового поглощения [14]. Значительное влияние на поглощение света органическими соединениями оказывает пространственное расположение функциональных групп

Рис. 1. Квантово-химические модели (*E,E*)-, (*E,Z*)- и (*Z,Z*)-конфигураций диазометина 2Fig. 1. Quantum-chemical models of (*E,E*)-, (*E,Z*)- and (*Z,Z*)-configurations of diazomethine 2

в их молекулах. Если молекула расположена в одной плоскости (копланарно), то происходит перекрывание облаков π -электронов и облегчается их смещение по цепочке сопряженных двойных связей [15]. На рис. 2 представлены дихроичные спектры светопропускания ПВС-пленок, окрашенных соединениями **6**, **10**.

Пленки формировали из полимерных растворов, в которых оптимальное соотношение компонентов составляло (мас.%): 9–10 поливиниловый спирт (ПВС) (150 кДа, Mowiol 28–99, Германия), 4,0–4,5 ДМФА, 5,0–7,5 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 0,05–0,10 H_3BO_3 , 2,8–3,0 глицерин, 0,04 краситель и до 100 % H_2O . Ориентацию пленок осуществляли путем их одноосной механической вытяжки в растворе борной кислоты. Из дихроичных спектров светопропускания окрашенных пленок была рассчитана их поляризующая способность (ПС). Наибольшая ПС, равная 68 % при 408 нм, наблюдалась

у пленки, окрашенной соединением **6**, а ПС пленки, окрашенной **10**, значительно ниже (16 % при 401 нм) (рис. 2, *a* и *b*). Этот факт обусловлен более упорядоченным распределением красителя в среде полимера [15], чему способствует межмолекулярное связывание ОН-групп красителя и ОН-групп ПВС с образованием водородных связей (для образца с красителем **6**), а причина низкой поляризующей способности ПВС-пленки, окрашенной **10**, по-видимому, в нарушении копланарности молекулы [16]. Пространственные затруднения в молекуле **10** привели к резкому падению поляризующей способности (рис. 2, *b*) у окрашенной им пленки по сравнению с соединением **6** (рис. 2, *a*).

Полные энергии систем и дипольные моменты (*E,E*)-, (*E,Z*)- (*Z,E*)- и (*Z,Z*)-изомеров диазометинов **2, **5**, **8**, **11**, **13**, **18****

Total system energies and dipole moments of (*E,E*)-, (*E,Z*)- (*Z,E*)- and (*Z,Z*)-isomers of diazomethines **2, **5**, **8**, **11**, **13**, **18****

	Конфигурация		
	(<i>E,E</i>)-изомер	(<i>E,Z</i>)-изомер	(<i>Z,Z</i>)-изомер
2			
<i>E</i> , а.е.	–1028,8371771811	–1028,8273242770	–1028,8161436917
<i>D</i> , Дб	0,73	1,60	0,18
5			
<i>E</i> , а.е.	–1491,0492044412	–1491,0375067951	–1491,0279667365
<i>D</i> , Дб	0,84	1,14	0,40
8			
<i>E</i> , а.е.	–1593,8043632599	–1593,7999706552	–1593,7958493552
<i>D</i> , Дб	3,53	3,54	0,25
11			
<i>E</i> , а.е.	–2508,6154753327	–2508,6010951328	–2508,5988380189
<i>D</i> , Дб	5,08	13,29	1,61
13			
<i>E</i> , а.е.	–4590,7505072275	–4590,7340480782	–4590,7252953498
<i>D</i> , Дб	4,55	7,41	4,34
18			
<i>E</i> , а.е.	–4590,7404702325	–4590,7326426554	–4590,7214399710
<i>D</i> , Дб	2,73	2,80	0,52

Примечание. 1 а.е. Хартри = 2625,5 кДж/моль.

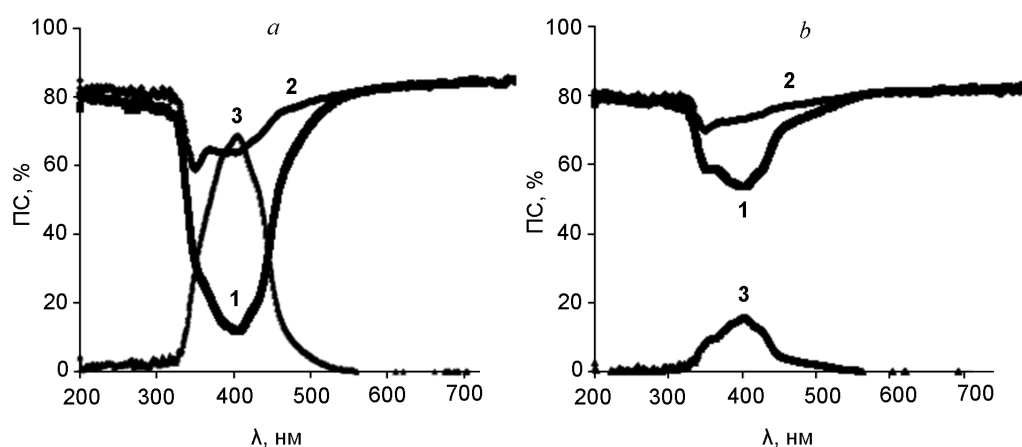


Рис. 2. Спектры пропускания (1, 2) и поляризующая способность (ПС) (3) ПВС-пленок, содержащих 0,4 мас.% красителей: *a* – **6**, *b* – **10**

Fig. 2. Transmission spectra (1, 2) and polarizing ability (PAC) (3) of PVA films containing 0.4 wt.% of dyes: *a* – **6**, *b* – **10**

Экспериментальная частъ. ИК спектры соединений **2–21** записаны на Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nicolet с приготовлением образцов в виде таблеток с КВг. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений записаны на спектрометре Bruker Avance-500 в CDCl_3 . Химические сдвиги измерены относительно остаточных сигналов дейтерированного растворителя (CDCl_3 , δ_{H} 7,26, δ_{C} 77,2 м.д.). Нафталин-1,5-диамин **1** имел чистоту марки «ч.» (содержание основного вещества – 97 %), т. пл. 185–187 °С.

(E,E)-Диазометины 2–21 (общая методика). К смеси 1 ммоль нафталин-1,5-диамина **1** и 2 ммоль соответствующего альдегида в 30 мл сухого метанола прибавляли 2 капли ледяной уксусной кислоты и кипятили 1–2 ч. Горячий раствор охлаждали и оставляли на 10–15 ч при 0–5 °С. Выпавшие осадки соединений **2–21** отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством (5–10 мл) холодного метанола и сушили на воздухе.

(1E,1'E)-N,N'-(Нафталин-1,5-диил)бис(1-фенилметанимин) 2. Выход 85 %, т. пл. 195–196 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1623, 1577, 1504, 1449, 1405, 1360, 1308, 1260, 975, 926, 793, 753, 705, 686, 651, 520, 477. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2$. M 334,42.

(1E,1'E)-N,N'-(Нафталин-1,5-диил)бис[1-(2-бутоксифенил)метанимин] 3. Выход 82 %, т. пл. 121–122 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1613, 1598, 1578, 1486, 1455, 1400, 1364, 1287, 1261, 1245, 1152, 783, 745. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$. M 478,64.

(1E,1'E)-N,N'-(Нафталин-1,5-диил)бис[1-(4-пентадецилоксифенил)метанимин] 4. Выход 82 %, т. пл. 97–98 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1618, 1606, 1575, 1512, 1474, 1423, 1395, 1304, 1245, 1169, 1104, 1031, 1015, 992, 980, 927, 833, 779, 721, 548, 527. $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_2$. M 787,23.

(1E,1'E,2E,2'E)-N,N'-(Нафталин-1,5-диил)бис(3-фенилпроп-2-ен-1-имин) 5. Выход 75 %, т.пл. 174–176 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1629, 1605, 1593, 1578, 1523, 1499, 1449, 1403, 1261, 1148, 993, 960, 923, 785, 751, 694. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$. M 386,50.

4,4'-(1E,1'E)-Нафталин-1,5-диилбис(азанилиден)бис(метанилиден)дибензойная кислота 6. Выход 87 %, т. пл. >310 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1681 ($\text{C}=\text{O}$), 1619, 1597, 1500, 1426, 1358, 1318, 1292, 1222, 1173, 1127, 1016, 957, 926, 857, 799, 769, 700. $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. M 422,44.

(1E,1'E)-N,N'-(Нафталин-1,5-диил)бис[1-(5-фенилизоксазол-3-ил)метанимин] 7. Выход 76 %, т. пл. 272–274 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3140 ($\text{CH}_{\text{изокс}}$), 1613, 1591, 1571, 1496, 1452, 1397, 1258, 947, 812, 784, 762, 689, 582. $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$. M 468,52.

(1E,1'E)-N,N'-(Нафталин-1,5-диил)бис[1-(5-р-толилизоксазол-3-ил)метанимин] 8. Выход 79 %, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3124 ($\text{CH}_{\text{изокс}}$), 1615, 1594, 1566, 1509, 1450, 1397, 1258, 1041, 965, 947, 939, 922, 814, 781, 505. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$. M 496,57.

(1E,1'E)-Нафталин-1,5-диилбис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(4,1-фенилен) бис(адамантан-1-карбоксилат) 9. Выход 80 %, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1745 ($\text{C}=\text{O}$), 1622, 1601, 1584, 1508, 1451, 1418, 1404, 1344, 1323, 1297, 1218, 1196, 1181, 1158, 1099, 1051, 1015, 977, 927, 903, 856, 784, 676, 515. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1,79 уш.с (12H, 6CH_2), 2,10 уш.с (18H, $6\text{CH}_2 + 6\text{CH}$), 7,10 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 7,2 Гц), 7,21 д ($4\text{H}_{\text{аром}}$, J 8,5 Гц), 7,49 т ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 7,8 Гц), 8,04 д ($4\text{H}_{\text{аром}}$, J 8,5 Гц), 8,22 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8,4 Гц), 8,55 с (2H, $2\text{CH}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 28,08 (6CH), 36,62 (6CH_2), 38,93 (6CH_2), 113,54 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 122,08 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 122,31 ($4\text{CH}_{\text{аром}}$), 126,08 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 130,29 ($4\text{CH}_{\text{аром}}$), 159,40 ($2\text{CH}=\text{N}$), 41,34, 129,49, 134,07, 149,13, 153,85 ($10\text{C}_{\text{четв}}$), 176,08 ($2\text{C}=\text{O}$). $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$. M 690,88.

6,6'-(1E,1'E)-Нафталин-1,5-диилбис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(2-метоксифенол) 10. Выход 81 %, т. пл. 223–224 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1060, 1582, 1462, 1441, 1408, 1250, 1171, 1086, 1077, 973, 930, 838, 780, 736, 536. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. M 426,47.

(1E,1'E)-N,N'-(Нафталин-1,5-диил)бис{1-[4-метокси-3-(5-р-толилизоксазол-3-ил)метоксифенил]метанимин} 11. Выход 80 %, т. пл. 210–212 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3131 ($\text{CH}_{\text{изокс}}$), 1619, 1598, 1581, 1516, 1461, 1442, 1329, 1269, 1240, 1170, 1127, 1027, 1014, 920, 870, 819, 797, 780, 498. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_6$. M 768,87.

(1E,1'E)-Нафталин-1,5-диилбис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(6-метокси-3,1-фенилен) бис(адамантан-1-карбоксилат) 12. Выход 85 %, т. пл. 218–220 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1749 ($\text{C}=\text{O}$), 1608, 1578, 1510, 1452, 1439, 1306, 1275, 1255, 1205, 1178, 1161, 1111, 1053, 1020, 976, 927, 910, 780, 754. $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6$. M 750,94.

(1E,1'E)-Нафталин-1,5-диилбис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(6-метокси-3,1-фенилен) бис(4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат) 13. Выход 82 %, т. пл. 267–268 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1749 (C = O), 1607, 1576, 1514, 1456, 1397, 1360, 1307, 1278, 1256, 1208, 1197, 1107, 1070, 1022, 973, 945, 927, 860, 826, 780, 721, 498. Найдено, %: C 52,30; H 2,67; Cl 17,90; N 6,85; S 7,81. $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 51,92; H 2,56; Cl 18,03; N 7,12; S 8,15. *M* 786,48.

(1E,1'E)-N,N'-(Нафталин-1,5-диил)бис[1-(3-метокси-4-пентадецилоксифенил)метанимин] 14. Выход 80 %, т. пл. 110–112 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1617, 1599, 1580, 1511, 1471, 1420, 1393, 1274, 1253, 1231, 1142, 1037, 980, 915, 866, 807, 776, 760, 710. $\text{C}_{56}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4$. *M* 847,28.

(1E,1'E)-Нафталин-1,5-диилбис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(2-метокси-4,1-фенилен) ди(тридеcanoат) 15. Выход 80 %, т. пл. 118–120 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1758 (C = O), 1622, 1596, 1505, 1462, 1596, 1505, 1462, 1418, 1277, 1197, 1143, 1120, 1035, 864, 835, 779, 760, 720. $\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_6$. *M* 819,14.

(1E,1'E)-Нафталин-1,5-диилбис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(2-метокси-4,1-фенилен) дистеарат 16. Выход 82 %, т. пл. 104–106 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 (C = O), 1622, 1595, 1506, 1471, 1418, 1405, 1383, 1367, 1277, 1265, 1254, 1197, 1144, 1121, 1035, 920, 865, 840, 780, 760, 715. $\text{C}_{62}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_6$. *M* 959,41.

(1E,1'E)-Нафталин-1,5-диилбис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(2-метокси-4,1-фенилен) бис(адамантан-1-карбоксилат) 17. Выход 85 %, т. пл. 270–272 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1748 (C = O), 1625, 1600, 1586, 1514, 1466, 1451, 1418, 1401, 1345, 1315, 1291, 1257, 1219, 1198, 1180, 1164, 1112, 1053, 1036, 975, 929, 901, 860, 845, 784, 678. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1,79 уш.с (12H, 6 CH_2), 2,12 уш.с (18H, 6 CH_2 + 6CH), 3,95 с (6H, 2OMe), 7,09 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 7,0 Гц), 7,13 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 8,0 Гц), 7,45 дд (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 8,0, 1,6 Гц), 7,50 т (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 7,8 Гц), 7,79 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 1,6 Гц), 8,20 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 8,5 Гц), 8,50 с (2H, 2CH = N). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 28,13 (6CH), 36,66 (6 CH_2), 39,00 (6 CH_2), 56,34 (2OMe), 111,00 (2 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 113,70 (2 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 122,00 (2 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 123,25 (2 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 123,39 (2 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 126,10 (2 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 159,88 (2CH = N), 41,35, 129,37, 135,21, 143,39, 149,17, 151,98 (12 $\text{C}_{\text{четв}}$), 175,74 (2C = O). $[M+H]^+$ 751,40. $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6$. *M* 750,94.

(1E,1'E)-Нафталин-1,5-диилбис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(2-метокси-4,1-фенилен) бис(4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат) 18. Выход 80 %, т. пл. 294–296 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1749 (C = O), 1626, 1602, 1589, 1510, 1465, 1420, 1399, 1350, 1313, 1294, 1256, 1207, 1161, 1111, 1070, 1031, 963, 920, 875, 860, 820, 799, 786, 760, 623. Найдено, %: C 52,33; H 2,60; Cl 17,76; N 6,81; S 7,76. $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 51,92; H 2,56; Cl 18,03; N 7,12; S 8,15. *M* 786,48.

(1E,1'E)-N,N'-(Нафталин-1,5-диил)бис[1-(4-пентадецилокси-3-этоксифенил)метанимин] 19. Выход 83 %, т. пл. 127–129 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1618, 1597, 1579, 1511, 1471, 1433, 1400, 1393, 1333, 1269, 1229, 1180, 1138, 1045, 1013, 983, 927, 870, 850, 820, 810, 790, 776, 721. $[M+H]^+$ 876,10. $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_4$. *M* 875,34.

(1E,1'E)-Нафталин-1,5-диилбис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(2-этокси-4,1-фенилен) бис(3-нитробензоат) 20. Выход 82 %, т. пл. 235–237 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1742 (C = O), 1625, 1600, 1586, 1528 (NO_2), 1510, 1478, 1429, 1401, 1349 (NO_2), 1299, 1290, 1253, 1160, 1200, 1171, 1159, 1117, 1060, 1043, 929, 860, 813, 784, 714. Найдено, %: C 67,29; H 4,37; N 7,19; $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{10}$. Вычислено, %: C 67,02; H 4,29; N 7,44. *M* 752,74.

(1E,1'E)-Нафталин-1,5-диилбис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(2-этокси-4,1-фенилен) бис(адамантан-1-карбоксилат) 21. Выход 87 %, т. пл. 236–238 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1746 (C = O), 1624, 1600, 1585, 1513, 1480, 1451, 1430, 1398, 1315, 1294, 1258, 1220, 1203, 1180, 1170, 1117, 1103, 1053, 1042, 976, 929, 901, 868, 849, 802, 784, 720, 676, 620. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1,45 т (6H, 2Me, J 6,9 Гц), 1,80 уш.с (12H, 6 CH_2), 2,12 уш.с (18H, 6 CH_2 + 6CH), 4,19 к (4H, 2 OCH_2Me , J 6,9 Гц), 7,08 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 7,1 Гц), 7,13 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 8,0 Гц), 7,44 дд (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 8,0, 1,6 Гц), 7,49 т (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 7,8 Гц), 7,76 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 1,6 Гц), 8,19 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 8,5 Гц), 8,49 с (2H, 2CH = N). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14,99 (2Me), 28,14 (6CH), 36,68 (6 CH_2), 39,07 (6 CH_2), 64,66 (2 OCH_2Me), 111,81 (2 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 113,65 (2 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 121,98 (2 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 123,17 (2 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 123,19 (2 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 126,07 (2 $\text{CH}_{\text{аром}}$), 159,89 (2CH = N), 41,26, 129,38, 135,16, 143,45, 149,19, 151,33 (12 $\text{C}_{\text{четв}}$), 175,61 (2C = O). $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_6$. *M* 778,99.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X16-021).

Acknowledgements. This work has been performed with a financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Grant № X16-021).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Филиппович, Л. Н. Спектральные характеристики пленок на основе поливинилового спирта, содержащих ди-азокрасители из группы азобензолазофталина / Л. Н. Филиппович // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2005. – № 5. – С. 112–115.
2. Quantum chemical modeling of new derivatives of (*E,E*)-azomethines: Synthesis, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, polarization) and thermophysical investigations / S. Shahab [at al.] // J. Mol. Struct. – 2017. – Vol. 1137. – P. 335–348. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.02.056>
3. Polarization, excited states, *trans-cis* properties and anisotropy of thermal and electrical conductivity of the 4-(phenyldiazenyl)aniline in PVA matrix / S. Shahab [at al.] // J. Mol. Struct. – 2017. – Vol. 1141. – P. 703–709. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.014>
4. Synthesis, geometry optimization, spectroscopic investigation (UV/Vis, excited states, FT-IR) and application of new azomethine dyes / S. Shahab [at al.] // J. Mol. Struct. – 2017. – Vol. 1148. – P. 134–149. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.036>
5. New derivatives of (*E,E*)-azomethines: Design, quantum chemical modeling, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, polarization) studies, synthesis and their application: Experimental and theoretical investigation / M. Sheikhi [at al.] // J. Mol. Struct. – 2018. – Vol. 1152. – P. 368–385. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.108>
6. Anisotropy (optical, electrical and thermal conductivity) in thin polarizing films for UV/Vis regions of spectrum: experimental and theoretical investigations / H. Yahyaei [at al.] // Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – Vol. 192. – P. 343–360. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.029>
7. Design of geometry, synthesis, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, excited state, polarization) and anisotropy (thermal conductivity and electrical) properties of new synthesized derivatives of (*E,E*)-azomethines in colored stretched poly (vinyl alcohol) matrix / S. Shahab [et al.] // J. Mol. Struct. – 2018. – Vol. 1157. – P. 536–550. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.094>
8. DFT Investigation (Geometry Optimization, UV/Vis, FT-IR, NMR, HOMO-LUMO, FMO, MEP, NBO, Excited States) and the Syntheses of New Pyrimidine Dyes / M. Sheikhi [at al.] // Chinese J. Struct. Chem. – 2018. – Vol. 37, N 8. – P. 1201–1222.
9. Пленкообразующие, термо- и светочувствительные свойства ароматических азометинов ванилинового ряда / В. А. Азарко [и др.] // Оптика неоднородных структур – 2007: материалы международной научно-практической конференции (2–3 октября 2007 г.). – Могилев: МГУ им. А. А. Кулешова, 2007. – С. 27–30.
10. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M. W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, N 7. – P. 1347–1363.
11. Huzinaga, S. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / S. Huzinaga, J. M. Andzelm, M. Klobukowski – Amsterdam: Elsevier, 1984. <https://doi.org/10.1016/c2009-0-07152-9>
12. Saleem L. M. N. *Trans-cis* isomerization of Schiff's bases (*N*-benzylideneanilines) on addition of lanthanide shift reagents / L. M. N. Saleem // Organic Magnetic Resonance. – 1982. – Vol. 19, N 1. – P. 176–180. <https://doi.org/10.1002/mrc.1270190403>
13. Степанов, Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. – М.: Химия, 1971. – 447 с.
14. Алмодарресие, Х. А. Поляризационные пленки широкого спектрального диапазона на основе поливинилового спирта, дихроичных красителей и наночастиц: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Х. А. Алмодарресие. – Минск, 2014.
15. Han, S. E. Modeling of the optical anisotropy of a dye polarizer / S. E. Han, I. S. Hwang // J. Polym. Sci. : Polym. Phys. – 2002. – Vol. 40, № 13. – P. 1363–1370. <https://doi.org/10.1002/polb.10198>
16. Киприанов, А. И. Цвет красителей и пространственные помехи в их молекулах / А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко // Успехи химии. – 1966. – Т. 35, № 5. – С. 823–852.

References

1. Filippovich L. N. Spectral characteristics of polyvinyl alcohol-based films containing diazo dyes from the azobenzonaphthalene group. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2005, no. 5, pp. 112–115 (in Russian).
2. Shahab S., Sheikhi M., Filippovich L., Dikumar E. A., Yahyaei H. Quantum chemical modeling of new derivatives of (*E,E*)-azomethines: Synthesis, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, polarization) and thermophysical investigations. *Journal of Molecular Structure*, 2017, vol. 1137, pp. 335–348. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.02.056>
3. Shahab S., Filippovich L., Sheikhi M., Kumar R., Dikumar E., Yahyaei H., Muravsky A. Polarization, excited states, *trans-cis* properties and anisotropy of thermal and electrical conductivity of the 4-(phenyldiazenyl)aniline in PVA matrix. *Journal of Molecular Structure*, 2017, vol. 1141, pp. 703–709. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.014>
4. Shahab S., Sheikhi M., Filippovich L., Kumar R., Dikumar E., Yahyaei H., Khaleghian M. Synthesis, geometry optimization, spectroscopic investigation (UV/Vis, excited states, FT-IR) and application of new azomethine dyes. *Journal of Molecular Structure*, 2017, vol. 1148, pp. 134–149. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.036>
5. Sheikhi M., Shahab S., Filippovich L., Yahyaei H., Dikumar E., Khaleghian M. New derivatives of (*E,E*)-azomethines: Design, quantum chemical modeling, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, polarization) studies, synthesis and their application: Experimental and theoretical investigation. *Journal of Molecular Structure*, 2018, vol. 1152, pp. 368–385. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.108>

6. Yahyaei H., Shahab S., Sheikhi M., Filippovich L., Almodarresiyeh H. A., Kumar R., Dikuser E., Borzehandani M. Y., Alnajjar R. Anisotropy (optical, electrical and thermal conductivity) in thin polarizing films for UV/Vis regions of spectrum: experimental and theoretical investigations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol. 192, pp. 343–360. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.029>
7. Shahab S., Sheikhi M., Filippovich L., Dikuser E., Yahyaei H., Kumar R., Khaleghian M. Design of geometry, synthesis, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, excited state, polarization) and anisotropy (thermal conductivity and electrical) properties of new synthesized derivatives of (*E,E*)-azomethines in colored stretched poly (vinyl alcohol)matrix. *Journal of Molecular Structure*, 2018, vol. 1157, pp. 536–550. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.094>
8. Sheikhi M., Shahab S., Filippovich L., Dikuser E., Mehrnoosh K. DFT Investigation (Geometry Optimization, UV/Vis, FT-IR, NMR, HOMO-LUMO, FMO, MEP, NBO, Excited States) and the Syntheses of New Pyrimidine Dyes. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2018, vol. 37, no. 8, pp. 1201–1222.
9. Azarko V. A., Dikuser E. A., Potkin V. I., Kozlov N. G., Yuvchenko A. P. Film-forming, thermo- and photosensitive properties of vanillin aromatic azomethines. *Optika neodnorodnykh struktur – 2007: materialy mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii (2–3 oktyabrya 2007 g.)* [Optics of Inhomogeneous Structures – 2007: Materials of international scientific-practical Conf., October 2–3, 2007]. Mogilev, A. A. Kuleshov MSU, 2007, pp. 27–30 (in Russian)
10. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Midus T. L., Dupnis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, no. 7, pp. 1347–1363.
11. Huzinaga S., Andzelm J. M., Klobukowski M. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. Amsterdam: Elsevier, 1984. <https://doi.org/10.1016/c2009-0-07152-9>
12. Saleem L. M. N. *Trans-cis* isomerization of Schiff's bases (*N*-benzylideneanilines) on addition of lanthanide shift reagents. *Organic Magnetic Resonance*, 1982, vol. 19, no. 1, pp. 176–180. <https://doi.org/10.1002/mrc.1270190403>
13. Stepanov B. I. *Introduction to chemistry and technology of organic dyes*. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 447 p. (in Russian).
14. Almodarresie H. A. *Polarizing films of a wide spectral range based on polyvinyl alcohol, dichroic dyes and nanoparticles*. Minsk, 2014 (in Russian).
15. Han S. E., Hwang I. S. Modeling of the optical anisotropy of a dye polarizer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, vol. 40, no. 13, pp. 1363–1370. <https://doi.org/10.1002/polb.10198>
16. Kiprianov A.I., Dyadyusha G.G., Mikhailenko F.A. Color of dyes and spatial noise in their molecules. *Russian Chemical Reviews*, 1966, vol. 35, no. 5, pp. 823–852. <https://doi.org/10.1070/rc1966v035n05abeh001477>

Информация об авторах

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

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

Шахаб Сиямак Насер – канд. хим. наук, профессор Рос. акад. естествознания, вед. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: siyamak@tut.by

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

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

Information about the authors

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

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

Siyamak N. Shahab – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Professor. Institute of Physical Organic Chemistry. National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: siyamak@tut.by

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

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

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 547.412+541.15

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-75-80>

Поступила в редакцию 31.10.2019

Received 31.10.2019

В. С. Кособуцкий*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь***ГИДРОЛИЗ РАДИКАЛОВ И МОЛЕКУЛ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ**

Аннотация. Изучен радиолитический гидролиз водных растворов трибутилфосфата, бутилацетата и изобутилацетата под действием γ -излучения в атмосфере аргона. Наблюдали гидролиз радикалов этих эфиров с образованием бутанола-1, бутанола-2, изобутанола и уксусной кислоты. Изучено влияние pH на выходы указанных продуктов радиолитического гидролиза. Показано, что константы скорости гидролиза радикалов в $\sim 10^8$ раз превышают константы скорости гидролиза молекул сложных эфиров.

Ключевые слова: радикал эфира, гидролиз радикалов, константа гидролиза, нуклеофильное замещение

Для цитирования. Кособуцкий, В. С. Гидролиз радикалов и молекул сложных эфиров / В. С. Кособуцкий // Вест. Нац. акад. наук. Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 75–80. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-75-80>

V. S. Kosobutskii*Belarusian State University, Minsk, Belarus***HYDROLYSIS OF RADICALS AND MOLECULES OF SOME ETHERS**

Abstract. The radiolysis of aqueous solutions of tributylphosphate, butylacetate and isobutylacetate under the γ -radiation in an argon atmosphere has been studied. The hydrolysis of ester radicals with the formation of butanol-1, butanol-2, isobutanol and acetic acid has been observed. The effect of pH on the yields of these radiolysis products has been studied. It has been shown that the rate constants of hydrolysis of radicals are $\sim 10^8$ times higher than the rate constants of hydrolysis of ester molecules.

Keywords: ester radical, hydrolysis of radicals, rate constants of hydrolysis, nucleophilic substitution

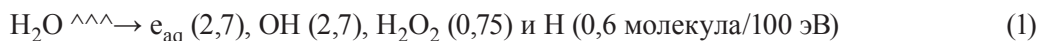
For citation. Kosobutskii V. S. Hydrolysis of radicals and molecules of some ethers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 75–80 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-75-80>

Введение. Сложные эфиры очень распространенный класс органических соединений. Кроме широкого применения в различных сферах промышленности, они играют важную роль в живых организмах. В биологических объектах представителями сложных эфиров являются фосфолипиды и гликолипиды – эфиры глицерина, карбоновых кислот и фосфорной кислоты. Фосфолипиды и гликолипиды являются важной частью всех клеточных мембран. Не менее важными биообъектами являются молекулы ДНК и РНК – сложные эфиры на основе фосфорной кислоты. В значительных количествах присутствуют в живых организмах жиры и масла, которые относятся к природным эфирам и образованы трехатомным спиртом глицерином и высшими карбоновыми кислотами. Все живые объекты находятся под воздействием природного уровня ионизирующего излучения. В некоторых случаях эти объекты могут попадать под воздействие техногенного облучения, причем значительно большими дозами (радиационные аварии, радиотерапия и др.). Действие излучения приводит к образованию радикалов этих соединений. Свободнорадикальные процессы, протекающие при облучении живых организмов, весьма разнообразны и вызывают различные негативные последствия: повреждение клеточных мембран, разрывы молекул ДНК и РНК, накопление радиотоксинов и др. Радикалы биоэфиров (липидов) могут претерпевать окислительную деструкцию, фрагментацию [1]. Наряду с этими процессами возможно разрушение эфиров и посредством гидролиза радикалов, что также будет приводить к утрате их первоначальных свойств. Изучение механизмов различных видов деструкции радикалов представляется важным для решения задач радиационной медицины, радиобиологии, радиационной безопасности, поиска путей повышения радиационной стойкости объектов. В данной работе исследуются процессы гидролитической деструкции радикалов сложных эфиров.

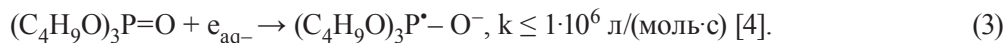
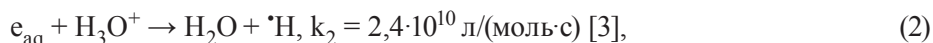
Экспериментальная часть. Действию γ -излучения Co^{60} подвергали водные 0,05 М дезаэрированные растворы БА, ИБА и 0,0015 М (насыщенный раствор) ТБФ («ч.») при различных pH. Использовали бидистиллированную воду, гидроксид натрия и серную кислоту квалификации «х.ч.». Бутилацетат и изобутилацетат квалификации «ч.» предварительно перегоняли. Перед облучением растворы дезаэрировали методом последовательного разбавления в шприце с использованием аргона высокой чистоты. Облучение проводили в запаянных стеклянных ампулах. Мощность поглощенной дозы по ферросульфатному дозиметру составила 0,11 Гр/с. Накопление образующихся при облучении продуктов от дозы облучения анализировали методом ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором. Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза рассчитывали по зависимостям их концентраций от поглощенной дозы. Погрешность определения выходов бутанола-2 не превышала 12 %.

Результаты и их обсуждение. Радикалы эфиров генерировали действием γ -излучения на водные растворы трибутилфосфата (ТБФ), бутилацетата (БА) и изобутилацетата (ИБА). При облучении водных насыщенных аргоном растворов трибутилфосфата с концентрацией 0,0015 моль/л наблюдали образование бутанола-1 и бутанола-2 и исследовали влияние pH раствора на их радиационно-химические выходы. На рис. 1 показаны полученные результаты.

При действии γ -излучения на воду (1) образуются активные частицы радиолиза воды с радиационно-химическими выходами, приведенными в скобках [2]:



Гидратированный электрон (e_{aq}^-) в кислых растворах быстро превращается в атом водорода (2), а в нейтральных и щелочных средах реагирует с молекулой ТБФ с образованием фосфорцентрированного радикала (3):



Радикалы $\text{OH}^\cdot$ и $\text{H}^\cdot$ взаимодействуют с эфиром и приводят к образованию углеродцентрированных радикалов по реакции:



Таким образом, при радиолизе водных растворов ТБФ в нейтральной среде образуются два основных типа радикалов: 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}^\cdot-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ с выходом 3,3 и 2) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}^\cdot - \text{O}^-$ с выходом 2,7 молекула/100 эВ. Образование непосредственно молекул бутанола-1 возможно при гидролизе радикалов второго типа:

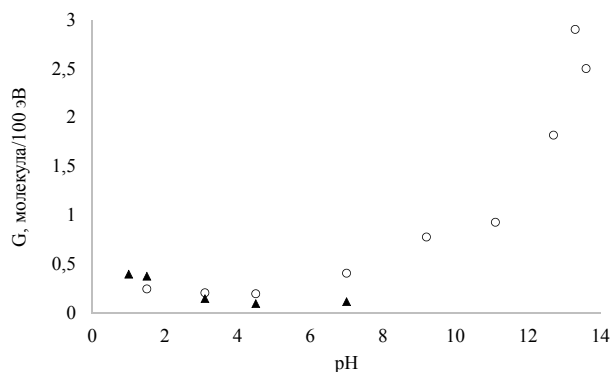


Рис. 1. Радиационно-химические выходы бутанола-1 (○) и бутанола-2 (▲) при различных pH раствора ТБФ

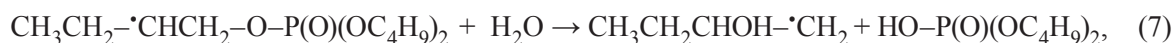
Fig. 1. The radiation-chemical yields of butanol-1 (○) and butanol-2 (▲) at different pH of TBP solution

Гидролиз радикалов первого типа приводит к образованию всего лишь радикалов бутанола



Указанный путь образования бутанола-1 (реакции (3) и (5)) подтверждается зависимостью выхода бутанола-1 от pH раствора (рис. 1). В кислых средах идет быстрая реакция (2), а реакция (3) подавляется и не происходит образование радикал-анионов $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}^+-\text{O}^-$ – предшественников бутанола-1. Выход бутанола-1 падает до ~ 0,2 в кислой среде, а возрастает до 2,9 молекула/100 эВ в щелочной среде. В щелочной среде реакции (3) и (5) реализуются в полной мере и выход бутанола-1 близок к выходу гидратированных электронов. Добавление в щелочной раствор ТБФ пропанола-2 (0,1 мл), как акцептора ОН и Н радикалов, практически не снижало выход бутанола-1, который составил 2,5 молекула/100 эВ.

При радиолизе растворов ТБФ наблюдалось образование с небольшим выходом и бутанола-2. Зависимость его выхода от pH раствора приведена на рис. 1. Выход бутанола-2 при переходе от нейтральной к кислой среде возрастал от 0,1 до 0,4 молекула/100 эВ. Бутанол-2 образуется при гидролизе радикалов (7) с неспаренным электроном у второго атома углерода $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, которые образуются в значительно меньших количествах в реакции ТБФ с ОН и Н радикалами:



Кислая среда облегчает элиминирование фосфаталкоксильной группы в реакции (7). Такой тип реакции гидролиза углеродцентрированных β-радикалов описан в работах [5–7]. При радиолизе водных 0,05 М растворов БА и ИБА наблюдали образование уксусной кислоты и соответствующего спирта. Зависимости их выходов от pH растворов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Радиационно-химические выходы бутанола-1 ($G_{\text{Б1}}$), изобутанола ($G_{\text{ИБ}}$) и уксусной кислоты ($G_{\text{УК}}$), полученные при радиолизе растворов БА и ИБА при различных pH
Table 1. Radiation-chemistry yields of butanol-1 ($G_{\text{Б1}}$), isobutanol ($G_{\text{ИБ}}$) and acetic acid ($G_{\text{УК}}$) were obtained under the radiolysis of aqueous solutions of butylacetate and isobutylacetate at various pH

pH	БА		ИБА	
	$G_{\text{Б1}}$, молекула/100 эВ	$G_{\text{УК}}$, молекула/100 эВ	$G_{\text{ИБ}}$, молекула/100 эВ	$G_{\text{УК}}$, молекула/100 эВ
3	0,21±0,02	2,92±0,31	0,30±0,03	3,61±0,38
4,3	0,31±0,03	1,65±0,18	0,37±0,04	1,76±0,19
5	0,35±0,03	1,41±0,16	0,51±0,04	1,05±0,12
7	0,60±0,05	0,91±0,11	0,72±0,06	0,96±0,09
9,18*	2,83±0,22			
7**	0,94±0,08			

* В буферном растворе; ** в присутствии 2 М метанола.

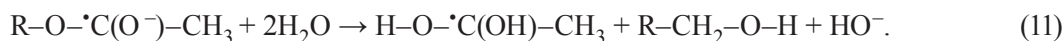
При радиолизе этих эфиров также образуется два типа радикалов (8) и (9)



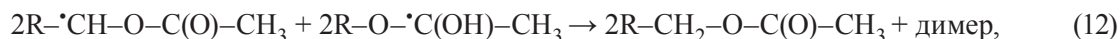
Наличие уксусной кислоты среди продуктов радиолиза бутилацетата и изобутилацетата указывает на протекание гидролиза радикалов первого типа (10):



Бутанол-1 и изобутиловый спирт образуются преимущественно при гидролизе радикал-анионов:



Рекомбинация и диспропорционирование исходных радикалов эфиров не приводит к образованию спирта и кислоты, в то время как диспропорционирование радикалов, образовавшихся в результате гидролиза, дает кислоту и спирт в соотношении 1:1 (реакции (12) и (13)), выход кислоты значительно превышает выход спирта:



Предложенный механизм образования кислоты и спиртов подтверждается влиянием pH раствора. В кислых средах гидратированный электрон реагирует по реакции (2), радикал-анион $R-O-\dot{C}(O^-)-CH_3$ не образуется, выход спиртов падает. При этом в больших количествах получается радикал $R-\dot{C}H-O-C(O)-CH_3$, который при гидролизе дает кислоту. В кислой среде выход кислоты возрастает, а выход спиртов падает (табл. 1). В щелочной среде по реакции (9) образуются анион-радикалы, гидролиз которых приводит к образованию спирта. Так, выход бутанола-1 при pH 9,18 составил $2,83 \pm 0,22$ молекула/100 эВ. Добавление метилового спирта в исходный раствор также подтверждает предложенный механизм. Так, при радиолизе раствора бутилацетата (0,05 М) с добавкой метанола (2 М) в нейтральной среде выход бутанола не снизился, а возрос до $0,94 \pm 0,08$ молекула/100 эВ. В присутствии метанола радикалы $\dot{O}H$ и H реагируют с метанолом (14) и не приводят к образованию радикалов $R-\dot{C}H-O-C(O)-CH_3$. Следовательно, эти радикалы не являются ответственными за образование бутанола:



Радикалы $\dot{C}H_2OH$ преимущественно гибнут в реакциях рекомбинации или диспропорционирования.

В растворе при облучении ионизирующим излучением устанавливается стационарная концентрация радикалов, величина которой пропорциональна мощности поглощенной дозы излучения. Используя метод стационарных концентраций, можно рассчитать минимальную величину константы скорости реакции гидролиза радикалов. Условие стационарности предполагает равенство скоростей образования (V_o) и гибели радикалов (V_r). В условиях радиационного генерирования радикалов в водном растворе $V_o = G_R P / (N100)$, где G_R – радиационно-химический выход радикальных продуктов радиолиза воды, которые приводят к образованию радикалов эфиров одного типа; P – мощность поглощенной дозы излучения; N – число Авогадро. Скорость гибели радикалов эфира определяется, как минимум, реакцией их рекомбинации (диспропорционирования) и $V_r \geq 2k_p [R]_{ст}^2$, где k_p – константа скорости реакции рекомбинации (диспропорционирования); $[R]_{ст}$ – стационарная концентрация радикалов эфира.

Тогда $G_R P / (N100) \geq 2k_p [R]_{ст}^2$, откуда рассчитаем стационарную концентрацию радикалов эфира по выражению:

$$[R]_{ст} \leq [G_R P / (N100 \cdot 2k_p)]^{0,5}. \quad (15)$$

Поскольку данные k_p для радикалов $R-\dot{C}H-O-C(O)-CH_3$ и $(C_4H_9O)_3P^{\bullet}-O^-$ в литературе отсутствуют, то в расчете использовалась величина $k_p = 5 \cdot 10^8$ л/(моль·с), как для радикалов $CH_3CH_2\dot{C}HCOOH$ [9].

В расчетах $[R]_{ст}$ для БА и ИБА по выражению (15) $G_R = G_{OH} + G_H + G_e = 6$ молекула/100 эВ, так как при pH 3 все эти частицы приводят к образованию радикалов типа $R-\dot{C}H-O-C(O)-CH_3$. Мощность дозы $P = 6,88 \cdot 10^{17}$ эВ/(л·с). Получаем $[R]_{ст} \leq 0,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Константы гидролиза радикалов $R-\dot{C}H-O-C(O)-CH_3$ эфиров ($k_{гп}$) БА и ИБА при pH 3 далее рассчитывались по уравнению:

$$k_{гп} [R]_{ст} [H_3O^+] = G_{ук} P / (N100). \quad (16)$$

В уравнении (16) $[R]_{ст}$ – стационарная концентрация радикалов $R-\dot{C}H-O-C(O)-CH_3$ для БА и ИБА, а $G_{ук}$ – радиационно-химический выход уксусной кислоты при pH 3 для БА и ИБА, 2,9 и 3,6 молекула/100эВ соответственно.

В расчетах $[R]_{ст}$ радикалов $(C_4H_9O)_3P^{\bullet}-O^-$ $G_R = G_e = 2,7$ молекула/100 эВ, так как только гидратированные электроны приводят к образованию таких радикалов в щелочной среде. Мощность дозы P составляла $2,75 \cdot 10^{17}$ эВ/(л·с). $[R]_{ст} \leq 1,1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Константу гидролиза радикалов $(C_4H_9O)_3P^{\bullet}-O^-$ при pH 12,7 далее рассчитывали по выражению

$$k_{гп} [R]_{ст} [HO^-] = G_{сп} P / (N100). \quad (17)$$

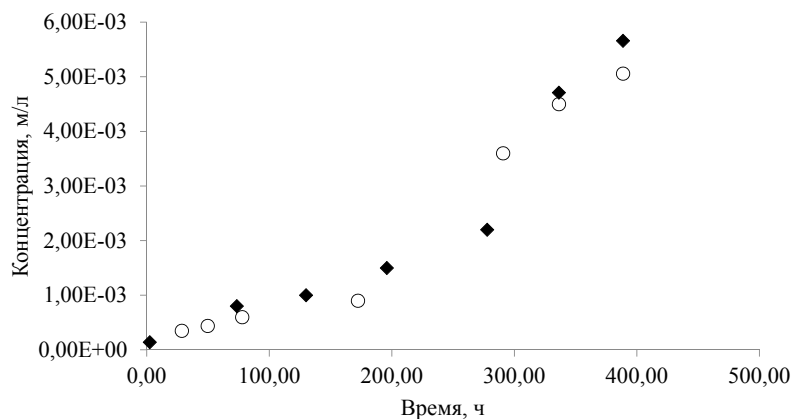


Рис. 2. Кинетика гидролиза БА и ИБА при pH 3. Бутанол-1 (○), изобутанол (■)

Fig. 2. Kinetics of hydrolysis of BA and IBA at pH 3. Butanol-1 (○), isobutanol (■)

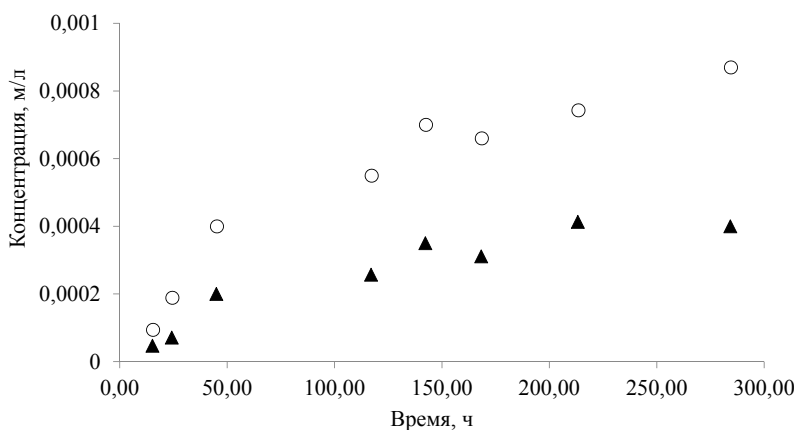


Рис. 3. Накопление бутанола-1 при гидролизе ТБФ; pH 12,7 (▲), pH 13,3 (○)

Fig. 3. Accumulation of butanol-1 during TBP hydrolysis; pH 12.7 (▲), pH 13.3 (○)

В уравнении (17) $[R]_{ст}$ – стационарная концентрация радикалов $(C_4H_9O)_3P^{\bullet}-O^{\bullet}$, а $G_{сп}$ – радиационно-химический выход бутанола-1 при pH 12,7, равный 1,8 молекула/100 эВ. Рассчитанные значения констант гидролиза радикалов приведены в табл. 2.

Для сравнения эффективности гидролиза радикалов и молекул эфиров изучены кинетики гидролиза БА, ИБА в кислой и ТБФ в щелочной средах. На рис. 2 и 3 показаны полученные результаты по гидролизу молекул эфиров. При гидролизе сложных эфиров в кислой среде образуется кислота. За счет этого идет дополнительное подкисление раствора и скорость гидролиза возрастает, т. е. имеет место автокатализ. При гидролизе в щелочной среде образующаяся кислота нейтрализуется щелочью, щелочность раствора снижается и уменьшается скорость гидролиза, что и отражается на кинетиках гидролиза (рис. 3). По начальным участкам приведенных зависимостей концентрации продукта гидролиза от времени рассчитаны константы гидролиза эфиров. Полученные величины приведены также в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение констант гидролиза радикалов (k_{rp}) и молекул (k_{gm}) сложных эфиров при различных pHTable 2. Comparison of the constants of hydrolysis of radicals (k_{rp}) and molecules (k_{gm}) of esters at different pH

Эфир	pH	k_{rp} , л/(моль·с)	k_{gm} , л/(моль·с)	k_{rp}/k_{gm}
БА	3	≥ 3680	$1,59 \pm 0,39 \cdot 10^{-5}$	$\geq 2,3 \cdot 10^8$
ИБА	3	≥ 4530	$1,57 \pm 0,40 \cdot 10^{-5}$	$\geq 2,9 \cdot 10^8$
ТБФ	12,7	≥ 150	$5,6 \pm 1,2 \cdot 10^{-6}$	$\geq 2,6 \cdot 10^7$

Результаты показывают, что радикалы гидролизуются намного более эффективно по сравнению с молекулами. Константы гидролиза радикалов сложных эфиров превышают константы гидролиза молекул более чем в 10^8 раз. Такое различие в константах связано с наличием в радикалах низкоэнергетической вакантной орбитали с неспаренным электроном, которая атакуется нуклеофильной молекулой (H_2O , $\text{HO}^\cdot$), а также меньшими стерическими препятствиями. При гидролизе молекул эфира нуклеофил атакует разрыхляющую орбиталь, более высокоэнергетическую и менее доступную.

Выводы. Таким образом, гидролиз радикалов сложных эфиров протекает в $\sim 10^8$ раз более эффективно, чем гидролиз молекул. Гидролиз радикалов будет вносить существенный вклад в общий процесс деструкции радикалов образованных из молекул сложных эфиров.

Список использованных источников

1. Shadyro, O. I. Radiation-induced peroxidation and fragmentation of lipids in a model membrane / O. I. Shadyro, I. L. Yurkova, M. A. Kisel // *Int. J. Radiat. Biol.* – 2002. – Vol. 78, N 3. – P. 211–217. <https://doi.org/10.1080/09553000110104065>
2. Пикаев, А. К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей / А. К. Пикаев. – М.: Наука, 1986. – 440 с.
3. Bugaenko, V. L. Quantitative Model for the Radiolysis of Liquid Water and Dilute Aqueous Solutions of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide: I. Statement of the Model / V. L. Bugaenko, V. M. Byakov // *High Energy Chemistry.* – 1998. – Vol. 32, N 6. – P. 365–368.
4. Khaikin, G. L. Reactions of Trialkyl Phosphates with Hydroxyl Radicals and Hydrated Electrons / G. L. Khaikin // *High Energy Chemistry.* – 1998. – Vol. 32, N 5. – P. 287–290.
5. Кособуцкий, В. С. Нуклеофильное замещение в радикалах / В. С. Кособуцкий, Е. П. Петряев // *Журн. орг. химии.* – 1993. – Т. 29, № 2. – С. 235–241.
6. Кособуцкий, В. С. О нуклеофильном замещении в радикалах 1,2-дихлорэтана / В. С. Кособуцкий, Е. П. Петряев // *Журн. орг. химии.* – 1993. – Т. 29, № 3. – С. 470–473.
7. Kosobutskii, V. S. Formation of Isomers in the Radiolysis of Aqueous Solutions of Alcohols / V. S. Kosobutskii, I. P. Edimecheva // *High Energy Chemistry.* – 2017. – Vol. 51, N 4. – P. 317–318. doi:10.1134/S0018143917040087
8. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^\cdot$) in Aqueous Solution / G. V. Buxton [et al.] // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1988. – Vol. 17, N 2. – P. 513. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
9. Neta, P. Pulse radiolysis of aliphatic acids in aqueous solutions. I. Simple monocarboxylic acids / P. Neta, M. Simic, E. Hayon // *J. Phys. Chem.* – 1969. – Vol. 73, N 12. – P. 4207–4213.

Referens

1. Shadyro O. I., Yurkova I. L., Kisel M. A. Radiation-induced peroxidation and fragmentation of lipids in a model membrane // *Int. J. Radiat. Biol.*, 2002, vol. 78, no 3, pp. 211–217. <https://doi.org/10.1080/09553000110104065>
2. Pikaev A. K. *Modern radiation chemistry. Radiolysis of gases and liquids*. Moscow, Science Publ., 1986. 440 p. (in Russian).
3. Bugaenko V. L. Quantitative Model for the Radiolysis of Liquid Water and Dilute Aqueous Solutions of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide: I. Statement of the Model // *High Energy Chemistry*, 1998, vol. 32, no 6, pp. 365–368.
4. Khaikin G. L. Reactions of Trialkyl Phosphates with Hydroxyl Radicals and Hydrated Electrons // *High Energy Chemistry*, 1998, vol. 32, no 5, pp. 287–290.
5. Kosobutskii V. S., Petryaev E. P. Nucleophilic substitution in radicals // *Zhurnal organicheskoi khimii = Russian journal of organic chemistry*, 1993, vol. 29, no 2, pp. 235–241.
6. Kosobutskii V. S., Petryaev E. P. Nucleophilic substitution in 1,2-dichloroethane radicals // *Zhurnal organicheskoi khimii = Russian journal of organic chemistry*, 1993, vol. 29, no 3, pp. 470–473.
7. Kosobutskii V. S. Formation of Isomers in the Radiolysis of Aqueous Solutions of Alcohols // *High Energy Chemistry*, 2017, vol. 51, no 4, pp. 317–318. doi: 10.1134/S0018143917040087
8. Buxton G. V. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^\cdot$) in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, vol. 17, no 2, pp. 513. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
9. Neta P. Pulse radiolysis of aliphatic acids in aqueous solutions. I. Simple monocarboxylic acids // *J. Phys. Chem.*, 1969, vol. 73, no 12, pp. 4207–4213.

Информация об авторе

Кособуцкий Вячеслав Станиславович – канд. хим. наук, доцент. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kasabutski@bsu.by

Information about the author

Viachaslau S. Kosobutskii – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasabutski@bsu.by

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

БИОАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.792,547.829
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-81-87>

Поступила в редакцию 17.09.2019
Received 17.09.2019

С. В. Адамчик, А. Л. Михальчук

Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРЫ АРОМАТАЗЫ
И АНТИЭСТРОГЕННЫЕ АГЕНТЫ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ СТИЛЬБЕНА И СТИЛЬБАЗОЛОВ**

Аннотация. Антиэстрогенная терапия занимает важное место в предупреждении, лечении и профилактике рецидивов гормонозависимого рака молочной железы. Одним из способов снижения продукции женских половых гормонов в постменопаузе является применение ингибиторов ароматазы, фермента семейства цитохромов, превращающего андрогены в эстрогены. С целью поиска новых ингибиторов и исследования взаимосвязи структура функция получен ряд производных *E*- и *Z*-стильбенов и стильбазолов: 4-(2-(пиридин-4-ил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрила, 4-(2-(пиридин-3-ил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрила, 4-(2-(4-фторфенил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрила, 4-(2-(4-хлорфенил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрила, 4-(2-(4-бромфенил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрила и 4-(2-(3,4-диметоксифенил)-1-(1P-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрила. Соединения получены конденсацией 4-((1H-1,2,4-триазол-1-ил)метил)бензонитрила с соответствующим альдегидом с последующей дегидратацией образующегося спирта. Обнаружено, что в ходе дегидратации образуются преимущественно *Z*-изомеры стильбенов и стильбазолов. Соответствующие им *E*-изомеры получены фотоизомеризацией *Z*-олефинов.

Ключевые слова: ароматаза, эстрогены, стильбены, ингибиторы ароматазы, летрозол, азолы, органический синтез

Для цитирования. Адамчик, С. В. Потенциальные ингибиторы ароматазы и антиэстрогенные агенты на основе производных стильбена и стильбазолов / С. В. Адамчик, А. Л. Михальчук // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 81–87. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-81-87>

Siarhei V. Adamchyk, Alexander L. Michal'chuk

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

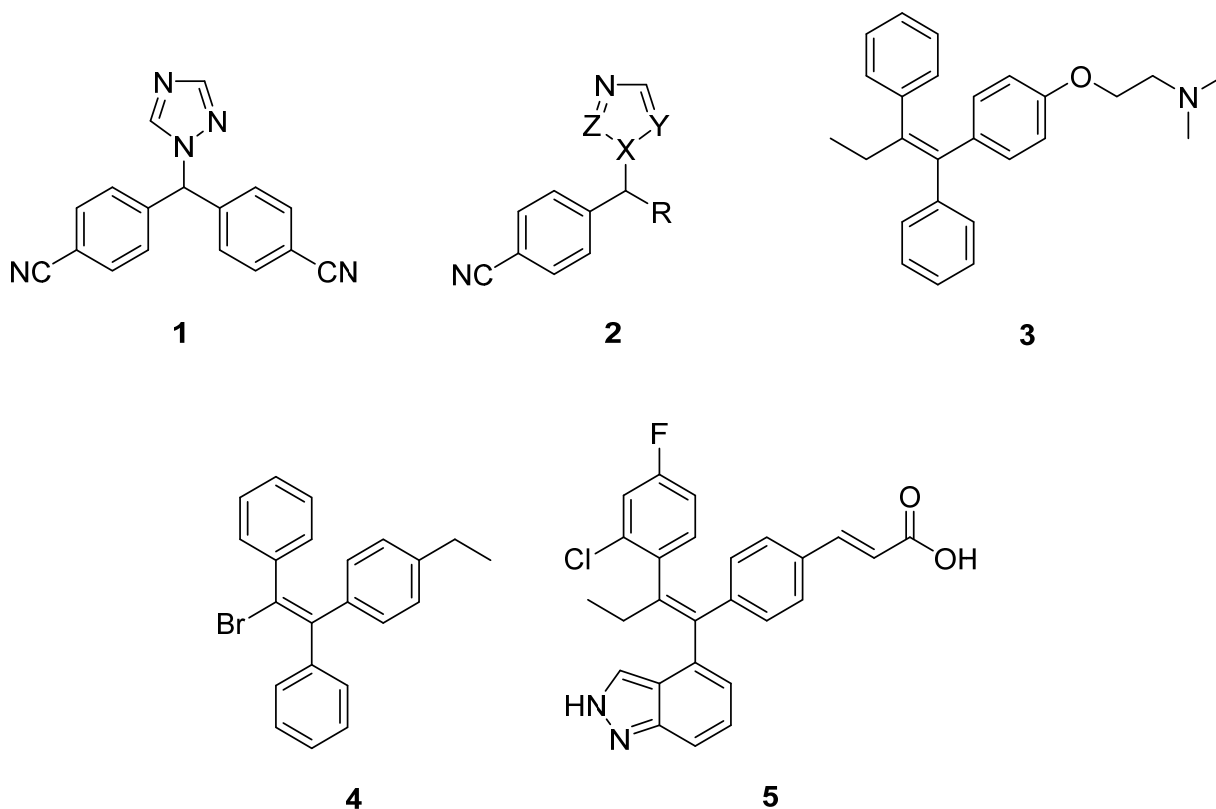
**POTENTIAL AROMATASE INHIBITORS AND ANTIESTROGEN AGENTS BASED ON STILBENE
AND STILBAZOLE DERIVATIVES**

Abstract. Widely used forms of endocrine therapy for women with hormone-dependent breast cancer include blocking the biosynthesis of estrogens through using inhibitors of cytochrome P450 19A1 (aromatase). A series of new stilbene and stilbazole based aromatase inhibitors are prepared. *Z*-isomers of 4-(2-(pyridin-4-yl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)vinyl)benzonitrile, 4-(2-(pyridin-3-yl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)vinyl)benzonitrile, 4-(2-(4-fluorophenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)vinyl)benzonitrile, 4-(2-(4-chlorophenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)vinyl)benzonitrile, 4-(2-(4-bromophenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)vinyl)benzonitrile, 4-(2-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)vinyl)benzonitrile were prepared by condensation of 4-((1H-1,2,4-triazol-1-yl)methyl)benzonitrile and corresponding aldehyde in presence of strong base followed by dehydration of obtained alcohols. Isomerization to corresponded *E*-isomers was carried out in the presence of UV light.

Keywords: aromatase, estrogen, stilbene, aromatase inhibitors, letrozole, azoles, organic synthesis

For citation. Adamchyk S. V., Michal'chuk A. L. Potential aromatase inhibitors and antiestrogen agents based on stilbene and stilbazole derivatives // *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 81–87 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-81-87>

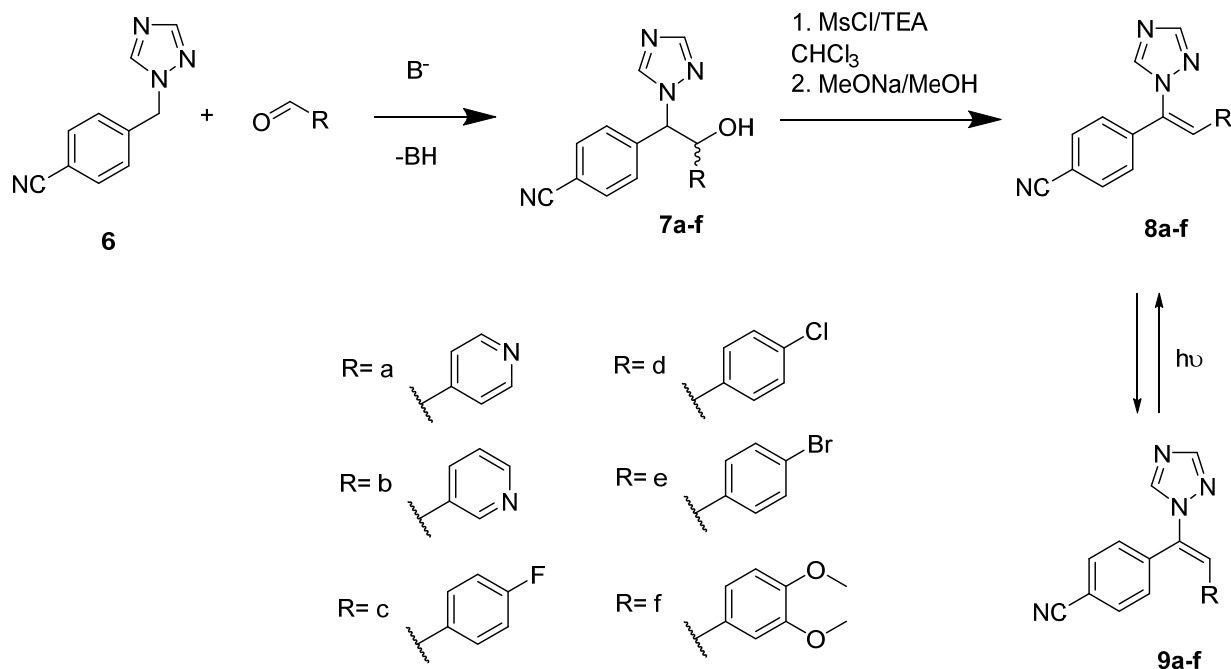
Введение. В настоящее время в антиэстрогенной терапии гормонозависимого рака молочной железы и некоторых заболеваний и состояний, связанных с функцией эстрогенов (задержка пубертатного созревания, прерывание беременности), широко применяются препараты третьего поколения ингибиторов ароматазы, одним из которых является «Летрозол» («Фемара», действующее вещество: 4-[(4-цианофенил)(1H-1,2,4-триазол-1-ил)метил]бензонитрил, **1**) [1–7]. Действующее вещество препарата обратимо связывается с железом гема цитохрома P 450 ароматазы (19A1), ответственного за ароматизацию цикла A андрогенов в периферических тканях (жировая, мышечная), временно выключает фермент, снижая тем самым продукцию эстрогенов [2]. При низкой эффективной суточной дозе препарата (2,5 мг) достигается ингибирование 90–95 % негоннадной ароматазы [1]. Известен ряд структурных аналогов летрозола на основе азолов и *p*-цианобензола, сочлененных метиленовым звеном **2**, показавших *in vitro* высокую антиароматазную активность [2, 8, 9].



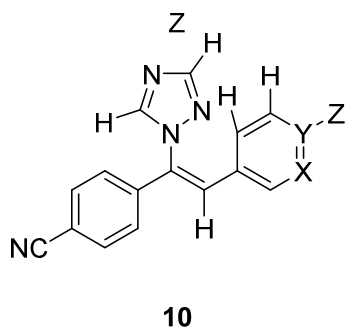
Другим эффективным подходом в антиэстрогенной терапии является применение конкурентных антагонистов эстрогенов. В частности, в качестве таковых используются производные стильбена (тамоксифен **3**, бопарестрол **4**, бриланестрант **5**) [10–12]. Учитывая высокую эффективность и широкий спектр препаратов обоих классов, применяемых в медицинской практике, представляется перспективным получение и исследование соединений двунаправленного действия, сочетающих в себе, с одной стороны, свойства ингибитора ароматазы, а с другой – конкурентного антагониста эстрогенов.

Опираясь на доступные данные [1–12] и взяв за базовую основу триазилилметилбензонитрил **6**, получены изомеры стильбенов и стильбазолов (**8**, **9**).

Результаты и их обсуждение. *Цис*-изомеры илиденовых производных триазилилметилбензонитрила **8 a–f** получены в рамках двухстадийной процедуры.



Генерируемый на первой стадии сильным основанием *in situ* (гидрид натрия или бутиллитий) из триазилилметилбензонитрила **6** карбанион присоединяется по карбонильной группе соответствующего ароматического альдегида с образованием диастереомерных спиртов **7 a–e** с выходами 24–68 %. Дегидратация полученных спиртов проводилась в условиях одnogоршковой процедуры через соответствующе сульфозэфиры с последующим их элиминированием в присутствии метилата натрия с образованием преимущественно одного изомера, что указывает на механизм E2. Посредством спектроскопии ЯМР с эффектом Оверхаузера (NOESY) установлена корреляция протонов 3, 5 триазола с протонами β-ароматического кольца (при отсутствии корреляции протонов триазола с метиновым протоном) **10**. На основании данного факта изомерам **8** приписана Z-конфигурация.



Диметоксифенилтриазилилвинилбензонитрил **8 f** был получен в одну стадию по реакции Кнёвенагеля с использованием гидрида натрия в качестве основания. Вератровый альдегид конденсируется с карбанионом триазилилметилбензонитрила **6** с последующей спонтанной дегидратацией образующегося спирта в преимущественно Z-олефин. В случае прочих использованных альдегидов в аналогичных условиях компоненты реакционных смесей либо осмолются, либо дают сложную смесь побочных продуктов с малым содержанием целевых соединений.

Используя свойство фотоизомеризации стильбенов [13], были получены соответствующие E-изомеры **8 a–f**. Растворы исходных Z-изомеров в хлороформе экспонировали видимым светом при комнатной температуре до накопления соответствующего изомера в количестве 40–50 % от суммарной смеси. Получившуюся смесь *цис*- и *транс*-изомеров алкенов **8** и **9** разделяли дробной кристаллизацией, получая в индивидуальном виде соединения **9 a, d–f**.

Для смесей изомеров **8 b,c**–**9 b, c** провести разделение в препаративных количествах не удалось.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР были записаны на приборе Bruker Avance 500 (рабочая частота 500,13 МГц). За ходом реакций следили с помощью пластинок для тонкослойной хроматографии марки Kieselgel 60 F₂₅₄ фирмы Merck. Чистоту полученных продуктов контролировали на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с масс-детектором Agilent Triple Quad 6410. Колонка Zorbax Eclipse Plus C18 2,1×50 mm, 1,8 μm. Соотнесение *E*-, *Z*-изомеров полученных стилибенов и стилибазолов произведено с помощью ядерной спектроскопии с эффектом Оверхаузера (NOESY).

4-(2-гидрокси-2-(пиридин-4-ил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)этил)бензонитрил 7 а. Навеску 2,14 г (11,6 ммоль) триазилиметилбензонитрила **3** растворяли в 85 мл сухого тетрагидрофурана в инертной атмосфере и охлаждали до –83 °С. Небольшими порциями при интенсивном перемешивании добавляли 4,84 мл 2,5 М раствора бутиллития в гексане, а затем 1,25 мл (13,3 ммоль) 4-пиридинкарбальдегида в 9 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при постепенном повышении температуры до комнатной. Получившийся раствор подкисляли до pH 7 раствором 6 М соляной кислоты и упаривали досуха под вакуумом. Остаток растворяли в 5 мл этанола и разбавляли 40 мл воды. Смесь оставляли при +5 °С на сутки. Выпавшие кристаллы (2,29 г, выход 68 %) отфильтровывали и промывали водой. ¹H ЯМР (500 МГц, CD₃OD) δ 8,38 (д, 1H, J = 5,8 Гц), 8,35 (с, 1H), 7,97 (с, 1H), 7,76 (д, 2H, J = 8,3 Гц), 7,71 (д, 2H, J = 8,3 Гц), 7,31 (д, 2H, J = 5,8 Гц), 5,77 (д, 1H, J = 8,0 Гц), 5,57 (д, 1H, J = 8,0 Гц). ¹³C ЯМР (126 МГц, CD₃OD) δ 152,83, 152,63, 150,09, 145,32, 142,66, 133,29, 131,29, 123,40, 119,42, 113,58, 74,43, 69,29. [M]⁺ 292,1. T_{пл} 193–195 °С.

Соединения **7 b–e** получали аналогично.

4-(2-гидрокси-2-(пиридин-3-ил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)этил)бензонитрил 7b. Выход: 24 % (белый порошок). ¹H ЯМР (500 МГц, CD₃OD) δ 8,36 (д, 1H, J = 1,9 Гц), 8,33 (дд, 1H, J₁ = 5,0 Гц, J₂ = 1,5 Гц), 8,32 (с, 1H), 7,92 (с, 1H), 7,79 (д, 2H, J = 8,4 Гц), 7,75 (д, 1H, J = 7,6 Гц), 7,70 (д, 2H, J = 8,1 Гц), 7,31–7,28 (м, 1H), 5,78 (д, 1H, J = 8,3 Гц), 5,57 (д, 1H, J = 8,3 Гц). ¹³C ЯМР (126 МГц, CD₃OD) δ 152,67, 149,76, 148,87, 145,28, 143,09, 138,94, 136,63, 133,32, 131,20, 125,08, 119,44, 113,56, 73,68, 69,52. [M]⁺ 292,1. T_{пл} 192–193 °С.

4-(2-(4-фтор)-2-гидрокси-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)этил)бензонитрил 7 c. Выход: 32 % (белый порошок). ¹H ЯМР (500 МГц, d6-DMCO) δ 8,41 (с, 1H), 7,91 (с, 1H), 7,86 (д, 2H, J = 8,3 Гц), 7,78 (д, 2H, J = 8,3 Гц), 7,29 (м, 2H), 7,06 (т, 2H, J = 8,8 Гц), 6,00 (д, 1H, J = 4,94 Гц), 5,81 (д, 1H, J = 8,8 Гц), 5,43 (м, 1H). ¹³C ЯМР (126 МГц, d6-DMCO) δ 161,5 (д, аром. C-F), 151,61, 144,00, 142,95, 137,97, 132,07, 129,81, 128,65, 128,59, 118,67, 114,80, 114,63, 110,82, 72,89, 67,28. [M]⁺ 309,1. T_{пл} 213–214 °С.

4-(2-(4-хлорфенил)-2-гидрокси-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)этил)бензонитрил 7 d. Выход: 34 % (белый порошок). ¹H ЯМР (500 МГц, d6-DMCO) δ 8,42 (с, 1H), 7,92 (с, 1H), 7,86 (д, 2H, J = 8,4 Гц), 7,77 (д, 2H, J = 8,4 Гц), 7,31–7,26 (м, 4H), 6,05 (д, 1H, J = 4,7 Гц), 5,82 (д, 1H, J = 8,6 Гц), 5,45–5,42 (м, 1H). ¹³C ЯМР (126 МГц, d6-DMCO) δ 151,65, 144,03, 142,81, 140,76, 132,15, 132,09, 129,81, 128,50, 127,93, 118,65, 110,85, 72,89, 67,10. [M]⁺ 325,0. T_{пл} 229–232 °С.

4-(2-(4-бромфенил)-2-гидрокси-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)этил)бензонитрил 7 e. Выход: 24 % (белый порошок). ¹H ЯМР (500 МГц, d6-DMCO) δ 8,42 (с, 1H), 7,92 (с, 1H), 7,86 (д, 2H, J = 8,2 Гц), 7,78 (д, 2H, J = 8,2), 7,41 (д, 2H, J = 8,2 Гц), 7,21 (д, 2H, J = 8,2 Гц), 6,06 (д, 1H, J = 5,0 Гц), 5,82 (д, 1H, J = 8,9 Гц), 5,42 (м, 1H). ¹³C ЯМР (126 МГц, d6-DMCO) δ 151,65, 144,03, 142,80, 141,18, 132,09, 130,84, 129,81, 128,86, 120,76, 118,64, 110,86, 72,95, 67,04. [M]⁺ 369,0. T_{пл} 220–221 °С.

(Z)-4-(2-(пиридин-4-ил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрил 8 а. К суспензии 0,92 г (3,2 ммоль) пиридинилгидрокситриазилиэтилбензонитрила **7 а** в 60 мл хлороформа при интенсивном перемешивании добавляли 2 мл триэтиламина. Смесь охлаждали до +5 °С, добавляли 0,37 мл (4,8 ммоль) метансульфохлорида и перемешивали 15 мин при постепенном повышении температуры до комнатной. Полученный раствор промывали 1 %-ным водным раствором аммиака, сушили над сульфатом натрия и упаривали. Остаток растворяли в 20 мл метанола и при интенсивном перемешивании вносили 0,25 г (4,8 ммоль) метилата натрия. Смесь перемешивали 10 мин, затем растворитель упаривали, остаток разбавляли водой и экстрагировали продукт 3×10 мл

хлороформа. Экстракт сушили над сульфатом натрия, хлороформ упаривали. Остаток перекристаллизовывали из этанола. Получили бурые игольчатые кристаллы (0,80 г, выход: 92 %). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3+TMS) δ 8,54 (д, 2H, $J = 6,1$ Гц), 8,25 (с, 1H), 8,03 (с, 1H), 7,72 (д, 2H, $J = 8,4$ Гц), 7,37 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц), 7,18 (с, 1H), 6,73 (д, 2H, $J = 5,8$ Гц). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3+TMS) δ 153,59, 150,67, 145,12, 140,04, 139,41, 136,76, 132,78, 126,90, 126,62, 122,52, 118,01, 113,82. $[M]^+$ 274,1. $T_{\text{пл}}$ 173–174 °С.

Соединения **8 b–e** получали аналогично.

(Z)-4-(2-(пиридин-3-ил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрил 8 b. Выход: 78 % (бурые игольчатые кристаллы). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3+TMS) δ 8,53–8,52 (м, 1H), 8,38 (д, 1H, $J = 2,1$ Гц), 8,26 (с, 1H), 8,07 (с, 1H), 7,71 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц), 7,35 (д, 2H, $J = 8,6$ Гц), 7,27 (с, 1H), 7,19–7,17 (дд, 1H, $J_1 = 6,5$ Гц, $J_2 = 3,5$ Гц), 6,92–6,89 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3+TMS) δ 153,64, 150,53, 150,34, 144,97, 139,78, 135,16, 134,77, 132,76, 128,80, 126,51, 126,11, 123,76, 118,10, 113,40. $[M]^+$ 274,1. $T_{\text{пл}}$ 148–150 °С.

(Z)-4-(2-(4-фторфенил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрил 8 c. Выход 90 % (белый порошок). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3+TMS) δ 8,24 (с, 1H), 8,04 (с, 1H), 7,68 (д, 2H, $J = 8,6$ Гц), 7,32 (д, 2H, $J = 8,6$ Гц), 7,25 (с, 1H), 6,97 (м, 2H), 6,85 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3+TMS) δ 164,11, 162,11, 153,46, 145,17, 140,27, 132,93, 132,67, 130,84, 130,77, 128,68, 126,27, 118,25, 116,39, 116,22, 112,88. $[M]^+$ 291,0. $T_{\text{пл}}$ 145–146 °С.

(Z)-4-(2-(4-хлорфенил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрил 8 d. Выход: 96 % (белый порошок). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3+TMS) δ 8,24 (с, 1H), 8,03 (с, 1H), 7,68 (д, 2H, $J = 8,6$ Гц), 7,32 (д, 2H, $J = 8,6$ Гц), 7,25 (д, 2H, $J = 8,6$ Гц), 7,23 (с, 1H), 6,79 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц). ЯМР (126 МГц, CDCl_3+TMS) δ 153,46, 145,17, 140,10, 135,67, 133,59, 132,68, 131,07, 129,99, 129,37, 128,47, 126,37, 118,21, 113,00. $[M]^+$ 307,0. $T_{\text{пл}}$ 142–148 °С.

(Z)-4-(2-(4-бромфенил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрил 8 e. Выход 95 % (белый порошок). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3+TMS) δ 8,24 (с, 1H), 8,03 (с, 1H), 7,68 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц), 7,41 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц), 7,32 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц), 7,21 (с, 1H), 6,72 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3+TMS) δ 153,47, 145,16, 140,09, 133,68, 132,69, 132,33, 131,51, 130,18, 128,51, 126,38, 123,99, 118,21, 113,03. $[M]^+$ 351,0. $T_{\text{пл}}$ 162–164 °С.

(E)-4-(2-(пиридин-4-ил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрил 9 a. Получали фотоизомеризацией соответствующего Z-изомера с последующей дробной кристаллизацией смеси олефинов **8** и **9**. Для этого раствор пиридинилтриазилилвинилбензонитрила **8 a** подвергали воздействию видимого света до образования эквимольной смеси E- и Z-изомеров (около 2 месяцев). Затем изомеры последовательно кристаллизовали из этанола. ^1H ЯМР (500 МГц, CD_3OD) δ 8,61 (д, 2H, $J = 6,9$ Гц), 8,55 (с, 1H), 8,24 (с, 1H), 7,93 (д, 2H, $J = 8,4$ Гц), 7,70 (с, 1H), 7,67 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц), 7,63 (д, 2H, $J = 6,9$ Гц). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CD_3OD) δ 153,92, 153,83, 145,99, 143,21, 142,89, 136,58, 134,86, 132,68, 128,00, 118,83, 118,31, 116,31. $[M]^+$ 274,1.

Соединения **9 d–f** получали аналогично.

(E)-4-(2-(4-хлорфенил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрил 9 d. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3+TMS) δ 8,08 (с, 1H), 8,06 (с, 1H), 7,73 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц), 7,44 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц), 7,27 (с, 1H), 7,20 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц), 6,97 (д, 2H, $J = 8,4$ Гц). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3+TMS) δ 152,66, 142,74, 137,47, 134,52, 133,93, 133,12, 131,64, 130,99, 130,61, 128,97, 122,90, 117,88, 113,96. $[M]^+$ 307,0. $T_{\text{пл}}$ 149–151 °С.

(E)-4-(2-(4-бромфенил)-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрил 9 e. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3+TMS) δ 8,08 (с, 1H), 8,06 (с, 1H), 7,73 (д, 2H, $J = 8,3$ Гц), 7,44 (д, 2H, $J = 8,2$ Гц), 7,35 (д, 2H, $J = 8,4$ Гц), 7,25 (с, 1H), 6,91 (д, 2H, $J = 8,4$ Гц). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3+TMS) δ 152,66, 142,73, 137,44, 133,98, 133,13, 132,10, 131,93, 130,97, 130,85, 122,91, 122,75, 117,86, 113,98. $[M]$ 351,0. $T_{\text{пл}}$ 156–157 °С.

(E)-4-(2-(3,4-диметоксифенил)-1-(1P-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрил 9 f. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3+TMS) δ 8,11 (с, 1H), 8,06 (с, 1H), 7,72 (д, 2H, $J = 8,3$ Гц), 7,49 (д, 2H, $J = 8,2$ Гц), 7,21 (с, 1H), 6,73 (д, 1H, $J = 8,3$ Гц), 6,69 (дд, 1H, $J_1 = 8,3$ Гц, $J_2 = 2$ Гц), 6,51 (д, 1H, $J = 1,8$ Гц), 3,87 (с, 3H), 3,59 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3+TMS) δ 152,51, 149,50, 148,67, 142,64, 138,42, 132,94, 131,84, 131,13, 125,61, 124,56, 123,06, 118,01, 113,37, 111,91, 111,03, 55,86, 55,48. $[M]^+$ 333,1. $T_{\text{пл}}$ 169–171 °С.

(Z)-4-(2-(3,4-диметоксифенил)-1-(1P-1,2,4-триазол-1-ил)винил)бензонитрил 8 f. Навеску 0,38 г (16,2 ммоль) гидроксида натрия в 5 мл тетрагидрофурана перемешивали при комнатной температуре в течение часа с 1,00 г (5,4 ммоль) триазилиметилбензонитрила **6**. Затем в течение 4 ч к полученной смеси добавляли 1,79 г (10,8 ммоль) вератрового альдегида в 15 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь нейтрализовали 0,1 М HCl до pH 7, разбавляли водой (10 мл) и экстрагировали избыток альдегида эфиром (5 мл). Продукт экстрагировали 4×5 мл хлористого метилена. Экстракт сушили над сульфатом натрия, растворитель упаривали. Получали быстро кристаллизующееся масло, растворяли его в 4 мл кипящего этанола, полученный раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы (0,50 г, выход: 28 %) отфильтровывали, промывали этанолом и высушили. ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃+TMS) δ 8,28 (с, 1H), 8,12 (с, 1H), 7,66 (д, 2H, J = 8,8 Гц), 7,29 (д, 2H, J = 8,8 Гц), 7,26 (с, 1H), 6,79 (д, 1H, J = 8,3 Гц), 6,66–6,64 (дд, 1H, J₁ = 8,3 Гц, J₂ = 1,9 Гц), 6,08 (д, 1H, J = 2,2 Гц), 3,88 (с, 3H), 3,64 (с, 3H). ¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃+TMS) δ 153,35, 150,46, 149,05, 145,46, 140,64, 132,63, 130,85, 130,12, 125,79, 125,26, 123,62, 118,41, 112,26, 111,09, 110,22, 55,90, 55,57. [M⁺] 333,1. T_{пл} 203–204 °C.

Список использованных источников

1. Pietras, R. J. Biologic Basis of Sequential and Combination Therapies for Hormone-Responsive Breast Cancer / R. J. Pietras // *Oncol.* – 2006. – Vol. 11. – P. 704–717. <https://doi.org/10.1634/theoncologist.11-7-704>
2. Structure-activity relationships and binding model of novel aromatase inhibitors / M. Lang [et al.] // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* – 1993. – Vol. 44. – P. 421–428. [https://doi.org/10.1016/0960-0760\(93\)90245-R](https://doi.org/10.1016/0960-0760(93)90245-R)
3. Chiral aromatase and dual aromatase-steroid sulfatase inhibitors from the letrozole template: synthesis, absolute configuration, and in vitro activity / P. M. Wood [et al.] // *J. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 51, N 14. – P. 4226–4238. <https://doi.org/10.1021/jm800168s>
4. Dattani, T. M. Letrozole: a new treatment for delayed puberty in boys? / Mehul T. Dattani // *Lancet Child Adolesc. Health.* – 2019. – Vol. 3, N 2. – P. 60–62. [https://doi.org/10.1016/S2352-4642\(18\)30405-X](https://doi.org/10.1016/S2352-4642(18)30405-X)
5. Updated results from MONALEESA-2, a phase III trial of first-line ribociclib plus letrozole versus placebo plus letrozole in hormone receptor-positive, HER2-negative advanced breast cancer / G. N. Hortobagyi [et al.] // *Ann. Oncol.* – 2018. – Vol. 29, Iss. 7. – P. 1541–1547. <https://doi.org/10.1093/annonc/mdy155>
6. Letrozole pretreatment prior to medical termination of pregnancy: a systematic review / Christopher M. Nash [et al.] // *Contraception.* – 2018. – Vol. 97, N 6. – P. 504–509. <https://doi.org/10.1016/j.contraception.2017.11.003>
7. Use of letrozole after aromatase inhibitor-based therapy in postmenopausal breast cancer (NRG Oncology/NSABP B-42): a randomised, double-blind, placebo-controlled, phase 3 trial / Eleftherios P. Mamounas [et al.] // *Lancet Oncol.* – 2018. – Vol. 20, N 1. – P. 88–99. [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(18\)30621-1](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(18)30621-1)
8. Chiral Aromatase and Dual Aromatase-Steroid Sulfatase Inhibitors from the Letrozole / Paul M. Wood [et al.] // *J. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 51. – P. 4226–4238. <https://doi.org/10.1021/jm800168s>
9. Highly Potent First Examples of Dual Aromatase-Steroid Sulfatase Inhibitors based on a Biphenyl Template / L. W. Lawrence Woo [et al.] // *J. Med. Chem.* – 2010. – Vol. 53. – P. 2155–2170. <https://doi.org/10.1021/jm901705h>
10. Pharmacokinetics of Selective Estrogen Receptor Modulators / Karla C. Morello [et al.] // *Clin. Pharmacokinet.* – 2003. – Vol. 42, N 4. – P. 361–372. <https://doi.org/10.2165/00003088-200342040-00004>
11. Elks, J. Dictionary of Drugs / J. Elks, C. R. Ganellin. – Springer Science+Business Media, 1990. – XXXVI, 2062. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2085-3>
12. Identification of GDC-0810 (ARN-810), an Orally Bioavailable Selective Estrogen Receptor Degradar (SERD) that Demonstrates Robust Activity in Tamoxifen-Resistant Breast Cancer Xenografts / Andiliy Lai [et al.] // *J. Med. Chem.* – 2015. – Vol. 58, N 12. – P. 4888–4904. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b00054>
13. Waldeck, D. H. Photoisomerization Dynamics of Stilbenes / D. H. Waldeck // *Chem. Rev.* – 1991. – Vol. 91, N 3. – P. 415–436. <https://doi.org/10.1021/cr00003a007>

References

1. Pietras R. J. Biologic Basis of Sequential and Combination Therapies for Hormone-Responsive Breast Cancer. *The Oncologist*, 2006, vol. 11, pp. 704–717. <https://doi.org/10.1634/theoncologist.11-7-704>
2. Lang M., Batzl Ch., Furet P., Bowman R., Häusler A., Bhatnagar A. S. Structure-activity relationships and binding model of novel aromatase inhibitors. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*. 1993, vol. 44, pp. 421–428. [https://doi.org/10.1016/0960-0760\(93\)90245-R](https://doi.org/10.1016/0960-0760(93)90245-R)
3. Wood P. M., Woo L. W., Labrosse J. R., Trusselle M. N., Abbate S., Longhi G., Castiglioni E., Lebon F., Purohit A., Reed M. J., Potter B. V. Chiral aromatase and dual aromatase-steroid sulfatase inhibitors from the letrozole template: synthesis, absolute configuration, and in vitro activity. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, vol. 51, no. 14, pp. 4226–4238. <https://doi.org/10.1021/jm800168s>

4. Dattani Mehul. Letrozole: a new treatment for delayed puberty in boys? *The Lancet Child & Adolescent Health*, 2019, vol. 3, no. 2, pp. 60–62. [https://doi.org/10.1016/S2352-4642\(18\)30405-X](https://doi.org/10.1016/S2352-4642(18)30405-X)
5. Hortobagyi G. N., Stemmer S. M., Burris H. A., Yap Y. S., Sonke G. S., Paluch-Shimon S., Campone M., Petrakova K., Blackwell K. L., Winer E. P., Janni W., Verma S., Conte P., Arteaga C. L., Cameron D. A., Mondal S., Su F., Miller M., Elmeliegy M., Germa C., O'Shaughnessy J. Updated results from MONALEESA-2, a phase III trial of first-line ribociclib plus letrozole versus placebo plus letrozole in hormone receptor-positive, HER2-negative advanced breast cancer. *Annals of Oncology*, 2018, vol. 29, no. 7, pp. 1541–1547. <https://doi.org/10.1093/annonc/mdy155>
6. Nash C. M., Philp L., Shah P., Murphy K. E. Letrozole pretreatment prior to medical termination of pregnancy: a systematic review. *Contraception*. 2018, vol. 97, no. 6, pp. 504–509. <https://doi.org/10.1016/j.contraception.2017.11.003>
7. Mamounas E. P., Bandos H., Lembersky B. C., Jeong J. H., Geyer C. E. Jr., Rastogi P., Fehrenbacher L., Graham M. L., Chia S. K., Brufsky A. M., Walshe J. M., Soori G. S., Dakhil S. R., Seay T. E., Wade J. L. 3rd, McCarron E. C., Paik S., Swain S. M., Wickerham D. L., Wolmark N. Use of letrozole after aromatase inhibitor-based therapy in postmenopausal breast cancer (NRG Oncology/NSABP B-42): a randomised, double-blind, placebo-controlled, phase 3 trial. *The Lancet Oncology*. 2018, vol. 20, no. 1, pp. 88–99. [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(18\)30621-1](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(18)30621-1)
8. Wood P. M., Woo L. W., Labrosse J. R., Trusselle M. N., Abbate S., Longhi G., Castiglioni E., Lebon F., Purohit A., Reed M. J., Potter B. V. Chiral Aromatase and Dual Aromatase-Steroid Sulfatase Inhibitors from the Letrozole. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2008, vol. 51, pp. 4226–4238. <https://doi.org/10.1021/jm800168s>
9. Woo L. W., Jackson T., Putey A., Cozier G., Leonard P., Acharya K. R., Chander S. K., Purohit A., Reed M. J., Potter B. V. Highly Potent First Examples of Dual Aromatase-Steroid Sulfatase Inhibitors based on a Biphenyl Template. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2010, vol. 53, pp. 2155–2170. <https://doi.org/10.1021/jm901705h>
10. Morello K. C., Wurz G. T., DeGregorio M. W., Pharmacokinetics of Selective Estrogen Receptor. *Clinical Pharmacokinetics*, 2003, vol. 42, no. 4, pp. 361–372. <https://doi.org/10.2165/00003088-200342040-00004>
11. Elks J., Ganellin C. R. *Dictionary of Drugs*. Springer Science+Business Media, 1990, XXXVI, 2062. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2085-3>
12. Lai A., Kahraman M., Govek S., Nagasawa J., Bonnefous C., Julien J., Douglas K., Sensintaffar J., Lu N., Lee K. J., Aparicio A., Kaufman J., Qian J., Shao G., Prudente R., Moon M. J., Joseph J. D., Darimont B., Brigham D., Grillot K., Heyman R., Rix P. J., Hager J. H., Smith N. D., Identification of GDC-0810 (ARN-810), an Orally Bioavailable Selective Estrogen Receptor Degradator (SERD) that Demonstrates Robust Activity in Tamoxifen-Resistant Breast Cancer. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, vol. 58, no. 12, pp. 4888–4904. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b00054>
13. Waldeck D. H. Photoisomerization Dynamics of Stilbenes. *Chemical Reviews*, 1991, vol. 91, no. 3, pp. 415–436. <https://doi.org/10.1021/cr00003a007>

Інфармацыя аб аўтарах

Адамчык Сергей В. – науч. сотрудник. Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. акад. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sergey.adamchik@gmail.com

Михальчук Александр Леонидович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. акад. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lipmal@iboch.by

Information about the authors

Siarhei V. Adamchik – Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Cuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sergey.adamchik@gmail.com

Alexander L. Michal'chuk – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Cuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lipmal@iboch.by

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 577.1 615.4:616-71/-78

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-88-95>

Поступила в редакцию 28.11.2019

Received 28.11.2019

Е. С. Пустюльга, О. В. Грибовская, Е. М. Ермола, В. П. Голубович

*Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ ЛИГАНДОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ СОРБЦИИ IgG ИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ**

Аннотация. Гиперпродукция иммуноглобулинов класса G (IgG) является основным патогенным фактором при аутоиммунных заболеваниях. Для устранения высокого уровня иммуноглобулинов класса G применяются специфические сорбенты. В качестве инструмента для теоретического поиска лигандов сорбентов для удаления IgG из биологических жидкостей может применяться молекулярный докинг. С помощью докинга проведено моделирование взаимодействий аминокислот с IgG. Исходя из результатов докинга, были выявлены активные аминокислоты и предложены возможные комбинации из них для создания ди- и трипептидных последовательностей. В результате расчетов было выявлено, что лучшими по энергии взаимодействия в ряду аминокислот обладают ароматические аминокислоты (Tyr, Trp, Phe), созданные на их основе ди- и трипептиды (Trp-DTyr, Phe-DTyr, Trp-Phe-DTyr, Phe-Trp-DTyr) имеют высокую энергию связывания к белкам IgG, а трипептиды (Trp-Phe-DTyr, Phe-Trp-DTyr) не только демонстрируют высокую энергию взаимодействия с общим IgG, но и могут быть разделены в своей активности относительно подклассов иммуноглобулинов класса G.

Ключевые слова: сорбция, сорбенты, иммуноглобулины, подклассы, белки, лиганды, пептиды, молекулярное моделирование, докинг

Для цитирования. Молекулярный докинг лигандов перспективных для сорбции IgG из биологических жидкостей / Е. С. Пустюльга [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 88–95. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-88-95>

Egor S. Pustsyulga, Olga V. Gribovskaya, Eugeny M. Ermola, Vladimir P. Golubovich

*Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***MOLECULAR DOCKING OF LIGANDS PROMISING FOR IgG SORPTION FROM BIOLOGICAL FLUIDS**

Abstract. Hyperproduction of immunoglobulin G (IgG) is a major pathogenic factor in autoimmune diseases. Specific sorbents are used to eliminate the high level of IgG. Molecular docking can be used as a tool for theoretical search for sorbent ligands for the IgG removal from biological fluids. Using docking, modeling of amino acid interactions with IgG ligands was performed. Based on the docking results, active amino acids were identified and possible combinations of them were proposed for the creation of di- and tripeptide sequences. As a result, aromatic amino acids (Tyr, Trp, Phe), di- and tripeptides based on them (Trp-DTyr, Phe-DTyr, Trp-Phe-DTyr, Phe-Trp-DTyr) were found to have high activity for IgG proteins, and three peptides (Trp-Phe-DTyr, Phe-Trp-DTyr) not only show high activity to total IgG, but can also be divided in their activity relative to subclasses of class G immunoglobulins.

Keywords: sorption, sorbents, immunoglobulins, subclasses, proteins, ligands, peptides, molecular modeling, docking

For citation. Pustsyulga Y. S., Gribovskaya O. V., Ermola E. M., Golubovich V. P. Molecular docking of ligands promising for IgG sorption from biological fluids // *Vestsi Natsyional'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 88–95 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-88-95>

Введение. Известно, что именно иммуноглобулины (Ig) класса G и его подклассов могут быть патогенными при ряде аутоиммунных заболеваний, таких как дилатационная кардиомиопатия и пиело- и гломерулонефрит, системная красная волчанка, системный склероз и др. [1, 2]. Для лечения многих аутоиммунных заболеваний успешно применяются сорбенты, связывающие IgG человека [3]. В качестве инструмента для первичных исследований в области создания лигандов сорбентов мы прибегли к такому методу, как компьютерное молекулярное моделирование. В настоящее время методы компьютерного моделирования становятся неотъемлемой частью фундаментальных и прикладных исследований, направленных на изучение межмолекулярных механизмов воздействия, а также прикладных проектов, связанных с дизайном новых лекарственных препаратов [4, 5].

Молекулярный докинг – это метод, помогающий выявить структурные и энергетические основы взаимодействия макромолекул и субстратов, эндогенных и экзогенных лигандов с белковыми молекулами [6]. Посредством применения молекулярного докинга доступна возможность поиска лигандов для специфических сорбентов, суть которых в связывании определенных биомолекул из биологических жидкостей. Важной характеристикой для сорбентов в нашем случае является способность связывать IgG определенного класса или подклассов. Учитывая вышесказанное, нами была предпринята попытка осуществить теоретический поиск лигандов сорбентов для связывания IgG из биологических жидкостей, а также подтверждение теоретических результатов *in vitro*.

Материалы и методы. В данной работе проведен теоретический поиск аминокислотного состава лигандов сорбентов для удаления IgG из биологических жидкостей. Смоделирован процесс связывания аминокислот с молекулами Fc-фрагмента IgG каждого из подклассов, а также в дальнейшем провели конструирование ди- и трипептидных олигопептидов на основе аминокислот, показавших лучшие результаты взаимодействия с молекулами IgG.

Fc-фрагмент IgG как модель для дальнейших манипуляций был выбран благодаря свойствам константности, т.е. постоянства состава данного белка. Молекула Fc-фрагмента представляет собой гомодимер, который состоит из двух одинаковых симметрично располагающихся тяжелых цепей, имеющих различия не только среди классов Ig, но и среди подклассов одного класса [7].

Для проведения молекулярного докинга молекул белков с аминокислотами олигопептидами применяли программный пакет AutoDock Vina [8]. Молекулярный докинг ранее найденных в базе данных RCSB Protein Data Bank [9] белков IgG (коды: 4HDI, 4I4J, 5JII, 5W5M) и аминокислотных олигопептидов, созданных с помощью программы PyMol в режиме построения белков, выполняли с помощью программы UCSF Chimera через инструмент AutoDock Vina с учетом конформационной подвижности олигопептида, перебирая все возможные их ориентации относительно молекулы белка. Для дальнейших исследований отбирали результаты соединений, показавшие наилучшие показатели энергии связывания.

Найденные в банке данных RCSB PDB [9] молекулы белков IgG и созданные в программе PyMol молекулы олигопептидов проходили подготовку к докингу: минимизация структуры (для оптимизации структуры лиганда), добавление недостающих атомов водорода и удаление несвязанных ионов. В данной работе использовали вариант flex-докинга, при котором поиск оптимального положения осуществляется при подвижном лиганде относительно неподвижной структуры белка. Процесс докинга проводился при настройках и параметрах, задаваемых самой программой (включены условия слияния зарядов атомов и удаление неполярных атомов водорода, игнорирование программой цепей, создаваемых нестандартными остатками аминокислот и проведение моделирования в условиях безводной среды).

В работе использовали аминокислоты (Sigma, США), реагенты (Fluka, Швейцария). Процессы синтеза соединений, удаления защитных групп контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках с закрепленным слоем силикагеля (Sorbfil, Россия). В качестве матрицы для исследуемых образцов сорбентов использовали полиэтиленовые гранулы с привитой акриловой кислотой. Прививку акриловой кислоты на полиэтиленовые гранулы проводили прямым радиационным методом в Объединенном институте энергетических и ядерных исследований – Сосны.

Функциональную оценку связывания полученных образцов сорбентов с IgG проводили иммуноферментным анализом [10]. Для этого в качестве иммуноферментной тест-системы использовали набор «IgG общий–ИФА–БЕСТ» фирмы «Вектор Бест» (Новосибирск, Россия), предназначенный для иммуноферментного определения концентраций общего IgG в сыворотке крови и в других биологических жидкостях человека.

Для определения степени связывания исследуемых аминокислот в качестве активных лигандов с Fc-фрагментом общего IgG использовали твердофазный метод иммуноанализа, основанный на принципе «сэндвич». Непосредственно перед проведением анализа изготовленные образцы сорбентов, а также активированные и неактивированные матрицы инкубировали при температуре 37 °C в пробирках эппендорф с 1 мл плазмы крови человека с использованием шейкера. Дальней-

ший анализ проводили в две стадии. На первой калибровочные и анализируемые образцы комплекса сорбент-Fc-фрагмент Ig, а также контрольные образцы (плазма) инкубировали в лунках стрипированного планшета с иммобилизованными моноклональными антителами (MAb) к IgG. Затем планшет отмывали промывочным буфером. На второй стадии связавшийся в лунках IgG обрабатывали конъюгатом MAb к легким (лямбда и каппа) цепям иммуноглобулинов человека с пероксидазой.

После отмывания избытка конъюгата образовавшиеся иммунные комплексы «иммобилизованные MAb-Ig-конъюгат» выявляли ферментативной реакцией пероксидазы с перекисью водорода в присутствии хромогена (тетраметилбензидина). После остановки пероксидазной реакции стоп-регентом результаты учитывались фотометрически. Таким образом регистрировали количество несвязавшегося IgG. Количество сорбированного IgG высчитывали с использованием значений контрольной плазмы.

Результаты и их обсуждение. В процессе докинга выявлены аминокислоты, показавшие наибольшее сродство к Fc-фрагментам IgG разных подклассов (табл. 1). Для моделирования связей выбрана вся поверхность гомодимера Fc-фрагмента IgG. Установлено, что аминокислоты ароматической группы (Tyr, Trp, Phe) обладают высоким сродством к Fc-фрагментам IgG (–5,6; –5,3; –5,1 ккал/моль соответственно). Самые низкие показатели сродства показали неполярные (Gly) и полярные (Cys) аминокислоты (–3,1 и –3,4 соответственно). Исходя из данных таблицы, для дальнейшего докинга нами были созданы модели ди- и трипептидов на основе аминокислот ароматической группы (Tyr, Trp, Phe).

Таблица 1. Энергия взаимодействия подклассов IgG и аминокислот (ккал/моль)

Table 1. Energy of interaction between IgG and aminoacids (kcal/mol)

Аминокислота	IgG подклассы				Среднее значение
	IgG1	IgG2	IgG3	IgG4	
Ala	–3,5	–3,4	–4,2	–3,4	–3,6
Arg	–3,8	–4,9	–4,4	–4,8	–4,5
Asn	–3,5	–4,2	–4,6	–4,3	–4,2
Asp	–3,6	–4,4	–3,8	–3,7	–3,9
Cys	–3,5	–3,3	–3,5	–3,3	–3,4
Gln	–4,2	–4,4	–5	–4,2	–4,5
Glu	–4,2	–4,2	–4,2	–4,1	–4,2
Gly	–3,3	–3,1	–3	–3	–3,1
His	–4,3	–4,6	–4,3	–4,3	–4,4
Ile	–3,8	–3,8	–4,3	–4,1	–4
Leu	–3,8	–3,9	–4	–4	–3,9
Lys	–3,4	–4,2	–3,9	–3,8	–3,8
Met	–3,4	–3,6	–3,6	–3,5	–3,5
Phe	–4,7	–5,1	–5,7	–4,9	–5,1
Pro	–3,5	–3,2	–4,4	–3,6	–3,7
Ser	–3,7	–3,8	–4,4	–3,6	–3,9
Thr	–3,8	–4,4	–4,5	–3,8	–4,2
Trp	–4,9	–5,4	–5,9	–5,3	–5,4
Tyr	–6	–5,4	–5,8	–5,2	–5,6
Val	–3,7	–3,5	–3,8	–3,9	–3,7

Молекулярное моделирование связывания Fc-фрагментов подклассов IgG с олигопептидами Trp-Tyr, Phe-Tyr, Trp-Phe-Tyr, Phe-Trp-Tyr проводили при описанных условиях. Построение олигопептидов осуществлялось таким образом, чтобы на С-конце, которым олигопептид направлен к белку-мишени, находился тирозин, так как именно эта аминокислота имеет большую энергию связывания с белком. В результате моделирования были получены результаты, описанные в табл. 2.

Таблица 2. Энергия взаимодействия подклассов IgG и полипептидов (ккал/моль)

Table 2. Energy of interaction between IgG and polypeptides (kcal/mol)

Иммуноглобулины	Аминокислотная последовательность			
	Trp-Tyr	Phe-Tyr	Trp-Phe-Tyr	Phe-Trp-Tyr
IgG1	-6,9	-6,4	-8,1	-7,7
IgG2	-6,7	-6,3	-6,4	-7,5
IgG3	-6,8	-6,7	-7,6	-8,6
IgG4	-7,0	-5,8	-7,1	-6,8
Среднее значение	-6,9	-6,3	-7,3	-7,7

Из табл. 2 следует, что олигопептиды Trp-Phe-Tyr и Phe-Trp-Tyr показывают лучшие результаты связывания, исходя из средних значений, а также при оценке значений относительно подклассов IgG, с которыми проводилось моделирование. В частности, Trp-Phe-Tyr показал высокие результаты при связывании с IgG1 и IgG4, а Phe-Trp-Tyr при связывании с IgG2 и IgG3. Предполагается, что данные олигопептиды могут быть использованы при создании биоспецифических сорбентов в отношении IgG и его подклассов.

На последнем этапе теоретического поиска мы предприняли попытку модификации полученных нами ранее ди- и трипептидных лигандов. *L*-форма тирозина была заменена на *D*-форму. Подобная модификация должна увеличить защищенность лигандов от активного расщепления протеазами, содержащимися в крови и плазме. В результате модификации мы получили пептиды Trp-*D*Tyr, Phe-*D*Tyr, Trp-Phe-*D*Tyr, Phe-Trp-*D*Tyr и провели гибкий докинг со всеми молекулами IgG и условиями, описанными выше (табл. 3).

Таблица 3. Энергия взаимодействия подклассов IgG и полипептидов содержащих *D*-формы аминокислот (ккал/моль)Table 3. Energy of interaction between IgG and polypeptides including *D*-forms of aminoacids (kcal/mol)

Иммуноглобулины	Аминокислотная последовательность			
	Trp- <i>D</i> Tyr	Phe- <i>D</i> Tyr	Trp-Phe- <i>D</i> Tyr	Phe-Trp- <i>D</i> Tyr
IgG1	-5,9	-6,2	-8	-7,3
IgG2	-7	-6	-7,2	-7,8
IgG3	-7,2	-7	-8,1	-8,9
IgG4	-6,5	-6,4	-7,3	-7,2
Среднее значение	-6,65	-6,4	-7,65	-7,8

Из табл. 3 видно, что общая закономерность во взаимодействиях между трипептидами и белковыми молекулами IgG не нарушена, что дает повод для утверждения целесообразности модификаций олигопептидов путем введения *D*-форм аминокислот с целью защиты от протеолитической активности ферментов.

Синтез пептидов осуществляли с использованием классических методов пептидного синтеза в растворе. Основным методом образования пептидной связи был выбран метод активированных эфиров. Важным моментом, который должен быть учтен при синтезе пептидов Trp-Phe-*D*Tyr (II), Trp-*D*Tyr (III), Phe-Trp-*D*Tyr (IV), это возможность протекания побочных реакций при участии индольного кольца триптофана. Поэтому для удаления трет-бутилоксикарбонильной защиты с α -аминогрупп применяли 3,3 М HCl в уксусной кислоте, поскольку этот реагент, согласно литературным данным, в наибольшей степени подавляет побочную реакцию трет-бутирования индольного кольца триптофана.

Синтез дипептида Phe-*D*Tyr (I), согласно схеме (рис. 1), осуществляли с применением сукцинимидного эфира Boc-Phe-OH, который вводили в реакции с *D*Tyr без выделения. В случае дипептида Trp-*D*Tyr (III) использовали пентафторфениловый эфир Boc-Trp-OH, полученный по методу Кишфалуди [11].

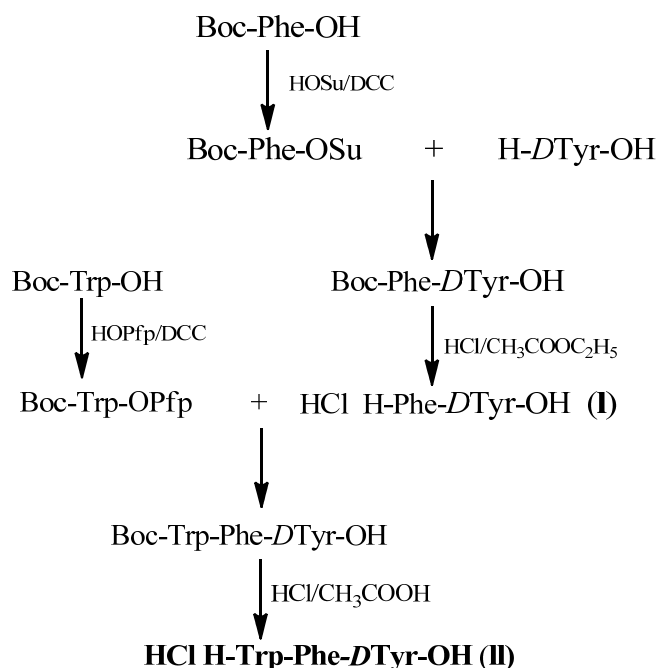


Рис. 1. Схема синтеза Phe-DTyr (I) и Trp-Phe-DTyr (II)

Fig. 1. Synthesis scheme of Phe-DTyr (I) and Trp-Phe-DTyr (II)

Гидрохлориды пептидов после отщепления Boc-защитной группы, которое протекало с выходами, близкими к количественным (93–98 %), использовали в синтезе после определения их однородности хроматографическими методами (тонкослойной хроматографией или высокоэффективной жидкостной). Полной их характеристики в качестве индивидуальных соединений не проводилось, так как кислотный гидролиз Boc-группы протекает, как правило, без рацемизации и изменения структуры пептидной цепи.

Трипептиды Trp-Phe-DTyr (II) и Phe-Trp-DTyr (IV) (схема, рис. 2) также были получены с использованием пентафторфениловых эфиров триптофана (Trp) и фенилаланина (Phe) соответственно.

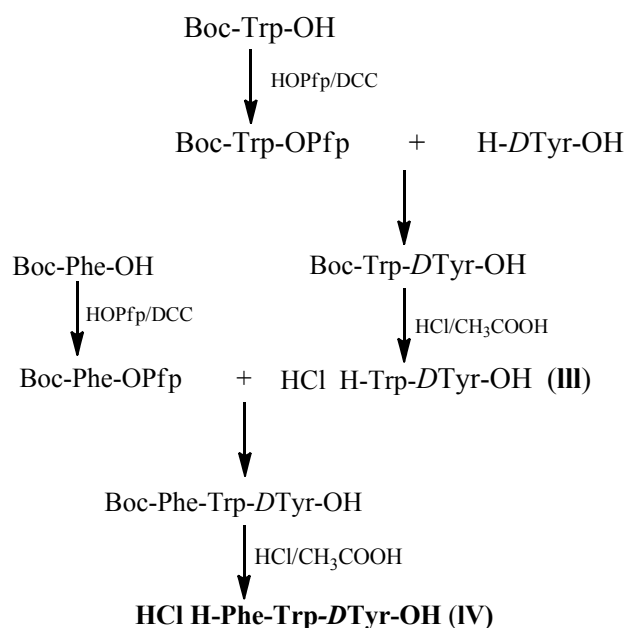


Рис. 2. Схема синтеза Trp-DTyr (III) и Phe-Trp-DTyr (IV)

Fig. 2. Synthesis scheme of Trp-DTyr (III) and Phe-Trp-DTyr (IV)

Идентификацию целевых соединений выполняли методом масс-спектрометрии, гомогенность подтверждали хроматографическими методами. Выход продуктов синтеза для Phe-Trp-DTyr составил 64 %, для Trp-Phe-DTyr, Phe-DTyr, Trp-DTyr – 65, 77, 84 % соответственно.

Для иммобилизации аминокислот и полученных олигопептидов на гранулы последние предварительно модифицировали N-гидроксисукцинимидом с помощью N,N'-диизопропилкарбодимида. Таким образом исследуемые образцы сорбентов представляли собой матрицы с иммобилизованными на них аминокислотными и пептидными лигандами. Количество иммобилизованного на матрице лиганда составило 15 ± 5 мкмоль на 1 мл сорбента.

Подтверждение теоретических данных моделирования осуществляли посредством статического эксперимента. Нами получены результаты функциональной оценки экспериментальных образцов сорбентов на основе аминокислотных лигандов (рис. 3). Установлено, что количество общего IgG в контрольной плазме составило $13,93 \pm 0,5$ мг.

Из данных диаграммы можно заключить, что аминокислоты тирозин, триптофан и фенилаланин проявили наибольшую активность, связав $9,13 \pm 0,5$, $8,01 \pm 0,5$ и $7,24 \pm 0,5$ мг IgG из плазмы соответственно. Результаты оценки сорбционных качеств образцов на основе созданных олигопептидов представлены на рис. 4. Количество общего IgG в контрольной плазме составляло 17,2 мг. Согласно полученным данным, образец на основе Phe-Trp-DTyr показал наибольшую сорбционную емкость, которая составила $10,13 \pm 0,6$ мг сорбированного IgG (рис. 4).

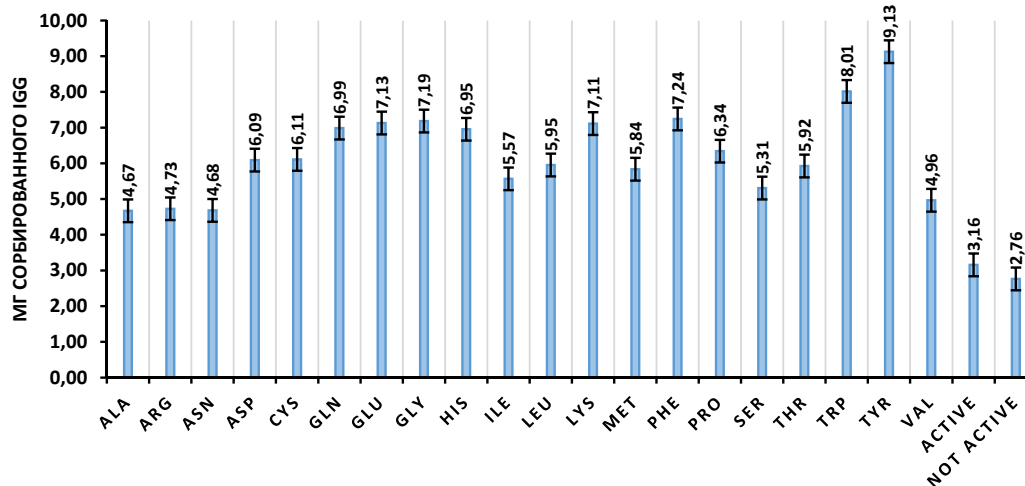


Рис 3. Диаграмма количества сорбированного IgG (мг IgG/мл сорбента)

Fig. 3. Diagram of the amount of sorbed IgG (mg IgG/ml sorbent)

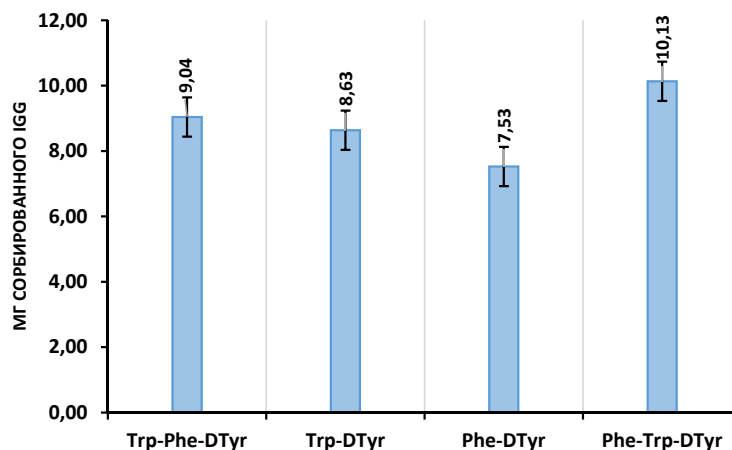


Рис. 4. Диаграмма количества сорбированного ди- и трипептидами общего IgG(мг IgG/мл сорбента)

Fig. 4. Diagram of the amount of IgG sorbed by di- and tripeptides (mg IgG/ml sorbent)

Полученные показатели связывания исследуемых образцов сорбентов с олигопептидами в качестве лигандов с Fc-фрагментом IgG полностью соотносятся с данными результатами молекулярного докинга, выявляя при этом прямую корреляцию. Пептид Phe-Trp-DTrp имеет лучшие показатели связывания – $10,13 \pm 0,6$ мг сорбированного IgG (–7,8 Ккал/моль), Trp-Phe-DTrp – $9,04 \pm 0,6$ мг сорбированного IgG (–7,65 Ккал/моль).

Заключение и выводы. В результате моделирования посредством докинга взаимодействий моделей аминокислот с моделями Fc-фрагментов IgG получены данные, свидетельствующие о том, что аминокислоты ароматической группы проявляют высокую активность к иммуноглобулинам класса G. Выявлено, что аминокислоты ароматической группы (Tyr, Trp, Phe) обладают высоким сродством с Fc-фрагментами IgG (–5,6; –5,3; –5,1 ккал/моль соответственно).

Показано, что Trp-DTrp, Phe-DTrp, Trp-Phe-DTrp, Phe-Trp-DTrp имеют высокую энергию связывания к белкам IgG, а трипептиды (Trp-Phe-DTrp, Phe-Trp-DTrp) демонстрируют высокую активность в ряду и могут быть дифференцированы в своей активности относительно подклассов иммуноглобулинов класса G.

Экспериментально посредством иммуноферментного анализа нами подтверждены данные молекулярного моделирования. Предложенные пептидные соединения могут быть перспективны в качестве лигандов медицинского назначения (гемосорбентов).

Список использованных источников

1. Иммуносорбция в лечении дилатационной кардиомиопатии / К. И. Бардахивская [и др.] // Эфферентная и физ.-хим. терапия. – 2012. – № 3. – С. 7–10.
2. Витковский, Ю. А. Состояние гуморального Иммунитета у детей при пиело- и гломерулонефрите / Ю.А. Витковский, Е. П. Батаева // Забайкал. мед. вестн. – 2010. – № 1. – С. 30–33.
3. Bosch, T. Therapeutic Apheresis–State of the Art in the Year 2005 / T. Bosch // Therapeutic Apheresis and Dialysis, 2005. – Vol. 9, N 6. – P. 459–468. <https://doi.org/10.1111/j.1744-9987.2005.00306.x>
4. Computational Methods in Drug Discovery / G. Sliwoski [et al.] // Pharmacol Rev. – 2014. – Vol. 66, N 1. – P. 334–395. <https://doi.org/10.1124/pr.112.007336>
5. Recent advances in computer-aided drug design as applied to anti-influenza drug discovery / P. L. Mallipeddi [et al.] // Curr. Top. Med. Chem. – 2014. – Vol. 14, N 16. – P. 1875–1889. <https://doi.org/10.2174/1568026614666140929153812>
6. Di Muzio, E. DockingApp: a user-friendly interface for facilitated docking simulations with AutoDock Vina. / E. Di Muzio, D. Toti, F. Polticelli // J. of Computer-aided Mol. Design. – 2017. – Vol. 31, N 2. – P. 213–218. <https://doi.org/10.1007/S10822-016-0006-1>
7. Ройт, А. Иммунология / А. Ройт, Дж. Бростофф, Д. Мейл. – М.: Мир, 2000. – 561 с.
8. Trott, O. Autodock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading / O. Trott, A. J. Olson // J. of Comp. Chem. – 2010. – Vol. 31, N 2. – P. 455–461.
9. RCSB PDB [Electronic resource]: Research Collaboratory for Structural Bioinformatics Protein Data Bank. – Mode of access: <https://www.rcsb.org>. – Date of access: 24.11.2019.
10. Теория и практика иммуноферментного анализа / А. М. Егоров [и др.] – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
11. Kisfaludy, L. Preparation and applications of pentafluorophenyl esters of fluorenylmethyloxycarbonyl amino acids for peptide synthesis / L. Kisfaludy, I. Schon // Synthesis. – 1983. – N 4. – P. 325–327. <https://doi.org/10.1055/s-1983-30327>

References

1. Bardahivskaya K. I., Nikolaev V. G., Uvarov V. Y., Tsimbalyuk R. S., Ivanyuk A. A. Immunosorption in the treatment of dilated cardiomyopathy. *Efferentnaya i fiziko-khimicheskaya meditsina* [Efferent and physicochemical medicine], 2012, no. 3, pp. 7–10 (in Russian).
2. Vitkovskii, Yu. A., Bataeva E. P. The state of humoral immunity in children with pyelo- and glomerulonephritis. *Zabaikal'skii meditsinskii vestnik = Transbaikalian Medical Bulletin*, 2010, no. 1, pp. 30–33 (in Russian).
3. Bosch, T. Therapeutic Apheresis–State of the Art in the Year 2005. *Therapeutic Apheresis and Dialysis*, 2005, vol. 9, no. 6, pp. 459–468. <https://doi.org/10.1111/j.1744-9987.2005.00306.x>
4. Sliwoski G., Kothiwale S., Meiler J., Lowe E. W. Computational Methods in Drug Discovery. *Pharmacological reviews*, 2014, vol. 66, no. 1, pp. 334–395. <https://doi.org/10.1124/pr.112.007336>
5. Mallipeddi P. L., Kumar G., White S. W., Webb T. R. Recent advances in computer-aided drug design as applied to anti-influenza drug discovery. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2014, vol. 14, no. 16, pp. 1875–1889. <https://doi.org/10.2174/1568026614666140929153812>

6. Di Muzio E., Toti D., Polticelli F. J. Docking App: a user-friendly interface for facilitated docking simulations with AutoDock Vina. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 2017, vol. 31, no. 2, pp. 213–218. <https://doi.org/10.1007/S10822-016-0006-1>
7. Roitt I., Brostoff J., Male D. *Immunology*. St. Louis, Mosby, 1998. 459 p.
8. Trott O., Olson A. J. Autodock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*, 2010, vol. 31, iss. 2, pp. 455–461. <https://doi.org/10.1002/jcc.21334>.
9. RCSB PDB. *Research Collaboratory for Structural Bioinformatics Protein Data Bank*. Available at: <https://www.rcsb.org> (accessed 24 November 2019).
10. Egorov A. M., Osipov A. P., Dzantiev B. B., Gavrilov E. M. *Theory and practice of enzyme immunoassay*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1991. 288 p. (in Russian).
11. Kisfaludy L., Schon I. Preparation and applications of pentafluorophenyl esters of fluorenylmethyloxycarbonyl amino acids for peptide synthesis. *Synthesis*, 1983, no. 4, pp. 325–327. <https://doi.org/10.1055/s-1983-30327>

Информация об авторах

Пустульга Егор Сергеевич – 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

Грибовская Ольга Викторовна – ст. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olymelnik@yandex.ru

Ермола Евгений Михайлович – науч. сотрудник. Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ermola.e@tut.by

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

Egor S. Pustylulga – 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

Olga V. Gribovskaya – Senior 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: olymelnik@yandex.ru

Eugeny M. Ermola – 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: ermola.e@tut.by

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

ГЕАХІМІЯ
GEOCHEMISTRY

УДК 553.97
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-96-104>

Поступила в редакцию 29.10.2019
Received 29.10.2019

И. И. Лиштван, В. М. Дударчик, В. М. Крайко, Е. В. Ануфриева, Н. А. Булгакова

Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТОРФА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЕСМОНОВСКИЙ МОХ
С ПОЛУЧЕНИЕМ НАУКОЕМКОЙ ПРОДУКЦИИ**

Аннотация. Обоснованы возможные направления комплексного использования выявленных запасов торфа месторождения Есмоновский Мох с учетом исследований по распределению запасов категорий торфяного сырья, определению их качественных характеристик и оценке пригодности для выпуска рекомендованной продукции. В качестве основных видов продукции комплексной переработки исследованного торфа предложены: активированный уголь, нефтесорбент и концентрированное микроудобрение.

Ключевые слова: торфяное месторождение, торф, Есмоновский Мох, групповой состав, ботанический состав, комплексная переработка, активированный уголь, нефтесорбент

Для цитирования. Комплексная переработка торфа месторождения Есмоновский Мох с получением наукоемкой продукции / И. И. Лиштван [и др.] // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2020. – Т. 56, № 1. С. 96–104. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-96-104>

**Ivan I. Lishtvan, Uladimir M. Dudarchyk, Valiantsiina M. Kraiko,
Alena V. Anufrieva, Nina A. Bulgakova**

Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**COMPLEX PROCESSING OF PEAT OF ESMONOVSKIY MOKH DEPOSIT
TO PRODUCE SCIENCE-INTENSIVE PRODUCTION**

Abstract. The possible directions of the complex use of the identified peat funds of the Esmonovskiy Mokh deposit are grounded with the account of research on the distribution of the categories of peat raw material, the determination of its qualitative characteristics and the estimation of suitability for the release of recommended production. Activated carbon, oil sorbent and concentrate microfertilizer are suggested as the main types of the products of the deep complex proceeding of the peat studied.

Keywords: Peat deposit, peat, Esmonovskiy Mokh, group content, botanical content, complex proceeding, activated carbon, oil sorbent

For citation. Lishtvan I. I., Dudarchyk V. M., Kraiko V. M., Anufrieva E. V., Bulgakova N. A. Complex processing of peat of Esmonovskiy Mokh deposit to produce science-intensive production // *Vesti Natsyyanal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 96–104 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-96-104>

Введение. Ресурсы торфяного сырья в Республике Беларусь составляют около 4 млрд т. Согласно утвержденной постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 1111 от 30.12.2015 г. «Схемы распределения торфяников по направлениям использования на период до 2030 года», к разрабатываемому фонду относится 302,1 млн т [1].

Кроме того, 14 крупных месторождений зарезервированы в качестве сырьевых баз торфа с особо ценными видами для создания комплексных производств с выпуском наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью. В настоящее время это направление использования торфяных ресурсов является наиболее перспективным [2]. В перечень продукции комплексной безотходной переработки входят активированные угли, гуматные материалы для земледелия,

животноводства, бальнеологии, бурового дела, комплексные гранулированные органоминеральные удобрения пролонгированного действия, торфяной воск, почвенные мелиоранты, сорбенты для очистки водных и воздушных сред и др. [3].

Перспективным торфяным месторождением для целей комплексной биотермохимической переработки торфяного сырья является месторождение Есмоновский Мох Бельничского района Могилевской области с запасами торфа в 10 млн т. Согласно Указу Президента Республики Беларусь от 12.11.2007 г. № 563, большая часть данного месторождения зарезервирована для целей комплексной биотермохимической переработки торфа с получением целого ряда наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью и в связи с этим является важным объектом для освоения, в том числе с привлечением зарубежных инвестиций на основе концессии.

Для оценки возможности освоения торфяного месторождения Есмоновский Мох с целью получения различных видов конкурентоспособной продукции из торфа особое значение имеет всесторонняя характеристика сырьевой базы и особенностей формирования запасов торфа данного месторождения в целом, исследование типичных видов торфа и разработка предложений по способам переработки и перечню возможной к выпуску продукции. Согласно кадастровым данным [4], площадь месторождения в нулевых границах составляет 3793 га, площадь в границе промышленной глубины – 2867 га. По данным детальной разведки торфа, выполненной институтом Белгипроторф в 1968 г., максимальная мощность торфа – 7,05 м, а средняя – 3,09 м. Объем торфа на месторождении по данным кадастра [4] составляет 88596 тыс. м³, запас 10,94 млн т в пересчете на 40 %-ную условную влажность. К верховому типу залежи относится 85 % площади месторождения, к смешанному – 9, к низинному – 5 % площади. Около 1 % площади занимает залежь переходного типа.

Средняя зольность для верхового торфа составляет 2,4 %, для низинного – 11,1, переходного – 3,6 %. Первые сведения о торфяном месторождении Есмоновский Мох были получены в довоенное время. В 1932 г. на месторождении выполнена детальная разведка, однако материалы довоенной разведки не сохранились. По справочнику торфяного фонда Белорусской ССР издания 1953 г. [2] площадь месторождения составила 4199 га в нулевых границах и 2888 га в границах промышленной глубины, средняя рассчитанная мощность торфа равнялась 3,03 м, а объем запасов – 87506 тыс. м³.

В 1966 г. институтом «Белгипроторф» была выполнена рекогносцировочная разведка, а затем в 1968 г. – детальная разведка месторождения. Материалы рекогносцировочной и детальной разведок в Госгеолфонде сохранились в усеченном объеме.

В 1978–1980 гг. геологической партией треста «Геолторфразведка» (г. Москва) на торфяном месторождении Есмоновский Мох выполнена доразведка с целью получения материалов для составления проекта опытно-промышленного производства комплексной безотходной переработки торфа с получением продуктов биохимического и термохимического синтеза.

Торфяное месторождение Есмоновский Мох представляет собой единое целое в нулевой границе и в границе промышленной глубины залежи. Торфяная залежь представлена тремя видами строения: магелланикум, комплексным, фускум. Торфяная залежь смешанного, переходного и низинного типов представлена соответственно смешанными топяными и топяно-лесным, переходным топяным и низинными лесными, осоковым и многослойным лесотопяным.

Наибольшее распространение среди отдельных видов торфяной залежи как по площади распространения, так и по запасам имеет верховая магелланикум залежь, в меньшей степени – смешанная топяная и низинная топяно-лесная. Переходная топяная залежь играет подчиненную роль. Распределение площадей и общих запасов торфа по видам залежи представлено в табл. 1.

Общие запасы торфа на торфяном месторождении Есмоновский Мох, доразведанные в 1978 г., в количестве 8648 тыс. т (80933 тыс. м³) разделены на 18 категорий торфяного сырья. Основные четыре категории торфяного сырья суммарно составляют 86,6 % общего объема торфяной залежи (табл. 2). Все четыре основные категории торфяного сырья выходят на поверхность торфяной залежи. Они занимают 2460,4 га или 93,1 % площади торфяного месторождения

в границе промышленной глубины торфяной залежи. При этом торф категории В-0-1 занимает 1630,2 га поверхности торфяного месторождения, В-1-(1-2) – 768,5 га, В-2-(1-2) – 36,3 га, П-2-(1-2) – 25,4 га.

В результате анализа всех имеющихся геологоразведочных материалов намечены пункты отбора и глубины залегания наиболее репрезентативных слоев торфа месторождения Есмоновский Мох, из которых в апреле месяце 2019 г. выполнен отбор технологических образцов для углубленных химико-технологических исследований с целью оценки возможных направлений комплексного использования.

Таблица 1. Распределение площадей и общих запасов торфа по видам торфяной залежи месторождения Есмоновский Мох

Table 2. The distribution of the area and total peat funds by the types of Esmonovskiy Mokh peat deposit

Наименование видов торфяной залежи	Средняя глубина, м (без очеса)	Площадь, га	Удельный вес, % по площади	Запасы торфа, $W = 40$ %, тыс. т	Удельный вес, % по запасам
Верховая магелланикум	2,89	1883,2	71,2	5861	67,7
Верховая комплексная	4,18	389,8	14,7	1406	16,3
Верховая фускум	4,93	47,3	1,8	224	2,6
Итого по верховой залежи	3,15	2320,3	87,7	7491	86,6
Смешанная топяная	3,13	145,0	5,5	520	6,0
Переходная топяная	1,38	16,4	0,6	28	0,3
Низинная топяно-лесная	1,88	162,6	6,2	609	7,1
Общие характеристики по всему месторождению	3,06	2644,3	100	8648	100

Таблица 2. Основные категории торфяного сырья по объему запасов на торфяном месторождении Есмоновский Мох

Table 2. The main categories of peat raw material by funds volume on Esmonovskiy Mokh peat deposit

Номер образца	Индекс категории торфяного сырья	Запасы, тыс. т	Объем торфяной залежи, тыс. м ³	% от общего объема	Средние показатели, %		
					степень разложения	зольность	влажность
1	В-0-1	1652	22304	27,6	9	2	95,2
2	В-1-(1-2)	2599	27979	34,6	15	2	94,4
3	В-2-(1-2)	1049	8997	11,1	26	2	93,2
4	П-2-(1-2)	1427	10785	13,3	27	3	92,4
Итого	–	6727	70065	86,6	–	–	–
Прочие категории	–	1921	10868	13,4	–	–	–
Всего		8648	80933	100	19	3	92,9

Верховой торф низкой степени разложения (10–20 %) был отобран в четырех пунктах отбора. Со степенью разложения 25 % отобран магелланикум-торф – один образец осокового низинного и два образца осокового переходного. Высокой степени разложения (45 и 35 %) были отобраны переходные торфа, а также верховой сосново-пушицевый и низинный древесно-осоковый. Всего отобрано 7 проб верхового торфа, 3 пробы переходного и 2 – низинного торфа.

Анализ технических показателей исследуемых образцов показал, что влажность находится в пределах 86,5–95,2 %. Зольность исследованных верховых торфов изменяется от 1,1 до 2,5; переходных – 1,8–2,2; зольность низинных образцов составляет 2,8 и 4,9 %.

Групповой состав отобранных проб указывает на наличие всех групп органических компонентов, слагающих конкретный таксономический выдел и близок как между собой по качественному, так и по количественному составу. Пункты отбора технологических проб наиболее представительных категорий торфяного сырья месторождения Есмоновский Мох, глубина и другие характеристики представлены в табл. 3.

Таблица 3. Пункты отбора технологических проб наиболее представительных категорий торфяного сырья месторождения Есмоновский Мох

Table 3. The pick points of the technological samples of the more representative categories of the peat raw material of Esmonovskiy Mokh deposit

Номер образца	Номер пункта отбора	Глубина отбора, м	Общетеchnические параметры		
			R, %	A ^c , %	класс сырья
1	558	1,2–1,7	7–15	2,3–3,0	В-0-1
2	558	2,8–3,3	35–45	2,2–2,8	В-3-1
3	30	3,1–3,6	35–40	2,1–3,3	П-3-1
4	30P	1,5–2,0	15–18	1,2–1,7	В-1-1
5	30P	3,5–4,0	25–30	1,6–2,5	В-2-1
6	7P	2,3–3,0	25	1,2–1,6	В-2-1
7	9P	0,5–1,0	20–25	5,4–5,8	Н-2-2
8	13P	1,2–1,7	20–22	1,0–3,5	В-1-1
9	13P	3,3–3,8	25–30	1,3–2,5	П-2-1
10	13P	4,3–4,9	35–40	3,3–5,0	Н-3-1
11	209	3,5–4,0	23–29	1,7–2,1	П-2-1
12	32P	1,5–2,0	35–40	1,3–2,6	В-3-1

Экспериментальная часть. Определение ботанического состава и степени разложения. Сущность способа лабораторного анализа определения ботанического состава торфа состоит в просмотре анализируемой пробы под световым микроскопом. Учет процентных соотношений растительных остатков проводится по методу оценки площадей и по точечному методу. Первый применяется для обычных лабораторных определений, а второй – как более точный при контрольных определениях [5]. Определение показателя степени разложения также основано на учете процента площади, занятой гумифицированной массой торфа в поле зрения микроскопа.

Результаты анализа ботанического состава и технических показателей исследованных образцов торфа месторождения Есмоновский Мох приведены в табл. 4.

Таблица 4. Технические показатели и ботанический состав образцов торфа месторождения Есмоновский Мох
Table 4. Technical characteristics and the botanical content of the peat samples of Esmonovskiy Mokh deposit

Вид торфа	Ботанический состав	Степень разложения, %	Зольность, A ^c , %	Влажность, W, %
Фускум	Пушица – 5; Сф. магелланикум – 20; Сф. фускум – 65; Сф. ангустифолиум – 10	10	1,2	95,2
Древесный переходный	Сосна – 25; Береза – 25; Тростник – 5; Пушица – 10; Осоки – 15; Сф. мхи – 20	45	2,5	86,5
Осоково-сфагновый переходный	Береза – 5; Тростник – 10; Вахта – 5; Осоки – 30; Пушица – 15; Сф. мхи – 35	35	2,2	87,7
Магелланикум	Пушица – 20; Сф. магелланикум – 45; Сф. фускум – 20; Сф. ангустифолиум – 15	15	1,1	94,6
Комплексный верховой	Пушица – 5; Сф. магелланикум – 45; Сф. фускум – 15; Сф. ангустифолиум – 15; Сф. кустидатум – 10; Сф. балтикум – 10	20	1,1	94,9
Магелланикум	Пушица – 20; Шейхцерия – 5; Сф. магелланикум – 50; Сф. фускум – 5; Сф. апикулатум – 10; Сф. ангустифолиум – 10	25	1,2	93,0
Осоковый низинный	Береза – 5; Тростник – 15; Вахта – 10; Осоки – 60; Сф. мхи – 10	25	4,9	91,3
Магелланикум	Пушица – 20; Сф. магелланикум – 45; Сф. ангустифолиум – 10; Сф. фускум – 15; Сф. кустидатум – 10	20	1,2	94,1
Осоковый переходный	Береза – 5; Тростник – 10; Шейхцерия – 10; Вахта – 5; Пушица – 10; Осоки – 45; Сф. мхи – 15	25	1,8	93,4
Древесно-осоковый низинный	Береза – 15; Ольха – 5; Тростник – 25; Осоки – 40; Вахта – 5; Сф. низинные мхи – 10	35	2,8	91,3
Осоковый переходный	Береза – 5; Пушица – 5; Тростник – 5; Шейхцерия – 25; Осоки – 40; Сф. мхи – 20	25	1,9	92,8
Сосново-пушицевый	Сосна – 20; Пушица – 40; Сф. мхи – 30; Шейхцерия – 10	40	1,4	89,9

Определение зольности и влажности выполнено по методикам, изложенным в СТБ 2042–2010. Диагностическим показателем качества торфа, как сырья, является показатель зольности (A°) за исключением случаев вторичного зазольнения торфяной залежи. Для торфа верхового типа величина зольности колеблется в диапазоне 1,2–12,0 %, для переходного – 2,2–17,5; для низинного – 2,6–44,4 %.

Изучение влажности торфа, играющей определяющую роль в процессе формирования как самого торфа, так и комплекса его свойств, выполнено на основе метода ее определения по СТБ 2042–2010. Исследования показывают, что в естественных условиях залегания торфяных месторождений всех типов влажность и зольность торфа (если она не вторичного происхождения) находятся в обратной корреляционной связи. Чем ниже зазольненность торфа, тем в большей степени проявляется взаимосвязь естественной зольности и влажности.

Групповой состав органической массы. Важным показателем качества торфяного сырья является групповой состав его органической массы. Торф имеет сложный и разнородный химический состав. В него входят почти все группы органических соединений, слагающих исходное растительное вещество. Групповой состав торфа является наиболее полной его характеристикой, которая дает представление о содержании в нем основных групп органических соединений: битумов, легко- и трудногидролизуемых веществ, гуминовых веществ и лигнина (негидролизуемого остатка). Групповой состав торфа определяли по методу [5]. Результаты определения группового состава представлены в табл. 5.

Таблица 5. Групповой состав органической массы торфа месторождения Есмоновский Мох

Table 5. The group content of the organic mass of the peat of Esmonovskiy Mokh deposit

Номер пробы	Битум	Легкогидро-лизуемые вещества		Трудно-гидролизуемые вещества	Гуминовые вещества			Негидролизуемый остаток
		всего	РВ		всего	ГК	ФК	
	% на органическую массу торфа							
1	3,3	44,3	31,6	9,6	35,9	20,6	15,3	6,9
2	7,3	13,8	8,1	2,7	65,5	45,8	19,7	10,7
3	7,7	18,3	10,9	4,3	59,5	40,8	18,7	10,2
6	5,7	26,6	14,3	13,8	47,5	29,9	17,6	6,4

Результаты и их обсуждение. Основные критерии, определяющие пригодность торфа для направлений его практического использования, были сформированы в процессе отработки технологий получения из него различных материалов. За длительную историю развития науки о торфе разработаны новые более совершенные, отвечающие запросам времени, потребительские материалы и совершенствовались традиционные, что вносило определенные коррективы, возможно, исключения для особых видов продукции, однако основные критерии к торфу, как сырью, и требования были сформированы достаточно давно.

В технических требованиях к торфу, как сырью, для получения различной номенклатуры продуктов в качестве основных показателей, определяющих его пригодность, принимают общетехнические свойства (зольность, влажность, степень разложения, ботанический состав), содержание отдельных компонентов его органического вещества (битумы, гуминовые кислоты, углеводный комплекс), химический состав золы (содержание оксидов кальция, железа, алюминия, серы), емкость поглощения, насыпную плотность. Допускаемые пределы таких основных показателей, как зольность и степень разложения, для одних и тех же видов продукции варьируют довольно значительно [5]. В промышленности находит применение торф с зольностью до 35 %, а в сельском хозяйстве, в случае если зола содержит полезные питательные компоненты, еще выше. Техническими условиями предельная зольность принимается 5–10 % – для химического использования и термической переработки, 15–20 % – для топливных брикетов, 23–35 % – для топлива и 30 % и выше для приготовления удобрений. По степени разложения выделяют мало-разложившийся ($R \leq 20$ %) и хорошо разложившийся ($R > 35$ %) торф [6]. Торф высокой степе-

ни разложения отличается высоким содержанием битумов, большой насыпной плотностью, высокой теплотой сгорания. В составе его органической части преобладают гуминовые вещества. Это ценное сырье для химического производства и термопереработки. Минимальное значение степени разложения для этого вида торфяного сырья принимается за 30–35 %.

По ботаническому составу торфа для большинства видов продукции достаточно разделения торфяного сырья на типы. В ряде случаев необходимо знание видов торфа и даже содержание отдельных компонентов ботанического состава. Например, торф верхового типа с зольностью до 5 % и степенью разложения 35 % заведомо будет удовлетворять требованиям к сырью и по содержанию битумов. Проведенные исследования связей между свойствами торфа дают возможность более квалифицированной оценки торфяного сырья по ботаническому составу, степени разложения и зольности, не прибегая к сложным лабораторным анализам.

Подводя итог сказанному, следует отметить, что за последние 40–50 лет критерии оценки качества торфяного сырья по направлениям использования существенно не изменились. А что изменилось – это номенклатура самой продукции. Некоторые направления, такие как изготовление изоплит, торфяных горшочков, кормовых дрожжей и др., потеряли или существенно снизили спрос и свою актуальность, однако появились новые продукты, к примеру, производство биологически активных веществ различного назначения, концентрированные удобрения пролонгированного действия, новые виды сорбентов для извлечения различных поллютантов из почвенных, воздушных и водных сред, направленные на защиту и охрану окружающей среды. Возник и новый тренд в развитии – разработка новых комплексных технологий глубокой переработки торфа с получением востребованных препаратов с высокой добавленной стоимостью.

В настоящее время по данным Государственного комитета по топливу и газификации Министерства энергетики Республики Беларусь (ГПО «Белтопгаз»), являющейся головной организацией, отвечающей за разработку торфяных месторождений и добычу торфа, в 2017 г. торфодобывающие предприятия добыли около 2,1 млн т торфа, из которого было произведено 975,5 тыс. т топливных брикетов, 71,2 тыс. т торфяной сушенки, 99,5 тыс. т верхового торфа и 29,4 тыс. т питательных грунтов.

Основные четыре категории торфяного сырья т/м Есмоновский Мох суммарно составляют 86,6 % общего объема торфяной залежи (табл. 6). Они занимают 2460,4 га или 93,1 % площади торфяного месторождения в границе промышленной глубины торфяной залежи. При этом торф категории В-0-1 занимает 1630,2 га поверхности торфяного месторождения, В-1-(1-2) – 768,5 га, В-2-(1-2) – 36,3 га, П-2-(1-2) – 25,4 га.

Т а б л и ц а 6. Основные по объему запасов категории торфяного сырья на торфяном месторождении Есмоновский Мох

Table 6. The main reserve categories of peat raw material of Esmonovskiy Mokh deposit

Номер образца	Индекс категории торфяного сырья	Запасы, тыс. т	Объем торфяной залежи, тыс. м ³	% от общего объема	Средние показатели, %		
					степень разложения	зольность	влажность
1	В-0-1	1652	22304	27,6	9	2	95,2
2	В-1-(1-2)	2599	27979	34,6	15	2	94,4
3	В-2-(1-2)	1049	8997	11,1	26	2	93,2
4	П-2-(1-2)	1427	10785	13,3	27	3	92,4
Итого		6727	70065	86,6	–	–	–
Прочие категории		1921	10868	13,4	–	–	–
Всего		8648	80933	100	19	3	92,9

Актуальной задачей при выборе зарезервированных для комплексного освоения торфяных месторождений является оценка объемов разведанных запасов торфа по их пригодности для выпуска конкретной продукции. Проведен анализ имеющихся подходов по комплексному освоению торфяных ресурсов и разработаны критерии их пригодности для производства разнообразной

по назначению продукции из торфа всех типов [5–8]. Эти критерии в обобщенном виде по различным вариантам использования верхового, переходного и низинного торфа т/м Есмоновский Мох представлены в табл. 7, а рекомендуемый номенклатурный перечень продукции глубокой комплексной переработки в табл. 8.

После проведенных исследований по распределению запасов категорий торфяного сырья, определению их качественных характеристик и оценке пригодности для выпуска рекомендованного перечня, были получены опытные образцы трех видов торфяной продукции: нефтесорбент, микроудобрения и активированный уголь. По качественным показателям полученная продукция удовлетворяет принятым нормам. Так, сорбционная способность полученного нефтесорбента имеет показатель 5,8 г нефтепродукта на 1 г сорбента (принятый нижний предел 4,0 г/г). Активированный уголь также по принятым стандартным сорбционным характеристикам по метиленовому синему и йоду удовлетворяет показателям качества [9].

Таблица 7. Параметры по оценке пригодности торфа для выпуска продукции комплексной переработки на зарезервированном торфяном месторождении Есмоновский Мох, возможные направления использования и объемы производства продукции

Table 7. Parameters on the estimation of peat suitability for the complex proceeding production on reserved Esmonovskiy Mokh peat deposit, the possible directions of use and production volumes

Вариант исполь- зования	Наименование продукции	Параметры пригодности торфа			Возможные объемы производства продукции, тыс. т.
		степень разложения, R, %	зольность, A ^c , %	группа торфа по ботсоставу	
Верховой торф (запас 8043 тыс. т 40 %-ной влажности)					
1	Подстилочные, изоляционные и упаковочные материалы, горшочки для рассады	≤ 20	≤ 15	Моховая (мхов ≥ 70%, пушицы ≤ 15%)	5070
2	Сорбенты нефтепоглощающие	≤ 15	≤ 5	Травяная и травяно-моховая	3220
3	Сорбенты газопоглощающие	≤ 35	≤ 10	Травяная и травяно-моховая	6840
4	Торфошелочные реагенты	≥ 30	≤ 10	Все группы	780
5	Красители для древесины, текстиля, кожи	≥ 25	≤ 5	Все группы	1610
6	Гуматсодержащие биоактивные препараты, кормовые добавки, консерванты кормов	≥ 25	≤ 12	Моховая	1810
7	Воск торфяной	≥ 30	≤ 10	Все группы (битум бенз. ≥ 4%)	790
8	Кокс торфяной	≥ 35	≤ 5	Все группы	480
9	Активный уголь	≥ 30	≤ 3	Все группы	320
Низинный и переходный торф (запас 605 тыс. т 40 %-ной влажности)					
10	Мелиоранты и питательные грунты	20–30	≤ 25	Не регламентируется	230
11	Органические удобрения	≥ 20	≤ 25	Не регламентируется (оксидов железа ≤ 5 %)	580
12	Компосты	≥ 20	≤ 40	Не регламентируется	600
13	Комплексные гранулированные удобрения	≥ 20	≤ 25	Древесно-травяная и травяная	320
14	Ингибиторы коррозии металлов	≥ 25	≤ 10	Травяная и травяно-моховая	160
15	Энергетическое и бытовое топливо	≥ 20	≤ 23	Не регламентируется	460

Т а б л и ц а 8. Номенклатурный перечень продукции глубокой комплексной переработки торфа из сырья торфяного месторождения Есмоновский Мох

Table 8. The nomenclature list of the production of deep complex peat proceeding from the raw of Esmonovskiy Mokh peat deposit

Индекс категорий торфяного сырья	Запасы			Рекомендуемые виды продукции	Опытные образцы выбранных видов продукции	Средние показатели		
	масса ($W = 40\%$), тыс. т	площадь, тыс. м ²	% от общих запасов			степень разложения	зольность, не более	влажность
В-0-1	1652	22304	27,6	Продукты гидролиза Удобрения Сорбционные материалы Комплексные гранулированные удобрения Топливо, удобрения Мелиоранты почв Активированные угли Воск и сопутствующие продукты Гуминовые* препараты (гуминовые биологически активные препараты – консерванты кормов, регуляторы роста растений, препараты фунгицидного и бактерицидного действия)	Нефлесорбенты	9	2	95,2
В-1-(1-2)	2599	27975	34,6		Микроудобрения комплексные гуминовые	15	2	94,4
В-2-(1-2)	1049	8997	11,1			26	2	93,2
П-2-(1-2)	1427	10785	13,3			37	2	91,5
Прочие категории	1921	10868	13,4		Активированные угли	–	–	–
Всего	8648	80933	100			27	3	92,4

Список использованных источников

1. Торфяные месторождения Республики Беларусь, пригодные для комплексного освоения на ближайшую и отдаленную перспективу / Л. С. Лис [и др.]; под ред. И. И. Лиштвана. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 115 с.
2. Об установлении ограничений на пользование недрами на отдельных участках: Указ Президента Республики Беларусь, 12 ноября 2007 г., № 563 // Национальный реестр правовых актов Республики Беларусь. – 2007. – № 1/9083.
3. Ресурсы и качественный состав торфяного сырья на месторождениях, зарезервированных для термохимической переработки / И. И. Лиштван [и др.] // Природопользование. – 2019. – № 1. – С. 188–204.
4. Торфяной фонд Белорусской ССР: кадастровый справ. : в 6 кн. – Минск, 1979.
5. Лиштван, И. И. Основные свойства торфа и методы их определения / И. И. Лиштван, Н. Т. Король. – Минск: Наука и техника, 1975. – 320 с.
6. Томсон, А. Э. Торф и продукты его переработки / А. Э. Томсон, Г. В. Наумова. – Минск: Беларус. навука, 2009. – 328 с.
7. Мелиоранты для восстановления плодородия нарушенных земель и деградированных почв / Г. А. Соколов [и др.] // Природопользование. – 2003. – Вып. 9. – С. 172–175.
8. Кашинская, Т. Я. Получение препаратов различного назначения на основе торфа / Т. Я. Кашинская, А. П. Гаврильчик, Н. В. Шевченко // Природопользование. – 2010. – Вып. 17. – С. 210–213.
9. Сорбционные материалы на основе торфа в процессах очистки нефтесодержащих сточных вод / А. Э. Томсон [и др.] // Природопользование. – 2001. – Вып. 7. – С. 113–116.

References

1. Lis L. S., Gavril'chik A. P., Kuntsevich V. B., Navosha Yu. Yu., Mul'tan S. T., Makarenko T. I., Kalilec L. P., Piskunova T. A., Shevchenko N. V. *Peat deposits of the Republic of Belarus suitable for integrated development for the near and distant future*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2013. 115 p. (in Russian).
2. On the establishment of restrictions on the use of subsoil in certain areas. Decree of the President of the Republic of Belarus on November 12, 2007 № 563. *National Register of Legal Acts of the Republic of Belarus*, 2007, no. 1/9083 (in Russian).
3. Lishtvan I. I., Kurzo B. V., Gaidukevich O. M., Navosha Yu. Yu. Resources and the qualitative content of peat raw material on the deposits which are reserved for thermochemical proceeding. *Prirodopolzovaniye = Nature management*, 2019, no. 1, pp. 188–204 (in Russian).
4. *Peat Fund of the Belorussian SSR: cadastral reference book*. Minsk, 1979 (in Russian).
5. Lishtvan I. I., Korol N. T. *The main properties of peat and methods for their determination*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1975. 320 p. (in Russian).
6. Tomson A. E., Naumova G. V. *Peat and its proceeding products*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009. 328 p. (in Russian).

7. Sokolov G. A., Gavrilchik N. S., Simakina I. V., Bratishko R. F., Vas'ko L. P., Sosnovskaya E. N. Meliorants for the fertility regeneration of disturbed lands and degraded soils. *Prirodopolzovaniye = Nature management*, 2003, vol. 9, pp. 172–175 (in Russian).

8. Kashinskaya T. Ya., Gavrilchik A. P., Shevchenko N. V. Obtaining of the preparations of different purposes on the base of peat. *Prirodopolzovaniye = Nature management*, 2010, vol. 17, pp. 210–213 (in Russian).

9. Tomson A. E., Sokolova T. V., Pekhtereva V. S., Parmon S. V., Cynkalova L. Yu. Sorption material based on peat in the processes of oily sewage purifying. *Prirodopolzovaniye = Nature management*, 2001, vol. 7, pp. 113–116 (in Russian).

Информация об авторах

Ліштван Іван Івановіч – академик, д-р техн. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт природопользования, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nature@ecology.basnet.by

Дударчик Владимир Михайлович – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник. Институт природопользования, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dudwm@tut.by

Крайко Валентина Михайловна – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник. Институт природопользования, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vvkraiko@gmail.com

Ануфриева Елена Владимировна – науч. сотрудник. Институт природопользования, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Lenaanufrieva5@rambler.ru

Булгакова Нина Ануфриевна – науч. сотрудник. Институт природопользования, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nature@ecology.basnet.by

Information about the authors

Ivan I. Lishtvan – Academician, D. Sc. (Engineering), Professor, Chief Researcher. Institute for Nature Management, National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nature@ecology.basnet.by

Uladimir M. Dudarchyk – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher, Institute for Nature Management, National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dudwm@tut.by

Valiantsina M. Kraiko – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher. Institute for Nature Management, National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vvkraiko@gmail.com

Alena V. Anufriyeva – Researcher. Institute for Nature Management, National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Lenaanufrieva5@rambler.ru

Nina A. Bulgakova – Researcher. Institute for Nature Management, National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nature@ecology.basnet.by

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

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 667.621.633+667.622.51
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-105-113>

Поступила в редакцию 12.03.2019
Received 12.03.2019

В. В. Комарь, Т. А. Походина, Н. В. Кулинич, Н. П. Крутько, Л. В. Овсенко

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

МОДИФИКАЦИЯ ВОДНО-СУСПЕНЗИОННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ ОКСИДОМ МАГНИЯ

Аннотация. Изучен процесс модификации водно-суспензионных лакокрасочных материалов (ВСП) на основе твердых эпоксидных пленкообразователей высокодисперсными порошками оксида магния производства компании ChemPur (n-MgO – первичный размер частиц 36 нм) и оксида магния, синтезированного темплатным методом из концентрированного раствора бишофита (MgO-лаб – первичный размер частиц 102,8 нм). Показано, что наличие активных функциональных поверхностных OH-групп в высокодисперсных образцах MgO приводит к образованию вторичных структур: агрегатов и агломератов. Установлен характер влияния размера агрегатов частиц MgO и условий диспергирования на свойства защитных покрытий. Оптимальные свойства покрытий на основе ВСП, седиментационная и агрегативная стабильность суспензий реализуются только при условии эффективного механического диспергирования на бисерной мельнице, когда происходит наиболее интенсивное разрушение крупных агрегатов n-MgO до 50–60 нм. Распределение агломератов наночастиц в ВСП на микроуровне (700–800 нм) при использовании MgO-лаб не приводит к существенному изменению свойств ВСП и покрытий на их основе. Показано, что введение n-MgO в состав ВСП позволяет снизить температуру отверждения покрытий от 110 до 90–100 °С, что обусловлено увеличением плотности сшивки сетчатой структуры полимера. Прочность модифицированных покрытий при ударе и растяжении возрастает в 2 раза в сравнении с базовым составом, не содержащим наномодификатора, при отверждении покрытий при 100 °С. По сравнению с известными водоразбавляемыми эпоксидными лакокрасочными материалами составы ВСП – одноупаковочные более технологичны в применении, имеют длительное время жизни (до 12 месяцев, а двухупаковочные эпоксидные материалы – 1–8 ч). Материалы могут быть использованы в промышленности для защиты изделий из металла, в качестве грунтов, а также самостоятельных покрытий.

Ключевые слова: водно-суспензионные эпоксидные лакокрасочные материалы, наночастицы, оксид магния, структура, свойства

Для цитирования. Модификация водно-суспензионных эпоксидных лакокрасочных материалов наноструктурированным оксидом магния / В. В. Комарь [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 105–113. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-105-113>

Valentina V. Komar, Tatsiana A. Pochodina, Natallia V. Kulinich, Nikolai P. Krutko, Ludmila V. Ovseenko

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

MODIFICATION OF WATER-SUSPENSION EPOXY VARNISH AND PAINT MATERIALS BY NANOSTRUCTURED MAGNESIUM OXIDE

Abstract. The process of modifying aqueous powder suspension materials (APS) based on solid epoxy film-forming agents with highly dispersed powders of magnesium oxide was studied: production by ChemPur (n-MgO – primary size of particles is 36 nm), and magnesium oxide synthesized by a template method from the concentrated bischofite solution (MgO-lab – primary size of particles is 102.8 nm). It was shown that presence of active functional surface OH- groups in both samples of magnesium oxide leads to the formation of secondary structures: aggregates and agglomerates. The nature of the influence of the size of aggregates of MgO particles and the conditions of dispersion on the properties of protective coatings is established. The nature of the influence of particle size and dispersion conditions on the properties of protective coatings is established. Optimal properties of coatings based on APS, sedimentation and aggregative stability of suspensions are implemented only under the condition of effective mechanical dispersion in a bead mill, when the most intensive destruction of large aggregates of n-MgO up to 50–60 nm occurs. The distribution of nanoparticle agglomerates in APS at the micro level (700–800 nm) using the MgO-lab does not lead to a significant change in the properties of APS and coatings based on them.

It is shown that the introduction of n-MgO into APS allows reduces the curing temperature of the coatings from 110 to 90–100 °C. It is caused by the increase in the density of cross-linking of the spatial structure of polymer. The strength of modified coatings upon impact and tension increases by 2 times in comparison with the base composition, which does not contain nanomodifier, during curing of coatings at 100 °C. In comparison with the known water-borne epoxy paints and varnishes, APS compositions are one-pack, they are more technological in use, have a long lifetime (up to 12 months in comparison with the viability of known two-pack epoxies, 1-8 hours). Materials can be used in industry for the protection of metal products, both as primers and as independent coatings.

Keywords: water-suspension epoxy paints and varnishes, nanoparticles, magnesium oxide, structure, properties.

For citation. Komar V. V., Pochodina T. A., Kulinich N. V., Krutko N. P., Ovseenko L. V. Modification of water-suspension epoxy varnish and paint materials by nanostructured magnesium oxide // *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 105–124 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-105-113>

Введение. Развитие промышленности неизбежно требует создания новых лакокрасочных материалов с повышенным комплексом эксплуатационных свойств. Создание конкурентоспособной лакокрасочной продукции целесообразно реализовывать на основе экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий. Как известно, лидеры экологически чистых материалов – лакокрасочные материалы (ЛКМ) на водной основе, преимуществом которых является малая токсичность, пожаробезопасность, простота и доступность методов нанесения покрытий. В связи с этим особый интерес представляют водно-суспензионные материалы на основе порошковых красок.

Разработка порошковых красок (ПК) способствовала созданию нового типа жидких ЛКМ – водных суспензий порошков (ВСП), за рубежом они получили название aqueous powder suspension (APS) [1]. Первые подобные ЛКМ были разработаны при использовании в качестве пленкообразователей термопластов: полиолефинов, полифторолефинов. Позднее были разработаны аналогичные суспензии на основе твердых термореактивных олигомеров: эпоксидных, полиакрилатных, эпоксиполиэфирных. Сочетание положительных свойств жидких водных красок (отсутствие пыления, пожаровзрывобезопасность, способность нанесения разнообразными высокопроизводительными традиционными способами – пневмо- и электрораспылением, электроосаждением) и достоинств порошковых красок (ВСП образуют примерно равнозначные по защитным свойствам, хотя и более тонкие покрытия) указывает на перспективность использования ВСП. Водные суспензии порошков могут быть получены практически всеми известными методами изготовления водно-дисперсионных красок. Однако наибольшее практическое применение нашел метод диспергирования порошков полимеров и олигомеров в воде в присутствии диспергирующих добавок [1].

ВСП являются типичными дисперсными системами. От латексных красок они отличаются значительно более крупным размером частиц твердой фазы, от порошковых красок – агрегатным состоянием. Наличие в качестве дисперсионной среды воды вместо воздуха позволяет легче осуществить стабилизацию частиц, уменьшить их агрегацию и тем самым повысить дисперсность и степень гомогенизации компонентов красок. В ВСП не происходит коалесценции частиц при комнатной температуре вследствие того, что пленкообразователями в них являются твердые (застеклованные аморфные или кристаллические) полимеры и олигомеры. Пленкообразование осуществляется лишь при нагревании, аналогично тому, как это имеет место в случае порошковых красок. Причем в ряде случаев температуры формирования покрытий достаточно высоки и составляют 155–180 °C [2, 3]. По механическим показателям, химической стойкости покрытия из ВСП на основе термореактивных пленкообразователей не уступают покрытиям из порошковых красок и выгодно отличаются от них меньшей толщиной и соответственно меньшим расходом материала. Выявлены эффективные области их использования: машиностроение, окраска рулонного материала, металлической консервной тары и др. В зависимости от способа получения ВСП этого типа условно подразделяют на две группы: гомогенные и гетерогенные [1]. «Гомогенные» ВСП получают путем диспергирования в воде готовых порошковых красок, «гетерогенные» – диспергированием смеси исходных компонентов порошковых красок. В первом случае дисперсная фаза представляет однородные по составу частицы, во втором – разнородные, образованные твердым пленкообразователем, пигментом, отвердителем и другими компонентами системы.

Применение гомогенных ВСП наиболее экономически целесообразно в случае использования для получения ВСП мелкой фракции отходов порошковой краски. Гетерогенные ВСП наиболее предпочтительны: они ниже по стоимости, а также позволяют широко варьировать компоненты суспензии, в частности применять более реакционно-способные компоненты. Ранее [4] нами показана возможность получения ВСП на основе разработанных порошковых эпоксидных красок (ТУ РБ 100029049.026-2004, изв. № 2 об изм. от 1.12.2015), обеспечивающих высокие прочностные свойства. Однако температура отверждения покрытий на их основе составляла 130 °С, что ограничивает сферы применения данных ВСП.

Одним из путей снижения температуры отверждения покрытий на основе термореактивных пленкообразователей, а также повышения эксплуатационных свойств является модификация ЛКМ добавками наночастиц [5–8]. Материалы, включающие или состоящие из сверхмалых морфологических элементов, могут обладать уникальными свойствами, недостижимыми традиционными методами. Уменьшенный размер частиц приводит к фундаментальным изменениям в физико-химических свойствах. В сравнении с более крупными частицами того же химического состава наночастицы обладают более высокой химической реакционной способностью. Пороговой размер частиц, при котором скачкообразно начинает действовать размерный эффект для большинства известных к настоящему времени материалов, варьируется от 1 до 100 нм. Благодаря специфическому строению наночастиц и наноматериалов, использование их может приводить к значительному улучшению как технологических свойств полимерных композитов, так и покрытий на их основе. Введение наночастиц в эпоксидные композиционные материалы сопровождается образованием дополнительных узлов сшивки, ограничением подвижности сегментов макромолекул, что обеспечивает повышение механических, прочностных, барьерных и других свойств.

В последнее время в материаловедении интенсивно развивается новое направление, связанное с получением ультрадисперсных порошков неорганических оксидов металлов и исследованием их свойств. Среди нанопорошков основное место занимают оксиды следующих металлов: оксид кремния, диоксид титана, оксид алюминия. Наряду с вышеназванными, производятся также нанопорошки оксидов железа, цинка, церия, циркония, иттрия, меди и магния. Область применения ультрадисперсных порошков чрезвычайно широка. Их используют в качестве функциональных добавок и активаторов спекания в порошковой металлургии, активаторов в реакциях полимеризации, модификаторов в композитах, полимерах и эластомерах и т. д. Оксид магния находит широкое применение в различных областях промышленности, сельском хозяйстве, медицине. Учитывая вышеизложенное, а также тот факт, что оксид магния в ряде случаев повышает коррозионную стойкость защитных покрытий [9], в данной работе исследована модификация гетерогенных ВСП высокодисперсными порошками оксида магния (MgO).

Экспериментальная часть. Суспензии получали диспергированием порошкообразной смеси, включающей пленкообразователь, пигментную часть и функциональные добавки, в водной среде, содержащей диспергатор и пеногаситель на лабораторном диссольвере Dispermat CN F2 с размольной системой APS, оборудованной охлаждающим устройством (мелющие тела – керамический бисер с диаметром 1,2 мм). Температура диспергирования – 20 °С. Лакокрасочные композиции, содержащие MgO, получали путем введения оксида магния в состав ВСП в виде порошка с последующим диспергированием всех компонентов до среднего размера частиц с диаметром $d_{50} = 8\text{--}12$ мкм. В качестве пленкообразователя использовали твердый эпоксидный олигомер CHS 121 (эпоксидный эквивалентный вес 800–900 г/экв), в качестве наполнителя – смесь неорганических оксидов. В качестве диспергирующей добавки использовали сополимер на основе полиакрилата, имеющий якорные группы и ПАВ-образную структуру (гидрофильно/гидрофобная) в одном полимере (Disperbyk-191), в качестве реологической добавки – мочевины, модифицированную полиуретаном – ВУК-420, обеспечивающую тиксотропный характер течения. Для модификации ВСП использовали ультрадисперсный оксид магния производства компании ChemPur – n-MgO (первичный размер частиц 36 нм, форма частиц сферическая, удельная поверхность – 46 м²/г) и лабораторный образец порошкообразного оксида магния MgO-лаб (первичный размер частиц 102,8 нм, удельная поверхность – 10,8 м²/г), полученного темплатным методом из концентриро-

ванного раствора бишофита, являющегося промежуточным продуктом процесса переработки полиминеральной руды.

Гранулометрический состав порошков оксида магния и лакокрасочных композиций в диапазоне 0,3–100 мкм определяли на лазерном микроанализаторе «Анализетте 22 компакт» (компании Fritsch, Германия) и в диапазоне 3–10000 нм (0,003–10 мкм) на лазерном анализаторе Zetasizer NS (компании Malvern Instruments, Великобритания). Гранулометрический состав MgO находили в спиртовых суспензиях порошка, предварительно обработанных в ультразвуковой ванне «Лаборетте 17» (компании Fritsch) в течение 2 мин (мощность ультразвука 2×240 Вт/период, частота 35 кГц). Измерение вязкости суспензий проводили на реометре Physica MCR 101 (Anton Paar, Германия) с программным обеспечением Rheoplus (измерительная система пластина–пластина, зазор 0,05 мм). Покрyтия на основе суспензий получали на металле (сталь 3) методом пневматического распыления с последующим отверждением при температуре 100–110 °С. Адгезию определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТу 15140, прочность на удар – по ГОСТу 4765 (диаметр бойка – 8 мм, вес груза – 2000 г), твердость по Бухгольцу – по ГОСТу 22233, твердость по маятниковому прибору ТМЛ – по ГОСТу 5233, прочность покрытий при растяжении – по ГОСТу 29309.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам оксида магния для спиртовой суспензии оксида магния, измеренные в диапазоне 0,4–1,4 мкм (*a*) и 0,5–50 мкм (*b*). Следует отметить, что данные по гранулометрическому составу получены на приборах, основанных на светорассеянии. Общепринятой терминологией для методов на светорассеянии является описание гидродинамического диаметра частиц, которые могут представлять как первичные частицы, так и их агрегаты и агломераты [10].

Как следует из данных рис. 1, спиртовые суспензии MgO, полученные путем ультразвукового диспергирования, не содержат отдельных наноразмерных частиц. Наличие активных функциональных поверхностных ОН-групп в образцах оксида магния приводит к образованию вторичных структур: агрегатов и агломератов. Распределение частиц MgO в спиртовых суспензиях имеет бимодальный характер с максимумами при 800 нм и 2,3 мкм для н-MgO и 1,3–1,4 и 3 мкм для MgO-лаб. При этом образец MgO-лаб имеет более высокую полидисперсность, чем н-MgO.

Распределение частиц в водно-суспензионной лакокрасочной композиции также имеет бимодальный характер (рис. 2). Как следует из данных рис. 2, *a*, при высокой интенсивности механического диспергирования в бисерной мельнице в присутствии диспергатора, предотвращающего агрегирование образующихся при измельчении частиц, происходит разрушение агрегатов н-MgO

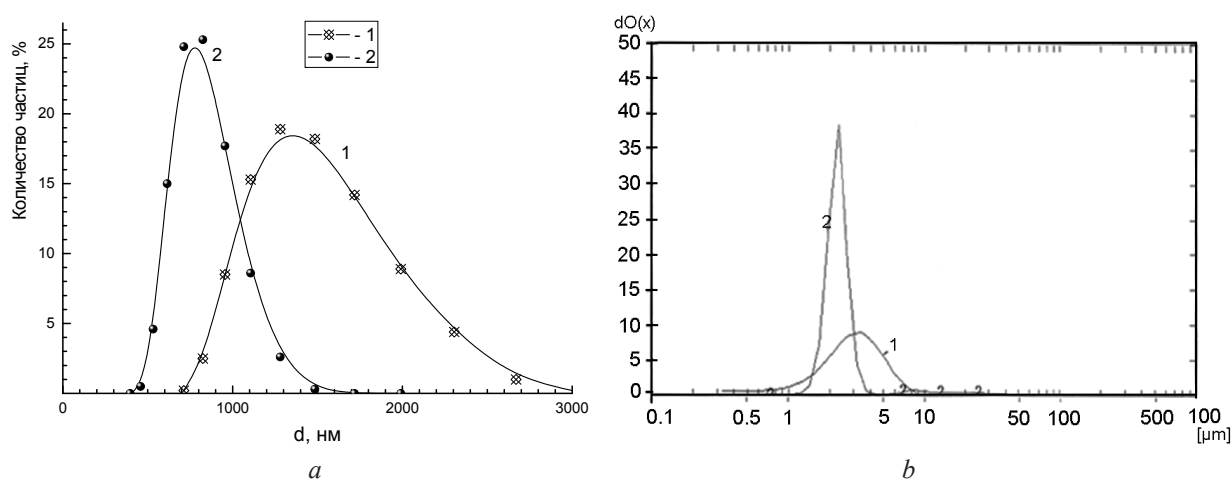


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для спиртовых суспензий оксида магния: *a* – в диапазоне измерений 3–3000 нм; *b* – в диапазоне измерений 0,3–100 мкм. 1 – порошок MgO-лаб; 2 – порошок н-MgO(ChemPur)

Fig. 1. Differential particle size distribution curves for magnesium oxide alcohol suspensions: *a* – in the measurement range 3–3000nm; *b* – in the range of measurements 0.3–100 microns: 1 – powder MgO-lab; 2 – n-MgO powder (ChemPur)

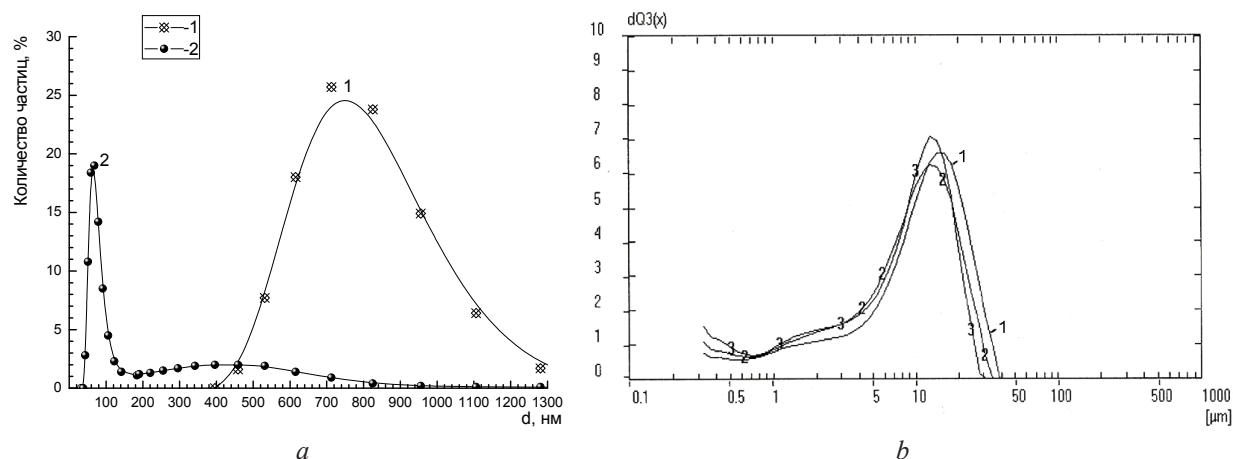


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц в водно-суспензионной (ВСП) лакокрасочной композиции: *a* – в диапазоне измерений 30–1300 нм; *b* – в диапазоне измерений 0,3–50 мкм. *a* – 1 – ВСП, модифицированная MgO-лаб; 2 – ВСП, модифицированная n-MgO; *b* – 1 – базовый состав ВСП, не содержащий оксида магния; 2 – ВСП, модифицированная MgO-лаб; 3 – ВСП, модифицированная n-MgO

Fig. 2. Differential particle distribution curves in a water-suspension (APS) paint composition: *a* – in the measurement range 30–1300 nm; *b* – in the range of measurements 0.3–50 microns. *a* – 1 – APS modified with MgO-lab; 2 – APS modified with n-MgO; *b* – 1 – basic composition of APS not containing magnesium oxide; 2 – APS modified with MgO-lab; 3 – APS modified with n-MgO

и средний размер частиц уменьшается на порядок: до 50–60 нм (рис. 2, *a*, кривая 2). Для ВСП, модифицированных оксидом магния с более крупным размером частиц (MgO-лаб), при диспергировании в аналогичных условиях не наблюдается значительного разрушения агломератов: средний размер частиц снижается вдвое: до 700–800 нм (рис. 2, *a*, кривая 1). Таким образом, в зависимости от размера частиц модификатора (MgO) распределение частиц MgO и их агрегатов или агломератов в ВСП происходит на разных уровнях: наноуровень (до 100 нм) – при использовании n-MgO и микроуровень (до 700–800 нм) – при использовании MgO-лаб. В силу присутствия в составе композиции других (более грубодисперсных) компонентов наполнителя на кривых распределения частиц по размеру в ВСП наблюдается второй максимум, соответствующий медианному размеру частиц 12 мкм (рис. 2, *b*).

На рис. 3. представлены кривые динамической вязкости водных суспензий от скорости сдвига $\eta = f(D_r)$ и реологические кривые течения $D_r = f(P_r)$, где D_r – скорость деформации, с^{-1} ; P_r – напряжение сдвига, Па; η – эффективная вязкость, Па·с. Из данных рис. 3, *a* следует, что исследуемые суспензии являются структурированными неньютоновскими твердообразными системами с относительно невысокой прочностью. Структурно-реологические характеристики таких систем связаны с образованием пространственной сетчатой структуры за счет межмолекулярного взаимодействия между частицами дисперсной фазы, диспергатором и реологической добавкой. Течение в суспензиях начинается после преодоления граничного предела текучести. Зависимости $\eta = f(D_r)$ имеют два участка: первый, где при увеличении нагрузки происходит уменьшение эффективной вязкости и разрушение коагуляционной структуры, которое описывается моделью вязкопластического тела Шведова–Бингама [11], и второй – после полного разрушения структуры, где суспензии ведут себя как ньютоновская жидкость, вязкость которой не зависит от напряжения сдвига.

На реологических кривых течения ВСП (рис. 3, *b*) наблюдается наличие двух пределов текучести: $P_{\kappa 1}$ (условный статистический предел текучести, соответствующий статистическому предельному напряжению сдвига), свидетельствующий о наличии твердообразных структур, и $P_{\kappa 2}$ – условный динамический предел текучести, соответствующий динамическому предельному напряжению сдвига и указывающий на коагуляционное структурообразование в системе. Из реологических кривых течения $D_r = f(P_r)$ (рис. 3, *b*) определены структурно-реологические характеристики суспензий: условный динамический предел текучести ($P_{\kappa 2}$) и граничное напряжение сдвига, соответствующее предельному разрушению структуры, P_m (табл. 1).

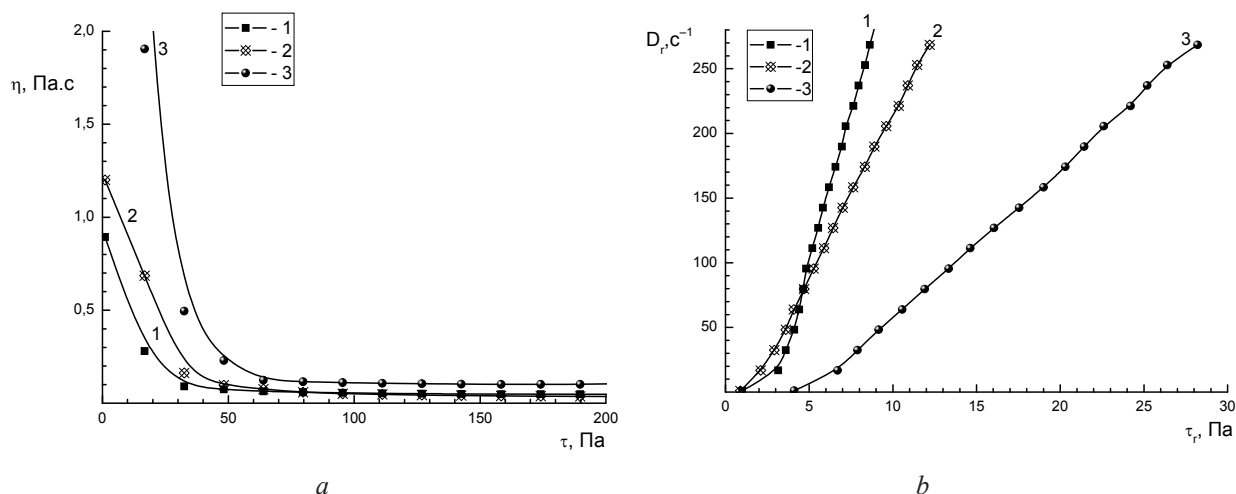


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига (а) и реологические кривые течения (b) водных суспензий при 20 °С: 1 – базовый состав ВСП; 2 – ВСП, модифицированная лабораторным образцом – MgO-лаб; 3 – ВСП, модифицированная наноструктурированным оксидом магния n-MgO (ChemPur)

Fig. 3. Dependence of dynamic viscosity on shear rate (a) and rheological flow curves (b) of aqueous suspensions at 20 °C: 1 – basic composition of APS; 2 – APS modified with laboratory sample MgO-lab; 3 – APS modified with nanostructures magnesium oxide n-MgO

Т а б л и ц а 1. Структурно-реологические характеристики суспензий

Table 1. Structural and rheological characteristics of suspensions

Показатель	Базовый состав ВСП	ВСП, модифицированная MgO-лаб	ВСП, модифицированная n-MgO (ChemPur)
P_{k2}	2,8	1,6	5,3
P_m	8,3	11,0	27,3

Из данных табл. 1 следует, что введение наночастиц оксида магния (n-MgO) в состав ВСП повышает прочность структуры суспензии в сравнении с базовым составом: наблюдается увеличение критического напряжения сдвига (P_m). При введении в состав ВСП лабораторного образца (MgO-лаб), имеющего значительно более крупный размер частиц, наблюдается лишь незначительное увеличение P_m в сравнении с базовым составом.

Необходимо отметить, что седиментационная и агрегативная стабильность ВСП составляет не менее 12 мес. С течением времени происходит образование рыхлого осадка, который легко перемешивается.

Структуру отвержденных покрытий исследовали методом измерения тангенса угла диэлектрических потерь, который, как известно [12], является чувствительным параметром, характеризующим процесс отверждения полимерных композиционных материалов. Сдвиг кривых $\text{tg} \delta = f(T)$ в сторону больших температур свидетельствует более высокой термостойкости покрытий и соответственно о более высокой плотности сшивки сетчатой структуры полимера. На рис. 4 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь покрытий, полученных на основе базового состава ВСП и ВСП, модифицированной наноструктурированным оксидом магния (n-MgO).

Характеристикой термостойкости материала служила температура начала стеклования ($T_{н.ст.}$), которую определяли в точке пересечения касательных, проведенных к кривой температурной зависимости на участке подъема величины $\text{tg} \delta$ на кривых $\text{tg} \delta = f(T)$. Из сопоставления температур $T_{н.ст.}$ определенных по данным рис. 4, следует, что введение наночастиц n-MgO в ВСП увеличивает плотность сшивки сетчатой структуры полимера: для ВСП, модифицированной наноструктурированным оксидом магния, термостойкость покрытий, отвержденных при 110 °С, выше, чем для базового состава на 10 °С. Таким образом, введение n-MgO влияет на скорость и глубину

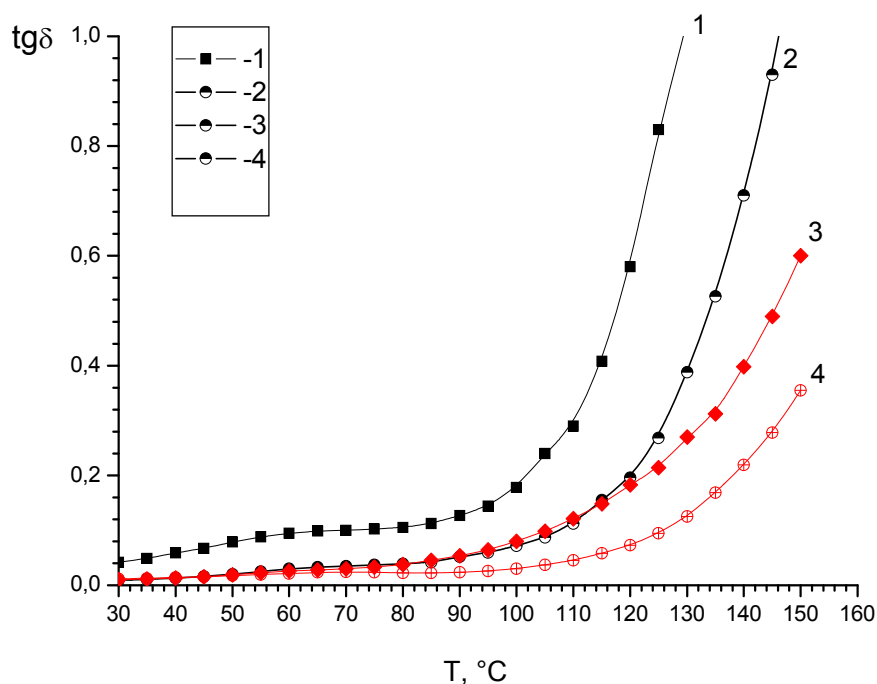


Рис. 4. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь отвержденных покрытий на основе базового состава ВСП (1, 2) и ВСП, модифицированной наноструктурированным оксидом магния (3, 4). Термовременные режимы отверждения, °C/мин: 1, 3 – 100, 2 – 110

Fig. 4. Temperature dependences of the dielectric loss tangent of hardened coatings based on the basic composition of APS (1, 2) and APS modified with nanostructures magnesium oxide (3, 4). Thermo-time modes of curing, °C/min: 1, 3 – 100, 2 – 110

формирования сетчатой структуры полимерного материала. Модифицирующее действие н-MgO может быть связано с образованием водородных связей между эпоксидными группами и поверхностными кислотно-основными центрами оксида магния. Можно полагать, что ультрадисперсные частицы оксида магния выступают как дополнительные узлы сшивки дефектных областей полимерной сетки, а агрегаты частиц размером от 40 до 60 нм, формируют особые свойства полимера, прилегающего к их поверхности. Отметим, что для повышения эффективности процесса отверждения при введении наночастиц MgO в состав ВСП необходимо не только хорошее диспергирование их в полимерной матрице, но и взаимодействие полимера с поверхностью наночастиц.

В частности, кривые $\text{tg} = f(T)$ для покрытий, модифицированных MgO-лаб, практически идентичны кривым базового состава, что обусловлено значительно более высоким размером агрегатов оксида магния, которые ведут себя как обычный наполнитель.

В табл. 2 приведены физико-механические показатели покрытий на основе исследованных ВСП. Как следует из данных табл. 2, модификация ВСП наноразмерным оксидом магния (н-MgO) увеличивает прочностные характеристики покрытий и позволяет снизить температуру отверждения до 90–100 °C, что обусловлено увеличением плотности сшивки сетчатой структуры полимера. В сравнении с базовым составом, не содержащим наномодификатора, при отверждении покрытий при 100 °C практически в 2 раза возрастает прочность покрытий при ударе и растяжении. Физико-механические свойства покрытий на основе ВСП, модифицированных более крупнодисперсным оксидом магния (MgO-лаб), с распределением агломератов наночастиц оксида магния на микроуровне (700–800 нм) близки к аналогичным показателям базового состава ВСП. Таким образом, оптимальный комплекс физико-механических свойств покрытий на основе ВСП наблюдается при распределении агрегатов наночастиц MgO на наноуровне (до 100 нм).

Т а б л и ц а 2. Физико-механические показатели покрытий

Table 2. Physical and mechanical properties of coatings

Физико-механические показатели	Базовый состав ВСП		ВСП, модифицированная MgO-лаб		ВСП, модифицированная н-MgO (ChemPur)		
	термовременные режимы отверждения, °C/мин						
	100/25	110/25	100/25	110/25	90/30	100/25	110/25
Твердость по маятниковому прибору, усл.ед.	0,5	0,55	0,6	0,6	0,54	0,6	0, 7
Твердость по Бухгольцу, усл.ед.	100	105	100	105	105	125	125
Прочность при растяжении, мм	2,6	4,0	2,9	5,5	3,3	5,0	7,0
Прочность при ударе, см	40	100	50	100	50	100	120
Адгезия	1	1	1	1	1	1	1

Закключение. В результате исследования установлен характер влияния размера агрегатов частиц MgO и условий диспергирования на свойства защитных покрытий. Оптимальные свойства покрытий на основе ВСП, седиментационная и агрегативная стабильность суспензий реализуются только при условии эффективного механического диспергирования на бисерной мельнице, когда происходит наиболее интенсивное разрушение крупных агрегатов н-MgO до 50–60 нм. Показано, что введение н-MgO в состав ВСП позволяет снизить температуру отверждения покрытий с 110 до 90–100 °C. Установлено, что структура отвержденных покрытий наномодифицированных ВСП характеризуется более высокой плотностью сшивки сетчатой структуры полимера. Динамическая и статическая прочность модифицированных покрытий возрастает практически в 2 раза в сравнении с базовым составом, не содержащим наномодификатора, при отверждении покрытий при 100 °C. Использование для модификации ВСП более крупнодисперсного оксида магния (MgO-лаб) с распределением агломератов наночастиц оксида магния на микроуровне (700–800 нм) не приводит к увеличению физико-механических свойств покрытий при снижении температуры отверждения до 100 °C. Составы ВСП технологичны в применении, имеют длительное время жизни (до 12 мес в сравнении с жизнеспособностью известных водоразбавляемых двухупаковочных эпоксидных материалов, составляющей 1–8 ч). Материалы могут быть использованы в промышленности для защиты изделий из металла (как в качестве грунтов, так и самостоятельных покрытий).

Благодарности. Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику Института общей и неорганической химии НАН Беларуси Т. М. Уляновой за предоставление для исследований образца оксида магния – MgO-лаб.

Acknowledgements. The authors are grateful to T. M. Ulyanova, a leading researcher at the Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, for providing a magnesium oxide MgO-lab sample for the study.

Список использованных источников

1. Яковлев, А. Д. Порошковые краски / А. Д. Яковлев. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.
2. Paint composition comprising powder paint dispersed in aqueous resin solution United States Patent US4312795 / Taguchi [et al.]. – Publ. date 26.12.1982.
3. Брицина, С. К. Взаимодействие твердых эпоксиолигомеров с водоразбавляемыми пленкообразователями на основе низкомолекулярных каучуков / С. К. Брицина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1984. – № 6. – С. 72–74.
4. Защитные покрытия на основе водных суспензий эпоксидных порошковых красок / В. В. Комарь [и др.] // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы сварка: сб. материалов докл. 9 Междунар. Симпозиума, Минск, 8–10 апреля 2015 г. – Минск : Беларуская навука, 2015. – Ч. 2. – С. 171–179.
5. Верхованцев, В. В. Наноматериалы в технологии лакокрасочных покрытий / В. В. Верхованцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 10. – С. 20–23.
6. Исследование влияния монтмориллонита на структуру и свойства порошковых эпоксидных композиций для полимерных покрытий / Г. В. Ваганов [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, № 8. – С. 1343–1349.
7. Лакокрасочные материалы, модифицированные наночастицами / Г. А. Миронова [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение – 2012. – № 1–2. – С. 80–82.
8. Полимерные наноккомпозиты. Структура. Свойства: обзор / Ю. А. Соколова [и др.] // Пластические массы. – 2009. – № 3–4. – С. 18–23.
9. Направляемые эпоксидные составы покрытий, содержащие оксид магния: Патент RU №2483090 C2 / М. А. Смит. – Оpubл. 27.05.2013.

10. Meyers, R. A. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation* / R. A. Meyers. – N. Y.: Wiley, 2000. – 14344 p. <https://doi.org/10.1002/9780470027318>
11. Овчинников П. Ф., Реология тиксотропных систем / П. Ф. Овчинников, Н. Н. Круглицкий, Н. В. Михайлов. – Киев : Наукова думка, 1977. – 61 с.
12. Касатонов, И. С. Метод контроля процесса отверждения полимерных композитов по диэлектрическим характеристикам / И. С. Касатонов // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2012. – № 1. – С. 353–357.

References

1. Yakovlev A. D. *Powder paints*. Leningrad, Khimiya Publ., 1978. 216 p. (in Russian).
2. Taguchi [et al.]. *Paint composition comprising powder paint dispersed in aqueous resin solution*. Patent US no. 4312795 A. Publ. date 26 December 1982.
3. Britsyna S. K. The interaction of solid epoxy oligomers with water-soluble film-forming agents based on low molecular weight rubbers. *Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye = Russian Coatings Journal*, 1984, no. 6, pp. 72–74 (in Russian).
4. Protective coatings based of water suspensions of epoxy powder paints. Komar V. V., Pohodina T. A., Ovseenko L. V., Krutko N. P., Ardynovich A. A. *Poroshkovaya metallurgiya: inzheneriya poverhnosti, novye poroshkovye kompozicionnye materialy svarka: sb. materialov dokladov 9 Mezhdunarodnogo simpoziuma. – Minsk, 8–10 aprelya 2015g. Ch. 2* [Powder metallurgy: surface engineering, new powder composite materials. Welding. Reports Collection of 9th International Symposiums. – Minsk, April 8–10. Part 2]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ, 2015, pp. 171–179 (in Russian).
5. Verholantsev V. V. Nanomaterials in paint coating technology. *Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye = Russian Coatings Journal*, 2004, no. 10, pp. 20–23 (in Russian).
6. Vaganov G. V., Evtyukov N. Z., Mashlyakovskiy L. N., Yudin V. E., Elohovskiy V. Yu., Ivan'kova E. M., Volkov A. Y., Sukhanova T. E. Effect of montmorillonite on the structure and properties of powder epoxy compounds for polymeric coating. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no.8, pp. 1408–1413. <https://doi.org/10.1134/s1070427211080192>
7. Mironova G. A., Ildarhanova F. I., Egorova E. M., Sosenkova L. S. Copper nanoparticles-modified varnish-paint materials. *Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye = Russian Coatings Journal*, 2012, no. 1–2, pp. 80–82 (in Russian).
8. Sokolova Yu. A., Shubanan S. M., Kandyrin L. B., Kalugina E. V. Polymer Nanocomposites and their Structure and Properties. A Review. *International Polymer Science and Technology*, 2010, vol. 37, no. 7, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1177/0307174x1003700701>
9. Smith M. A. Fused epoxy coating compositions containing magnesium oxide. Patent RU no. 2483090 C2. Publ. date 27 May 2013 (in Russian).
10. Meyers R. A. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. New York, Wiley, 2000. 14344 p. <https://doi.org/10.1002/9780470027318>
11. Ovchinnikov P. F., Kruglitskii N. N., Mikhaylov N. V. Rheology of thixotropic systems. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1977. 61 p (in Russian).
12. Kasatonov I. S. Method for controlling the curing process of polymer composites based on dielectric characteristics. *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V. I. Vernadskogo = Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University*, 2012, no. 1, pp. 353–357 (in Russian).

Информация об авторах

Комарь Валентина Васильевна – 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: kvv@igic.bas-net.by

Походина Татьяна Александровна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Кулинич Наталья Владимировна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Крутько Николай Павлович – академик, 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: krutko@igic.bas-net.by

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

Information about the authors

Valentina V. Komar – 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: kvv@igic.bas-net.by

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

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

Nikolai P. Krut'ko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Ludmila V. Ovseenko – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director. 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

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 666.616; 552.11

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-114-124>

Поступила в редакцию 12.02.2019

Received 12.02.2019

С. Е. Баранцева¹, Ю. А. Климош¹, Н. Н. Гундилович¹, А. И. Позняк²,
А. А. Толкачикова³, Л. Н. Таран³

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

³Научно-практический центр по геологии, Минск, Беларусь

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИАБАЗОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУНДАМЕНТА БЕЛАРУСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. Приведены результаты исследования вмещающих диабазовых пород Диабазового редкоземельно-бериллиевого месторождения Республики Беларусь с целью определения их пригодности для получения силикатных материалов и изделий различного назначения. Полученные сведения позволили разработать сырьевые композиции и оптимизировать технологические параметры получения стекол, минеральных волокон, ситаллов, каменного литья, керамического кирпича и плиток, а также пористых заполнителей. Установлены закономерности структуро- и фазообразования при высокотемпературной обработке сырьевых композиций силикатных материалов с использованием диабазов. Результаты работы позволяют выявить особенности получения силикатных материалов с требуемыми показателями физико-химических свойств, содержащих диабаз в качестве основного компонента сырьевых композиций, что позволит расширить минерально-сырьевую базу Беларуси и улучшить экологическую обстановку на горнодобывающих предприятиях.

Ключевые слова: диабаз, температура начала плавления, термическая обработка, стекла, стеклокристаллические материалы, керамика, теплоизоляционные пористые материалы

Для цитирования. Перспективы использования диабазов кристаллического фундамента Беларуси для получения силикатных материалов / С. Е. Баранцева [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2020. – Т. 56, № 1. С. 114–124. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-114-128>

Svetlana E. Barantseva¹, Yuri A. Klimosh¹, Nikolay N. Gundilovich¹, Anna I. Pazniak²,
Alla A. Tolkachikova³, Lyudmila N. Taran³

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

²National University of Science and Technology “MISiS”, Moscow, Russia

³State Enterprise “NPC Geology”, Minsk, Belarus

PROSPECTS FOR THE USE OF DIABASES OF THE CRYSTAL BASE OF BELARUS TO OBTAIN SILICATE MATERIALS

Abstract. The paper presents the study results of diabases of rare-earth and beryllium-containing deposit of the Republic of Belarus in order to determine their suitability for the production of silicate materials and products for various purposes. The data obtained allowed developing raw compositions and optimizing the technological parameters to produce glass, mineral fibers, glass ceramics, stone casting, ceramic bricks and tiles, as well as porous aggregates. The regularities of structure and phase formation during high-temperature treatment of raw compositions of silicate materials using diabases are established. The results of the work allow us to establish the features of the production of silicate materials containing diabase as main raw material of compositions, to increase mineral and raw-materials base of Belarus and to improve the environmental situation in mining enterprises.

Keywords: diabase, sintering temperature, heat treatment, glass, glass-ceramic materials, ceramics, heat-insulating materials

For citation. Barantseva S. E., Klimosh Yu. A., Gundilovich N. N., Pazniak A. I., Tolkachikova A. A., Taran L. N. Prospects for the use of diabases of the crystal base of Belarus to obtain silicate materials // *Vestsi Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 114–128 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-114-124>

Введение. Решение проблемы создания безотходных технологических процессов переработки горных пород является в настоящее время актуальной задачей, поскольку вносит весомый вклад в расширение минерально-сырьевой базы республики и улучшение экологической ситуации прилегающих к горноперерабатывающим предприятиям территорий за счет утилизации образующихся некондиционных отходов дробления.

Потенциально перспективными для получения силикатных материалов различного назначения являются вмещающие диабазовые породы редкоземельно-бериллиевого Диабазового месторождения, которые при возможной промышленной его разработке будут уходить в некондиционные отвалы. Месторождение расположено на юге Беларуси в пределах Житковичского горста Осницко-Микашевичского вулcano-плутонического пояса. Диабазы и габбро-диабазы слагают дайки различной мощности, из которых детально изучена самая крупная (Нагорновская), простирающаяся с небольшими перерывами на 20 км мощностью 250 м, и могут использоваться в качестве как основного, так и долевого компонента сырьевых композиций для получения силикатных материалов [1].

В настоящее время накоплен значительный опыт применения различных горных пород в качестве сырьевых компонентов при производстве силикатных материалов – стекол [2], стеклокристаллических материалов (петроситаллов) и каменного литья [3, 4], минеральных волокон [5].

Диабаз является палеотипным аналогом основных магматических горных пород (базальта и долерита), он близок к ним по минеральному и химическому составу, в который входят кварц, апатит, роговая обманка, а также серпентин, лимонит, кальцит [6, 7]. Твердый, прочный, плотный, исключительно долговечный природный материал отличается малым изменением температурного коэффициента линейного расширения, что объясняет высокий спрос на него со стороны строительных организаций. Каждое месторождение диабаза имеет своеобразные цветовые характеристики камня, однако в большинстве случаев порода характеризуется зелеными оттенками, а диабазы густой черной окраски являются особенно востребованными.

Результаты исследования по получению силикатных материалов с использованием гранитоидных пород кристаллического фундамента Республики Беларусь представлены в работах [8, 9]. Диабазовые породы не изучались, так как их добыча в промышленном масштабе не производится, однако месторождение является потенциально перспективным.

Цель исследования – разработка рецептуры сырьевых композиций силикатных материалов на основе и с использованием диабазовой породы, определение технологических параметров их получения для создания теоретических основ направленного структуро- и фазообразования.

Объектом исследования являются сырьевые композиции, содержащие пробу магматической горной породы – диабаза Диабазового месторождения нагорновского комплекса юга Беларуси. Исследование, включающее изучение минерального и химического состава пробы диабазовой породы, определение температурных интервалов изменения ее агрегатного состояния при термообработке, проведение комплексных экспериментально-технологических исследований по получению силикатных материалов различного назначения, определение комплекса физико-химических свойств и эксплуатационно-технических характеристик, позволили разработать рецептуру сырьевых композиций материалов.

Методы исследования. Стекла синтезировались из шихт, приготовленных в соответствии с разработанной рецептурой при температуре 1450 ± 10 °C и выдержке в течение 1 ч, вырабатывались отливом на металлическую плиту и в металлические формы, вытягиванием из расплава, затем отжигались при температуре 560 ± 10 °C. В случае получения стеклокристаллического материала – петроситалла, отожженные и охлажденные образцы стекол подвергались термической обработке при постепенном подъеме температуры до 840 ± 10 °C, а при получении каменного литья отформованные образцы стекла сразу после отливки и приобретения затвердевшего состояния в интервале температуры 700–750 °C помещали для кристаллизации в нагретую до 830–850 °C электрическую печь.

Для изготовления теплоизоляционного пористого материала приготовление массы проводили поэтапно путем тщательного смешивания в сухом состоянии тонкомолотой диабазовой породы и порообразователя (карбида кремния), затем добавляли пластификатор, связующее и воду, формовали сырцовые гранулы, которые подсушивались, а затем поступали на термическую обработку по режиму, обеспечивающему заданный коэффициент вспучивания и объемную плотность.

При синтезе керамических материалов сырьевые компоненты дозировались в определенных соотношениях, готовилась керамическая масса, затем образцы формовались методом полусухого прессования и проходили стадию однократного обжига при температуре 1200 ± 10 °C.

Процессы при нагревании или охлаждении исследуемых образцов диабазы и сырьевых композиций, связанные с изменением агрегатного состояния, фазового состава и структуры, фиксировались с использованием дифференциально-сканирующего калориметра DSC 404 F3 Pegasus (NETZSCH, Германия) в интервале температур 30–1200 °C и среде аргона (Ar).

Микроструктуру и химический оксидный состав образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL (Япония). Изображения получены с реальной поверхности скола образца при увеличении в 1000 раз. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Miniflex 600 (Rigaku, Япония) в диапазоне углов 5–70°.

Результаты и их обсуждение. В связи с тем что технология получения силикатных материалов связана с высокотемпературными процессами (варка стекол, кристаллизация, обжиг) изучено поведение исходной пробы диабазовой породы при нагревании в температурном интервале 400–1300 °C. Это позволило проследить изменение агрегатного состояния порошкообразного (размер частиц 0,25–0,5 мм) образца, определить температуры появления жидкой стекловидной фазы и образования спеков, размягчения, начала плавления породы и расплавообразования.

Усредненный химический состав технологической пробы диабазы, мас. %: SiO₂ – 45,54; TiO₂ – 0,82; Al₂O₃ – 14,84; (Fe₂O₃ + FeO) – 15,02; CaO – 5,55; MgO – 9,43; K₂O – 0,96; Na₂O – 3,71; P₂O₅ – 0,20; MnO – 0,42; SO₃ – менее 0,1; ппп – 4,23.

Определено, что переход Fe₂O₃ из γ-формы (маггемит) в α-форму (гематит) происходит в области 415–550 °C, о чем свидетельствует интенсивное изменение цвета пробы от светло-серого до коричнево-бежевого. Оценку усадки, связанной с образованием жидкой фазы, проводили по изменению высоты пробы в тигле. Характерно, что при температуре 1170–1180 °C мениск остается выпуклым, а затем при переходе в расплав при температуре 1200–1215 °C становится вогнутым.

Особенности изменения агрегатного состояния изучаемой диабазовой породы могут быть условно представлены следующими основными наиболее характерными температурными интервалами: 300–1050 °C – порошкообразная проба не претерпевает изменений; 1050–1140 °C – постепенное уплотнение порошка; 1140–1180 °C – интенсивное уплотнение пробы, образование спека за счет появления небольшого количества жидкой фазы и резкое изменение цвета от терракотового до черно-коричневого; 1200 °C – оплавление и упрочнение спека с увеличением количества жидкой фазы; 1200–1300 °C – полное плавление и интенсивное нарастание количества стеклообразной жидкой фазы. Определены температура начала плавления породы, составляющая 1170–1180 °C; интервал перехода в расплав – 1270–1300 °C, при этом в нем замечено присут-

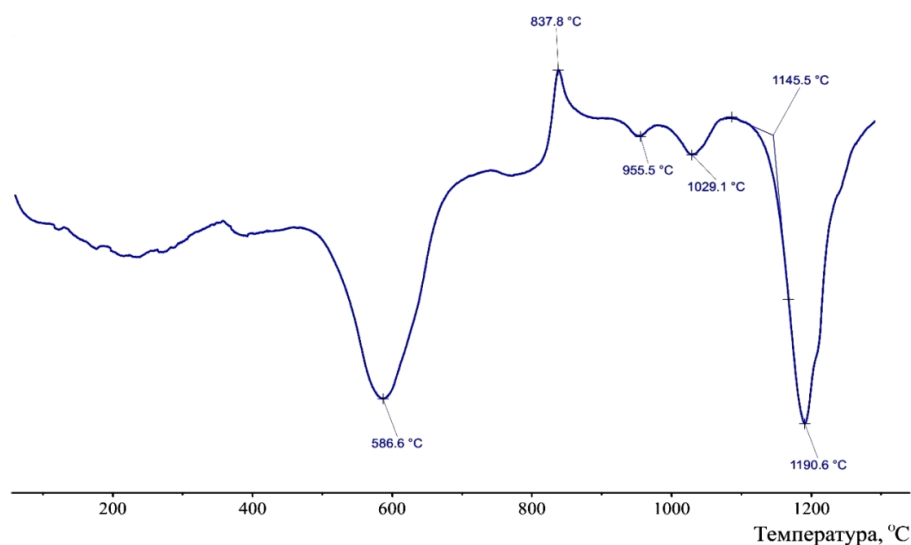


Рис. 1. Кривая ДСК исходной пробы диабазы

Fig. 1. DSC curve of the fresh diabase sample

ствие небольшого количества непрореагировавших конгломератов, по всей вероятности, реликтового происхождения.

Дифференциальная сканирующая калориметрия образца диабазовой породы при нагревании от 20 до 1300 °С при скорости подъема температуры 10 °С/мин (рис. 1) подтвердила, что начало плавления диабаз происходит при температуре около 1150 °С с минимумом при 1190 °С, что согласуется с результатами многопозиционной термической обработки породы, описанной выше.

Наличие ряда термоэффектов на кривой ДСК в области температур 800–1100 °С связано со сложностью минерального состава породы и структурными превращениями различных минералов при нагревании [10], что требует проведения дополнительных исследований. Определение температуры плавления диабаз обуславливает правильность выбора режимов термической обработки при получении стекол, стеклокристаллических, керамических и пористых теплоизоляционных материалов.

Стекла, стеклокристаллические материалы (петроситаллы), каменное литье. Составы экспериментальных сырьевых композиций для стекол, стеклокристаллических материалов и каменного литья приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Составы экспериментальных сырьевых композиций

Table. 1. The compositions of the experimental raw compositions

Номер состава	Компоненты сырьевых композиций, мас. ч				
	индекс	диабаз	мел	кальцинированная сода	Cr ₂ O ₃
1	Д	100	—		—
2	Д1	100	—	6,0	—
3	ДХ	100	—		1,0
5	ДС	90	9,73	9,6	1,0

Вязкость расплавов горных пород является определяющим свойством, позволяющим судить об их пригодности для получения качественных стекол и минеральных волокон. Технологические характеристики и рассчитанные значения вязкости расплава стекла «Д» при различных температурах, в частности при 1250, 1300 и 1350 °С, равные 58,95; 28,07 и 9,86 Па·с соответственно [11], свидетельствуют о возможности использования диабазового стекла для вышеуказанных целей.

Технологические характеристики стекол оценивали по способности отливаться, формоваться и вытягиваться в однородные без непровара и узелков нити. Характерно, что цвет стекол в массе черный, в тонком сколе темно-коричнево-зеленоватый, что обусловлено присутствием значительного количества оксидов железа, а в стекле для стеклокристаллического материала – присутствием оксида хрома. Наиболее перспективным по технологическим характеристикам является стекло состава «Д», а для получения стеклокристаллического материала и каменного литья – стекло «ДС» (табл. 1). Стекло «Д» по предварительным данным может являться основой для получения непрерывных и штапельных минеральных волокон и может быть рекомендовано для апробации на соответствующих предприятиях, выпускающих эту продукцию. Стекло «Д1» (табл. 1) может использоваться в качестве марблита, который представляет непрозрачное однотонное черное стекло с огненно-полированной лицевой поверхностью. В промышленных условиях его изготавливают методом непрерывного проката и применяют в качестве строительного архитектурно-художественного, для облицовки фасадов зданий, внутренней отделки помещений и др. Оно может также использоваться для изготовления декоративных изделий (ваз, пепельниц, блюд, канцелярских наборов и др.).

Для получения пироксеновых петроситаллов и каменного литья с заданным фазовым составом, высокими показателями износостойкости и химической устойчивости стимулированная кристаллизация обеспечивается оксидом хрома (Cr₂O₃), известного своей эффективностью для получения пироксеновых ситаллов, шлакоситаллов и каменного литья [12, 13].

По химическому составу и определению кристаллохимического параметра $R = O/Si$, значения которого для цепочечных минералов находятся в пределах 2,8–3,4, стекла способны при

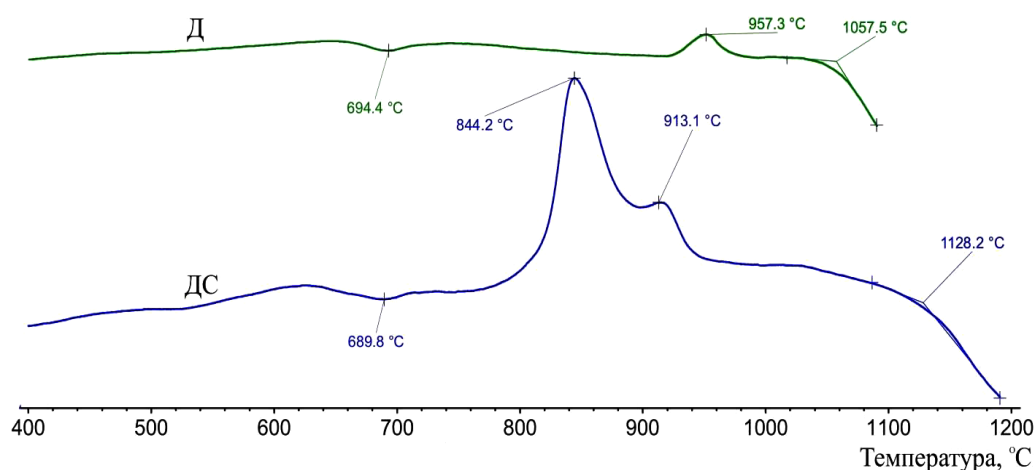


Рис. 2. Кривые ДСК экспериментальных стекол «Д» и «ДС»

Fig. 2. DSC curves of experimental glasses «D» and «DS»

создании определенных условий термической обработки кристаллизуются с образованием пироксенов и пироксеноидов, у которых тип кремнекислородного радикала представлен дискретными сдвоенными тетраэдрами $[\text{Si}_2\text{O}_8]$ и непрерывными $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ в одном направлении [14].

Для конкретизации температурно-временных параметров термической обработки и оценки физико-химических процессов нами проведена дифференциально-сканирующая калориметрия стекол «Д» и «ДС» (табл. 1), кривые которых приведены на рис. 2. Полученная методом ДСК информация позволила определить температурные интервалы термической обработки стекла, обеспечивающие объемную кристаллизацию образцов при получении стеклокристаллических материалов. Так, на кривой стекла «Д» (рис. 2) не отмечено процессов, связанных с кристаллизацией. Эндозффекты соответствуют только изменению пиропластического состояния стекла, в частности размягчению (685–695 °C) и началу плавления (1050–1130 °C). Поэтому оно может представлять практический интерес только для получения стекол и минеральных волокон.

Напротив, стекло «ДС» активно кристаллизуется в интервале 800–900 °C с максимумом экзотермического эффекта при 850 °C, соответствующим формированию пироксенового твердого раствора и может служить основой для получения петроситаллов и каменного литья.

При получении петроситалла из исследуемых образцов объемно кристаллизуется стекло «ДС» (далее «ДС-С»), формируя ситалловую однородную, мелкокристаллическую структуру с минимальным количеством стекловидной фазы, оцениваемым матовостью скола темно-серого цвета с зеленым оттенком. При получении каменного литья из исследуемых отформованных образцов объемно кристаллизуется также только стекло «ДС» (далее «ДС-КЛ»), образуя плотную камнеподобную структуру с матовым сколом темно-болотного цвета и золотистым блеском на поверхности.

Структура образцов, полученных как по ситалловой, так и по камнелитейной технологии, приведенная на рис. 3, свидетельствует о достаточно полной кристаллизации и по сферолито-подобному характеру идентична детально изученной структуре стеклокристаллических пироксеновых ситаллов [12, 13].

Фазовый состав образцов подтвердил справедливость проектирования составов стеклокристаллических материалов по определенным критериям [12, 13], обеспечивающим формирование пироксеновых фаз и их твердых растворов на основе авгита $(\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6)$, стимулированных образующимися на первом этапе хромшпинелидами $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$, кристаллы которых располагаются в центре сферолито-подобных кристаллических образований (рис. 3) при получении как петроситалла, так и каменного литья на основе состава стекла «ДС». Основные технологические характеристики и физико-химические свойства полученных материалов приведены в табл. 2.

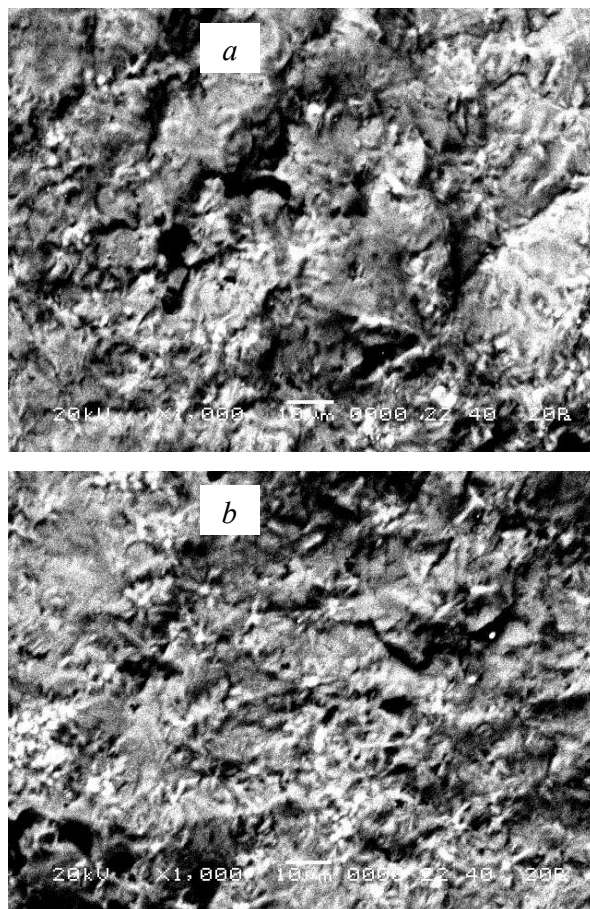


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности скола образцов петроситалла «ДС-С» (a) и каменного литья «ДС-КЛ» (b)

Fig. 3. Electron-microscopic image of the cleaved surface of glass-ceramics sample “DS-S” (a) and stone casting sample «DS-CL» (b)

Таблица 2. Технологические параметры получения, характеристики и свойства стекла «Д» и стекла «ДС» для петроситалла и каменного литья

Table. 2. Technological characteristics and properties of glass “D” and glass “DS” for production of petrosital and stone casting

Технологические характеристики и свойства	Индекс составов экспериментальных стекол	
	Д	ДС
Технологические параметры: температура варки, °С температура выработки, °С склонность к кристаллизации выработочная вязкость температура отжига, °С продолжительность, мин интервал размягчения, °С	1420–1430 1210–1230 Отсутствует Удовлетворительная 580–610 45–60 660–690	1420–1430 1210–1230 Интенсивная Удовлетворительная 580–610 45–60 700–720
Условия ситаллизации стекла: температура обработки, °С скорость подъема температуры, °С/ч	Не кристаллизуется	Кристаллизуется 840±10 250
Свойства: плотность, кг/м ³ микротвердость, МПа износостойкость, г/см ² кислотостойкость, % щелочестойкость, %	2,6–2,7 6800 Не определено 67,5 95,3	3,0–3,2 7500–7600 0,01–0,02 99,3–99,8 96,2–97,0

Таким образом, выявлена зависимость свойств, структуры стеклокристаллических материалов и вида формируемых кристаллических фаз от химического и минерального состава диабазовой породы и сырьевых композиций (табл. 1).

Пористые теплоизоляционные и керамические материалы. При получении пористого теплоизоляционного материала сырьевые композиции были представлены системой компонентов «диабаз–глина–карбид кремния–карбоксилметилцеллюлоза–вода». Вышеуказанная система является вполне доступной, не содержит дефицитных компонентов, а с учетом использования в качестве основы некондиционных отходов дробления при добыче пород можно сделать вывод о ее экономической и экологической целесообразности.

При приготовлении массы для обеспечения порообразования в сырьевую композицию вводили карбид кремния (SiC) в количестве 0,5; 1,0 и 1,5 мас.%. Выбор карбида кремния в качестве порообразующего компонента обусловлен тем, что при высоких температурах (1000–1200 °C) в парогазовой фазе происходит разложение карбида с образованием газообразного продукта, способствующего увеличению удельного объема пор в структуре теплоизоляционного материала. Экспериментально установлено, что содержание карбида кремния (массовая доля 0,5 %) обеспечивает необходимые характеристики (объемная и насыпная плотность, коэффициент вспучивания, водопоглощение) исследуемых образцов. Анализ зависимости указанных свойств от температуры обжига позволил подтвердить, что выбранный интервал температур (1190–1210 °C) является наиболее оптимальным для получения материала с требуемыми свойствами. При более низкой температуре обжига гранулы недостаточно вспучивались, а при более высокой наблюдалось резкое увеличение размеров пор и снижение их прочности. Кроме этого, поверхность гранул и пор сильно остекловывалась из-за увеличения количества жидкой фазы, что приводило к резкому уменьшению водопоглощения. Основные свойства разработанного пористого заполнителя на основе диабаза приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Свойства пористого заполнителя востребованных фракций

Table. 3. Properties of the porous aggregate of the relevant fractions

Свойства	Фракция 4–10 мм	Фракция 14–16 мм
Объемная масса, кг/м ³	450–470	400–450
Насыпная масса, кг/м ³	250–260	180–200
Теплопроводность, Вт/м·К	0,08–0,09	0,110–0,112
Механическая прочность при сжатии, МПа	2,5–2,6	2,1–2,2
Водопоглощение, %	14,6–15,5	14,6–15,5
Коэффициент вспучивания	2,8–3,0	2,9–3,1
Температура обжига, °C	1210±5	1210±5

Разработанный пористый материал может использоваться многофункционально, а именно в качестве заполнителя легких бетонов, изготовления блоков «Термокомфорт», а также самостоятельного засыпного материала для теплоизоляции стен, потолков в гражданском строительстве.

В соответствии с поставленной целью проводилась разработка составов масс для изготовления керамического кирпича на основе глины месторождения «Гайдуковка», которая является основным сырьевым компонентом на ОАО «Радошковичский керамический завод» и ОАО «Керамин», выпускающими полнотелый и пустотелый керамический кирпич. Изучена возможность замены кварцевого песка и гранитоидных отсеков, используемых в качестве отощающих добавок, на диабаз, который по своему химическому составу может использоваться в керамических массах и придавать изделиям равномерную объемную окраску. Содержание диабаза варьировали от 10 до 25 % с шагом 5 %. В качестве базового нами использован двухкомпонентный состав сырьевой композиции, мас. %: глина Гайдуковка – 78, гранитоидные отсеки – 22.

В результате проведенных исследований в диапазоне температуры обжига 980–1050 °С получены керамические материалы удовлетворительного качества, характеризующиеся достаточно плотной структурой без признаков пережога, деформации и образования черной сердцевины. Независимо от содержания диабаза они характеризовались практически одинаковой цветовой гаммой бежевых тонов. Увеличение максимальной температуры обжига до 1050 °С способствует усилению интенсивности окраски керамического кирпича, что обусловлено проявлением красящего действия оксида железа (Fe_2O_3), содержащегося в достаточном количестве как в глине, так и в диабазе, а также его активным переходом в расплав.

Физико-химические свойства экспериментальных образцов показали, что в температурном интервале обжига 980–1050 °С их уровень вне зависимости от содержания диабаза (10–25 %) находится в пределах среднестатистической погрешности. Так, общая линейная усадка составляет 4,7–5,7 %; водопоглощение – 14,9–15,1 %; механическая прочность при изгибе – 11,3–12,3 МПа; морозостойкость – 45–50 циклов. Согласно данным рентгенофазового анализа, основными кристаллическими фазами в образцах керамического кирпича являются α -кварц (α - SiO_2), анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и гематит (α - Fe_2O_3). На основании экспериментальных исследований можно рекомендовать содержание диабаза в массах в количестве 20–25 %, что позволит использовать значительное количество отходов при разработке месторождения.

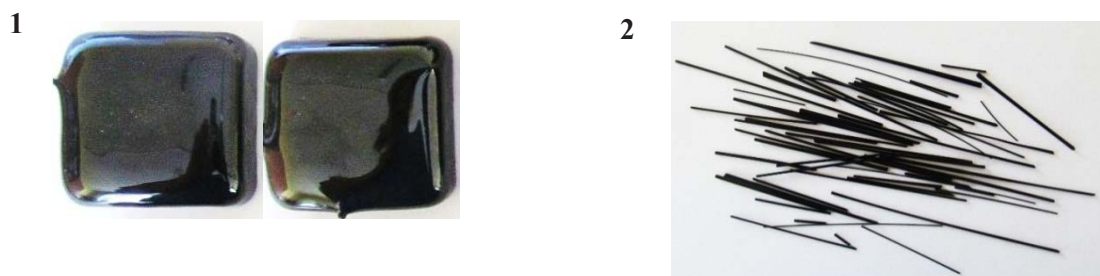
При изготовлении плиток для настила полов и внутренней облицовки стен с заданными показателями физико-химических свойств, с повышенной долей использования отечественного природного минерального сырья основными критериальными свойствами для оценки пригодности керамических плиток и соответствия требованиям нормативно-технической документации являются водопоглощение и плотность. В качестве базовых для изучения влияния диабаза были использованы традиционные сырьевые композиции керамических плиток для полов и внутренней облицовки стен, содержащие, мас. %: глина ДНПК – 34, каолин мокрого обогащения – 22, кварцевый песок – 7, кварц-полевошпатная смесь – 34, полевошпат – 3 и глина ДНПК – 34, кварцевый песок – 8, доломит – 14, гранотсевы – 30 соответственно. Исходя из экспериментальных данных определения показателей свойств (табл. 4), можно рекомендовать для получения плиток для настила полов составы с содержанием диабазовой породы 8–11 мас. %, для внутренней облицовки стен – 11–13 мас. %.

Таблица 4. Показатели свойств образцов керамических плиток

Table 4. Indicators of the properties of ceramic tile samples

Свойства	Для настила полов (температура обжига 1200±10 °С)						
	Содержание диабаза, мас. %						
	–	2	4	6	9	11	13
Водопоглощение, %	0,5	0,53	0,52	0,53	0,38	0,33	0,37
Плотность, г/см ³	2,37	2,38	2,37	2,39	2,40	2,40	2,41
Свойства	Для внутренней облицовки стен (температура обжига 1100±10 °С)						
	Содержание диабаза, мас. %						
	–	3	6	9	11	13	
Водопоглощение, %	23,83	22,70	22,45	22,05	21,81	21,67	
Плотность, г/см ³	1,67	1,70	1,70	1,72	1,70	1,72	

Таким образом, экспериментально-технологические исследования по использованию диабазовой породы подтвердили возможность получения стекол, износостойких стеклокристаллических материалов (петроситаллов), каменного литья, а также керамических – теплоизоляционных пористых, кирпича, плиток для внутренней облицовки стен и настила полов. При этом сырьевые композиции могут приготавливаться как на основе диабазов, так и с долевым использованием их в составе сырьевых композиций. Опытные образцы разработанных материалов показаны на рис. 4.



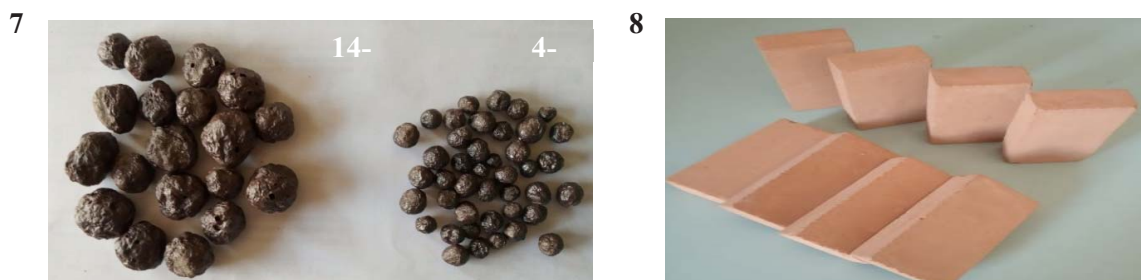
Образцы стекла Д, полученные отливкой (1) и вытягиванием из расплава (2)



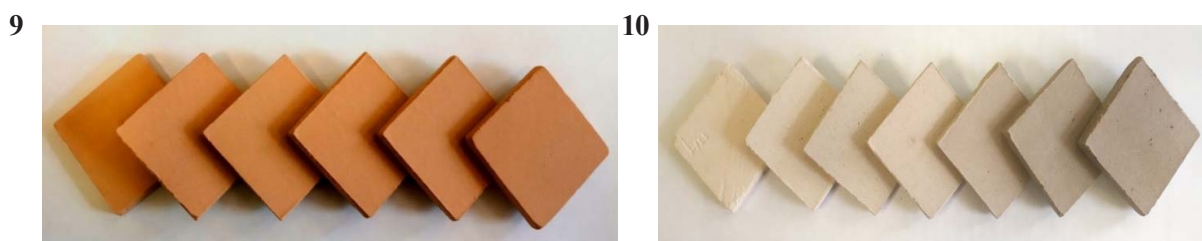
Образцы стекла Д1, синтезированного на основе диабаз с добавкой кальцинированной соды (3) и образцы стекла ДХ, полученного на основе диабаз с добавкой стимулятора кристаллизации – Cr_2O_3 (4)



Образцы петроситалла ДС-С (5) и каменного литья ДС-КЛ (6) из стекла системы диабаз–кальцинированная сода–мел– Cr_2O_3



Образцы керамического пористого заполнителя фракций 14–16 и 4–10 мм на основе диабаз (7) и диабазосодержащего керамического кирпича оптимального состава (8)



Образцы керамических плиток для внутренней облицовки стен (9) и для настила полов (10) с использованием диабаз

Рис. 4. Опытные образцы разработанных материалов

Fig. 4. Experimental samples of developed materials

Заклучение. На основании изучения агрегатного состояния диабазовой породы в процессе нагревания в интервале 300–1300 °С определены температуры фазовых превращений оксида железа, образования жидкой стекловидной фазы и спекания, интервала размягчения, плавления породы и расплавообразования. Разработанные рецептуры сырьевых композиций силикатных материалов, определенные технологические параметры, установленный механизм структуро- и фазообразования при термической обработке стекол и керамических масс могут быть использованы в качестве теоретических основ направленного процесса получения материалов.

Установлено, что максимальные показатели химической устойчивости, плотности и износостойкости стеклокристаллических материалов и каменного литья обеспечиваются формированием пироксеновых фаз в процессе термической обработки, что непосредственно зависит от химико-минерального состава исходного диабаз и сырьевых композиций. Экспериментально подтверждена возможность и целесообразность использования диабазовых пород кристаллического фундамента юга Беларуси, которые по геолого-структурной позиции, химическому, минеральному составу и технологическим характеристикам являются приемлемым отечественным сырьевым объектом для многоцелевого использования при получении силикатных материалов. Определены основные направления возможного практического применения диабазов как индивидуально, так и в комплексе с другими сырьевыми компонентами. Результаты исследования могут служить основанием для масштабного использования импортозамещающего сырья – диабазовых пород в строительной, химической, стекольной, керамической и других отраслях промышленности.

Список использованных источников

1. Гудак, С. П. Полезные ископаемые Беларуси / С. П. Гудак, А. М. Синичкина, П. З. Хомич. – Минск: Адукацыя і выхаванне, 2002. – 528 с.
2. Сулейменов, С. С. Стекла и стеклокристаллические материалы из горных пород Казахстана / С. С. Сулейменов. – Алма-Ата, 1969. – С. 142–156.
3. Павлушкин, Н. М. Основы технологии ситаллов / Н. М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1970. – С. 246–255.
4. Экспериментальная и техническая петрология / Е. Н. Граменицкий [и др.]. – М.: Научный мир, 2000. – С. 111–144.
5. Исследование возможности использования дисперсных отходов переработки гранитных горных пород для производства минеральной ваты / А.В. Бортников [и др.] // Обогащение руд. – 2014. – № 6. – С. 33–37.
6. Диабаз [Электронный ресурс] // Горная энциклопедия. – Режим доступа: <http://www.mining-enc.ru/d/diabaz>. – Дата доступа: 08.08.2018 г.
7. Fine Sell [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://finesell.ru/prirodnye-kamni/diabaz.html>. – Дата доступа: 08.08.2018 г.
8. Критерии ресурсосбережения и импортозамещения при получении керамического гранита / С. Е. Баранцева [и др.] // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2014. – С. 24–27.
9. Позняк, А. И. Базальтовые и гранитоидные породы как компоненты керамических масс для плиток внутренней облицовки стен / А. И. Позняк, И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева // Стекло и керамика. – 2012. – № 8. – С. 17–22.
10. Применение дифференциальной сканирующей калориметрии для оценки минерального сырья Пермского края в производстве сварочных материалов / А. М. Игнатова [и др.] // Вестн. Перм. нац. исследов. политех. ун-та. Машиностроение, материаловедение. – 2011. – Т. 13. – № 4. – С. 107–116.
11. Татаринцева, О. С. Прогнозирование вязкости расплавов по химическому составу горных пород / О. С. Татаринцева // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 220 – 223.
12. Баранцева, С. Е. Синтез и исследование пироксенового шлакоситалла на основе доменного шлака : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05–350 / С. Е. Баранцева. – Минск, 1972. – 36 с.
13. Жунина, Л. А. Пироксеновые ситаллы / Л. А. Жунина, М. И. Кузьменков, В. Н. Яглов. – Минск: БГУ, 1974. – 464 с.
14. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1970. – С. 62–73.

References

1. Gudak S. P., Sinichkina A. M., Khomich P. Z. *Mineral resources of Belarus*. Minsk, Adukacyya i vyhavanne Publ., 2002. 528 p. (in Russian).
2. Suleymenov S. S. *Glass and glass crystalline materials from rocks of Kazakhstan*. Alma-Ata, 1969, pp. 142–156 (in Russian).
3. Pavlushkin N. M. *The basics of sital technology*. Moscow, Stroizdat Publ., 1970, pp. 246–255 (in Russian).
4. Batanova A. M., Gramenitskii E. N., Kotel'nikov A. R., Plechov P. Yu., Shchekina T. I. *Experimental and technical petrology*. Moscow, Nauchnyi Mir Publ., 2000. 415 p. (in Russian).

5. Bortnikov A. V. Study of the possibility of using dispersed waste of granite rock processing for the production of mineral wool. *Obogashchenie Rud*, 2014, no. 6, pp. 33–37 (in Russian).
6. Diabase. *Mountain Encyclopedia*. Available at: <http://www.mining-enc.ru/d/diabaz> (accessed 08 August 2018) (in Russian).
7. *Fine Sell*. Available at: <http://finesell.ru/prirodniye-kamni/diabaz> (accessed 08 August 2018) (in Russian).
8. Barantseva S. E., Poznyak A. I., Zhuk N. V., Yashchuk E. V. Criteria for resource saving and import substitution in the production of ceramic granite. *Resurso- i energosberegayushchie tekhnologii i oborudovanie, ekologicheski bezopasnye tekhnologii: materialy Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf.* [Proceedings of the international scientific and technical conference “Resource and energy saving technologies and equipment, environmentally friendly technologies”]. Minsk, 2014, pp. 24–27 (in Russian).
9. Paznyak A. I., Levitskii I. A., Barantseva S. E. Basalt and granitoid rocks as components of ceramic masses for tiles of interior wall facing. *Glass and Ceramics*, 2012, vol. 69, no. 7–8, pp. 262–266. <https://doi.org/10.1007/s10717-012-9458-5>
10. Ignatova A. M., Ignatov M. N., Naumov S. V. The use of differential scanning calorimetry for the evaluation of mineral raw materials of the Perm region in the production of welding materials. *Vestnik Permskogo Natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie = Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Mechanical engineering, materials science*, 2011, vol. 13, no. 4, pp. 107–116 (in Russian).
11. Tatarintseva O. S. Prediction of melt viscosity according to the chemical composition of rocks. *Polzunovsky Vestnik*, 2008, no. 3, pp. 220–223 (in Russian).
12. Barantseva S. E. *Synthesis and study of pyroxene slag glass-ceramics based on blast furnace slag*. Minsk, 1972. 36 p. (in Russian).
13. Zhunina L. A., Kuz'menkov M. I., Yaglov V. N. Pyroxene sitalls. Minsk, Belarusian State University, 1974. 464 p. (in Russian).
14. Appen A. A. *The Chemistry of Glass*. Leningrad, Khimiya Publ., 1970, pp. 62–73. (in Russian).

Информация об авторах

Баранцева Светлана Евгеньевна – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svetbar@tut.by

Климош Юрий Александрович – канд. техн. наук, доцент, декан факультета. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: klim-aspir@mail.ru

Гундилович Николай Николаевич – ассистент кафедры стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kolgund@mail.ru

Позняк Анна Ивановна – канд. техн. наук, науч. сотрудник. Национальный исследовательский технологический институт «МИСиС» (Ленинский проспект, 4, 119049, Москва, Российская Федерация). E-mail: poznyak.a87@gmail.com

Толкачикова Алла Александровна – канд. геол.-минерал. наук, начальник отдела. Научно-практический центр по геологии (ул. Купревича, 7, 220141, Минск Республика Беларусь). E-mail: tolk@geology.org.by

Таран Людмила Николаевна – д-р геол.-минерал. наук, начальник отдела. Научно-практический центр по геологии (ул. Купревича, 7, 220141, Минск Республика Беларусь). E-mail: taran@geology.org.by

Information about the authors

Svetlana E. Barantseva – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Senior Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetbar@tut.by

Yuri A. Klimosh – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Dean of the Faculty. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klim-aspir@mail.ru

Nikolay N. Gundilovich – Assistant of the Department of Glass and Ceramics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kolgund@mail.ru

Anna I. Pazniak – Ph. D. (Engineering), Researcher. National University of Science and Technology “MISiS” (4, Leninsky Ave., 119049, Moscow, Russian Federation). E-mail: poznyak.a87@gmail.com

Alla A. Tolkachikova – Ph. D. (Geology and Mineralogy), Head of the Department, State Enterprise “SPC for geology” (7, Kuprevich, Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tolk@geology.org.by

Lyudmila N. Taran – D. Sc. (Geology and Mineralogy), Head of the Department, State Enterprise “SPC geology”, (7, Kuprevich, Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: taran@geology.org.by

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ
SCIENTISTS OF BELARUS

ВЛАДИМИР ЕНОКОВИЧ АГАБЕКОВ

(К 80-летию со дня рождения)



19 января 2019 г. исполнилось 80 лет со дня рождения крупного ученого в области физико-химии органических соединений в конденсированной фазе, и. о. директора Института химии новых материалов, академика НАН Беларуси, доктора химических наук, профессора Владимира Еноковича Агабекова.

В. Е. Агабеков родился в г. Грозном (Россия). В 1957 г. после окончания средней школы с золотой медалью будущий академик хотел стать дипломатом или врачом, однако поступил на химико-технологический факультет Грозненского нефтяного института.

В 1963 г. В. Е. Агабеков приехал по распределению в г. Минск в Институт физико-органической химии (ИФОХ) АН БССР, в котором прошел путь от стажера-исследователя до заведующего отделом. В 1965–1968 гг. он учился в аспирантуре ИФОХ АН БССР и Института химической физики АН СССР. Научными руководителями аспиранта стали сразу два известных ученых: в Минске – академик Николай Иванович Мицкевич, а в Москве (научный Центр в Черноголовке) – профессор Евгений Тимофеевич Денисов. В 1969 г. В. Е. Агабеков защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук, а в 1980 г. – доктора химических наук. В цикле основополагающих работ, посвященных исследованию сопряженного с окислением декарбоксилирования моно- и дикарбоновых кислот, изучению механизмов протекания сложных окислительных процессов, В. Е. Агабековым произведена оценка реакционной способности органических соединений при их взаимодействии с молекулярным кислородом, алкильными, окси- и пероксидными радикалами в жидкой фазе. Результаты исследований этого периода обобщены в монографии «Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений» в соавторстве с академиком Н. И. Мицкевичем и профессором Е. Т. Денисовым, которая вышла в 1975 г. и уже через два года была переиздана в США.

В 1985 г. Владимир Енокович избирается заведующим лабораторией химии тонких пленок, в 1988 г. – заведующим отделом кинетики и реакционной способности Института физико-органической химии. Здесь под его руководством было создано новое научное направление по разработке принципов регулирования химических реакций в двухмерноорганизованных системах. Установлена взаимосвязь между химической структурой органических соединений и механизмом формирования материалов в тонкопленочном состоянии различного функционального назначения, их физико-химическими характеристиками, свойствами и превращениями. Разработаны высокочувствительные органические материалы для визуализации изображения при неразрушающем контроле дефектности металлических изделий, принципиально новые вакуумные резисты для сухой лазерной субмикронной литографии, контрастирующие добавки к жидкостным резистам для промышленной технологии производства БИС. Предложены оригинальные методы формирования на твердой поверхности моно- и мультимолекулярных слоев как из индивидуальных органических соединений, так и из их композиций, что позволило создать новые функциональные моно- и мультимолекулярные покрытия для измерения электрофизических

характеристик пленок Ленгмюра–Блоджетт и рецепторного слоя в люминесцентных биодатчиках, ультратонкие пленки, повышающие износостойчивость прецизионных деталей к трению примерно на два порядка, мультислои для формирования анизотропных эпитаксиальных структур. Впервые в Беларуси получены поляроидные пленки пропускающего, полупрозрачного и отражающего типов (в том числе для ИК- и УФ-областей спектра) для ЖК-устройств отображения информации с расширенным диапазоном температур эксплуатации, разработана технология их изготовления и освоено опытное производство.

В 1996 г. В. Е. Агабеков избирается членом-корреспондентом Национальной академии наук Беларуси. В октябре 1998 г. Владимир Енокович был назначен директором-организатором созданного на базе Химико-технологического центра НАН Беларуси и Отдела кинетики и реакционной способности ИФОХ НАН Беларуси Постановлением Президиума НАН Беларуси № 63 нового академического Института химии новых материалов (ИХНМ), а в марте 1999 г. избран директором ИХНМ НАН Беларуси, бессменным руководителем которого является до сегодняшнего дня.

Основными задачами научных исследований созданного ИХНМ НАН Беларуси являлись разработки в области органической и физической химии по созданию технологий получения новых наукоемких малотоннажных химических продуктов различного функционального назначения (ориентирующие покрытия, компоненты устройств отображения информации, модифицирующие добавки для полимерных материалов и химических волокон, средства защиты для маркировки изделий, смазочно-охлаждающие жидкости, лекарственные субстанции и др.).

В 1999 г. с целью эффективного использования потенциала фундаментальной и прикладной науки в области разработки эффективных импортозамещающих материалов и технологий в Институте создана научно-исследовательская лаборатория двойного подчинения НАН Беларуси и Минпрома РБ «Материалы и технологии ЖК-устройств». Под непосредственным научным руководством В. Е. Агабекова проводились исследования процессов структурных превращений в жидкокристаллических материалах, ведутся работы по получению наукоемких материалов, компонентов и перспективных технологий производства ЖК-устройств, фоточувствительных материалов и оптически активных добавок и др.

За значительный вклад в развитие физической химии, разработку высоких технологий получения ценных органических материалов, подготовку научных кадров Владимир Енокович в 2000 г. награжден медалью Франциска Скорины. В 2003 г. стал академиком Национальной академии наук Беларуси и в этом же году была издана его монография «Нефть и газ (добыча, комплексная переработка и использование)» (в соавторстве с В. К. Косяковым и В. М. Ложкиным).

Стране всегда необходимы разработки, направленные на создание наукоемкой и дорогостоящей малотоннажной химической продукции на основе отечественного сырья. Именно это дает возможность с минимальными затратами и в небольших объемах производить модификаторы, пластификаторы, ингибиторы и другие добавки, способные придавать многотоннажным продуктам новые конкурентные свойства для выхода на рынок.

Академику В. Е. Агабекову удалось объединить фундаментальные и прикладные исследования научных подразделений физико-химического и органического профилей. Сегодня академиком проводятся совместные научные исследования с ведущими отечественными и зарубежными учеными по созданию тонкопленочных (в том числе наноструктурных) органических материалов различного функционального назначения, новых композиционных материалов с заданными свойствами. Под его руководством и непосредственном участии разработаны технологии получения новых наукоемких малотоннажных химических продуктов различного функционального назначения: «суперполяризаторов»; модифицированного волокна «Арселон» с кислородным индексом 32, а также УФ-стабилизатора для этого волокна (совместно с ОАО «СветлогорскХимволокно»); импортозамещающих композиционных материалов «ПАНАНТ» для пластиковых карточек различного назначения (совместно с членом-корреспондентом С. С. Песецким); наноструктурированных материалов различного функционального назначения с заданными свойствами (износостойчивость, проводимость, намагниченность) и функциями (метаматериалы, запись

информации, магнитная сепарация и т. д.) для применения в медицине (биосенсоры, биомаркеры, микро- и нанокапсулы), трибологии (защитные покрытия).

Для освоения научных разработок и организации производства малотоннажной продукции в ИХНМ НАН Беларуси созданы опытные участки и линии по производству новых типов смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), поляроидов и композиционных полимерных материалов (листовых и гранулированных) различного функционального назначения; полисопряженных органических соединений специального назначения; отечественных композиционных материалов для экструзионной 3D-печати; действующего вещества биоцидных препаратов.

В последние годы под руководством В. Е. Агабекова проводятся работы по таким важным для Беларуси направлениям, как разработка отечественных биоразлагаемых материалов; комплексная комбинированная переработка тяжелых нефтяных остатков и отечественных возобновляемых природных ресурсов для получения легких и средних дистиллятов (топлива и сырья для нефтехимического синтеза); исследования закономерностей формирования моно- и мультислоев методом послойного осаждения биополиэлектролитов; создание биополимерных носителей для биологически активных веществ (нано- и микрочастиц, микрокапсул, липосом), 2D- и 3D-скаффолдов для стволовых клеток на основе биополимеров; разработкой новых каталитических систем для процессов изомеризации, конденсации, полимеризации и диспропорционирования терпеновых углеводов и терпеноидов.

На базе ИХНМ НАН Беларуси успешно работают совместные центры с научными организациями СО РАН (г. Новосибирск, Россия), КНР (г. Харбин), Вьетнама (Институт химии природных соединений Вьетнамской академии наук и технологий). Кроме того, действует совместная лаборатория с Туркменистаном (Институт химии АН Туркменистана), а также создается лаборатория с Узбекистаном (Институт химии и физики полимеров АН Узбекистана).

За годы существования ИХНМ НАН Беларуси экспорт научных разработок института в Саудовскую Аравию, Республику Корею, Китай, Индию, Вьетнам и др. страны превысил 10 млн долл. США. В. Е. Агабеков многократно представлял белорусскую науку на различных международных конференциях в США, Канаде, Мексике, Германии, Англии, Италии, Франции, Греции, Саудовской Аравии, Вьетнаме, Китае, Южной Корее, Турции, Венгрии и других странах.

Академик В. Е. Агабеков был членом Президиума Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь, является сопредседателем научного совета по нефтехимии Международной ассоциации академий наук (МААН), членом Комиссии по вопросам государственной научно-технической политики при Совете Министров Республики Беларусь, членом Института электрической и электронной инженерии (США), общества информационных дисплеев (г. Нью-Йорк, США), научного Совета РАН по коллоидной химии и физико-химической механике (Россия), иностранным членом НАН Армении, почетным академиком АН Чеченской Республики, членом научного Совета по химии ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья (Россия), академиком Международной инженерной академии (Россия), председателем экспертного Совета по химии ВАК Республики Беларусь, членом редколлегии журналов «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук», «Катализ в промышленности» (г. Москва, Россия), «Журнала общей химии» (г. Санкт-Петербург, Россия), журнала «Нефтехимия» (г. Москва, Россия), «Вестник Белнефтехима» (г. Минск, Беларусь), «Полимерные материалы и технологии» (г. Гомель, Беларусь), соредактором спецвыпуска «Synthesis, Properties, and Applications of Polymeric Nanocomposites» журнала «Journal of Nanomaterials» (USA, Hindawi Publishing Corporation) и др. Более 25 лет В. Е. Агабеков – заместитель председателя Белорусского химического общества.

Работы ученого широко известны в Беларуси и за ее пределами. Владимир Енокович – автор более 980 научных работ, в том числе 5 монографий (одна из которых переиздана в США и одна в России), 170 авторских свидетельств и патентов, в том числе 4 патентов на изобретения США, 2 – европейских, 1 – Ю. Кореи, 1 – Армении, 2 – евразийских и 3 патента Российской Федерации. Более 400 научных статей опубликовано в международных изданиях. В. Е. Агабековым подготовлено 25 кандидатов и 3 доктора наук, руководит 5 соискателями.

Плодотворная научная деятельность В. Е. Агабекова отмечена Орденом Почета (2015 г.), медалью Франциска Скорины (2000 г.) и Почетной грамотой Совета Министров Республики Беларусь

(2007 г.), звания заслуженный деятель науки Республики Беларусь (2008 г.). Он является лауреатом премии НАН Беларуси 2006 г. (совместно с Н. Г. Арико, Н. А. Ивановой) за работу «Отечественные пленочные поляризаторы различного функционального назначения», 2015 г. (совместно с А. А. Рогачёвым и М. А. Ярмоленко) за цикл работ «Синтез, структура и свойства нанопозиционных функциональных покрытий на основе полимеров», 2017 г. (совместно с В. Н. Белым и С. Н. Курилкиной) за цикл работ «Формирование и свойства новых типов металл-диэлектрических наноструктур для создания оптических метаматериалов», премии имени академика В. А. Коптюга 2019 г. за работу «Новые катализаторы для синтеза хиральных гетероциклических соединений с высоким фармацевтическим потенциалом на основе природных монотерпеноидов» (совместно с А. Ю. Сидоренко и А. В. Кравцовой). Работы В. Е. Агабекова (совместно с А. Ю. Сидоренко) вошли в «Топ-10» за 2018 г. «За создание нанокатализаторов нового поколения на основе галлазитовых нанотрубок для синтеза гетероциклических соединений, обладающих высокой биологической активностью». Награжден медалью «Памяти академика Н. М. Эммуэля» за достижения в области химической и биохимической физики.

Под руководством В. Е. Агабекова в ИХНМ НАН Беларуси организованы и успешно проведены международные научно-технические конференции: «КОЛЛОИД-2003», «РЕАКТИВ-2005, 2007, 2010, 2012, 2018», «АИСТ-2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019», международные конференции «НАНО». Институт был соорганизатором конференций в Российской Федерации: «РЕАКТИВ-2011» (г. Уфа) и «РЕАКТИВ-2013» (г. Иркутск); международных конференций «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» («БелСЗМ»), проходивших в г. Минске. Владимир Енокович более 10 лет является руководителем традиционного научного семинара в рамках выставки «Химия. Нефть и газ» (г. Минск).

ИХНМ НАН Беларуси четырежды (2010, 2011, 2012 и 2013 гг.) занесен на Доску Почета Национальной академии наук Беларуси «За достижения наилучших результатов в научной, научно-технической, инновационной и производственной деятельности». Сегодня можно с уверенностью сказать, что под руководством академика В. Е. Агабекова и благодаря слаженной работе коллектива институт стал одним из ведущих в НАН Беларуси и признан за рубежом.

Владимир Енокович Агабеков предан науке. Он имеет глубокие знания не только в области физической химии, но и в смежных дисциплинах, обладает широким кругозором, научной интуицией и нестандартным мышлением.

Коллеги, друзья и ученики от всего сердца поздравляют Владимира Еноковича с юбилеем, желают ему доброго здоровья, отличного настроения, новых идей и решений в плодотворной работе на благо белорусской науки.

*С. А. Чижик, П. А. Витязь, А. И. Иванец, А. В. Бильдюкевич,
О. А. Ивашкевич, Н. П. Крутько, А. П. Ласковнев, Ф. А. Лахвич,
И. И. Лиштван, В. С. Солдатов, В. А. Хрипач, А. Р. Цыганов,
С. А. Усанов, А. И. Кулак, В. И. Поткин, Д. В. Свиридов,
В. М. Федосюк, А. П. Ювченко, Ю. К. Михайловский*