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

ВЕСЦІ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2020. Т. 56, № 2

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2020. Т. 56, № 2

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

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

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

Главный редактор

Сергей Александрович Усанов – 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. Калиниченко – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
М. И. Кузьменков – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
А. И. Кулак – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Ф. А. Лахвич – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Г. Левашкевич – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
И. И. Лиштван – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. И. Поткин – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Д. В. Свиридов – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. А. Хрипач – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
О. И. 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, № 2.
Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Я. В. Рощина*
Компьютерная вёрстка *С. Н. Костюк*

Подписано в печать 14.05.2020. Выход в свет 27.05.2020. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 64 экз. Заказ 89.
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

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

PROCEEDINGS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2020, vol. 56, no. 2

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

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

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

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

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

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

Alexandr V. Bildyukevich (*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

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

Baltrunas Valentinas – Lithuanian Nature Research Center of the Institute of Geology and Geography, Vilnius, Lithuania
Pavel Drasar – Prague University of Chemistry and Technology, Prague, Czechia
Leszek Marks – University of Warsaw, Warsawa, 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. 2.
Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *Ya. V. Roshchina*
Computer imposition *S. N. Kostsyuk*

It is sent of the press 14.05.2020. Appearance 27.05.2020. Format 60×84$^{1}/_{8}$. Offset paper.
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher`s signatures 16,4. Circulation 64 copies. Order 89.
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. Scorina 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

Лазнев К. В., Шумская Е. Е., Агабеков В. Е. Получение и свойства магнитных микросфер на основе магнитита и гидрофильных полимеров 135

Косандрович Е. Г., Солдатов В. С., Шаченкова Л. Н. Индикаторные материалы на основе волокнистых ионитов для визуализации ресурса фильтров химической очистки воздуха 143

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Мурашкевич А. Н. Взаимодействие оксидов титана с гидроксидом натрия в гидротермальных условиях 150

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

Михнюк О. Н., Лещёв С. М., Касьянчик П. А. Константы распределения и групповые инкременты органических веществ в экстракционных системах водный солевой раствор–гексан 158

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Игнатович Ж. В. Синтез химерных амидов 2-ариламинопиримидинового ряда 166

Лопатик Д. В., Куваева З. И., Бондарева О. М. Синтез и кардиопротекторная эффективность аргинина сукцината 181

Акишина Е. А., Дикусар Е. А., Петкевич С. К., Поткин В. И. Синтез изоксазольных и изотиазольных производных куркумина 187

Лисовская М. В., Кот Н. В. Синтез спин-меченых эмоксипина, метионина, о-анизидина 192

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Круглик А. С., Цавловский Д. В., Миранцова Т. В., Шарко О. Л., Шманай В. В. Иммуноферментный анализ метаболитов витамина D_3 197

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

Грачек В. И., Шункевич А. А., Поликарпов А. П., Исакович О. И. Сорбционные свойства нового волокнистого хелатного ионита 206

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Лиштван И. И., Дударчик В. М., Крайко В. М., Ануфриева Е. В., Булгакова Н. А. Переработка сырья торфяного месторождения Славное 212

Комарь В. В., Походина Т. А., Кулинич Н. В., Крутько Н. П., Овсеенко Л. В. Модификация порошковых эпоксидных композиций высокодисперсным оксидом магния 220

Шевчук В. В., Поткина Т. Н., Войтенко А. И., Сметанина О. В. Получение искусственного карналита из хлормагниевых щелоков 229

АГЛЯДЫ

Генарова Т. Н., Лещев С. М., Савчин В. В., Левкина В. В. Получение и анализ пиролизных масел 235

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

Владимир Федорович Логинов (К 80-летию со дня рождения) 250

Гаўрыла Іванавіч Гарэцкі (К 120-летию со дня рождения) 253

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

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

Laznev K. V., Shumskaya Y. Y., Agabekov V. E. Synthesis and properties of magnetic microspheres based on magnetite and hydrophilic polymers 135

Kosandrovich E. G., Soldatov V. S., Shachenkova L. N. Indicator materials on the base of fibrous ion exchangers for visualizing of the sorption resource of the chemical air cleaning filters 143

INORGANIC CHEMISTRY

Murashkevich A. N. Interaction of titanium oxide with sodium hydroxide at hydrothermal conditions 150

ANALYTICAL CHEMISTRY

Mikhniuk O. N., Leshchev S. M., Kasyanchik P. A. Distribution constants and group increments of organic substances in the extraction systems of water saline–hexane 158

ORGANIC CHEMISTRY

Ignatovich Zh. V. Synthesis of chimeric amides of 2-arilaminopyrimidine series 166

Lopatik D. V., Kuvaeva Z. I., Bondareva O. M. Synthesis and cardioprotective effectiveness of arginine succinates 181

Akishina E. A., Dikusar E. A., Petkevich S. K., Potkin V. I. Synthesis of isoxazole and isothiazole derivatives of curcumin 187

Lisovskaya M. V., Kot N. V. Synthesis of spin-labeled emoxypine, methionine, *o*-anisidine 192

BIOORGANIC CHEMISTRY

Kruhlik A. S., Tsaulouski Dz. V., Mirancova A. T., Sharko O. L., Shmanai V. V. Enzyme immunoassay of vitamin d3 metabolites 197

POLYMER CHEMISTRY

Grachek V. I., Shunkevich A. A., Polikarpov A. P., Isakovich O. I. Sorption properties of new fibrous chelate ion exchanger 206

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Lishtvan I. I., Dudarchik V. M., Kraiko V. M., Anufrieva E. V., Bulgakova N. A. Processing raw materials of Slavnoe peat deposit 212

Komar V. V., Pochodina T. A., Kulinich N. V., Krutko N. P., Ovseenko L. V. Modification of powder epoxy compositions with highly dispersed magnesium oxide 220

Shevchuk V. V., Potkina T. N., Voitenko A. I., Smetanina O. V. Obtaining artificial carnallites from magnesium chloride brines 229

REVIEWS

Henarava T. M. , Leschev S. M., Sauchyn V. V, Levkina V. V. Preparation and analysis of pyrolysis oils 235

SCIENTISTS OF BELARUS

Vladimir Fedorovich Loginov (To the 80th anniversary of his birth) 250

Gavryla Ivanovich Goretsky (To the 120th anniversary of his birth) 253

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

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 544.778.3+621.318.134+66.095.34+66.095.39+66.084.8
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-135-142

Поступила в редакцию 26.02.2020
Received 26.02.2020

К. В. Лазнев, Е. Е. Шумская, В. Е. Агабеков

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

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ МИКРОСФЕР НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА И ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Аннотация. Эмульсионным методом из содержащих магнитные наночастицы растворов альгината, пектина, желатина, хитозана и поливинилового спирта получены магнитные микросферы (ММС) с индексом полидисперсности ≤ 0,1. Ковалентно сшитые глутаральдегидом желатиновые, хитозановые и поливинилспиртовые микросферы не гидролизуются в среде pH 7,4 при комнатной температуре и устойчивы к ультразвуку. Микросферы, содержащие суперпарамагнитные частицы магнетита, не проявляют остаточной намагниченности. На основе поливинилспиртовых и хитозановых ММС разработаны наборы для иммуномагнитной сепарации клеток и микроорганизмов.

Ключевые слова: микросферы, эмульсии, хитозан, поливиниловый спирт, глутаральдегид

Для цитирования. Лазнев, К. В. Получение и свойства магнитных микросфер на основе магнетита и гидрофильных полимеров / К. В. Лазнев, Е. Е. Шумская, В. Е. Агабеков // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 135–142. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-135-142

K. V. Laznev, Y. Y. Shumskaya, V. E. Agabekov

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

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MAGNETIC MICROSPHERES BASED ON MAGNETITE AND HYDROPHILIC POLYMERS

Abstract. Using emulsification technique, magnetic microspheres (MMS) were prepared from solutions of alginate, pectin, gelatin, chitosan and polyvinyl alcohol. Index of polidispersity of the microspheres was ≤ 0.1. The microspheres from gelatin, chitosan and polyvinyl alcohol covalently crosslinked with glutaraldehyde were resistant to sonication and hydrolysis at room temperature in buffer solution with pH 7.4. The microspheres containing superparamagnetic magnetite particles demonstrated no residual magnetization. After modification, chitosan and polyvinyl alcohol MMS were used for immunomagnetic separation of cells and germs.

Keywords: microspheres, emulsions, chitosan, polyvinyl alcohol, glutaraldehyde

For citation. Laznev K. V., Shumskaya Y. Y., Agabekov V. E. Synthesis and properties of magnetic microspheres based on magnetite and hydrophilic polymers // *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 135–142 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-135-142

Введение. Магнитные микросферы (ММС) применяются в биологии и медицине для иммуномагнитной сепарации клеток [1] и микроорганизмов [2]. Как правило, они имеют ядро из конструкционных полимеров, например полистирола, и оболочку из гидрофильных полимеров. Ядро обеспечивает прочность микросферы и удержание магнитного материала, составляет основной объем ММС и определяет ее размер. Оболочка необходима для минимизации неспецифического связывания ММС с биологическими объектами. В качестве материала оболочки могут применяться, в частности, полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт (ПВС) и декстран [3]. Для получения микросфер с монодисперсными ядрами и биосовместимой оболочкой необходимы сложные многостадийные процедуры синтеза. Известны более простые способы получения микросфер целиком

© Лазнев К. В., Шумская Е. Е., Агабеков В. Е., 2020

из гидрофильных полимеров, основанные на отверждении (желировании) содержащих полимер капель эмульсий сшивающими агентами [4–6], в том числе способ, запатентованный нами [6].

Цель данной работы – получение ММС из гидрофильных полимеров (альгината, пектина, желатина, хитозана, поливинилового спирта) и изучение их свойств, значимых для процедур магнитной сепарации: размера, магнитной восприимчивости, устойчивости к гидролизу и воздействию ультразвука.

Экспериментальная часть. Суперпарамагнитные наночастицы магнетита, имеющие средний размер 10–15 нм, получали согласно [7]. Ферромагнитные частицы магнетита (средний размер ≥60 нм) получали путем осаждения аммиаком оксидов и гидроксидов железа с последующим окислением: раствор, содержащий 111,2 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 21,6 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 1 л воды, смешивали с 500 мл 8,5 % аммиака. Образовавшуюся суспензию нагревали до 70 °С, добавляли 40,0 г NaOH и 4,3 г $NaNO_3$ и поднимали температуру на 10 °С в час до 100 °С, после чего отмывали и высушивали. Частицы феррита железа-кобальта получали согласно [8].

Для получения магнитных жидкостей (МЖ) к осадку магнитных частиц добавляли раствор полимера и обрабатывали на ультразвуковом погружном диспергаторе 22 кГц, 100 Вт до кипения. Использовали следующие составы МЖ, где ДММ – доля магнитного материала, определенная как объемный процент ($\%_V$) осадка после центрифугирования:

20,0 г/л альгината, pH 7, ДММ 2,0 – 3,0 $\%_V$ (магнетит ≤15 нм);

30,0 г/л пектина, pH 7, ДММ 3,0 $\%_V$ (магнетит ≤15 нм);

40,0 г/л высокомолекулярной фракции желатина [9], pH 9, ДММ 3,0 $\%_V$ (магнетит ≤ 15 нм);

1,8–10,0 г/л хитозана 300-400 кДа (Sigma кат. № 419419) в уксусной кислоте 10,0 $\%_V$, ДММ 1,3–2,5 $\%_V$ (магнетит ≤ 15 нм);

7,5 г/л хитозана 300–400 кДа в уксусной кислоте 10,0 $\%_V$, ДММ 2,5 $\%_V$ (магнетит ≤ 15 нм);

7,5 г/л хитозана 300–400 кДа в уксусной кислоте 10,0 $\%_V$, ДММ 2,5 $\%_V$ (магнетит ≥ 60 нм);

7,5 г/л хитозана 300–400 кДа в уксусной кислоте 10,0 $\%_V$, ДММ 2,5 $\%_V$ (феррит железа-кобальта 40–60 нм);

25,0–100,0 г/л ПВС* в уксусной кислоте 10,0 $\%_V$, ДММ 2 $\%_V$ (магнетит ≤15 нм).

Для получения ММС путем ионной сшивки альгинатную или пектиновую МЖ эмульгировали пипеткой с механическим приводом или ультразвуковым диспергатором в изооктане (ИО) с добавками Tween 85 1,5 % и Span 85 2,8 % (ИО/Tween1,5 % /Span2,8 %); добавляли равный объем полученной с помощью ультразвукового диспергатора эмульсии (1 объемная часть $CaCl_2$ 1М в 16 объемных частях ИО/Tween1,5 % /Span2,8 %); перемешивали 20 мин при комнатной температуре. Полученные ММС осаждали магнитом и отмывали один раз 96 %-ным этанолом и два раза дистиллированной водой.

Для получения ММС путем ковалентной сшивки желатиновую либо хитозановую, либо поливинилспиртовую МЖ эмульгировали в ИО/Tween1,5 %/Span2,8 %; добавляли равный объем эмульсии, полученной с помощью ультразвукового диспергатора из смеси: одна объемная часть раствора гутаральдегида (ГА) 275 г/л и $CaCl_2$ 1М на 16 объемных частей ИО/Tween1,5 %/Span2,8 %; пипетировали: желатин 30 мин при комнатной температуре; хитозан 30 мин при 70 °С; ПВС 1 ч при 60 °С. Желатиновые ММС отмывали раствором ГА 55 г/л в этаноле 96 %, инкубировали в сшивающем буфере (ГА 183 г/л, NaCl 0,34М, фосфатов натрия $Na_xH_{3-x}PO_4$ 0,13 М, pH 7) 12 ч при комнатной температуре и трижды отмывали фосфатно-солевым буфером (ФСБ) NaCl 0,15М $Na_xH_{3-x}PO_4$ 0,02М, pH 7,4. Хитозановые ММС отмывали раствором ГА 55 г/л в этаноле, инкубировали 30 мин при 70 °С в сшивающем буфере ГА 183 г/л, NaCl 0,34М, $Na_xH_{3-x}PO_4$ 0,13 М, pH 7 и трижды отмывали ФСБ. Поливинилспиртовые ММС отмывали раствором ГА 55 г/л в этаноле (выдержка 2 мин при 60 °С), после чего трижды отмывали дистиллированной водой.

Для получения нейтральной поверхности микросфер их модифицировали согласно [10]: хитозановые микросферы карбоксиметилдекстраном (КМД), а поливинилспиртовые – дополнительным слоем ПВС. Для перевода непрореагировавших альдегидных групп в спиртовые, а оснований Шиффа (продуктов сшивки) – во вторичные амины проводили два цикла обработки микро-

* ГОСТ 10779-97 марка «11-2».

сфер $NaBH_4$ 10 мг/мл в буфере NaCl 0,5М, фосфаты натрия 0,2М, pH 9, 20 мин при 60 °С, в конце первого цикла – обработка УЗ 22 кГц, 50 Вт в течение 15 с.

При получении полисилоксановой оболочки с квантовыми точками микросферы из сшитых ГА хитозана или поливинилового спирта дважды отмывали дистиллированной водой, инкубировали 5 мин в водном растворе аммиака 25 $\%_m$, отмывали этанолом 96 %, ресуспендировали в 100 мкл тетраэтоксисилана (ТЭОС), содержащего 5 г/л квантовых точек CdSe/ZnS [11]. Микропробирку инкубировали 5 мин в ультразвуковой ванне, затем добавляли 1,5 мл этанола 96 %, перемешивали. Микросферы осаждали, трижды отмывали этанолом 96 %, дважды дистиллированной водой и ресуспендировали в ФСБ 0,15М pH 7,4.

Морфологию и флуоресценцию микросфер наблюдали в камере Горяева на оптическом микроскопе Планар Микро МБ (Беларусь) с каналом возбуждения флуоресценции на основе ртутной лампы сверхвысокого давления Osram HBO 100W/2, оснащенном цветной цифровой камерой и микроспектрометром Ocean Optics STS-VIS. Морфологию и элементный состав поверхности микросфер изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6000 (Япония). Для анализа изображений использовали программное обеспечение ImageJ [12]. Статистическую обработку данных проводили в Microsoft Excel.

Результаты и их обсуждение. *Размеры и полидисперсность микросфер:* при пипетировании растворов полимеров получаются капли размером порядка 2–20 мкм, при диспергировании ультразвуком – 0,1–0,3 мкм. Минимальный размер капель мало зависит от времени диспергирования, тогда как доля крупных капель уменьшается со временем тем быстрее, чем больше размер капель [13]. Ее уменьшение приводит к уменьшению индекса полидисперсности ИПД = $(\sigma_d / d)^2$, где d – среднее арифметическое диаметра частиц, σ_d – стандартное отклонение диаметра частиц. Пипетированием с частотой 6–12 Гц в течение 5–10 мин удается получить эмульсию с узким распределением капель по размеру, ИПД <0,2. Из такой эмульсии вследствие потерь мелких ММС при отмывках получается суспензия с ИПД <0,1, в которой >90 % микросфер отличаются по размеру не более чем в 2 раза. Седиментационным фракционированием удается сократить ИПД до ≤0,03.

Средний объем микросфер в несколько раз меньше среднего объема капель, из которых они формируются. Соотношение объемов микросферы и капли составляет: 9,4 ± 0,5 для пектина 30,0 г/л; 12,0 ± 2,0 для хитозана 7,5 г/л; 2,4 ± 0,7 для ПВС 50,0 г/л. Таким образом, при сшивке гель претерпевает синерезис и концентрация полимера влияет на размер получаемых микросфер по двум механизмам: она определяет вязкость раствора и таким образом размер капель, получаемых при диспергировании; от нее же зависит остаточный объем получаемой из капли гелевой микросферы.

Консистенция микросфер: желатиновые микросферы имели полужидкую консистенцию, что проявлялось в отклонении их формы от сферической при контактах друг с другом и при высушивании (рис. 1, *a*). Состоящие из неплотного гидрогеля в процессе синтеза они теряли часть магнетита, что приводило к коричневому окрашиванию среды. Хитозановые и поливинилспиртовые микросферы были твердыми; после высушивания хитозановые имели шероховатость порядка десятков нм (рис. 1, *b*), а поливинилспиртовые были гладкими (рис. 1, *c*). При высушивании не происходило достоверного изменения их размера. Тем не менее, в пользу обводненности микросфер свидетельствуют два факта. Во-первых, поливинилспиртовые ММС проницаемы для протонов, что выражается в изменении флуоресценции включенных в их состав pH-чувствительных флуорохромов при изменении pH среды [7]. Во-вторых, помещенные после отмывки 96 %-ным этанолом в тетраэтоксисилан микросферы вызывают его гидролиз и формируют полисилоксановую оболочку, визуализуемую взвешенными в ТЭОС квантовыми точками (рис. 1, *d*).

Устойчивость ионно сшитых микросфер к гидролизу: сшитые Ca^{2+} ММС при многократных отмывках растворами, не содержащими катионов с валентностью >1, набухают и растворяются, что сопровождается коричневым окрашиванием среды вышедшими из ММС наночастицами магнетита. Катионы с валентностью >1 способны вызывать агрегацию объектов, несущих на поверхности анионы, в частности, биологических клеток, поэтому присутствие Ca^{2+} в среде нежелательно в процедурах магнитной сепарации [14]. Был сделан вывод, что ионно сшитые Ca^{2+}-зависимые ММС непригодны для магнитной сепарации и других процедур, основанных на селективном связывании микросфер с объектами.

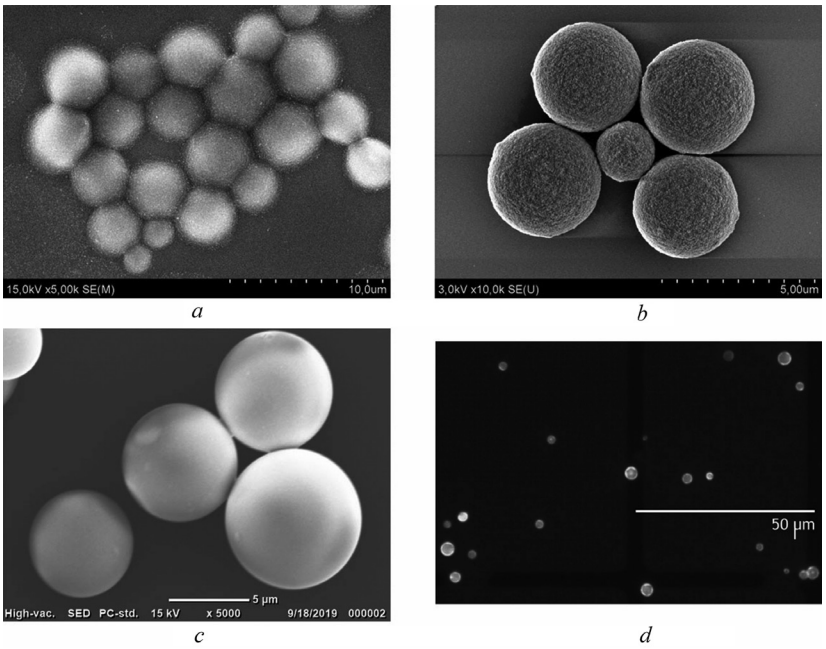


Рис. 1. Магнитные микросферы: *a* – желатиновые, СЭМ; *b* – хитозановые, СЭМ; *c* – поливинилспиртовые, СЭМ; *d* – поливинилспиртовые с полисилоксановой оболочкой, флуоресценция

Fig. 1. Magnetic microspheres: *a* – gelatin, SEM; *b* – chitosan, SEM; *c* – polyvinylalcohol, SEM; *d* – polyvinylalcohol with polysiloxan coating, fluorescence

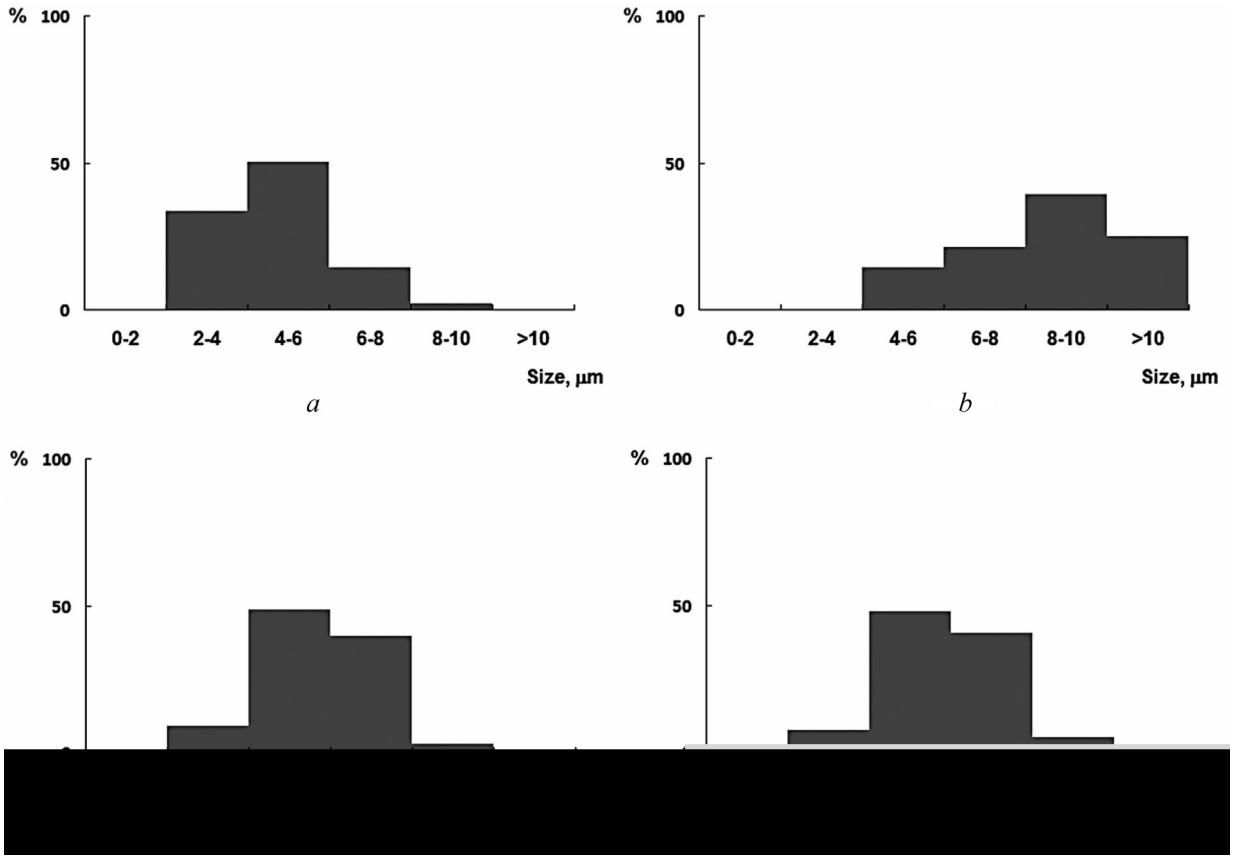


Рис. 2. Распределение по размеру желатиновых ММС, сшитых глутаральдегидом: *a, b* – необработанные $NaBH_4$; *c, d* – обработанные; *a, c* – непосредственно после синтеза; *b* – через 2 мес.; *d* – через 6 мес.

Fig. 2. Size distribution of glutaraldehyde-crosslinked gelatin magnetic microspheres: *a, b* – untreated with $NaBH_4$; *c, d* – treated with $NaBH_4$; *a, c* – immediately after synthesis; *b* – after 2 months, *d* – after 6 months

Список использованных источников

1. Plouffe, B. D. Fundamentals and application of magnetic particles in cell isolation and enrichment: a review / B. D. Plouffe, S. K. Murthy, L. H. Lewis // Rep. Prog. Phys. – 2015. – Vol. 78, N 1. – P. 016601. https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/1/016601

2. Chen, J. Effect of immunomagnetic bead size on recovery of foodborne pathogenic bacteria / J. Chen, B. Park // Int. J. Food Microbiol. – 2018. – Vol. 267. – P. 1–8. https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2017.11.022

3. Salmaso, S. Stealth properties to improve therapeutic efficacy of drug nanocarriers / S. Salmaso, P. Caliceti // J. Drug Deliv. – 2013. – Vol. 2013. – Article ID 374252. https://doi.org/10.1155/2013/374252

4. Synthesis, Characterization, and Application of Composite Alginate Microspheres with Magnetic and Fluorescent Functionalities / J. Liu [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – Vol. 113, N 6. – P. 4042–4051. https://doi.org/10.1002/app.30487

5. Campos, E. An improved method for preparing glutaraldehyde cross-linked chitosan–poly(vinyl alcohol) microparticles / E. Campos, P. Coimbra, M. H. Gil // Polym. Bull. – 2013. – Vol. 70. – P. 549–561. https://doi.org/10.1007/s00289-012-0853-4

6. Способ получения биополимерных микросфер: пат. BY 21009 / К. В. Лазнев, Г. К. Жавнерко, А. А. Квасюк, В. Е. Агабеков. – Опубл. 30.04.2017.

7. Поливинилспиртовые магнитные микросферы, содержащие 2-аминопиримидин-бис-этен-бис-диалкилфениламины в качестве флуоресцентных индикаторов pH / К. В. Лазнев [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 5. – С. 563–568. https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-5-563-568

8. Iron-cobalt ferrite nanoparticles – biocompatibility and distribution after intravenous administration to rat / K. Laznev [et al.] // IEEE Transactions on Magnetics. – 2013. – Vol. 49, N 1. – P. 425–428. https://doi.org/10.1109/TMAG.2012.2222020

9. Gelatin nanoparticles by two-step desolvation-a new preparation method, surface modifications and cell uptake / C. J. Coester [et al.] // J. Microencapsul. – 2000. – Vol. 17, N 2. – P. 187–193. https://doi.org/10.1080/026520400288427

10. Лазнев, К. В. Связывание гелевых магнитных микросфер с мононуклеарными клетками крови / К. В. Лазнев, В. Е. Агабеков // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 2. – С. 67– 72.

11. Hydrophobic CdSe/ZnS Quantum Dots Kit [Electronic resource]. – Mode of access: http://www.plasmachem.com/shop/en/cdse-zns-quantum-dots-kit/311--pl-qd-o-560-5mg.html. – Date of access: 10.01.2020.

12. ImageJ: Image processing and analysis in Java [Electronic resource]. – Mode of access: https://imagej.nih.gov/ij. – Date of access: 04.10.2019.

13. Кутузов, М. Д. Влияние параметров эмульгирования на размер капель и полидисперсность эмульсии раствора высокомолекулярного хитозана / М. Д. Кутузов, К. В. Лазнев, М. Ю. Рощина // Материалы XIII Междунар. науч. конф. мол. ученых «Молодежь в науке–2016». – Минск, 2016. – Т. 2. – С. 388–393.

14. Cell separation: terminology and practical considerations / M. J. Tomlinson [et al.] // J. Tissue Eng. – 2013. – Vol. 4(1). – P. 1–14. https://doi.org/0.1177/2041731412472690

References

1. Plouffe B. D., Murthy S. K., Lewis L. H. Fundamentals and application of magnetic particles in cell isolation and enrichment: a review. *Reports on Progress in Physics*, 2015, vol. 78, no. 1, pp. 016601. https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/1/016601

2. Chen J., Park B. Effect of immunomagnetic bead size on recovery of foodborne pathogenic bacteria. *International Journal of Food Microbiology*, 2018, vol. 267, pp. 1–8. https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2017.11.022

3. Salmaso S. Caliceti P. Stealth properties to improve therapeutic efficacy of drug nanocarriers. *Journal of Drug Delivery*, 2013, vol. 2013, article id 374252. https://doi.org/10.1155/2013/374252

4. Liu J., Zhang Y., Yang T., Ge Y., Zhang S., Chen Z., Ning G. Synthesis, Characterization, and Application of Composite Alginate Microspheres with Magnetic and Fluorescent Functionalities. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 113, no 6, pp. 4042–4051. https://doi.org/10.1002/app.30487

5. Campos E., Coimbra P., Gil M. H. An improved method for preparing glutaraldehyde cross-linked chitosan–poly(vinyl alcohol) microparticles. *Polymer Bulletin*, 2013, vol. 70, pp. 549–561. https://doi.org/10.1007/s00289-012-0853-4

6. Laznev K. V, Zhavnerko G. K., Kvasuk A. A., Agabekov V. E. *The way to acquire biopolymer microspheres*. Patent no 21009 Republik of Belarus, 2017 (in Russian).

7. Laznev K. V., Ignatovich Zh.V., Kukhta I. N., Agabekov V. E. Polyvinyl alcohol magnetic microspheres containing 2-aminopyrimidin-bis(ethene)-bis(dialkylphenylamine) compounds as fluorescent pH indicators. *Doklady Natsional`noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 5, pp. 563–568 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-5-563-568

8. Laznev K., Tzerkovsky D., Kekalo K., Zhavnerko G., Agabekov V. Iron-cobalt ferrite nanoparticles – biocompatibility and distribution after intravenous administration to rat. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2013, vol. 49, no. 1, pp. 425–428. https://doi.org/10.1109/TMAG.2012.2222020

9. Coester C. J., Langer K., Van Briesen H., Kreuter J. Gelatin nanoparticles by two-step desolvation-a new preparation method, surface modifications and cell uptake. *Journal of Microencapsulation*, 2000, vol. 17, no 2, pp. 187–193. https://doi.org/10.1080/026520400288427

10. Laznev K. V., Agabekov V. E. Binding of magnetic gel microspheres to blood mononuclear cells. *Doklady Natsional`noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2016, vol. 60, no. 2, pp. 67–72 (in Russian).

11. *Hydrophobic CdSe/ZnS Quantum Dots Kit*. Available at: http://www.plasmachem.com/shop/en/cdse-zns-quantum-dots-kit/311-pl-qd-o-560-5mg.html (accessed 10 January 2020).

12. *ImageJ: Image processing and analysis in Java*. Available at: https://imagej.nih.gov/ij/ (accessed 25 February 2020).

13. Kutuzov M. D., Laznev K. V., Roschina M. U. Influence of emulsification parameters on droplet size and polidispersity of emulsion of high molecular weight chitosan solution. *Materialy XIII mezhdunarodnoy konferencii molodykh uchyonykh "Molodyozh v nauke-2016"* [Proc. 13th. Int. Symp. of Young Scientists "Youth in Science"]. Minsk, 2016, vol. 2. pp. 388–393 (in Russian).

14. Tomlinson M. J., Tomlinson S., Yang X. B., Kirkham J. Cell separation: terminology and practical considerations. *Journal of Tissue Engineering*, 2013, vol. 4, pp. 204173141247269. https://doi.org/10.1177/2041731412472690

Информация об авторах

Лазнев Константин Владимирович – науч. сотрудник. Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvlaznev@mail.ru

Шумская Елена Евгеньевна – науч. сотрудник. Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lunka7@mail.ru

Агабеков Владимир Енокович – академик, д-р хим. наук, профессор, директор Института химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ichnm@ichnm.basnet.by

Information about the authors

Konstantin V. Laznev – Researcher. Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvlaznev@mail.ru

Yelena Y. Shumskaya – Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lunka7@mail.ru

Vladimir Y. Agabekov – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director of the Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ichnm@ichnm.basnet.by

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

УДК 541.183.12
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-143-149

Поступила в редакцию 27.02.2020
Received 27.02.2020

Е. Г. Косандрович, В. С. Солдатов, Л. Н. Шаченкова

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

ИНДИКАТОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТЫХ ИОНИТОВ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ РЕСУРСА ФИЛЬТРОВ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА

Аннотация. На основе волокнистых ионитов получены индикаторные материалы для сорбатов щелочной и кислотной природы, предназначенные для визуализации времени отработки фильтровального слоя при ионитной очистке воздуха. Определены оптимальные условия их получения и эксплуатации, показана практическая применимость, обусловленная контрастностью и чувствительностью изменения окраски, для изготовления индикаторных патронов фильтров глубокой очистки воздуха в производстве средств индивидуальной защиты органов дыхания и кожных покровов человека с целью своевременного выявления момента отработки волокнистых ионитов в составе ионообменных фильтров различных конструкций.

Ключевые слова: волокнистый ионит, сорбция, воздух, аммиак, диоксид серы, индикатор, ресурс работы

Для цитирования. Косандрович, Е. Г. Индикаторные материалы на основе волокнистых ионитов для визуализации ресурса фильтров химической очистки воздуха / Е. Г. Косандрович, В. С. Солдатов, Л. Н. Шаченкова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім.навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 143–149. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-143-149

E. G. Kosandrovich, V. S. Soldatov, L. N. Shachenkova

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

INDICATOR MATERIALS BASED ON FIBROUS ION EXCHANGERS FOR VISUALIZING OF THE SORPTION RESOURCE OF THE CHEMICAL AIR CLEANING FILTERS

Abstract. On the base of fibrous ion exchangers, indicator materials were obtained for sorbates of an alkaline and acidic nature, intended to visualize the working time of the filter layer during ion exchange air purification. The optimal conditions for their production and operation were determined. The practical applicability for the manufacture of indicator cartridges for filters of deep air purification and personal protective equipment for human respiratory organs and skin with the aim of timely visualizing of the sorption resource depletion, due to the contrast and sensitivity of the color change, was demonstrated.

Keywords: fibrous ion exchanger, sorption, air, ammonia, sulfur dioxide, indicator, service life

For citation. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S., Shachenkova L. N. Indicator materials on the base of fibrous ion exchangers for visualizing of the sorption resource of the chemical air cleaning filters. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2020, vol. 56, no. 2, pp. 143–149 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-143-149

Введение. Применимость ионитов для извлечения из воздуха примесей кислотной и щелочной природы прямо следует из их химической природы и впервые упомянута в научной литературе в 1955 г. [1]. С того времени было опубликовано большое количество статей, патентов и обзоров [2–16], в которых описывались успешные научные результаты по возможности применения ионитов для очистки газовых сред от различных соединений (фактическое применение нашли только волокнистые иониты).

При практической реализации процессов ионитной очистки воздуха основной проблемой является точное определение сорбционного ресурса фильтров или фильтроэлементов, так как время их работы до регенерации или замены может составлять от нескольких часов до нескольких лет. Ранее нами были предложены подходы по теоретическому расчету этого параметра [17]. Часто теоретические расчеты с достаточной точностью сделать невозможно; например, при сильно изменяющейся концентрации целевого компонента. Поэтому в данной работе предложен прямой экспериментальный вариант решения этого вопроса, заключающийся в получении индикаторных ионитов (изменяют свой цвет при наличии удаляемого компонента), которые визуально (либо с использованием оптических датчиков) позволяют определить фактический момент выработки ресурса фильтра.

© Косандрович Е. Г., Солдатов В. С., Шаченкова Л. Н., 2020

Экспериментальная часть. В качестве основы для получения индикаторных материалов использовали широко применяемые в практике волокнистые иониты: 1) для примесей щелочной природы – композиционный сорбент, представляющий собой полиамфолит, импрегнированный ортофосфорной кислотой [18, 19]; 2) для примесей кислотной природы – анионит, содержащий в своей структуре функциональные группы третичного амина (диметиламинопропиламин) [20, 21]. Выбранные волокнистые иониты были импрегнированы различными изменяющими цвет индикаторами (выбор индикаторов был обусловлен необходимостью получения максимального цветового контраста при изменении окраски с учетом цвета самой ионитной основы; перечень использованных индикаторов представлен в таблице) и протестированы на сорбционной установке с использованием в качестве модельных загрязнителей аммиака и диоксида серы (установка позволяет осуществлять процесс сорбции в динамических условиях при различных параметрах процесса; методическое описание процедуры измерений и схема экспериментальной установки представлены в [22]).

Перечень и свойства индикаторов, использованных для получения волокнистых сорбентов, изменяющих свой цвет в процессе сорбции

The list and properties of indicators used to obtain fibrous sorbents that change their color during sorption

Номер образца	Индикатор	pH перехода	Цветовой переход
Эксперименты по сорбции аммиака			
1	Метиловый оранжевый	3,0–4,4	Красный → желтый
2	Бромфеноловый синий	3,0–4,6	Желтый → фиолетовый
3	Тимоловый синий	1,2–2,8	Красный → желтый
4	Бриллиантовый зеленый	0,0–2,6	Желтый → зеленый
5	Родамин С	0,1–1,2	Оранжевый → розовый
6	Метиловый фиолетовый	0,13–1,5–3,2	Желтый → синий → фиолетовый
Эксперименты по сорбции диоксида серы			
7	Нейтральный красный	6,8–8,0	Оранжевый ← желтый
8	Метиловый красный	4,4–6,2	Красный ← желтый
9	Фенолфталеин	8,2–10,0	Бесцветный ← красный
10	Феноловый красный	6,8–8,4	Желтый ← красный
11	Тимоловый синий	8,0–9,6	Желтый ← синий
12	Крезоловый красный	7,2–8,8	Желтый ← красный

В экспериментах индикаторный материал использовали в виде нетканого иглопробивного полотна диаметром 50 мм и толщиной 4–6 мм, на который подавался газовый поток температурой 25 °С, относительной влажностью 45–47 %, линейной скоростью 0,08 м/с, исходной концентрацией аммиака 13 мг/м^3 (диоксида серы – 32 мг/м^3). При достижении точки проскока (когда текущая концентрация целевого вещества за фильтрационным слоем составляла около 5 % от исходной концентрации; в абсолютных цифрах: для аммиака – 0,6–0,7 мг/м^3; для диоксида серы – 1,5–1,7 мг/м^3) эксперимент останавливали, образец извлекали из сорбционной ячейки и производили анализ изменения его цвета.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, 2 представлены сорбционные кривые аммиака и диоксида серы на индикаторных материалах с метиловым оранжевым и феноловым красным соответственно. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что сорбционные характеристики полученных индикаторных материалов и исходных волокнистых ионитов идентичны (представлено по одному рисунку, так как для всех изучаемых материалов они одинаковы). Это позволяет их использовать не только в качестве индикатора отработки ресурса, но и полноценного сорбционного слоя в фильтроэлементах очистки воздуха.

Характер изменения цвета полученных материалов представлен на рис. 3, 4. Видно, что за исключением бромфенолового синего, все выбранные индикаторы пригодны для получения индикаторных материалов, интенсивно и контрастно изменяющих окраску при насыщении аммиаком.

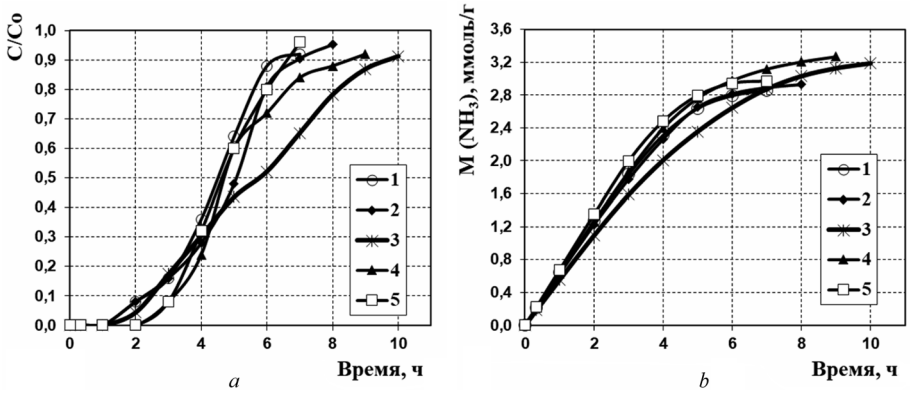


Рис. 1. Кривые проскока (*a*) и сорбции (*b*) аммиака на индикаторном материале с метиловым оранжевым. Относительная влажность, %: *1* – 35, *2* – 45, *3* – 55, *4* – 65, *5* – 75. Условия эксперимента: температура – 20–22 °С; скорость фильтрации – 0,08 м/с; исходная концентрация NH_3 – 23–25 мг/м^3; толщина фильтрационного слоя – 4 мм

Fig. 1. Curves of slip (*a*) and sorption (*b*) of ammonia on the indicator material with methyl orange. Relative humidity, %: *1* – 35, *2* – 45, *3* – 55, *4* – 65, *5* – 75. Experimental conditions: temperature – 20–22 °C; filtration speed – 0.08 m/s; initial concentration of NH_3 – 23–25 mg/m^3; filtration layer thickness – 4 mm

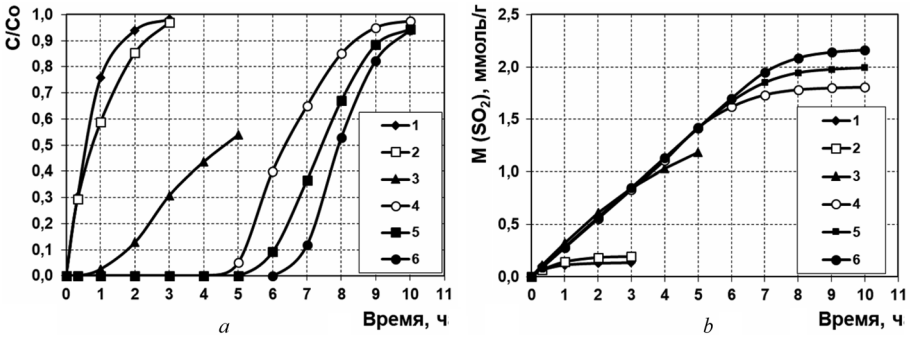


Рис. 2. Кривые проскока (*a*) и сорбции (*b*) диоксида серы на индикаторном материале с феноловым красным. Относительная влажность, %: *1* – 35, *2* – 40, *3* – 45, *4* – 50, *5* – 55, *6* – 60. Условия проведения исследований: температура – 20–24 °С; скорость фильтрации – 0,08 м/с; исходная концентрация SO_2 – 30–35 мг/м^3; толщина фильтрационного слоя – 6 мм

Fig. 2. Curves of slip (*a*) and sorption (*b*) of sulfur dioxide on the indicator material with phenol red. Relative humidity, %: *1* – 35, *2* – 40, *3* – 45, *4* – 50, *5* – 55, *6* – 60. Research conditions: temperature – 20–24 °C; filtration speed – 0.08 m/s; initial SO_2 concentration – 30–35 mg/m^3; filter layer thickness – 6 mm

На наш взгляд, преимущественно следует использовать индикаторы с низким значением pH перехода окраски (тимоловый синий, бриллиантовый зеленый, метиловый фиолетовый), так как такие индикаторные сорбенты будут более чувствительны (меньший индукционный период при появлении аммиака за фильтрационным слоем ионита), а также будут характеризоваться низким расположением точки изменения цвета на кривой проскока загрязнителя, что особенно важно при глубокой очистке воздуха.

Экспериментальные результаты позволяют нам разделить полученные материалы на три группы: 1) индикаторный материал, интенсивно изменяющий окраску (индикатор: феноловый красный); 2) контрастность изменения цвета индикаторного материала недостаточна для отчетливой визуализации (индикаторы: нейтральный красный, метиловый красный, тимоловый синий, крезоловый красный); 3) индикаторный материал не изменил окраску (индикатор: фенолфталеин). Это свидетельствует о том, что для получения материалов, чувствительных к кислотным сорбатам, следует использовать индикаторы с интервалом перехода окраски 7,0÷8,5 (в нашем случае это феноловый красный, тимоловый синий, крезоловый красный), так как при более высоком значении pH перехода (например, для фенолфталеина) ионит изначально не окрашивает индикатор в щелочной области, а при более низком значении pH (например, для метилового красного) не происходит изменения цвета индикатора в кислотную область при насыщении SO_2. Следует учитывать также

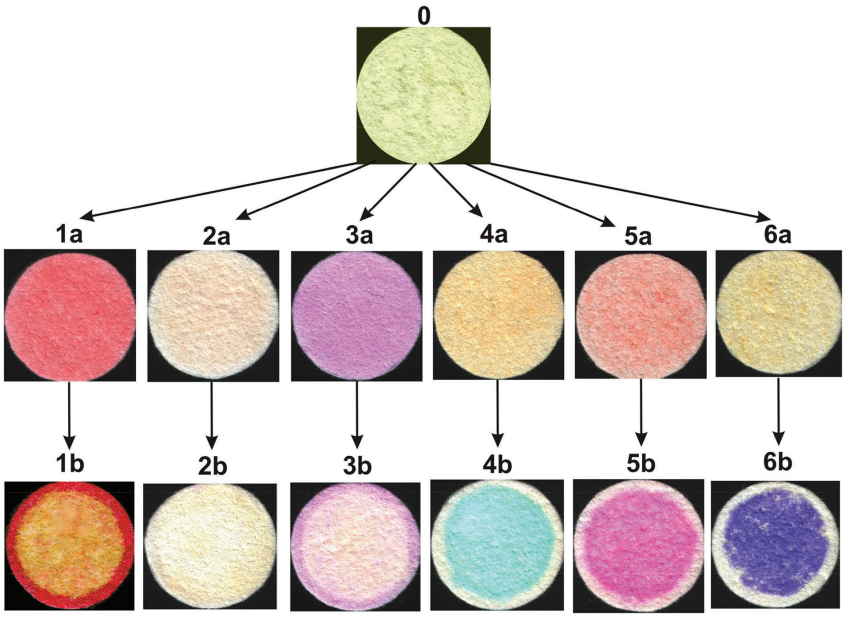


Рис. 3. Изменение цвета индикаторного материала для сорбатов щелочной природы: *0* – цвет исходного ионита; *a* – цвет индикаторного материала до сорбции; *b* – цвет индикаторного материала после сорбции (ободок по окружности с неизмененной окраской – место зажима материала в сорбционную ячейку для исключения проскока сорбата по краевой части); индикаторы: *1* – метиловый оранжевый, *2* – бромфеноловый синий, *3* – тимоловый синий, *4* – бриллиантовый зеленый, *5* – родамин С, *6* – метиловый фиолетовый

Fig. 3. Color change of the indicator material for alkaline sorbates: *0* – color of the initial ion exchanger; *a* – color of indicator material before sorption; *b* – color of the indicator material after sorption (rim around the circumference with unchanged color – the area of clamping of the material into the sorption cell to prevent sorbate from slipping along the edge); indicators: *1* – methyl orange, *2* – bromophenol blue, *3* – thymol blue, *4* – brilliant green, *5* – rhodamine C, *6* – methyl violet

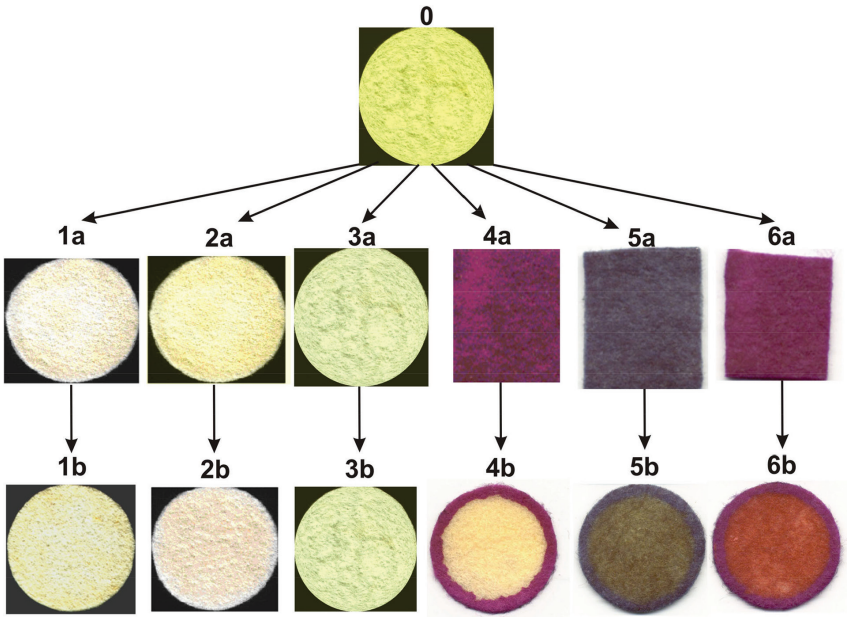
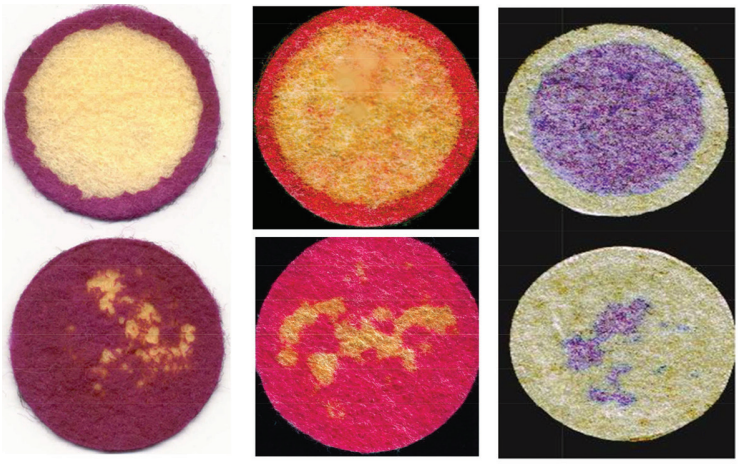


Рис. 4. Изменение цвета индикаторного материала для сорбатов кислотной природы: *0* – цвет исходного ионита; *a* – цвет индикаторного материала до сорбции; *b* – цвет индикаторного материала после сорбции (ободок по окружности с неизмененной окраской – место зажима материала в сорбционную ячейку для исключения проскока сорбата по краевой части); индикаторы: *1* – нейтральный красный, *2* – метиловый красный, *3* – фенолфталеин, *4* – феноловый красный, *5* – тимоловый синий, *6* – крезоловый красный

Fig. 4. Color change of the indicator material for acidic sorbates: *0* – color of the initial ion exchanger; *a* – color of indicator material before sorption; *b* – color of the indicator material after sorption (rim around the circumference with unchanged color – the area of clamping of the material into the sorption cell to prevent sorbate from slipping along the edge); indicators: *1* – neutral red, *2* – methyl red, 3 – phenolphthalein, *4* – phenol red, *5* – thymol blue, *6* – cresol red



a *b* *c*

Рис. 5. Изменение цвета лицевого (верх) и выходного (низ) слоев оптимальных индикаторных материалов для кислотных и щелочных загрязнителей в точке проскока сорбата за слой ионита (*a* – феноловый красный (SO_2); *b* – метиловый оранжевый (NH_3); *c* – метиловый фиолетовый (NH_3))

Fig. 5. Color change of the front (top) and output (bottom) layers of optimal indicator materials for acidic and alkaline pollutants at the point of sorbate breakthrough behind the ion exchanger layer (*a* – phenol red (SO_2); *b* – methyl orange (NH_3); *c* – methyl violet (NH_3))

кислотно-основные свойства самого индикатора, так как для тимолового синего и крезолового красного pH перехода находится в оптимальной области, однако интенсивного изменения окраски после сорбции не произошло, что, по всей видимости, связано с химическим взаимодействием данных индикаторов с функциональными группами полимера (сами индикаторы являются кислотными и прореагировали с аминогруппами ионита; такого явления не наблюдается для фенолового красного, который является основанием).

Пример изменения окраски лицевого и выходного слоя индикаторных материалов в точке проскока (C/C_0 = 0,05) представлен на рис. 5.

Полученные индикаторные материалы достаточно чувствительны к проскоку целевого вещества, сигнализируя об этом локальным изменением окраски в зонах проскока на выходе из фильтрационного слоя, что свидетельствует об их применимости в практике ионитной очистки воздуха.

Заключение. На основе волокнистых ионитов получены индикаторные материалы для сорбатов щелочной и кислотной природы, предназначенные для визуализации времени отработки фильтровального слоя при ионитной очистке воздуха. Разработанные материалы могут быть использованы на практике для изготовления индикаторных патронов фильтров глубокой очистки воздуха в производстве средств индивидуальной защиты органов дыхания и кожных покровов человека с целью своевременного выявления момента выработки ресурса активной части ионообменных фильтров различных конструкций.

Список использованных источников

1. IEC Report on the Cincinnati ACS Meeting // Industrial and engineering chemistry. – 1955. – Vol. 47, N 5. – P. 7A–16A. https://doi.org/10.1021/ie50545a001

2. Soldatov, V. S. Application of fibrous ion exchangers in air purification from acidic impurities / V. S. Soldatov, I. S. Elinson, A. A. Shunkevich // Hydrometallurgy'94. – Springer, Dordrecht, 1994. – P. 837–855. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1214-7_57

3. Air pollution control with fibrous ion exchangers / V. S. Soldatov [et al.] // Chemistry for the protection of the environment. – 2 (Eds.). – Springer, Boston, MA, 1996. – P. 55–66. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0405-0_7

4. Türkölmez, S. Application of ion exchange resins for air deodoration. Part I / S. Türkölmez // Wasser Luft und Betrieb. – 1965. – Vol. 9, N 11. – P. 737–743.

5. Türkölmez, S. Application of ion exchange resins for air deodoration. Part II / S. Türkölmez // Wasser Luft und Betrieb. – 1965. – Vol. 9, N 12. – P. 812–816.

6. Gostomczyk, M. A. Investigation of sorption of acid gases by anion exchangers / M. A. Gostomczyk, J. Kuropka // Environ. Prot. Eng. – 1977. – N 1–2. – P. 135–144.

7. Богатырев, В. К. Иониты в смешанном слое / В. К. Богатырев. – Л.: Химия, 1968. – 209 с.

8. Urano, K.. Application of ion exchange resins in air purification / Urano Kohei, Mizuuchi Akira // Kobunshi High Polym. Jap. – 1972. – Vol. 21, N 11. – P. 594–601.

9. Hashida, J. Investigation of ion exchange resins, adsorbing gases / J. Hashida // Bull. Osaka Munic. Techn. Res. Inst. – 1974. – Vol. 50, N 1. – P. 117.

10. Иониты в цветной металлургии / К. Б. Лебедев [и др.]. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.

11. Вулих, А. И. Новая сфера применения ионитов – очистка газов / А. И. Вулих, А. А. Аловяйников, Г. А. Никандров // Ионный обмен / под ред. М. М. Сенявин. – М.: Наука, 1981. – С. 214–229.

12. Аширов, А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов / А. Аширов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с.

13. Чикин, Г. А. Иониты в газосорбционных технологиях / Г. А. Чикин, О. Н. Мягкой // Ионообменные методы очистки веществ / под ред. Г. А. Чикин, О. Н. Мягкой. – Воронеж: Воронеж. ун-т, 1984. – С. 326–367.

14. Вулих, А. И. Применение ионообменных смол для сорбции и очистки газов / А. И. Вулих, В. А. Богатырев, А. А. Аловяйников // Журн. всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. – 1970. – Т. 14, № 4. – С. 425–429.

15. Soldatov, V. S. Ion exchangers for air purification / V. S. Soldatov, E. G. Kosandrovich // Ion exchange and solvent extraction Series. – 2011. – Vol. 20. – P. 45–115. https://doi.org/10.1201/b10813-3

16. Косандрович, Е. Г. Сорбция паров уксусной кислоты из воздуха волокнистыми анионитами с третичными и четвертичными аминогруппами / Е. Г. Косандрович, Л. Н. Шаченкова, В. С. Солдатов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 5. – С. 548–553. https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-5-548-553

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

18. Поликарпов, А. П. Сорбция аммиака неткаными материалами на основе ФИБАН / А. П. Поликарпов, Е. Г. Косандрович, А. А. Шункевич // Сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф.: Новые высокоэффективные нетканые материалы, г. Серпухов (ОАО НИИНМ), РФ, 19–20 ноября 2008. – Серпухов, 2008. – С. 84–90.

19. Дорошкевич, О. Н. Очистка воздуха от аммиака, моно-, ди- и триэтиламина композиционным волокнистым сорбентом / О. Н. Дорошкевич, Е. Г. Косандрович // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 5. – С. 22–26.

20. Волокнистые аниониты ФИБАН А-5: получение, модификация и применение / А. П. Поликарпов [и др.] // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2016): сб. материалов XIX Междунар. науч.-практ. форума, 23–27 мая 2016 года. – Иваново: ИВГПУ, 2016. – Ч. 1-1. – С. 68–75.

21. Каталитический способ получения и сорбционные свойства волокнистого анионита с третичными аминогруппами / Е. Г. Косандрович [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 82–88.

22. Косандрович Е. Г. Сорбция аммиака из воздуха волокнистым сульфокатионитом ФИБАН К-1 / Е. Г. Косандрович, В. С. Солдатов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 3. – С. 95–98.

References

1. IEC Report on the Cincinnati ACS Meeting. *Industrial and engineering chemistry*, 1955, vol. 47, no. 5, pp. 7A–16A. https://doi.org/10.1021/ie50545a001

2. Soldatov V. S., Elinson I. S., Shunkevich A. A. Application of fibrous ion exchangers in air purification from acidic impurities. *Hydrometallurgy'94.* Springer, Dordrecht, 1994, pp. 837–855. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1214-7_57

3. Soldatov V. S., Elinson I. S., Shunkevich A. A., Pawlowski L., Wasag H. Air pollution control with fibrous ion exchangers. *Chemistry for the protection of the environment.* 2 ed. Springer, Boston, MA*,* 1996, pp. 55–66. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0405-0_7

4. Türkölmez S. Application of ion exchange resins for air deodoration. Part I. *Wasser Luft und Betrieb*, 1965, vol. 9, no. 11, pp. 737–743.

5. Türkölmez S. Application of ion exchange resins for air deodoration. Part II. *Wasser Luft und Betrieb*, 1965, vol. 9, no. 12, pp. 812–816.

6. Gostomczyk M. A., Kuropka J. Investigation of sorption of acid gases by anion exchangers. *Environment Protection Engineering,* 1977, no. 1–2, pp. 135–144.

7. Bogatyrev V. K. *Ionites in a mixed layer.* Leningrad, Khimiya Publ., 1968, 209 p. (in Russian).

8. Urano K., Mizuuchi A. Application of ion exchange resins in air purification. *Kobunshi High Polym. Jap.* 1972, vol. 21, no. 11, pp. 594–601.

9. Hashida J. Investigation of ion exchange resins, adsorbing gases. *Bull. Osaka Municipal Technical Research Institute*, 1974, vol. 50, no. 1, pp. 117.

10. Lebedev K. B., Kazantsev E. I., Rozmanov V. M., Pakholkov V. S., Chemezov V. A. *Ionites in non-ferrous metallurgy.* Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 352 p. (in Russian).

11. Vulikh A. I., Alovyaynikov A. A., Nikandrov G. A. A new field of application of ion exchangers is gas purification. Senyavin M. M. (ed.) *Ion exchange.* Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 214–229 (in Russian).

12. Ashirov A. *Ion-exchange treatment of wastewater, solutions and gases.* Leningrad, Khimiya Publ., 1983. 295 p. (in Russian).

13. Chikin G. A., Soft O. N. Ionites in gas sorption technologies. *Ion-exchange methods of purification of substances*. Voronezh, Voronezh University, 1984, pp. 326–367 (in Russian).

14. Vulikh A. I., Bogatyrev V. A., Alovyaynikov A. A. The use of ion exchange resins for sorption and purification of gases. *Zhurnal Vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva* [Journal of the All-Union Chemical D.I. Mendeleev Society], 1970, vol. 14, no. 4, pp. 425–429 (in Russian).

15. 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

16. Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Soldatov V. S. Sorption of vapors of acetic acid from the air by fibrous anion exchangers with ternary and quaternary amino groups. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019 vol. 63, no. 5, pp. 548–553 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-5-548-553

17. Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Pushkarchuk A. L., Bez'yazychnaya T. V., Soldatov V. S. Mathematical description of sorption of ethylamines from air by fibrous cation exchangers in the conditions of sorbate limited permeability. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2020, no. 1, pp. 7–14 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-7-14

18. Polikarpov A. P., Kosandrovich E. G., Shunkevich A. A. FIBAN-based non-woven ammonia sorption. *Sb. dokl. Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf.: Novye vysokoeffektivnye netkanye materialy, g. Serpukhov (OAO NIINM), RF, 19–20 noyabrya 2008* [Collection reports of the International scientific and technical conference "New highly efficient nonwoven materials", Serpukhov (NIINM OJSC), Russia, November 19–20]. Serpukhov, 2008, pp. 84–90 (in Russian).

19. Doroshkevich, O. N., Kosandrovich E. G. Air purification from ammonia, mono-, di- and triethylamine with a composite fibrous sorbent. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2014, no. 5, pp. 22–26 (in Russian).

20. Polikarpov A. P., Shunkevich A. A., Medyak G. V., Akulich Z. I., Grachek V. I. Fibrous anion exchangers Fiban A-5, Synthesis, Modification and Application. *Fizika voloknistykh materialov: struktura, svoistva, naukoemkie tekhnologii i materialy (SMARTEX-2016): sb. materialov KhIX Mezhdunar. nauch.-prakt. foruma, 23–27 maya 2016 goda* [Physics of fibrous materials: structure, properties, high technology and materials (SMARTEX-2016): collection of materials of the XIX International Scientific and Practical Forum, May 23–27, 2016]. Ivanovo, Ivanovo State Pedagogical University, 2016, part. 1-1, pp. 68–75 (in Russian).

21. Kosandrovich E. G., Yakubel O. N., Nesteronok P. V., Shachenkova L. N., Soldatov V. S. Catalitical method of synthesis and sorption properties of the fibrous anion exchanger with tertiary amino groups. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2017, no. 1, pp. 82–88 (in Russian).

22. 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).

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

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

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

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

Vladimir S. Soldatov – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Senior 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

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

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

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

INORGANIC CHEMISTRY

УДК 661.882:661.8'023
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-150-157

Поступила в редакцию 03.01.2020
Received 03.01.2020

А. Н. Мурашкевич

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ТИТАНА С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Аннотация. Титанаты натрия получали с использованием тетрабутоксида титана (ТБТ), тетроизопропоксида титана (ТИПТ), гидратированного диоксида титана (полученного гидролизом алкоксида титана) или воздушно высушенного золя TiO_2 методом гидротермальной обработки при молярном отношении (ТБТ, ТИПТ, TiO_2) : NaOH, равном 1: (10–80), температуре 130–180 °С и времени 24–72 ч. Свойства полученных образцов охарактеризованы с использованием адсорбционного метода, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии. Оценивали фотокаталитические свойства наноструктурированного титаната в Н-форме по реакции разложения Родамина FL–BM под действием УФ-излучения (K = 0,03–0,05 мин$^{-1}$) и электрореологические свойства, согласно которым полученный частично гидролизованный титанат натрия демонстрирует в составе 5 % по наполнителю электрореологических дисперсий величину напряжения сдвига 50–60 Па и плотности токов утечки 1,0–1,5 мкА/см^2 при напряженности электрического поля E = 4 кВ/см и скорости сдвига 17,1 с$^{-1}$.

Ключевые слова: титанат натрия, диоксид титана, электрореологические дисперсии, гидротермальная обработка, морфология, фотокатализ

Для цитирования. Мурашкевич, А. Н. Взаимодействие оксида титана с гидроксидом натрия в гидротермальных условиях /А. Н. Мурашкевич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 150–157. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-150-157

A. N. Murashkevich

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

INTERACTION OF TITANIUM OXIDE WITH SODIUM HYDROXIDE AT HYDROTHERMAL CONDITIONS

Abstract. Sodium titanates were obtained by hydrothermal treatment using titanium tetrabutoxide (TBT), titanium tetroisopropoxide (TIPT), hydrated titanium dioxide (prepared by hydrolysis of titanium alkoxide) or air-dried TiO_2 sol with a molar ratio of TBT/TIPT/TiO_2: NaOH equal to 1:10–80, at the temperature 130–180 °C and treatment time 24–72 h. Samples were characterized by the adsorption method, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy. The photocatalytic properties of nanostructured titanate in the H-form in the process of Rhodamine FL–BM photodegradation under UV-irradiation (K = 0.03–0.05 min^{-1}), as well as the electrorheological properties, were evaluated. Partially hydrated sodium titanates as a filler of the electrorheological dispersion (the filler content of dispersion was 5 %) exhibited the shear stress of 50–60 Pa and the leakage current density of 1.0–1.5 μA/cm^2 at an electric field strength of E = 4 kV/cm at a shear rate of 17.1 s^{-1}.

Keywords: sodium titanate, titanium dioxide, electrorheological dispersions, hydrothermal treatment, morphology, photocatalysis

For citation. Murashkevich A. N. Interaction of titanium oxide with sodium hydroxide at hydrothermal conditions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2020, vol. 56, no. 2, pp. 150–157 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-150-157

Введение. В настоящее время активно развиваются исследования, направленные на разработку методов получения и изучение свойств новых наноструктурированных материалов на основе гидратированного диоксида титана и титанатов натрия в виде нанотрубок и родственных квазиодномерных структур (жгутов, стержней, лент и других морфологий) [1–4]. Это связано с их исполь-

© Мурашкевич А. Н., 2020

зованием в качестве основных компонентов так называемых «умных материалов», механическими и физико-химическими свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий (например, световым потоком, электрическим или магнитным полем) [5–6]. Настраиваемая и быстрая реологическая реакция на внешние поля позволяет использовать их для усиления эффективности преобразования электрической энергии в механическую в демпфирующих устройствах, в процессах полировки, в качестве механических сенсоров. Они же в силу ряда уникальных свойств являются весьма эффективными фотокатализаторами. Наряду с такими важными свойствами данных материалов, как структурно-фазовый состав, размер частиц, строение гидратно-гидроксильного покрова для улучшения некоторых эксплуатационных характеристик (седиментационной устойчивости в дисперсиях, реологических и фотокаталитических свойств), важна анизотропия морфологии. Так, например, использование титанатов натрия, обладающих анизотропной морфологией, позволяет получать электрореологические дисперсии, характеризующиеся стабильностью электрореологического отклика в интервале температур от 20 до 90 °С, что особенно актуально при создании эффективных термостабильных электрореологических материалов, характеризующихся значительными напряжениями сдвига при наложении электрических полей с небольшими затратами электрической мощности [7]. Также трититанат натрия $Na_2Ti_3O_7$ среди других титанатов натрия представляет наибольший интерес как твердый электролит, в силу более высокой проводимости [10, 11]. Актуально использование гидратированного наноструктурированного диоксида титана в качестве фотокатализатора в процессах разложения ряда органических компонентов, присутствующих в сточных водах промышленных предприятий [4, 12–15]. Ранее показано, что условия синтеза оказывают существенное влияние на морфологию и свойства соединений в системе TiO_2 – NaOH – H_2O [3, 16]. В этой связи проведение исследований, направленных на уточнение условий получения титанатов натрия и наноструктурированного диоксида титана в Н-форме при невысоких температурах синтеза, обладающих разнообразными функциональными свойствами, представляется актуальной задачей, чему и посвящено настоящее исследование.

Экспериментальная часть. Получение соединений титана в системе TiO_2 – NaOH – H_2O проводили с использованием тетрабутоксида титана (ТБТ) и тетраизопропоксида титана (ТИПТ) одно- и двухстадийными методами. Согласно двухстадийному методу, на первой стадии осуществляли гидролиз спиртового раствора алкоксида титана с получением нанодисперсного гидратированного диоксида титана. Суспензию выдерживали в статическом состоянии в течение 24 ч в закрытом сосуде при комнатной температуре, фильтровали, промывали и сушили при 80 °С до постоянной массы. На второй стадии полученный диоксид титана смешивали при комнатной температуре с раствором NaOH и структурирующим компонентом – полиэтиленгликолем (ПЭГ). Автоклавную обработку проводили в интервале температур 130–150 °С в течение 48–72 ч. Объем используемого стального автоклава с фторопластовым вкладышем составлял 70 мл. Осадок фильтровали, промывали деионизованной водой до ~ pH 7 и сушили при 110 °С. В качестве титансодержащего компонента использовали также высушенный на воздухе золь диоксида титана.

В одностадийном методе проводили гидротермальную обработку спиртовых растворов ТБТ, ТИПТ или золя TiO_2 и 10М NaOH/0,1М HCl при молярном отношении (ТБТ, ТИПТ, TiO_2) : NaOH или HCl, равном 1: (10–80), в интервале температур 150–180 °С в течение 24–72 ч. Согласно литературным данным, это обеспечивает преимущественное образование таких соединений, как $Na_2Ti_2O_5$, $Na_2Ti_3O_7$, $H_2Ti_3O_7$. Осадок фильтровали и промывали деионизованной водой или этиловым спиртом до pH 7 с последующей сушкой до постоянной массы аналогично двухстадийному методу.

Замену катиона Na^+ в структуре титаната натрия на H^+-ион с получением гидратированного наноструктурного диоксида титана осуществляли аналогично [17], помещая влажный продукт, получаемый по одностадийной технологии, после автоклавной обработки в раствор уксусной или хлороводородной кислот на 2 ч при постоянном перемешивании с последующей промывкой и сушкой продукта. Получение золя TiO_2 осуществляли золь-гель методом аналогично [18].

Удельная поверхность образцов измерена адсорбционным методом с использованием в качестве адсорбтива – фенола из раствора в н-гептане. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрак-

тометре D8 Advance (Bruker-AXS, Германия) при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ = 11–70 град со скоростью сканирования 2 град/мин. Содержание натрия в образцах определено методом эмиссионной фотометрии пламени. Морфология, состав и размеры частиц образцов изучены с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi РЭМ 5–4800 при ускоряющем напряжении 5 кВ. Для съемки энергодисперсионных спектров использованы порошки исследуемых образцов. Электрореологическую чувствительность дисперсий (ЭРЧ) измеряли аналогично [18] по изменению вязкости, которую характеризовали напряжением сдвига дисперсии при заданной скорости в условиях воздействия внешнего электрического поля напряженностью от 0 до 3,5–4,0 кВ/мм. Опыты проводили при температуре T = 20 °С в ячейке-конденсаторе соосноцилиндрического типа с помощью ротационного вискозиметра Rheotest 2.1 при фиксированном значении скорости сдвига, равном 17,1 $с^{-1}$. Количество наполнителя в дисперсиях составляло 5 мас. %, что достаточно для оценки их электрореологической чувствительности.

Оценку фотокаталитической активности образцов проводили в реакции разложения красителя Родамина FL–BM под действием УФ-излучения без детального рассмотрения промежуточных продуктов деградации. Использован промышленный краситель без дополнительной очистки. Источником УФ-излучения являлась ртутная лампа сверхвысокого давления ДРШ 250-3. Исходная концентрация красителя составляла 10^{-5} моль/л, массовое соотношение краситель: катализатор = 1:21. Фотокаталитическую активность оценивали по уменьшению концентрации красителя во времени, определяемой по коэффициенту поглощения в периодически отбираемых пробах после отделения катализатора на фотоколориметре КФК–3 при длине волны 566 нм, соответствующей максимуму поглощения красителя. Расчет констант скорости вели исходя из предположения, что кинетические закономерности реакции разложения красителя соответствуют первому порядку. Известно достаточное количество экспериментальных данных по разложению органических красителей, в том числе Родамина, в присутствии диоксида титана при УФ облучении, подтверждающих это предположение [19–20]. Потери при прокаливании (п. п. п.) определяли путем прогрева образцов до температуры 1000 °С в течение 1 ч.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 представлены результаты исследования свойств образцов, при получении которых варьировали условия синтеза: температуру, продолжительность автоклавной обработки и соотношение между титансодержащим компонентом и гидроксидом натрия. Согласно данным табл. 1, увеличение количества NaOH в исходной системе и продолжительности автоклавной обработки позволяет получить продукт с более развитой удельной поверхностью (образцы 1–3, табл. 1).

Следует отметить, что во всех образцах (табл. 1) содержание натрия ниже, чем в $Na_2Ti_3O_7$, что может быть обусловлено высокой степенью гидратации полученного продукта, о чем свидетельствуют данные потерь при прокаливании образца № 5, табл. 1, и протеканием на стадии промывки продукта водой обмена Na^+ на H^+. Однако наиболее низкое содержание натрия в образце 4, табл. 1, полученного двухстадийным способом, связано, вероятнее всего, с неполнотой протекания реакции взаимодействия гидратированного диоксида титана с гидроксидом натрия, поскольку избыток последнего был минимальным.

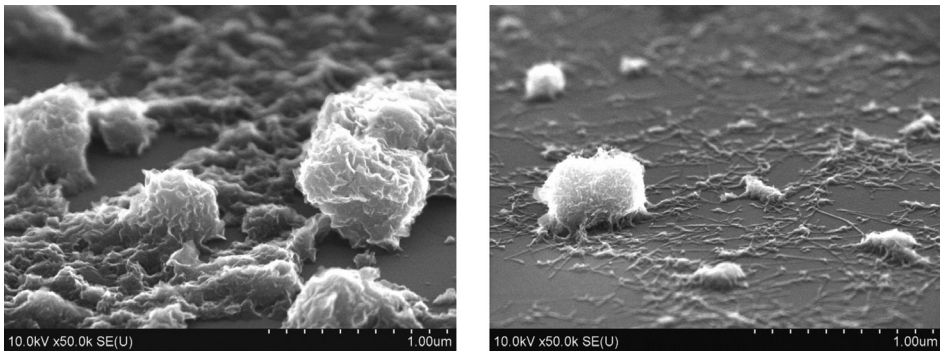
В результате одностадийного синтеза, особенностью которого является параллельное протекание процессов гидролиза титансодержащего компонента и взаимодействия продуктов гидролиза с гидроксидом натрия, так же как в двухстадийном методе увеличение продолжительности гидротермальной обработки способствует получению продукта более высокой дисперсности, о чем свидетельствует рост удельной поверхности (образцы 6–8, табл. 1). Однако увеличение исходного количества гидроксида натрия так же как и более высокая температура гидротермальной обработки (образцы № 9–11) не позволяют получить продукт с более высоким содержанием натрия по сравнению с двухстадийным синтезом. Замена ТБТ на более реакционноспособный ТИПТ также не приводит к существенному изменению удельной поверхности и содержания натрия в полученном продукте. В то же время при промывке образца этиловым спиртом содержание натрия в продукте оказывается самым высоким, подтверждая предположение о заметном влиянии ионного обмена Na^+ на H^+ при промывке продукта водой (образец 14, табл. 1). Результаты опыта 15 свидетельствуют о принципиальной возможности замены алкоксидов титана высушенным

Таблица 1. **Условия получения и результаты исследования образцов**

Table 1. **Production conditions and characteristic of samples**

Номер образца	$M_{TiO_2(ТБТ,ТИПТ)}/M_{NaOH}$	Условия автоклавной обработки		$S_{уд}$, м^2/г	Na, мас.%	п.п.п мас.%
		τ, ч	T, °C			
Двухстадийный синтез						
1	1:30	72	150	137	9,65	–
3	1:80	48	150	197	9,80	–
2	1:80	72	130	252	9,91	–
4*	1:10	48	130	143	7,90	–
5*	1:18	70	130	145	11,00	20,30
Одностадийный синтез						
6	1:30	26	150	188	7,95	15,79
7	1:30	46	150	199	9,99	18,40
8	1:30	72	150	214	7,99	10,50
9	1:80	48	150	195	7,43	–
10	1:30	24	180	208	6,32	–
11	1:80	24	180	214	6,10	–
12•	1:68	24	180	187	7,48	22,45
13•	1:71	48	150	159	7,84	15,50
14**	1:30	65	150	232	10,37	–
15♣	1:29	24	150	68	6,66	–

Примечания: • – в качестве титансодержащего компонента использовали ТИПТ; * – образцы после автоклава прогревали 2 ч при 250 °C; ** – образец промывали этиловым спиртом; ♣ – в качестве титансодержащего компонента использовали высушенный на воздухе золь TiO_2; содержание натрия в образцах определяли из данных пламенной фотометрии (1–13,15) и энергодисперсионного спектра (14).



a *b*

Рис. 1. РЭМ-изображения образцов 6 (*a*) и 8 (*b*) (номера образцов соответствуют номерам табл. 1)

Fig. 1. SEM images of samples 6 (*a*) and 8 (*b*), respectively (sample numbers correspond to the numbers in Table 1)

золем TiO_2, однако свойства полученного продукта (более низкие значения удельной поверхности и содержания натрия) позволяют считать использование алкоксидов титана в качестве исходных титансодержащих компонентов предпочтительным при получении титанатов как одностадийным, так и двухстадийным методами.

Морфология продукта, полученного одностадийным методом, представлена на рис. 1. Видно, что порошок агрегирован, а фрагменты агрегатов имеют слоистую структуру. После длительной обработки суспензии влажного продукта ультразвуком удалось зафиксировать, что агрегаты состоят из нанотрубок с внешним диаметром 10 нм и длиной около 100–200 нм, что согласуется с литературными данными [1].

Замена катионов Na^+ на H^+ на примере образца 2 (табл. 2) путем выдержки их в растворах кислот показывает возможность получения гидратированного диоксида титана из титаната натрия с сохранением первоначальной морфологии (рис. 2).

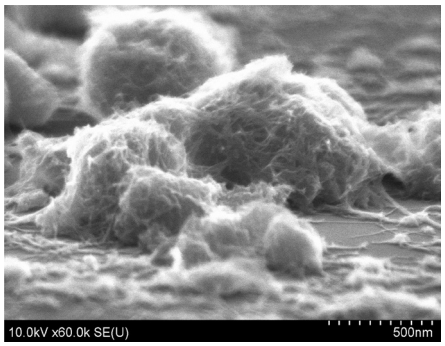


Рис. 2. Образец 2 после замены катионов Na^+ на H^+ (номер образца в табл. 2)

Fig. 2. Sample 2 after substitution of the Na^+ cations with H^+ (sample number corresponds to the number in Table 2)

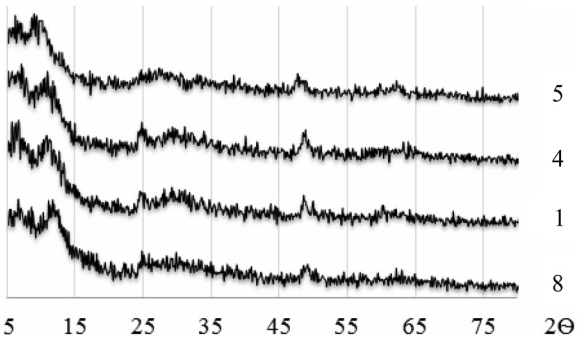


Рис. 3. Рентгенограммы образцов *1, 4, 5, 8* (номера образцов в табл. 1)

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of samples *1, 4, 5, 8* (sample numbers correspond to the numbers in Table 1)

Рентгенограммы образцов 1, 4, 5, 8 (номера образцов в табл. 1) представлены на рис. 3. На рентгенограммах фиксируются рефлексы, принадлежащие $Na_2Ti_3O_7$. Их небольшая высота доказывает невысокую степень кристалличности получаемых образцов, а уширение дифракционных максимумов – малый размер нанокристаллитов (рис. 3).

Поскольку содержание натрия в образцах заметно ниже, чем в $Na_2Ti_3O_7$, то фактически образцы представляют собой $Na_2Ti_3O_7$ и $H_2Ti_3O_7$ [12]. Смещение первого дифракционного максимума в область углов 2θ, менее 9,7 град для образца 4 на рис. 3 свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния, что характерно для слоистых структур.

На рис. 4 показаны зависимости напряжения сдвига τ и плотности тока утечки *j* электрореологических дисперсий (ЭРД), содержащих 5 мас.% наполнителя, от напряженности электрического поля *E.* Видно, что полученные образцы, состоящие преимущественно из $Na_2Ti_3O_7$ и $H_2Ti_3O_7$, демонстрируют в составе электрореологических дисперсий высокие ЭР-отклики при сравнительно невысоких плотностях тока утечки. Вероятнее всего, это связано с развитой поверхностью и слоистой структурой образцов.

В табл. 2 приведены условия получения образцов титаната в H^+-форме путем замены Na^+ на H^+ (образцы 1, 2, 4) и синтезом титаната в присутствии HCl (образец 3, табл. 2). Анализ состава образцов, по данным энергодисперсионных спектров, свидетельствует о практически полной замене Na^+ на H^+.

Согласно данным фотокаталитического исследования, наибольшая константа разложения принадлежит образцу 3, прогретому при температуре 500 °C. Ее значение сопоставимо с фотокаталитической активностью известных фотокатализаторов на основе диоксида титана [19, 20]. Наименьшая каталитическая активность характерна для Na^+-содержащих титанатов.

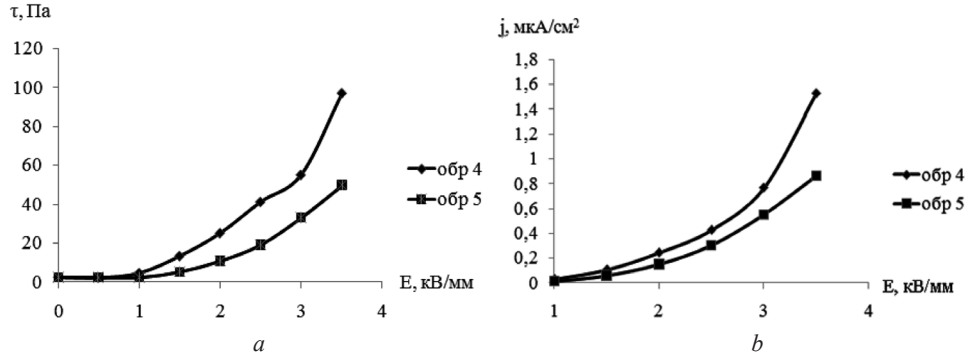


Рис. 4. Зависимости напряжения сдвига τ (*a*) и плотности тока *j* (*b*) ЭРД от напряженности электрического поля (номер образца соответствует номеру в табл. 1)

Fig. 4. Dependences of shear stress τ (*a*) and current density *j* (*b*) of ERD on electric field strength (sample number corresponds to the number in Table 1)

Таблица 2. **Условия получения и результаты исследования образцов гидратированного диоксида титана**

Table 2. **Production conditions and characteristic of hydrated titanium dioxide samples**

Номер образца	$M_{ТБТ}/M_{NaOH,\ HCl}$	Условия автоклавной обработки		$S_{уд}$, $м^2/г$	Na, мас.%	Замещение Na^+	Константа скорости до/после 500 °С, $мин^{-1}$
		τ, ч	*T*, °C				
Одностадийный синтез							
1	1:69	72	150	251	нет	HCl	0,0035/0,0277
2	1:69	72	150	227	1,1	CH_3COOH	0,0007/0,0368
3^x	1:30	24	180	175	нет	–	–/0,0496
4	1:80	24	180	342	–	CH_3COOH	0,0016/0,0345

Примечание. ^{x} – синтез в присутствии HCl.

Заключение. Таким образом, установлены условия получения наноструктурных Na^+- и H^+-титанатов, обладающих развитой удельной поверхностью (140–250 $м^2/г$), путем гидротермальной обработки титансодержащих компонентов (гидратированного диоксида титана или алкоксидов титана в присутствии раствора гидроксида натрия) в интервале температур 130–180 °С. Показано, что по химическому составу продукты, получаемые как одностадийным, так и двухстадийным методами, представляют собой нанодисперсный порошок, состоящий преимущественно из трититаната натрия с небольшим количеством H^+-титаната. Электрореологические отклики дисперсий с использованием в качестве наполнителя натрийсодержащих титанатов демонстрируют высокие сдвиговые характеристики на фоне невысоких токов утечки. Фотокаталитическую активность, сравнимую с известными фотокатализаторами на основе нанодисперсного диоксида титана, проявляют лишь титанаты в H^+-форме.

Благодарности. Автор благодарит сотрудника лаборатории реофизики и макрокинетики Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси З. А. Новикову за проведение измерений электрореологических свойств дисперсий на основе полученных образцов.

Acknowledgements. The author thanks Z. A. Novikov – the employee of the laboratory of rheophysics and macrokinetics of the A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus for taking measurements of the electrorheological properties of dispersions based on the obtained samples.

Список использованных источников

1. Yin, J. Electrorhelogical properties of titanate nanotube suspensions / J. Yin, X. Zhao // J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – Vol. 329. – P. 153–160. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.006

2. Yin, J. Electrorhelogy of nanofiber suspensions / J. Yin, X. Zhao // Naoscale Research Letters. – 2011. – Vol. 6. – P. 256–273. https://doi:10.1186/1556-276X-6-256

3. Bionic cactus-like titanium oxide microspheres and its smart electrorhelogical activity / Zh. Wang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Vol. 256. – P. 268–279. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.115

4. Hiang, L. Wet-Chemical Preparation of TiO_2-Based Composites with Different Morphologies and Photocatalytic Properties / L. Hiang, X. Zhao // Nanomaterials. – 2007. – Vol. 7. – P. 310–328. https://doi:10.3390/nano7100310

5. Synthesis and electrorhelogy of rod-like titanium oxide particles prepared via microwave-assisted molten-salt method / M. Sedlacik [et al.] // Colloid. Polym Sci. – 2013. – Vol. 291. – P. 1105–1111. https://doi:10.1007/s00396-012-2834-4

6. Preparation, microstructure and electrorhelogical property of nano-sized TiO_2 particle materials doped with metal oxides / Yan-Li Shang [et al.] // J. Mater Sci. – 2007. – Vol. 42. – P. 2586–2590. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1336-5

7. Yin, J. Temperature effect of rare earth-doped TiO_2 electrorhelogical fluids / J. Yin, X. Zhao // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – Vol. 34. – P. 2063–2067. https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/13/317

8. An encanced polarization mechanism for the metal cations modified amorphous TiO_2 based electrorhelogical materials / Q. Wu [et al.] // Eur. Phys. J. E. – 2005. – Vol. 17. – P. 63–67. https://doi. org./10.1140/epje/i2004-10108-y

9. Preparation and electrorhelogical effect of acetamide-modified titanate nanotube suspensions instructions / Y. Cheng [et al.] // Electro-Rheological Fluids and Magneto-Rheological Suspensions. – 2011. – P. 390–396. https://doi.org/10.1142/9789814340236-0054

10. Синтез и ионная проводимость титаната натрия $Na_2Ti_3O_7$ / И. А. Стенина [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, № 10. – С. 1292–1297.

11. Synthesis and characterization of sodium titanates $Na_2Ti_3O_7$ and $Na_2Ti_6O_{13}$ / A-L. Sauvet [et al.] // J. Solid State Chem. – 2004. – Vol. 177. – P. 4508–4515. https://doi. org./10.1016/j.jssc.2004.09.008

12. $H_2Ti_3O_7$ Nanotubes Decorated with Silver Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Atenolol / M. Hinojosa-Reyes [et al.] // J. of Nanomaterials. – 2017. – Vol. 2017. https://doi.org/10.1155/2017/9610419

13. Мурашкевич, А. Н. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния / А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. – С. 830–837.

14. Qamar, M. Photodegradation of acridine orange catalyzed by nanostructured titanium dioxide modified with platinum and silver metals / M.Qamar // Desalination. – 2010. – Vol. 254. – P. 108–113. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.006

15. Stengl, V. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO_2 nanoparticles / V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 114. – P. 217–226. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.025

16. Zhao, B. Phase and morphological transitions of titania/titanate nanostructures from an acid to an alkali hydrothermal environment / B. Zhao, Lin Lin, D. He // J. of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1. – P. 1659–1668. https://doi.org/10.1039/c2ta00755j

17. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ / M. Zhang [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: – 2004. – Vol. 217. – P. 203–210. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.03.032

18. Физико химические и электрореологические свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов / А. Н. Мурашкевич [и др.] // Коллоид. журн. – 2014. – Т. 76. – С. 506–512.

19. Titania-Silica composites: a review on the photocatalytic activity and synthesis methods / Y. Hendrix [et al.] // Journal of Nano Science and Engineering. – 2015. – Vol. 5, № 4. – P. 161–177. https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.54018

20. Epling, G. A. Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO_2 and visible light / G. A. Epling, C. Lin // Chemosphere. – 2002. – Vol. 46, N 4. – P. 561–570. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00173-4

References

1. Yin J., Zhao X. Electrorhelogical properties of titanate nanotube suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, vol. 329, pp. 153–160. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.006

2. Yin J., Zhao X. Electrorhelogy of nanofiber suspensions. *Naoscale Research Letters*, 2011, vol. 6, pp 256–273. https://doi:10.1186/1556-276X-6-256

3. Wang Z., Song X., Wang B., Tian X., Hao Ch., Chen K. Bionic cactus-like titanium oxide microspheres and its smart electrorhelogical activity. *Chemical Engineering Journal,* 2014, vol. 256. pp. 268–279. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.115

4. Xiang L., Zhao X. Wet-Chemical Preparation of TiO_2-Based Composites with Different Morphologies and Photocatalytic Properties. *Nanomaterials*, 2007, vol. 7. pp. 310–328. https://doi:10.3390/nano7100310

5. Sedlacik M., Mrlik M., Kozakova Z., Pavlinek V., Kuritka I. Synthesis and electrorhelogy of rod-like titanium oxide particles prepared via microwave-assisted molten-salt method. *Colloid and Polymer Science*, 2013, vol. 291, pp. 1105–1111. https://doi:10.1007/s00396-012-2834-4

6. Shang Yan-Li, Jia Yun-Ling, Liao Fu-Hui, Li Jun-Ran, Li Ming-Xiu, Wang Juan, Zhang Shao-Hua. Preparation, microstructure and electrorhelogical property of nano-sized TiO_2 particle materials doped with metal oxides. *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, pp. 2586–2590. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1336-5

7. Yin J., Zhao X. Temperature effect of rare earth-doped TiO_2 electrorhelogical fluids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, vol. 34, pp. 2063–2067. https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/13/317

8. Wu Q., Zhao B.Y., Fang Ch., Hu Ke Ao. An encanced polarization mechanism for the metal cations modified amorphous TiO_2 based electrorhelogical materials. *The European Physical Journal E*, 2005, vol. 17, pp. 63–67. https://doi.org./10.1140/epje/i2004-10108-y

9. Cheng Y., Guo J., Liu X., Xu G., Cui P. Preparation and electrorhelogical effect of acetamide-modified titanate nanotube suspensions instructions. *Electro-Rheological Fluids and Magneto-Rheological Suspensions,* 2011, pp. 390–396. https://doi.org/10.1142/9789814340236-0054

10. Stenina I. A., Kozina L. D., Kulova T. L., Skundin A. M., Chekannikov A. A., and Yaroslavtsev A. B. Synthesis and Ionic Conduction of Sodium Titanate $Na_2Ti_3O_7$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, no. 10, pp. 1235–1240. https://doi.org/10.1134/s003602361610020x

11. Sauvet A-L., Baliteau S., Lopes C., Fabry P. Synthesis and characterization of sodium titanates $Na_2Ti_3O_7$ and $Na_2Ti_6O_{13}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, vol. 177, pp. 4508–4515. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.09.008

12. Hinojosa-Reyes M, Camposeco-Solís R., Ruiz F., Martínez N N., González V. R., and Compeán-Jasso M. E. $H_2Ti_3O_7$ Nanotubes Decorated with Silver Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Atenolol. *Journal of Nanomaterials*, 2017, vol. 2017. https://doi.org/10.1155/2017/9610419

13. Murashkevich A. N., Alisienok O. A., Zharskii I. M. Physicochemical and Photocatalytic Properties of Nanosized Titanium Dioxide Deposited on Silicon Dioxide Microspheres. *Kinetics and Catalysis*, 2011, vol. 52, no. 6, pp. 809–816. https://doi.org/10.1134/s0023158411060140

14. Qamar, M. Photodegradation of acridine orange catalyzed by nanostructured titanium dioxide modified with platinum and silver metals. *Desalination,* 2010, vol. 254, pp. 108–113. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.006

15. Stengl V., Bakardjieva S., Murafa N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO_2 nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*., 2009, vol. 114. pp. 217–226. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.09.025

16**.** Zhao B., Lin L., He D. Phase and morphological transitions of titania/titanate nanostructures from an acid to an alkali hydrothermal environment. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, vol. 1, pp. 1659–1668. https://doi.org/10.1039/c2ta00755j

17. Zhang M., Jin Zh., Zhang J., Guo X., Yang J., Li W., Wang X., Zhang Zh. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed $H_2Ti_2O_4(OH)_2$. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2004, vol. 217, pp. 203–210. doi:10.1016/j.molcata.2004.03.032

18. Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskii I.M., Korobko E.V., Zhuravskii N.A., Novikova Z.A. Physicochemical and electrorheological properties of titanium dioxide modified with metal oxides. *Colloid Journal*, 2014, vol. 76, pp. 465–470. https://doi.org/10.1134/s1061933x14040115

19. Hendrix, Y., Lazaro Garcia, A., Yu, Q., & Brouwers, H. J. H. Titania-Silica composites: a review on the photocatalytic activity and synthesis methods. *Journal of Nano Science and Engineering*, 2015, vol. 5, (4), pp. 161–177. https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.54018

20. Epling G. A., Lin C. Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO_2 and visible light. *Chemosphere*, 2002, vol. 46, no 4, pp. 561–570. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00173-4

Информация об авторе

Мурашкевич Анна Николаевна – д-р техн. наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13[а], 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: man@belstu.by

Information about the autor

Anna N. Murashkevich – D. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian State Technological University (13[a], Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: man@belstu.by

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

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ
ANALYTICAL CHEMISTRY

УДК 542.61
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-158-165

Поступила в редакцию 11.02.2020
Received 11.02.2020

О. Н. Михнюк[1], С. М. Лещев[2], П. А. Касьянчик[2]

[1]Государственный институт повышения квалификации и переподготовки кадров таможенных органов Республики Беларусь, Минск, Беларусь
[2] Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

КОНСТАНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ГРУППОВЫЕ ИНКРЕМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ ВОДНЫЙ СОЛЕВОЙ РАСТВОР–ГЕКСАН

Аннотация. В экстракционных системах гексан–водные растворы карбоната калия, сульфата аммония и хлорида натрия изучено распределение ряда органических соединений (бензиловый спирт, тетрагидрофуран, фенол, анилин, пиридин, пиридазин, пиримидин, *n*-бутиламин, диэтиламин, триэтиламин, бензиламин). Показано, что хлорид натрия, наиболее часто применяемый в качестве высаливателя, заметно уступает по высаливающей способности карбонату калия, гидрофосфату калия и сульфату аммония, поскольку содержит в своем составе однозарядные ионы со сравнительно невысокой плотностью заряда. С применением метода групповых инкрементов на примере алифатических спиртов проведена оценка высаливающей способности ряда минеральных солей с однозарядными ионами. По величине этой способности изученные соли располагаются в следующем ряду: $NaNO_2$>NaCl>KCl~NaBr>$NaClO_4$> KJ>NH_4NO_3>NH_4SCN. При этом высаливающее действие последних четырех солей из указанного ряда невелико. На основании использования метода групповых инкрементов подтверждена природа эффекта высаливания, заключающаяся в первую очередь в усилении структуры солевого раствора и росте величины инкремента метиленовой группы (I_{CH_2}) с увеличением концентрации соли.

Ключевые слова: высаливание, газовая хроматография/масс-спектрометрия, инкремент метиленовой группы, инкремент функциональной группы, структура раствора

Для цитирования. Михнюк, О. Н. Константы распределения и групповые инкременты органических веществ в экстракционнных системах водный солевой раствор–гексан / О. Н. Михнюк, С. М. Лещев, П. А. Касьянчик // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 158–165. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-158-165

O. N. Mikhniuk[1], S. M. Leshchev[2], P. A. Kasyanchik[2]

[1]State Institute of Advanced Training and Retraining of Customs Authorities of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Belarusian State University, Minsk, Belarus

DISTRIBUTION CONSTANTS AND GROUP INCREMENTS OF ORGANIC SUBSTANCES IN THE EXTRACTION SYSTEMS OF WATER SALINE–HEXANE

Abstract. In the extraction systems of hexane–aqueous solutions of potassium carbonate, ammonium sulfate and sodium chloride, the distribution of a number of organic compounds (benzyl alcohol, tetrahydrofuran, phenol, aniline, pyridine, pyridazine, pyrimidine, n-butylamine, diethylamine, triethylamine, benzylamine) was studied. It was shown that sodium chloride, the most frequently used as a salting out agent, is noticeably inferior in salting ability to potassium carbonate, dipotassium phosphate and ammonium sulfate, since it contains singly charged ions with a relatively low charge density. Using the method of group increments on the example of aliphatic alcohols, the salting out ability of a number of mineral salts with singly charged ions was evaluated. By the value of this ability, the salts studied are arranged in the following order: $NaNO_2$ > NaCl > KCl ~ NaBr > $NaClO_4$ > KJ > NH_4NO_3 > NH_4SCN. At the same time, the salting out effect of the last four salts from the above series is small. Based on the usage of the group increment method, the nature of the salting out effect

© Михнюк О. Н., Лещев С. М., Касьянчик П. А., 2020

is additionally confirmed, which consists, first of all, in strengthening the structure of the saline solution and increasing the increment of the methylene group (I_{CH2}) with increasing the salt concentration.

Keywords: salting out, gas chromatography/mass spectrometry, methylene group increment, functional group increment, solution structure

For citation. Mikhniuk O. N., Leshchev S. M., Kasyanchik P. A. Distribution constants and group increments of organic substances in the extraction systems of water saline–hexane. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Procceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series,* 2020, vol. 56, no. 2, pp. 158–165 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-158-165

Введение. Использование эффекта высаливания в экстракции различных органических веществ из водных растворов достаточно хорошо изучено [1–3]. При этом для выяснения природы эффекта высаливания и обобщения полученных данных успешно применен метод групповых инкрементов. Для наиболее эффективных высаливателей (сульфат аммония, гидрофосфат калия, карбонат калия) исследованы только кислородсодержащие органические вещества [3, 4], поэтому имеется необходимость расширить банк данных по высаливанию этими солями других классов органических соединений. Однако в рамках инкрементного метода неизученными остается множество классов органических соединений и минеральных солей, в том числе нет достаточного количества систематизированных данных о высаливающей способности хлорида натрия, наиболее часто используемого в качестве высаливателя [1, 5]. Очевидно, что эта широко применяемая на практике соль может быть использована в качестве реперного вещества при сравнении высаливающей способности различных минеральных солей.

Цель настоящего исследования – сравнить высаливающую способность различных минеральных солей по отношению к ряду органических неэлектролитов из водных растворов, применив при этом метод групповых инкрементов. Это позволит как дополнить банк данных по экстракции в «солевых» системах, так и выяснить влияние природы и концентрации соли на величины инкрементов метиленовой (I_{CH_2}) и функциональных групп органических веществ. В свою очередь это даст возможность осуществлять как прогнозирование экстракционных процессов в солевых системах, так и целенаправленный выбор соли и ее концентрации для решения тех или иных прикладных задач.

Экспериментальная часть. Для эксперимента использовали следующие вещества: этанол, пропанол, бутанол, пентанол – для ВЭЖХ; н-гексан, тетрагидрофуран, пиридин, хлорид натрия, хлорид калия, йодид калия, бромид натрия, перхлорат натрия, нитрит натрия, нитрат аммония – х.ч.; анилин, бензиловый спирт, роданид аммония, сульфат аммония, гидрофосфат калия, карбонат калия – ч.д.а.; фенол, пиридазин – 99,0 %, Sigma Aldrich, пиримидин – 98,0 %, Sigma Aldrich, диэтиламин – 99,5 %, Acros Organics, бутиламин, триэтиламин, бензиламин – 99,0 %, Acros Organics.

Константы распределения (*P*) рассчитывали по убыли компонента в органической фазе. Готовили разбавленный раствор анализируемого вещества в органической фазе и хроматографическим методом проводили анализ полученного исходного раствора (находили площадь пика вещества $S_{исх}$).

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

Экстракцию проводили в стеклянных пробирках до установления равновесия путем встряхивания в течение 10 мин на лабораторном шейкере. Соотношение объемов водной и органической фаз подбирали таким образом, чтобы из органической фазы уходило не менее 30 %, т. е. соотношение варьировали от 10:1 до 1:50. Распределение проводили при температуре 20 ± 1 °С.

Затем проводили анализ гексановой фазы после экстракции (находили площадь пика вещества $S_{после}$). Константу распределения (*P*) рассчитывали по уравнению:

$$P = \frac{S_{(\text{после})}}{S_{(\text{исх})} - S_{(\text{после})}} \cdot \frac{V_{(\text{H}_2\text{O})}}{V_{(\text{орг})}}, \quad (1)$$

где $V_{(\text{H}_2\text{O})}$ и $V_{(\text{орг})}$ – объемы водной и гексановой фаз при экстракции соответственно.

При очень высоких константах распределения (100 и выше) солевая фаза насыщалась гексановым раствором вещества, после чего реэкстрагировалась равным объемом гексана. В этом случае константу распределения рассчитывали по уравнению:

$$P = \frac{S_{(\text{исх})} - S_{(\text{реэкстр})}}{S_{(\text{реэкстр})}}, \quad (2)$$

где $S_{\text{реэкстр}}$ – концентрация вещества в гексановом реэкстракте.

Погрешность в величинах констант распределения по данным трех параллельных измерений не превышала 20 % ($\Delta \lg P = \pm 0{,}1$). При определении констант распределения спиртов необходимо, чтобы равновесная концентрация спирта после экстракции в углеводороде не превышала значение в 0,01 М, так как спирты имеют склонность к ассоциации в углеводородах, в результате чего вместо константы распределения будут получаться значения коэффициента распределения (D) (P в отличие от D независимая от концентрации величина).

Инкременты метиленовой группы были рассчитаны из полученных lg$P$ этанола, пропанола, бутанола и н-пентанола с использованием метода наименьших квадратов [6] по уравнению:

$$I_{\text{CH}_2} = \frac{\lg P_{n+m} - \lg P_n}{m}, \quad (3)$$

где и lgP_{n+m} и lgP_n – логарифмы констант распределения спиртов, отличиающихся от m метиленовых групп. Ранее установлено, что $I_{\text{CH}_3} = 1{,}5 I_{\text{CH}_2}$ [7], тогда $I_{\text{H}} = 0{,}5 I_{\text{CH}_2}$.

Инкременты гидроксильной группы и функциональных групп органических неэлектролитов рассчитывали по уравнениям:

$$I_{\text{OH}}(\text{al}) = \lg P_{\text{эт}} - 2{,}5\, I_{\text{CH}_2}, \quad (4)$$

$$I_{\text{Ph}} = \lg P_{\text{бенз.сп}} - I_{\text{CH}_2} - I_{\text{OH}}, \quad (5)$$

$$I_{\text{OH}}(\text{ar}) = \lg P_{\text{фенол}} - I_{\text{Ph}}, \quad (6)$$

$$I_{\text{-O-}} = \text{lgP}_{\text{тгф}} - 4\, I_{\text{CH}_2}, \quad (7)$$

$$I_{\text{пиридин}} = \lg P_{\text{пиридин}} - I_{\text{H}}, \quad (8)$$

$$I_{\text{пиридазин}} = \lg P_{\text{пиридазин}} - I_{\text{H}}, \quad (9)$$

$$I_{\text{пиримидин}} = \lg P_{\text{пиримидин}} - I_{\text{H}}, \quad (10)$$

$$I_{\text{NH}_2}(\text{al}) = \lg P_{\text{бутиламин}} - 3\, I_{\text{CH}_2} - I_{\text{CH}_3}, \quad (11)$$

$$I_{\text{NH}_2}(\text{ar}) = \lg P_{\text{анилин}} - I_{\text{Ph}}, \quad (12)$$

$$I_{\text{NH}} = \lg P_{\text{диэтиламин}} - 2\, I_{\text{CH}_2} - 2\, I_{\text{CH}_3}, \quad (13)$$

$$I_{\text{N}_{\text{трет}}} = \lg P_{\text{триэтиламин}} - 3\, I_{\text{CH}_2} - 3\, I_{\text{CH}_3}, \quad (14)$$

где $\lg P_{\text{эт}}$, $\lg P_{\text{бенз.сп.}}$, $\lg P_{\text{тгф}}$, $\lg P_{\text{пиридин}}$, $\lg P_{\text{пиридазин}}$, $\lg P_{\text{фенол}}$, $\lg P_{\text{пиримидин}}$, $\lg P_{\text{анилин}}$, $\lg P_{\text{диэтиламин}}$, $\lg P_{\text{триэтиламин}}$, $\lg P_{\text{бутиламин}}$ – логарифмы констант распределения (между гексаном и водно-солевым раствором) этанола, бензилового спирта, тетрагидрофурана, пиридина, пиридазина, фенола, пиримидина, анилина, диэтиламина, триэтиламина, бутиламина соответственно.

Погрешности в величине I_{CH_2} не превышали ±0,04, а в величинах инкрементов функциональных групп не превышали ±0,2. Для хлорида натрия, хлорида калия, йодида калия, бромида натрия, перхлората натрия, нитрита натрия, нитрата аммония и роданида аммония методом наименьших квадратов были рассчитаны константы Сеченова для метиленовой группы [8, 9] по уравнению:

$$I_{CH_2} = 0{,}61 + K_{сеч}C_{соли}, \quad (15)$$

где 0,61 – величина I_{CH_2} в системе гексан–вода; $K_{сеч}$ – константа высаливания (Сеченова); $C_{соли}$ – концентрация соли в водном растворе, моль/л. Данные по экстракции веществ в системе гексан–вода были взяты из источников [3, 4].

Результаты и их обсуждение. Рассмотрим системы гексан–водные растворы карбоната калия, сульфата аммония и хлорида натрия (табл. 1 и 2). Как следует из табл. 1, значения констант распределения изученных веществ быстро увеличиваются с ростом концентрации карбоната калия и сульфата аммония (увеличение lg*P* составляет 1,5–2 единицы). Для хлорида натрия этот рост более медленный и составляет 0,5–0,8 единиц. Скорость роста во всех солевых системах является функцией массы углеводородного радикала. Однако скорость этого роста для различных солей разная, т. е. I_{CH_2} сильно зависит от природы соли.

Указанные результаты находятся в согласии с данными, полученными ранее [3, 4], для сульфата аммония, карбоната калия и гидрофосфата калия. Однако высаливающее действие хлорида натрия выражено гораздо слабее, чем для указанных солей. Основная причина этого заключается в том, что двухзарядные анионы гораздо лучше «сшивают» структуру воды [9, 10].

Анализ инкрементов функциональных групп (табл. 2) для этих систем показывает, что природа эффекта высаливания аналогична, описанной в работах [3, 4] для исследованных соединений. В частности, инкременты фенильной и метиленовой групп, а также функциональных групп, имеющих в своем составе неполярные углеводородные фрагменты (азотсодержащие гетероциклы), увеличиваются с ростом концентрации соли, в то время как инкременты функциональных групп, не содержащие в своем составе неполярных углеводородных участков (гидроксильная и эфирная группы),

Таблица 1. **Значения логарифмов констант распределения (lg*P*) для систем гексан–водные растворы хлорида натрия, карбоната калия и сульфата аммония**

Table 1. **The values of the logarithms of the distribution constants (lg*P*) for the systems of hexane–aqueous solutions of sodium chloride, potassium carbonate and ammonium sulfate**

С, М	lg*P*										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NaCl											
1,0	–0,61	0,12	–0,64	0,19	–0,21	–2,72	–1,41	–0,11	–0,28	1,37	–0,09
3,0	–0,18	0,37	–0,28	0,49	0,10	–2,40	–1,26	0,28	0,14	1,94	0,23
5,0	0,16	0,70	–0,06	0,82	0,46	–2,02	–1,10	0,58	0,53	2,41	0,48
K_2CO_3											
1,0	–0,33	0,56	–	0,05	0,04	–2,37	–1,11	0,52	0,39	2,23	0,43
3,0	0,73	1,67	–	1,02	1,15	–1,30	–0,14	1,81	1,86	4,39	1,51
5,0	1,80	2,81	–	2,47	2,01	–0,23	0,90	3,20	3,41	–	2,67
$(NH4)_2SO_4$											
2,0	–0,20	0,76	–0,05	0,29	0,08	–	–	–	–	–	–
3,0	0,23	1,06	0,24	0,91	0,33	–	–	–	–	–	–
4,0	0,72	1,45	0,59	1,66	0,72	–	–	–	–	–	–

Обозначения: 1 – бензиловый спирт, 2 – тетрагидрофуран, 3 – фенол, 4 – анилин, 5 – пиридин, 6 – пиридазин, 7 – пиримидин, 8 – бутиламин, 9 – диэтиламин, 10 – триэтиламин, 11 – бензиламин.

Notations: 1 – benzyl alcohol, 2 – tetrahydrofuran, 3 – phenol, 4 – aniline, 5 – pyridine, 6 – pyridazine, 7 – pyrimidine, 8 – butylamine, 9 – diethylamine, 10 – triethylamine, 11 – benzylamine.

Таблица 2. **Значения инкрементов метиленовой, гидроксильной и функциональных групп для систем гексан–водные растворы хлорида натрия, карбоната калия и сульфата аммония**

Table 2. **The values of the increments of methylene, hydroxyl and functional groups for systems of hexane–aqueous solutions of sodium chloride, potassium carbonate and ammonium sulfate**

С, М	I											
	$-CH_2-$	Ph-	-OH (al)	-OH (ar)	-O-	Пиридин	Пиридазин	Пиримидин	$-NH_2$ (ar)	$-NH_2$ (al)	-NH-	-N (трет)
0	0,61*	2,0*	–3,6*	–3,0*	–2,4*	–0,7*	–3,1	–1,8*	–2,3*	–3,2	–3,7	–3,7
NaCl												
1,0	0,67	2,3	–3,6	–2,9	–2,6	–0,6	–3,1	–1,8	–2,1	–3,1	–3,6	–3,7
3,0	0,76	2,6	–3,5	–2,9	–2,6	–0,3	–2,8	–1,6	–2,1	–3,1	–3,6	–3,7
5,0	0,80	2,8	–3,4	–2,8	–2,5	0,1	–2,4	–1,5	–1,9	–3,0	–3,5	–3,6
K_2CO_3												
1,0	0,78**	2,7	–3,8	–	–2,6	–0,4	–2,8	–1,5	–	–3,0	–3,5	–3,6
3,0	1,07**	3,4	–3,7	–	–2,6	0,6	–1,8	–0,7	–	–3,0	–3,5	–3,6
5,0	1,35**	4,1	–3,7	–	–2,6	1,3	–0,9	0,2	–	–2,9	–3,4	–
$(NH_4)_2SO_4$												
2,0	0,78	2,5	–3,5	–2,6	–2,4	–0,3	–	–	–	–	–	–
3,0	0,86	2,8	–3,4	–2,6	–2,3	–0,1	–	–	–	–	–	–
4,0	0,93	3,2	–3,4	–2,6	–2,2	0,3	–	–	–	–	–	–

Примечание. * Из работы [3]. ** Из работы [4].

сравнительно мало меняются с ростом концентрации соли. Обращает на себя внимание и то, что скорость роста I_{CH_2} для хлорида натрия весьма невелика по сравнению с исследованными солями, содержащими двухзарядные ионы. В целом рост I_{CH_2} при изменении концентрации NaCl от 0 до насыщения составляет 0,19 единиц. Это объясняется тем, что ион хлора однозарядный и отрицательно гидратирован [11], а ион натрия в этом случае вносит существенный вклад в «структурирование» солевого раствора.

Представляет интерес сравнить высаливающее действие по отношению к CH_2-группе солей с однозарядными ионами. Поскольку эти соли содержат в своем большинстве ионы с меньшей плотностью заряда, чем у хлорида натрия и не представляют значительного практического интереса, то их высаливающее действие будет выражено в меньшей степени. Поэтому изучение этого явления проводилось на примере алифатических спиртов (табл. 3). Можно предположить, что большинство указанных солей могут «разрыхлять» структуру воду, поскольку содержат ионы большого размера.

Таблица 3. **Значения логарифмов констант распределения (lg$P$) и инкрементов метиленовой (I_{CH_2}) и гидроксильной групп (I_{OH}) для алифатических спиртов в системе гексан–водные растворы солей**

Table 3. **The values of the logarithms of the distribution constants (lg$P$) and increments of methylene (I_{CH_2}) and hydroxyl groups (I_{OH}) for aliphatic alcohols in the hexane–aqueous salt solution systems**

Соль	$C_{(соли)}$, М	lg$P$				I_{CH2}	I_{OH}	$K_{сеч}$
		этанол	пропанол	бутанол	пентанол			
$NaNO_2$	2,0	–2,01	–1,11	–0,38	0,28	0,76	–3,85	0,040
	5,0	–1,77	–0,76	0,08	0,80	0,86	–3,84	
	8,0	–1,51	–0,47	0,39	1,35	0,94	–3,83	
NaCl	1,0	–1,89	–1,27	–0,44	0,09	0,67	–3,57	0,038
	3,0	–1,69	–0,91	–0,02	0,54	0,76	–3,54	
	5,0	–1,45	–0,65	0,38	0,89	0,80	–3,41	
KCl	1,0	–1,94	–1,29	–0,57	0,12	0,67	–3,61	0,037
	3,0	–1,78	–1,01	–0,20	0,52	0,74	–3,57	
	4,0	–1,72	–0,84	–0,02	0,73	0,76	–3,45	

Окончание табл. 3

Соль	$C_{(соли)}$, М	lg*P*				I_{CH2}	I_{OH}	$K_{сеч}$
		этанол	пропанол	бутанол	пентанол			
NaBr	1,0	–1,87	–1,33	–0,58	0,13	0,67	–3,61	0,037
	3,0	–1,68	–1,05	–0,31	0,47	0,72	–3,51	
	5,0	–1,40	–0,65	0,13	1,02	0,81	–3,45	
$NaClO_4$	2,0	–1,84	–1,10	–0,35	0,10	0,66	–3,42	0,024
	5,0	–1,56	–0,79	0,04	0,56	0,72	–3,31	
	8,0	–1,29	–0,43	0,56	1,08	0,81	–3,25	
KJ	1,0	–1,87	–1,34	–0,57	0,08	0,66	–3,57	0,018
	3,0	–1,73	–1,12	–0,36	0,27	0,67	–3,44	
	5,0	–1,52	–0,89	–0,09	0,59	0,71	–3,32	
NH_4NO_3	3,0	–1,82	–1,17	–0,47	0,23	0,69	–3,55	0,013
	6,0	–1,59	–0,96	–0,25	0,36	0,71	–3,46	
	9,0	–1,41	–0,77	–0,07	0,45	0,73	–3,36	
NH_4SCN	5,7	–2,06	–1,48	–0,88	0,06	0,70	–3,88	0,009
	9,5	–1,92	–1,34	–0,61	0,21	0,71	–3,76	
	15,8	–1,75	–1,15	–0,16	0,43	0,75	–3,65	

Как следует из табл. 3, с увеличением концентрации соли в растворе наблюдается рост I_{CH_2}, однако скорость этого роста, характеризуемая константой Сеченова ($K_{сеч}$), существенно зависит от природы соли. Очевидно, что наличие эффекта сильного электростатического взаимодействия между ионами превалирует над эффектом разрушения структуры воды, что ведет к малому росту I_{CH_2}. Видно, что инкремент гидроксильной группы (I_{OH}) практически не зависит от концентрации высаливающего агента. Это объясняется конкуренцией аниона-высаливателя и воды за взаимодействие с протоном гидроксильной группы спирта.

Среди однозарядных ионов имеется эффект монотонного и незначительного падения величины I_{CH_2} с увеличением размера аниона. Любопытно, что для 9 М нитрата аммония рост величины I_{CH_2} составляет всего 0,1 единицы, хотя указанный раствор близок к расплавам соли. Насыщенный раствор роданида аммония представляет собой фактически расплав соли, так как объемная доля воды в нем составляет всего около 10 %. Очевидно, что даже для крупных ионов с малой плотностью заряда эффекты разрушения ими структуры воды и ее замены на ионный расплав соли в данном случае носят компенсационный характер с незначительным превалированием второго эффекта. Любопытно, что I_{OH} в такой системе мало меняется с ростом концентрации соли.

Соли с однозарядными ионами весьма схожи между собой за исключением нитрита натрия, в котором анион имеет ангулярное строение, асимметрию распределения заряда, поляризацию связей и высокую плотность заряда на атомах. Поэтому нитрит натрия из всех солей с однозарядным анионом наиболее эффективно «сшивает» структуру воды.

Таким образом, по высаливающей способности, мерой которой является величина константы Сеченова ($K_{сеч}$), изученные соли располагаются в следующем ряду: $NaNO_2$>NaCl>KCl~NaBr>$NaClO_4$>KJ>NH_4NO_3>NH_4SCN. Но в целом соли с однозарядными анионами за исключением фторида калия [4], а также первых четырех членов вышеуказанного ряда, проявляют слабый высаливающий эффект и для применения в практике экстракции органических веществ использоваться не могут. Поэтому лучше применять соли с двух- и трехзарядными анионами.

Полученные данные дополнительно подтверждают положение о том, что природа эффекта высаливания в первую очередь заключается в усилении структуры солевого раствора. Применение метода групповых инкрементов позволяет более глубоко интерпретировать природу солевых эффектов в водных растворах солей различной природы.

Список использованных источников

1. General Principles and Strategies for Salting-Out Informed by the Hofmeister Series / A. M. Hyde [et al.] // Organic Process Research & Development. – 2017. – Vol. 21, № 9. – P. 1355–1370. https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00197

2. Применение высаливания для извлечения гидрофильных физиологически активных веществ из водных растворов для их дальнейшего хроматографического определения / С. М. Лещев [и др.] // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 494–500. http://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.004

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

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

5. Столяров, Е. Е. Определение ряда местных анестетиков в биологических жидкостях при химико-токсикологических исследованиях / Е. Е. Столяров, Ю. И. Карпенко, Т. П. Малкова // Суд.-мед. экспертиза. – 2009. – № 3. – С. 24–27.

6. Leschev, S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances // Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances / eds.: Y. Marcus, A. SenGupta. – New York: Marcel Dekker. – 2001. – Vol. 15. – P. 295–330.

7. Лещев, С. М. Влияние разветвлений углеводородного радикала органических неэлектролитов на их экстракцию из водных растворов / С. М. Лещев, В. М. Онищук // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. – 1989. – Т. 32, № 1. – С. 62–65.

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

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

10. Лещев, С. М. Границы применимости правила аддитивности инкрементов энергии Гиббса функциональных групп для описания и прогнозирования распределения органических неэлектролитов между н-октаном и водой / С. М. Лещев // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 10. – С. 1765–1771.

11. Родникова, М. Н. Особенности растворителей с пространственной сеткой Н -связей / М. Н. Родникова // Журн. физ. хим. – 1993. – Т. 67, № 2. – С. 275–280.

References

1. Hyde A. M., Zultanski S. L.,Waldman J. H., Zhong Y. L., Shevlin M., Peng F. General Principles and Strategies for Salting-Out Informed by the Hofmeister Series. *Organic Process Research & Development*, 2017, vol. 21, no. 9, pp. 1355–1370. https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00197

2. Leshchev S. M., Mikhniuk O. N., Kryzhny K. D., Zayats M. F. The use of salting out for the extraction of hydrophilic biologically active substances from the aqueous solutions for their further chromatographic determination. *Analitika i kontrol' = Analytics and Control*, 2019, vol. 23, no. 4, pp. 494–500 (in Russian). https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.004

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

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

5. Stolyarov E. E. Karpenko Yu. I., Malkova T. P. Determination of a number of local anesthetics in biological fluids during chemical toxicological studies. *Sudebno-medicinskaya ekspertiza = Forensic-medical ekspertiza*, 2009, no. 3, pp. 24–27 (in Russian).

6. Leschev S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances. Marcus Y., SenGupta A. K. (eds.). *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*. New York, Marcel Dekker, 2001, vol. 15, p. 295–330.

7. Leshchev S. M., Onishchuk V. M. The effect of branched hydrocarbon radicals on organic non-electrolytes on their extraction from aqueous solutions. *Izvestiya vuzov SSSR. Himiya i himicheskaya tekhnologoiya* [Proceedings of the universities of the USSR. Chemistry and chemical technology], 1989, vol. 32, no. 1, pp. 62–65 (in Russian).

8. Leshchev S. M., Zaidzel A. V., Furs S. F. Possibilities of using additive calculation methods to describe and predict the extraction of organic non-electrolytes of a cyclic structure. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya* [Bulletin of the Belarusian State University. Series 2, Chemistry. Biology. Geography], 2009, no. 2, pp. 20–25 (in Russian).

9. Leshchev S. M., Zaidzel A. V., Kondrev V. S. The nature and quantitative assessment of the effects of intramolecular interactions in molecules of organic non-electrolytes – benzene derivatives. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya* [Bulletin of the Belarusian State University. Series 2, Chemistry. Biology. Geography], 2010, no. 2, pp. 22–26 (in Russian).

10. Leshchev S. M. The applicability limits of the Gibbs energy increment rule for functional groups to describe and predict the distribution of organic non-electrolytes between n-octane and water. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2002, vol. 76, no. 10, pp. 1765–1771 (in Russian).

11. Rodnikova M. N. Features of solvents with a spatial network of H-bonds. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1993, vol. 67, no. 2, pp. 275–280 (in Russian) of the Customs

Информация об авторах

Ольга Николаевна Михнюк – главный эксперт тамож. лаб. Государственный институт повышения квалификации и переподготовки кадров таможенных органов Республики Беларусь (ул. Могилевская, 45/4, 220007, Минск, Республика Беларусь); аспирант. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mikhniuk.volha@yahoo.com

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

Петр Александрович Касьянчик – магистрант. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: petr.kasyanchik@mail.ru

Information about the authors

Olga N. Mikhniuk – Chief expert of the Customs laboratory. State Institution of Advanced Training and Retraining of the Customs of the Republic of Belarus (45/4, Mogilevskaya Str., 220007, Minsk, Republic of Belarus). Postgraduate student. Belorusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikhniuk.volha@yahoo.com

Sergei M. Leschev – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Petr A. Kasyanchik – Graduate student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petr.kasyanchik@mail.ru

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

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.831.3
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-38-166-180

Поступила в редакцию 24.01.2020
Received 24.01.2020

Ж. В. Игнатович

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

СИНТЕЗ ХИМЕРНЫХ АМИДОВ 2-АРИЛАМИНОПИРИМИДИНОВОГО РЯДА

Аннотация. Рассмотрены методические подходы к синтезу 2-арил-аминопиримидиновых амидов с прогнозируемой противоопухолевой активностью с использованием конструирования химерных молекул путем комбинирования фармакофорных фрагментов известных противоопухолевых лекарственных препаратов. Представлены результаты по синтезу химерных амидов, в которых наряду с 2-аминопиримидиновым фрагментом имеются фрагменты других азот- и кислородсодержащих гетероциклов (пиперазина, морфолина, изоксазола и др.), ароматических циклов (бензола, метилнитроанилина, фенилендиамина) и функциональные (метил-, амино-, карбокси- и др.) группы в различных положениях молекулы.

Ключевые слова: производные 2-ариламинопиримидина, синтез, хлорангидриды кислот, ингибиторы киназ, химерный

Для цитирования. Игнатович, Ж. В. Синтез химерных амидов 2-ариламинопиримидинового ряда / Ж. В. Игнатович // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 166–180. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-166-180

Zh. V. Ignatovich

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

SYNTHESIS OF CHIMERIC AMIDES OF 2-ARILAMINOPYRIMIDINE SERIES

Abstract. Methodological approaches to the synthesis of 2-arylpyrimidine amides with predicted antitumor activity using the design of chimeric molecules by combining pharmacophore fragments of known antitumor drugs are considered. The results of the synthesis of chimeric amides containing, along with the 2-amino-pyrimidine fragment, fragments of other nitrogen and oxygen-containing heterocycles (piperazine, morpholine, isoxazole, etc.), aromatic cycles (benzene, methylnitroaniline, phenylenediamine) and functional (methyl-, amino-, carboxy-, etc.) groups in different positions of the molecule, are presented.

Keywords: 2-arylaminopyrimidine derivatives, synthesis, acid chlorides, kinase inhibitors, chimeric

For citation. Ignatovich Zh. V. Synthesis of chimeric amides of 2-arilaminopyrimidine series // *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 166–180 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-166-180

Введение. Катализируя процесс фосфорилирования белков, протеинкиназы (фосфотрансферазы) играют важную роль в функционировании внутриклеточных сигнальных путей, включая контроль клеточного роста и деления. Непредвиденные мутации и/или активации киназ вызывают деструктивные процессы в нормальных клетках, их дерегуляцию и сверхэкспрессию и являются причиной заболеваний, связанных с патологией развития клетки – рака, диабета, нарушений метаболизма, аутоиммунных, воспалительных, нейровегетативных и др. заболеваний. Ингибирование киназ – цель лекарственной терапии этих заболеваний, поэтому исследования в области разработки противоопухолевых лекарств сегодня направлены на поиск ингибиторов активности белков-ферментов опухолевых процессов – органических соединений направленного патогенетического действия [1].

Начиная с 70-х годов прошлого века, десятки производных пиримидина были синтезированы и испытаны на противоопухолевую активность, и открытие в конце 90-х годов в ряду 2-ариламинопиримидиновых амидов специфического ингибитора Bcr-Abl тирозинкиназы Иматиниба явилось выдающимся результатом органической химии и фармакологии.

© Игнатович Ж. В., 2020

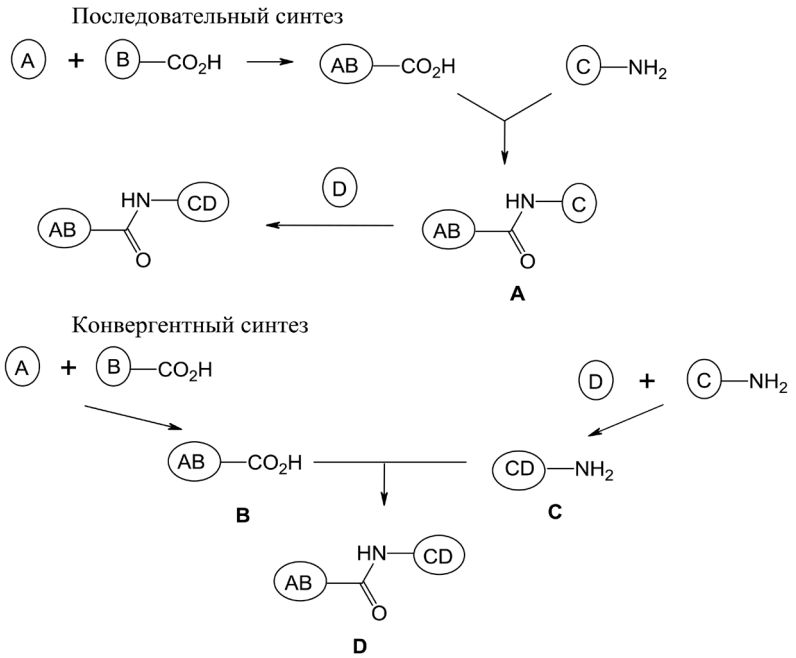
Синтетические ингибиторы киназ – чрезвычайно эффективные средства в лечении различных типов рака, однако возникающая на поздних стадиях химиотерапии устойчивость к лекарственной терапии, обусловленная мутацией киназ, стала причиной особого внимания к созданию противоопухолевых препаратов с мультикиназным профилем активности (MTDDa, *multitarget drug discovery*) [2–4]. Воздействуя на более чем одно звено цепи опухолевого процесса, в том числе на мутированные ферменты, такие препараты смогли обеспечить большую эффективность лечения. Стратегией направленного органического синтеза соединений с противоопухолевой активностью определенного терапевтического профиля является конструирование химерных молекул путем комбинирования фармакофорных фрагментов [5–7].

Анализ научной и патентной литературы показывает, что фрагменты азотсодержащих гетероциклических соединений (пиримидин, пиперазин, морфолин, имидазол) и функциональные азотсодержащие группы являются фармакофорными элементами структуры органических соединений, обладающих разнообразием фармакологических свойств, действующих веществ известных лекарственных препаратов, в том числе противоопухолевых [7]. В связи с этим актуальным является синтез новых производных 2-ариламинопиримидина с прогнозируемой противоопухолевой активностью.

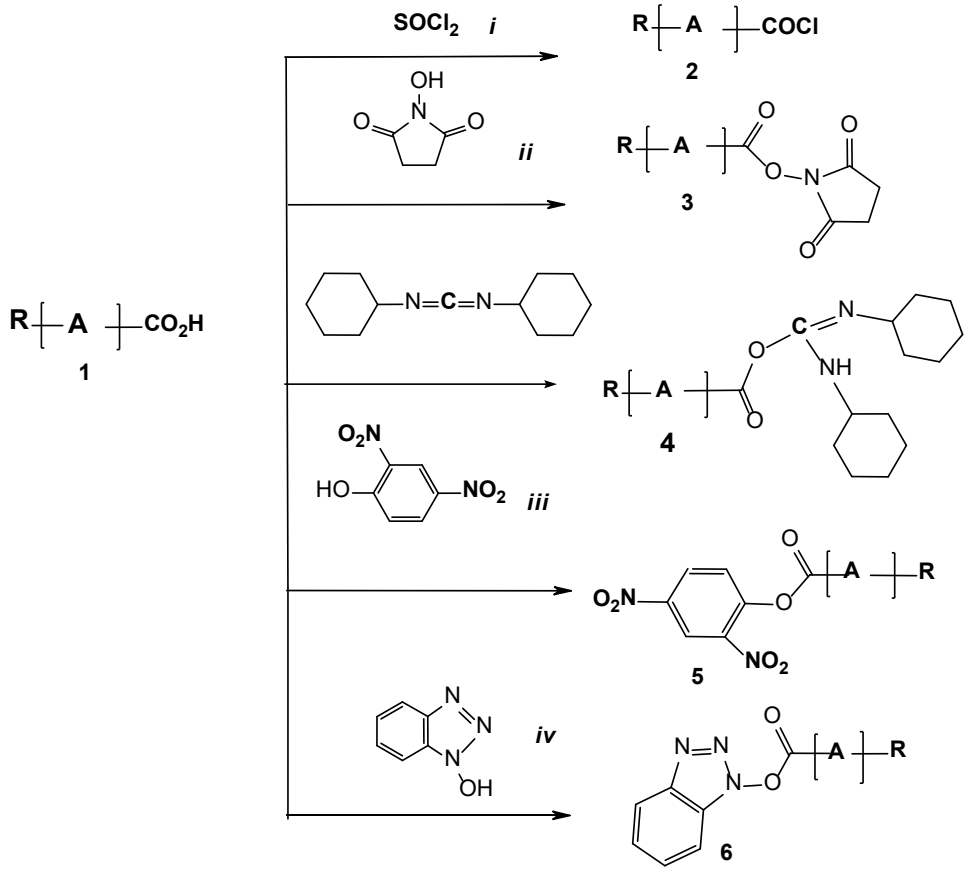
Примечательно, что органические соединения с амидным фрагментом – одни из самых востребованных в качестве действующих веществ фармацевтических препаратов и широко представлены в арсенале современных лекарственных средств [8]. Амидный фрагмент молекул соединений – ингибиторов киназ является ключевым фармакофором для проявления противоопухолевой активности, за счет которого в основном обеспечивается связывание ингибитора с ферментом.

Представлены результаты по синтезу химерных амидов 2-ариламинопиримидинового ряда, в которых кроме фармакофорного 2-аминопиримидинового фрагмента имеются фрагменты других гетероциклов (пиперазина, морфолина, изоксазола и др.), ароматических циклов (бензола, метилнитроанилина, фенилендиамина) и функциональные (метил-, амино-, карбокси- и др.) группы в различных положениях молекулы. Многие из них представляют собой аналоги по структуре известных противоопухолевых лекарственных препаратов и являются потенциальными ингибиторами киназ.

Для получения амидов с различным расположением гетероциклических и амидных фрагментов использовали последовательную и конвергентную схему образования амидной связи. При последовательном синтезе амидная связь формируется на одной из стадий синтеза (соединение **A**) с последующим превращением ключевого промежуточного соединения **A** за одну или несколько последующих стадий в целевую молекулу **D**. В конвергентной схеме формирование амидной связи происходит в заключительной стадии синтеза из предварительно полученных ключевых соединений – производных кислоты **B** и амина **C**:



Известными реакциями образования амидной связи являются ацилирование аминов хлорангидридами **2** кислот, либо аминолиз N-гидроксисукцинимидного **3**, карбодиимидного **4**, *пара*-нитрофенилового **5**, N-гидроксибензотриазолилового **6** активированных эфиров кислоты **1**:



i)$SOCl_2$, Et_3N или Py, Δ; ii) DCC, THP, 60 °C; iii) THP, Δ; iv) DCC, DMAP, CH_2Cl_2, 25 °C;

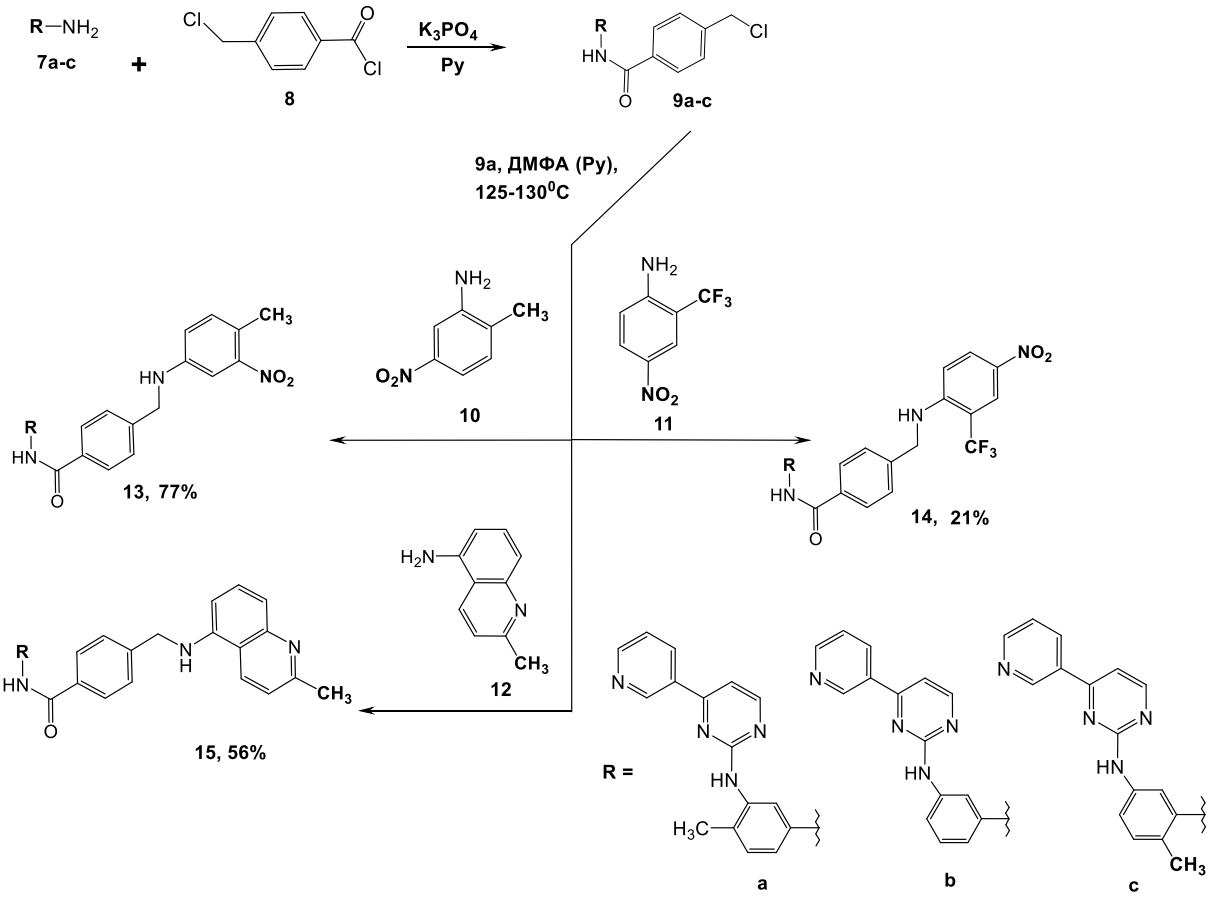
Методика исследований. Получение амидов с использованием карбодиимидного метода, как разновидности метода активированных эфиров, имеет преимущество в высокой скорости и возможности проведения синтеза в водной среде. Однако использование дициклогексилкарбодиимида DCC для получения активированного эфира кислоты **4** приводило к образованию значительного количества N-циклогексилмочевины, в результате чего затруднялось выделение целевого продукта и уменьшался его выход. В дальнейших синтезах для активирования кислоты использовали 2,4-динитрофенол или N-гидроксибензотриазол, реакция которых с кислотой **1** дает соответствующие эфиры **5, 6,** активно вступающие далее в реакцию аминолиза.

Синтез амидов с использованием хлорангидридов кислот – один из наиболее эффективных способов получения амидов, особенно в тех случаях, когда исходные соединения – амин и кислота не имеют лабильных функциональных заместителей и асимметрических центров. Так, 2-ариламинопиримидинбензамиды были синтезированы по схеме последовательного синтеза, которая включает ацилирование пиримидинаминоанилина **7** хлорметилбензоилхлоридом **8** и последующее алкилирование полученным ключевым 4-(хлорметил)-N-{4-метил-3-[4-(пиридин-3-ил)пиримидин-2-иламино]-фенил}бензамидом **9** ароматических аминов **10**–**12**.

Соединения **9 a–c** получали с выходом до 94 % из 1 экв. амина и 1 экв. хлорангидрида 4-хлорметилбензойной кислоты **8** с 2,5 экв. основания K_3PO_4 с использованием методики [9].

Идентификация бензамидов **9 a–c** спектральными методами основана на наличии в ИК спектре полосы валентных колебаний карбонильной (1670 $см^{-1}$) и NH (1592 $см^{-1}$) групп амидного фраг-

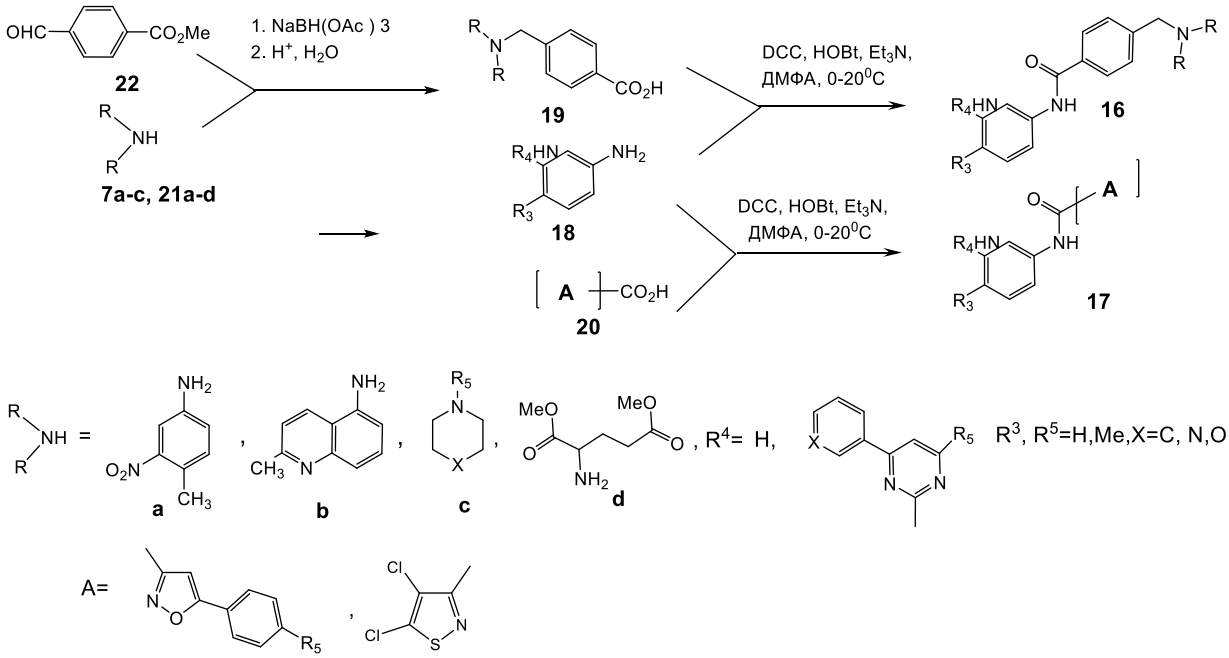
мента; в спектре ЯМР ^{1}H – сигналов амидного протона HN–C=O (10,20 м.д. δ) и протонов хлорметиленовой группы (4,78 м.д.); в спектре ЯМР ^{13}C – сигналов атомов углерода четырех ароматических циклов и группы C=O (107–164 м.д. δ), метиленового атома углерода (45,21 м.д.) и атома углерода метильного заместителя (17,44 м.д.).



На второй стадии амидом **9 a** при нагревании в диметилформамиде, пиридине либо без растворителя алкилировали амины **10**–**12**, получая амиды **13**–**15**, строение которых подтверждено данными ИК спектров и спектров ЯМР ^{1}H, ^{13}C. Путем варьирования строения амина предложенная схема синтеза обеспечивает широкий спектр амидов, однако невысокие выходы и трудоемкость выделения и очистки продуктов являются основной причиной, по которой в большинстве случаев использование этой схемы менее эффективно, чем конвергентной. По конвергентной схеме с использованием реакции ацилирования амина производным кислоты в заключительной стадии осуществлен синтез новых функционализированных амидов **16, 17** из аминов **18** и замещенных арилкарбоновых кислот **19, 20**, содержащих в качестве заместителя остаток ароматического либо гетероциклического амина. Предложенная схема обеспечивает возможность введения фармакофоров как в кислотный, так и основной фрагмент молекулы и является наиболее универсальной [10].

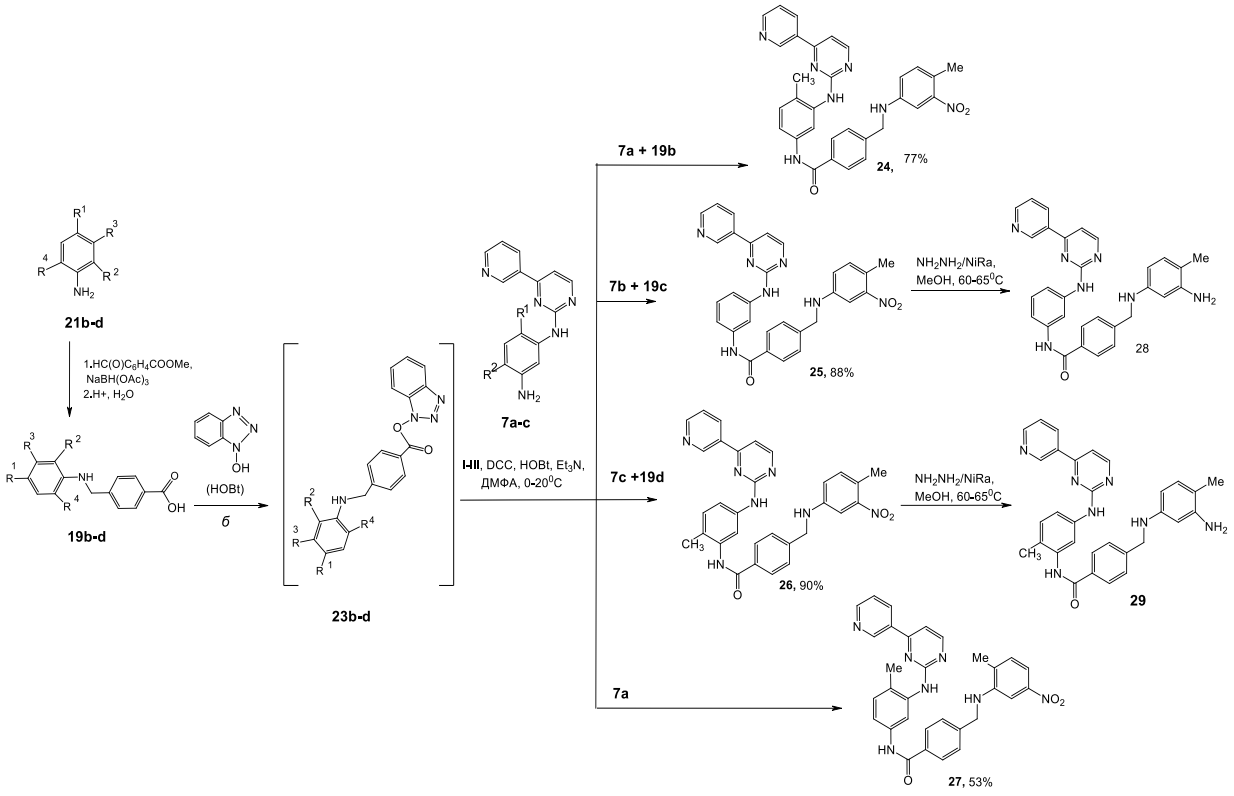
Исходные кислоты **19** были получены восстановительным алкилированием аминов **7 a–c**, **21 a–d** 4-карбметоксибензальдегидом **22** в присутствии триацетоксиборгидрида натрия по ранее разработанной нами методике с выходом 85–95 % [11,12].

Наиболее эффективным методом формирования амидной связи был аминолиз кислот через промежуточные активированные гидроксибензотриазолильные эфиры типа **6** соответствующими аминами с использованием известных подходов, которые были нами модифицированы [13]. Разработанные методики описываются в экспериментальной части данной работы.



Амины вводили в реакцию в виде оснований, а кислоты – в виде гидрохлоридов. Синтез амидов осуществляли в растворе ДМФА в присутствии Et_3N, N-гидроксибензотриазола и дициклогексилкарбодиимида (ДЦК) по разработанной нами методике [10].

Синтез амидов путем ацилирования аминов активированным эфиром проводили в два этапа. Сначала раствор кислоты, избыток 1-гидроксибензотриазола (HOBt) и дициклогексилкарбодиимида (DCC) в хлористом метилене перемешивали при 18–20 °C в течение 15–18 ч, затем (после отделения осадка образовавшейся дициклогексилмочевины) в полученный раствор гид-

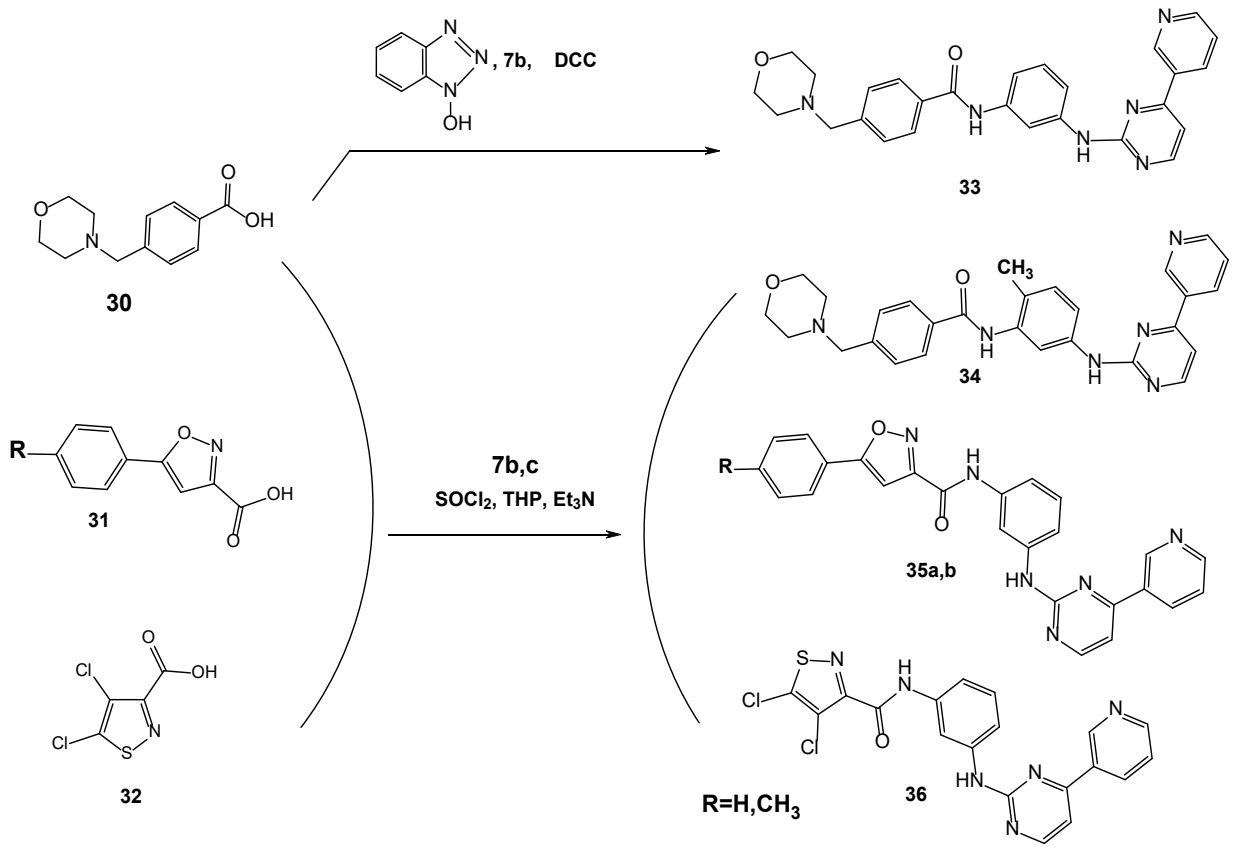


19b, 21b, 23b, R^1 = Me, R^2=H; **19c, 21c, 23c**, R^1 = R^2=H; **19d, 21d, 23d**, R^1 =H, R^2 =Me;
24, R^1=Me, R^2=R^4=H, R^3=NO_2; **25**, **28** R^1=R^2=R^4=H, R^3=NO_2 **26, 29** R^1=R^2=H, R^3=NO_2, R^4=Me

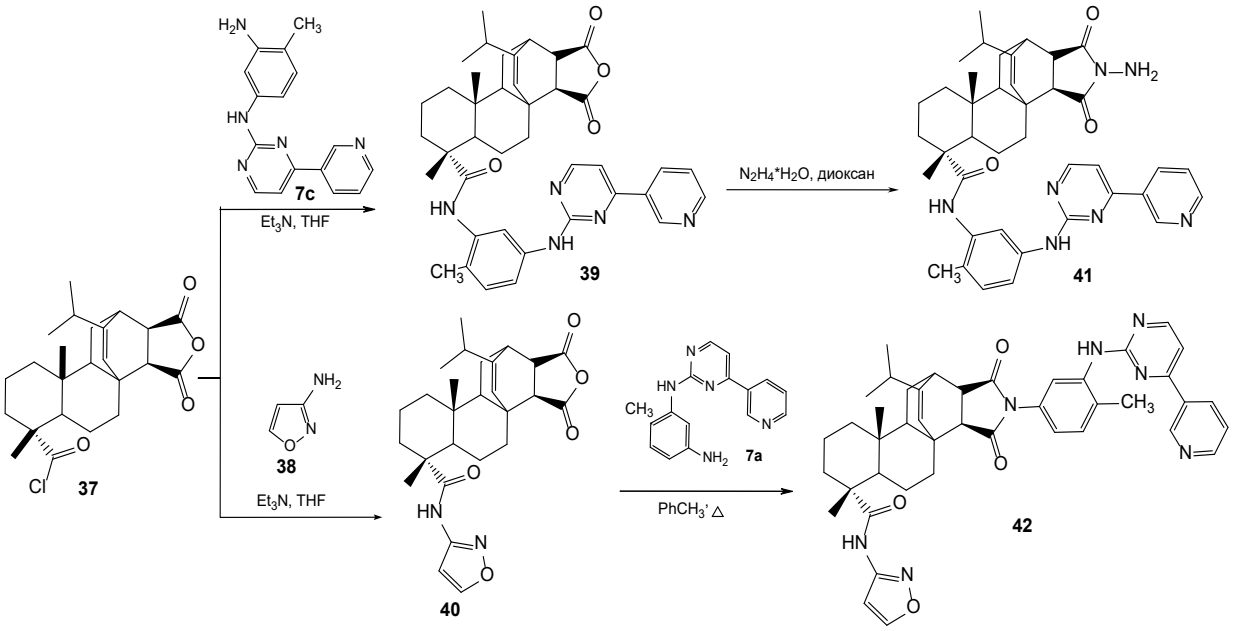
роксибензотриазольного эфира вводили амин и перемешивали в течение 36 ч при 18–20 °С в присутствии каталитических количеств 2-диметиламинопиридина (DMAP). Вследствие увеличения электрофильности карбонильного углерода эфиры легко подвергаются аминолизу при комнатной температуре. Применение данной методики позволяет проводить реакцию без нагревания, однако по сравнению с ацилированием хлорангидридом синтез является более продолжительным. С использованием конвергентной схемы схемы амиды **24**–**27** получены с выходом 65–90 % [10].

Из нитрозамещенных амидов **25, 26** аминозамещенные амиды **28, 29** получены восстановлением гидразин гидратом в присутствии скелетного катализатора (Ni Ренея), применение которого позволяет проводить процесс восстановления ароматической нитрогруппы в достаточно мягких условиях при атмосферном давлении и невысоких температурах. Восстановление проводили путем прибавления последовательно к суспензии нитрозамещенного амида в метаноле никеля Ренея и 80 %-ного водного раствора гидразин гидрата по разработанному нами методу [14].

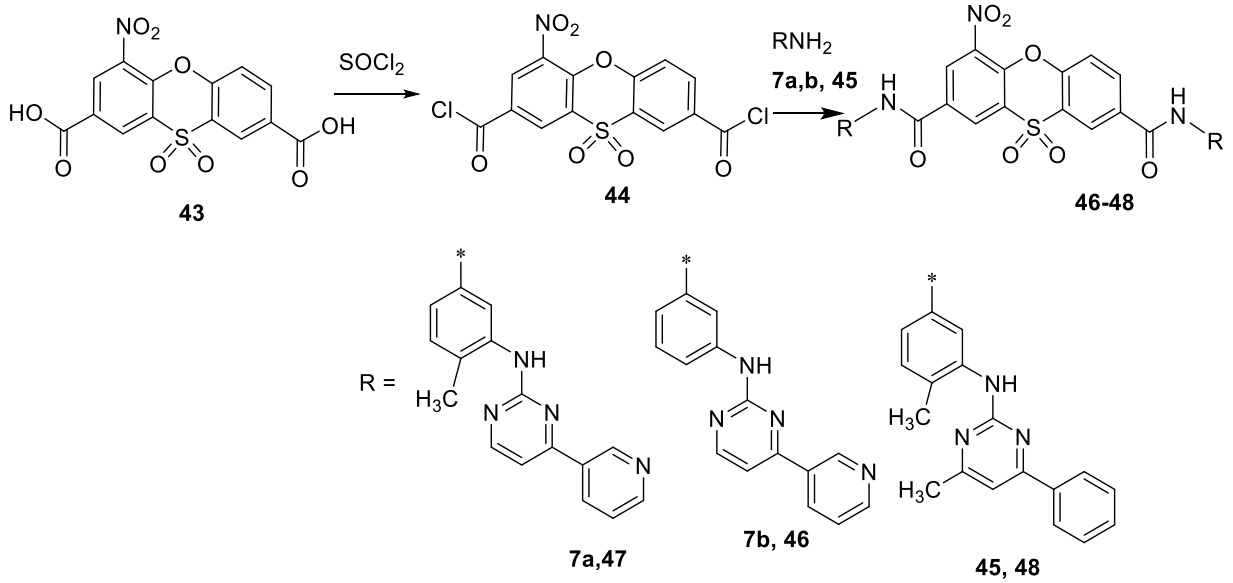
Синтез новых арил(гетарил)замещенных бензамидов, содержащих в структуре фармакофорные фрагменты 2-аминопиримидина, морфолина, изоксазола и изотиазола, осуществлен по конвергентной схеме ацилирования 2-арилпиримидиновых аминов хлорангидридами морфолинометилбензойной и 1,2-азолил-3-карбоновых кислот [15]. Амид **33** кислоты **30** синтезированы аминолизом бензотриазолилового эфира кислоты ариламинопиримидином **7 b** либо ацилированием аминов хлорангидридом кислоты **30** в ДМФА. Ацилирование аминов **7 b, c** кислотами **31** и **32** проводили в растворе ТГФ с применением триэтиламина в качестве акцептора хлористого водорода, получая соответствующие амиды **35** и **36** с выходами 70–90 %:



Ранее нами был описан синтез амидов на основе производных малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот [16]. Ацилированием 3-аминоизоксазола **38** и замещенного 2-ариламинопиримидина **7 c** хлорангидридом малеопимаровой кислоты **37** получены амиды **39** и **40**. Реакцией амида **40** с 2-ариламинопиримидином **7 a** синтезирован амидоимид **42.** N-{2-Метил-5-[4-(пиридин-3-ил)пиримидин-2-иламино]фенил}амид малеопимаровой кислоты **39**, содержащий фармакофорный фрагмент 2-ариламинопиримидина, взаимодействием с гидразин гидратом превращен в амидоимид **41:**

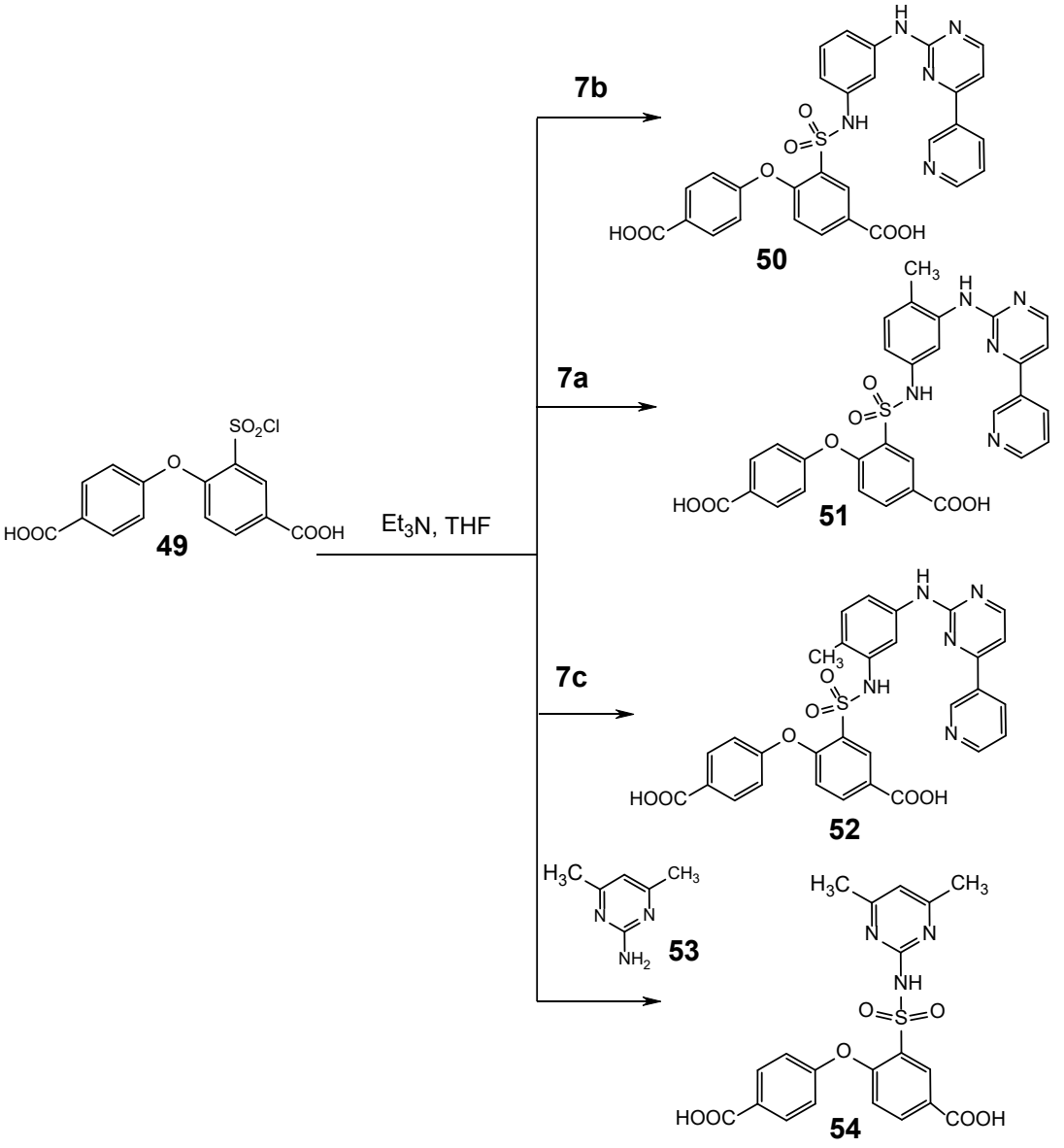


В ряду производных феноксатиина, так же как и в ряду 2-аминопиримидиновых сульфамидов найдены селективные ингибиторы ферментов, поэтому синтез новых производных феноксатиина, содержащих амидный фрагмент и остатки гетероциклических аминов, представляется актуальной и перспективной задачей [17–19]. Синтез новых арил(гетарил)замещенных амидов **46**–**48**, содержащих в структуре феноксатииновый фрагмент, осуществлен путем ацилирования арилпиримидиновых аминов **7 a, 7 b, 45** дихлорангидридом **44** 4-нитро-10,10-диоксо-10λ^6-феноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты **43**. Соответствующие амиды **46**–**48** получены с выходами 45–50 %:



Синтезированы новые сульфамиды **50**–**54** 4-(4-карбоксифенил)-3-сульфобензойной кислоты, содержащие фрагменты гетероциклических аминов ряда 2-ариламинопиримидина **7 a-c** и **53** с препаративными выходом 45–70 %.

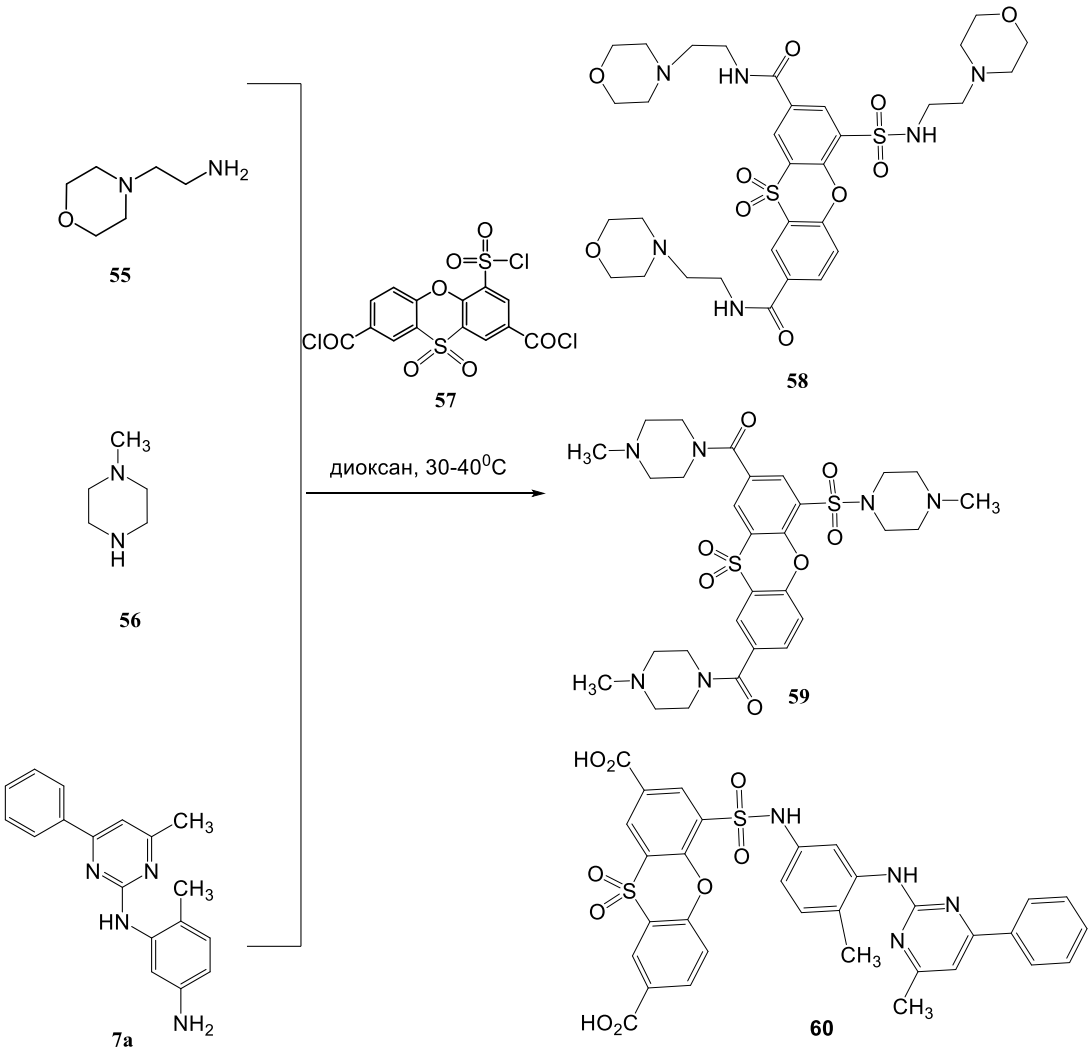
В отличие от аминов **55, 56**, реакция ацилирования пиримидинзамещенного фенилендиамина **7 a** трихлорангидридом **57** проходит избирательно по сульфохлоридной группе с образованием сульфамида **60**.

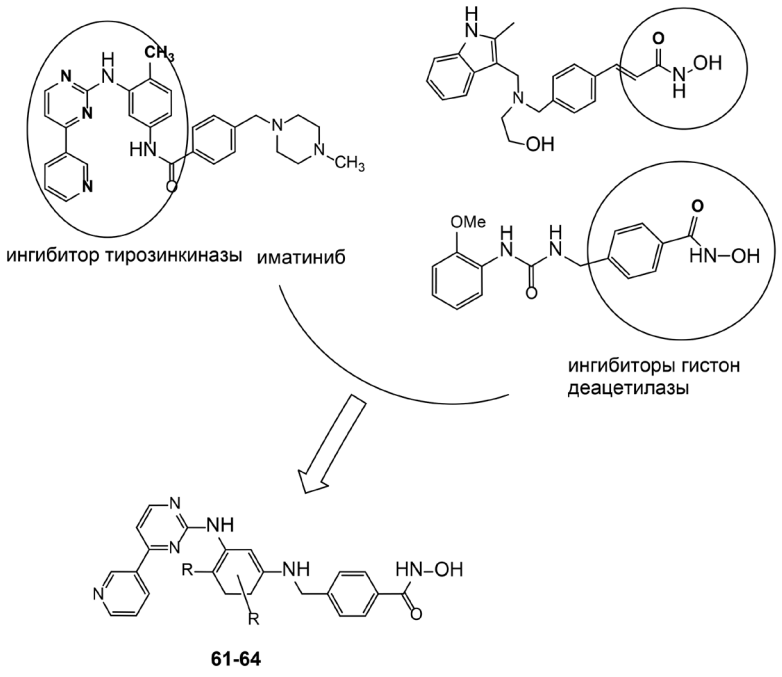


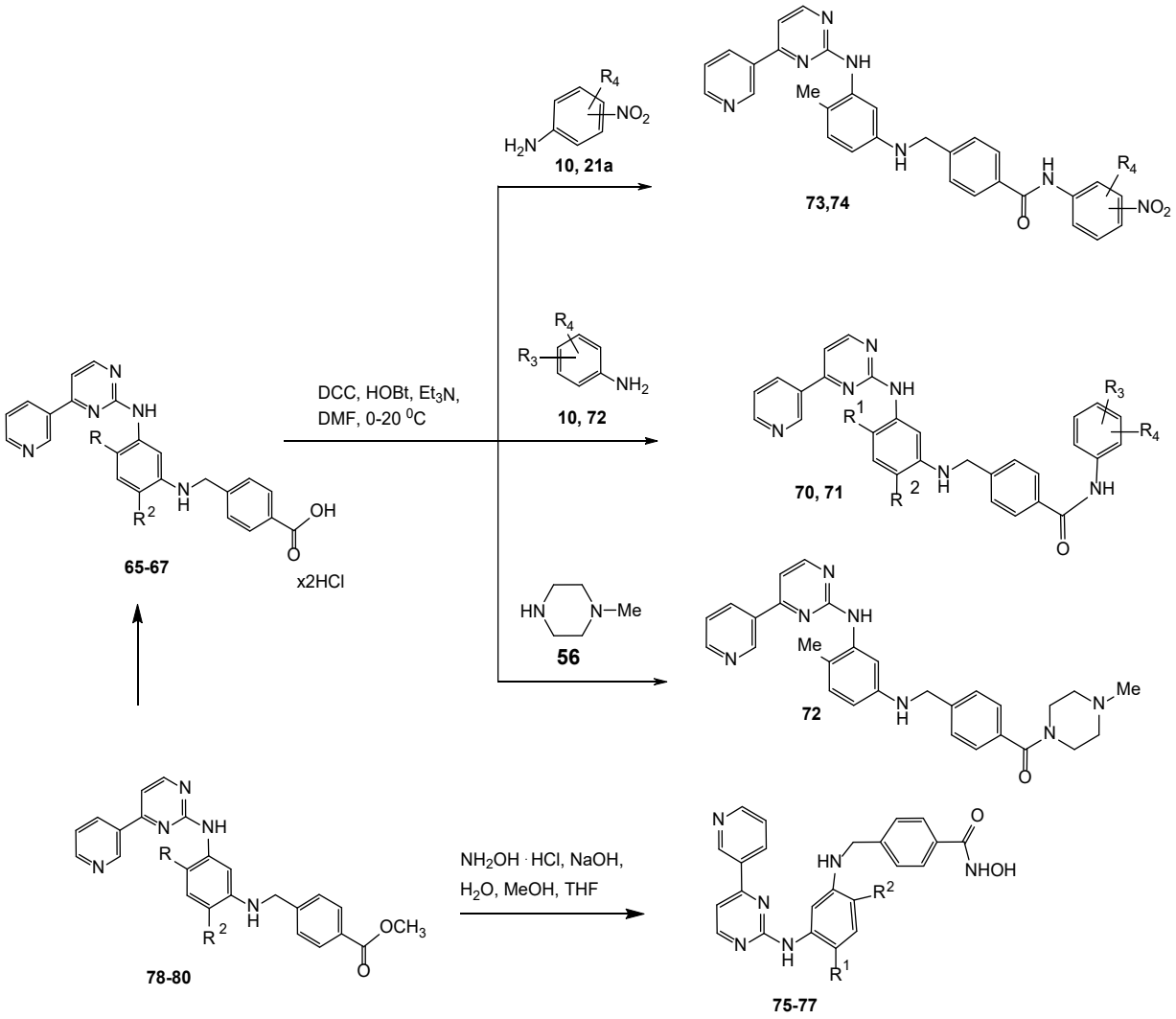
Конструирование химерных молекул арил(гетарил)замещенных бензамидов **61–64**, содержащих в структуре фармакофорные фрагменты ингибиторов тирозинкиназ и гистондеацетилаз, включает сочетание фармакофорного N-гидроксибензамидного фрагмента низкомолекулярных ингибиторов гистон деацетилаз (HDAC) с 2-ариламинопиримидиновым фрагментом ингибитора Bcr-Abl киназы [20].

Амиды **70–74** 2-ариламинопиримидинфенилкарбоновых кислот **65–67**, в которых, в отличие от амидов **24–29**, пиримидиновый фрагмент находится в кислотной части амида, а амидная группировка расположена вблизи фрагментов анилина или пиперазина, получены аминолизом бензотриазолиловых эфиров 2-ариламинопиримидинзамещенных кислот **65–67** нитро- и аминозамещенными анилинами **10, 71**, N-метилпиперазином **56**. Аминолиз бензотриазолиловых эфиров кислот **65–67** изомерными фенилендиаминами **10, 72** во всех случаях идет селективно с преимущественным образованием моноамидов кислоты с выходом 53–75 % [21].

Гидроксамовые кислоты **75–77** получены ацилированием гидроксиламина метиловыми эфирами R-{3-[4-(пиридин-3-ил)пиримидин-2-иламино]фениламино}бензойных кислот **65–67**. Эти амиды являются структурными аналогами соединений, проявляющих активность специфических ингибиторов гистон деацетилазы [22].


55
57
58
56
диоксан, 30-40^{0}C
59
7a
60


ингибитор тирозинкиназы
иматиниб
ингибиторы гистон деацетилазы
61-64



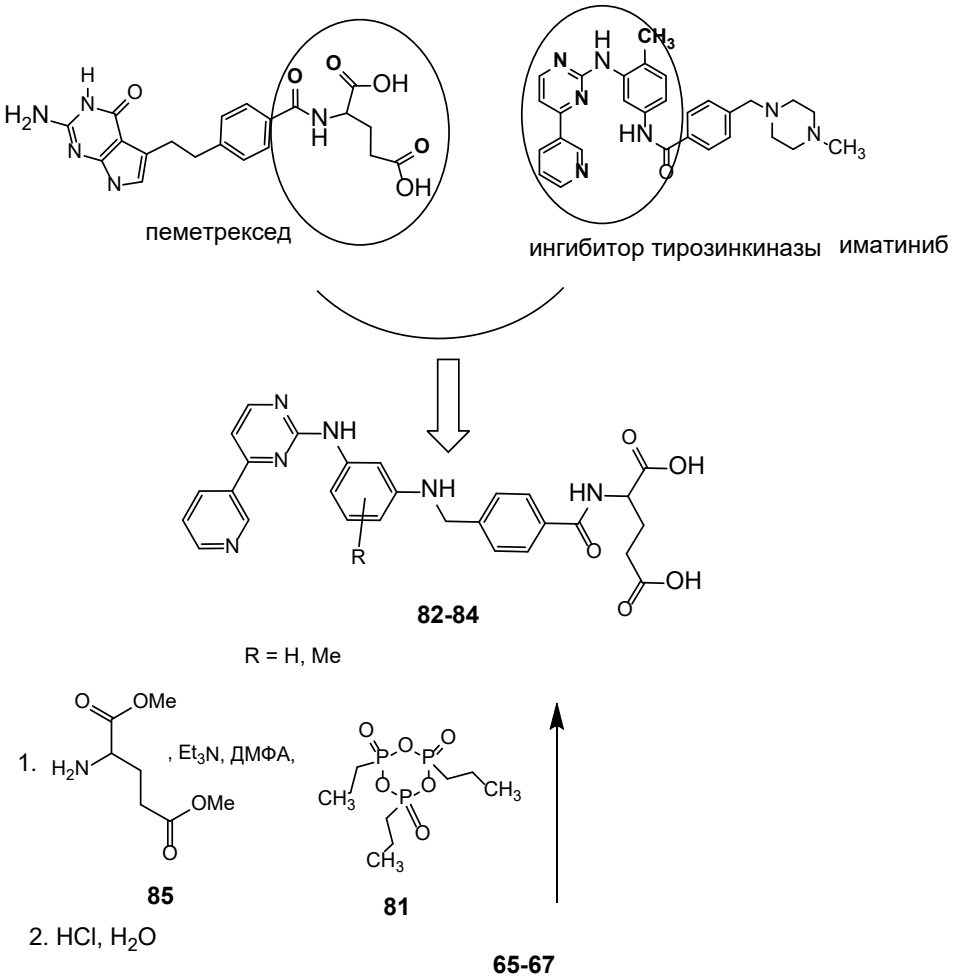
Нами также синтезированы аналоги пеметрекседа – ингибитора ферментов биосинтеза тимидиновых и пуриновых нуклеотидов – химерные амиды **82**–**84**, содержащие фармакофорный ариламинопиримидиновый фрагмент иматиниба и фрагмент амида глутаминовой кислоты [23].

Амиды **82**–**84** получены аминолизом 2-ариламинопиримидинзамещенных фенилкарбоновых кислот **65**–**67** (предварительно полученные гидролизом соответствующих эфиров **78**–**80**) диметиловым эфиром глутаминовой кислоты **85** в присутствии пропилфосфорного ангидрида **81** по модифицированной методике [24].

Строение синтезированых соединений установлено по совокупности данных элементного анализа, спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК. Наличием пика молекулярного иона $[M]^+$ ($I_{отн}$ 2–39 %) в масс-спектрах подтвержден брутто-состав продуктов, пики фрагментных ионов в масс-спектрах также подтверждают структуру амидов. В ИК спектрах соединений имеются характеристические полосы поглощения карбонильной группы амидного фрагмента (1680–1660 см$^{-1}$) и полосы деформационных колебаний связанной с ней группы NH при 1640–1590 см$^{-1}$.

В спектрах ЯМР ^{1}H соединений в области сигналов ароматических протонов (6,0–10,0 м.д. δ) имеются сигналы протонов арильного фрагмента и ароматических гетероциклов, трехпротонный синглет протонов одной или нескольких метильнх групп в области 2,05–3,00 м.д., первичной аминогруппы в области 3,40–4,80 м.д., групп NH в виде синглетов при 6,10–8,8 и HNC=O при 8,03–10,10 м.д. (в зависимости от используемого для записи спектра растворителя). Протоны пиперазинового цикла проявляются в области 2,35–3,82 м.д. Протоны групп CH_2 бензильного

фрагмента $ArCH_2N(CH_2)_4NMe$ проявляются при 4,2–4,6 м.д δ и у большинства амидов имеют константу спин-спинового взаимодействия с протоном NH равную 5,5–6,8 Гц. В этом случае сигнал протона NH аминометиленового фрагмента CH_2–NH находится в области 5,8–6,9 м.д., и проявляется в виде триплета. Сигнал протона группы NH, не связанной с C=O группой, находится при 4,26–4,55 м.д., протоны группы N-Me дают синглет при 2,24–2,35 м.д.



В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы атомов углерода ароматических циклов и группы C=O находятся в области 104–171 м.д. Сигнал в области 165,00–185,00 м.д., отсутствующий в dept-спектре, подтверждает наличие карбонильной группы. Сигналы атомов углерода циклов морфолина, пиперазина, а также метиленовых фрагментов амидов находятся в области 46–63 м.д. дифференцируются dept-спектром. В области 16,0–21,0 м.д. находятся сигналы атомов С метильных заместителей.

Амиды, синтезированные в данной работе, являются структурными аналогами соединений, проявляющих активность специфических ингибиторов киназ, и открывают перспективы для дальнейшей разработки новых лекарственных средств.

Экспериментальная часть. ИК спектры получены на Фурье-спектрометре Bruker Tenzor 27 (в таблетках KBr) в области 400–4000 $см^{-1}$. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance-500 в $CDCl_3$, DMSO-d6, внутренний стандарт – ТМС, рабочая частота 500 МГц для ^1H и 125 МГц для ^{13}C; значения химических сдвигов приведены в миллионных долях (м.д.) по шкале δ от ТМС (0 м.д.), DMSO (2,50 м.д.) в ЯМР ^1H и от $CDCl_3$ (77,0 м.д.), DMSO (39,43 м.д.) – в спектрах ЯМР ^{13}C. Наблюдение за ходом реакции и оценку индивидуальности продуктов реакций проводили методом хроматографирования в тонком слое на пластинках фирмы Merk «DC-Plasticfolien Kieselgel 60 F_{254}» в системе бутанол : этанол : NH_4OH, 8:1:1 и хлороформ : метанол, 95:5. Элемент-

ный анализ выполнен на приборе VARIO Micro Cube CHNS-анализатор. Исходные 2-ариламинопиримидинамины (**7 a–c**) получены и описаны в работе [25]. Гидрохлорид 4-(морфолинометил)бензойной кислоты **30** получен и описан в работе [12], дигидрохлориды (**65–67**) и метиловые эфиры (**78**–**80**) 4-{4(или 2,-)-метил-3-[4-(пиридин-3-ил)пиримидин-2-иламино]фенил}аминометилбензойных кислот – в работе [26]. Малеопимаровая и цитраконопимаровая кислоты получены с использованием лесохимического сырья и охарактеризованы в работе [16].

Амидирование с использованием метода активированных эфиров. *Метод А*. К перемешиваемому раствору 0,74 г (3 ммоль) 4-(4-карбоксибензил)-1-метилпиперазина **19 c** в 10 мл ТГФ при комнатной температуре прибавили 0,4 г (3,1 ммоль) N-гидроксисукцинимида. Затем реакционную смесь охладили до 0 °С и прибавили 0,7 г (3,1 ммоль) дициклогексилкарбодиимида (ДЦК). Через 1,5 ч убрали охлаждение и перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Отфильтровали осадок дициклогексилмочевины, промыли этилацетатом 2 × 30 мл. Упарили фильтрат в вакууме и кристаллизовали N-гидроксисукцинимидный эфир 4-(4-карбоксибензил)-1-метил-пиперазина из смеси этилацетат–гексан. К раствору полученного N-эфира **3 c** в 20 мл ТГФ прибавили 0,83 г (3 ммоль) 2-ариламинопиримидина **18** и кипятили в течение 6 ч. После окончания реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь упарили в вакууме. Полученный твердый осадок бензамида перекристаллизовали из смеси хлороформ–гексан.

Метод Б. К раствору 0,74 г (3 ммоль) кислоты 1 в этилацетате при охлаждении до 0 °С и перемешивании прибавили 0,57 г (3,1 ммоль) 2,4-динитрофенола и 0,7 г (3,1 ммоль) ДЦК. Через 1 ч убрали охлаждение и перемешивали при комнатной температуре еще 12 ч. Отфильтровали осадок дициклогексилмочевины, промыли его этилацетатом 2 × 30 мл. Фильтрат упарили наполовину и снова отфильтровали осадок дициклогексилмочевины. Фильтрат упарили в вакууме, а продукт кристаллизовали из смеси этилацетат–гексан. К раствору полученного 2,4-динитрофенилового эфира 5 в 20 мл ТГФ прибавили 0,83 г (3 ммоль) соответствующего амина и кипятили в течение 6 ч. После окончания реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь упарили в вакууме. Полученный твердый осадок бензамида перекристаллизовали из смеси хлороформ–гексан.

Метод В. К раствору 0,24 г (1 ммоль) кислоты **19** в хлористом метилене прибавили 1,5 ммоль ДЦК, перемешивали при комнатной температуре 10 мин и добавили 0,24 г (1,8 ммоль) 1-гидроксибензотриазола (HOBT). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 15–18 ч, затем отфильтровали осадок дициклогексилмочевины и промыли его хлористым метиленом 3 × 20 мл. К объединенным фильтратам прибавили 1 ммоль амина (**7 a–c)**, и перемешивали реакционную смесь при 18–25 °С в течение 24–36 ч. После окончания реакции (контроль ТСХ) добавили 10 мл воды, 2 мл 25 % NH_4OH и экстрагировали хлористым метиленом 3 × 20 мл, сушили Na_2SO_4 и упарили в вакууме. Полученный амид (**16, 24–26**) перекристаллизовали из смеси хлороформ–диэтиловый эфир.

Общая методика синтеза амидов ацилированием аминов хлорангидридами кислот. К раствору 1,2 ммоль (1 экв) амина (**7 a–c, 45, 53, 55, 56)** в 5 мл тетрагидрофурана добавляли 0,83 мл (6,0 ммоль, 5 экв) триэтиламина и перемешивали при комнатной температуре 30 мин. Затем порциями присыпали 1,3 ммоль (1,1 экв.) хлорангидрида (**8, 31, 32, 37, 57**) и смесь перемешивали при комнатной температуре 3–4 ч. Из реакционной смеси, используя ротационный испаритель, отгоняли половину объема растворителя, добавляли 20 мл воды и перемешивали 3 ч. Выпавший осадок амида (**34–36, 40, 46–48, 50–54, 58–60**) отфильтровывали, промывали водой (3 × 10 мл), перекристаллизовывали из смеси хлористый метилен–диэтиловый эфир.

Список использованных источников

1. Aminopyrimidine derivatives as protein kinases inhibitors. Molecular design, synthesis, and biologic activity / E. V. Koroleva [et al.] // Russ. J. Org. Chem. –2016. – Vol. 52. – P. 139–177. https:// doi.org/ 10.1134/S1070428016020019

2. Proschak, E. Polypharmacology by design: a medicinal chemist's perspective on multitargeting compounds / E. Proschak, H. Stark, D. Merk // J. Med. Chem. –2018. – Vol. 61. – P. 8120−8135. https:// doi.org/ 10.1021/acs.jmedchem.8b00760

3. Designing multi-targeted agents: An emerging anticancer drug discovery paradigm / R. G. Fu, Y. Sun, W. B. Sheng, D. F. Liao // Eur. J. Med.Chem. – 2017. – Vol. 136. – P. 195–211. https:// doi.org/ 10.1016/j.ejmech.2017.05.016

4. Dual or multitargeting inhibitors: The next generation anticancer agents / N. M. Raghavendra [et al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2018. – Vol. 143. – P. 1277–1300. https:// doi.org/ 10.1016/j.ejmech.2017.10.021

5. Morphy, R. Selectively Nonselective Kinase Inhibition: Striking the Right Balance / R. Morphy // J. Med. Chem. – 2010. – Vol. 53, no. 4. – P. 1413–1437. https:// doi.org/10.1021/jm901132v

6. Bansal, Y. Multifunctional compounds: Smart molecules for multifactorial diseases / Y. Bansal, O. Silakari // Eur. J. Med. Chem. – 2014. – Vol. 53. – P. 31–42. https:// doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.01.060

7. Van Drie, J. H. Monty Kier and the Origin of the Pharmacophore Concept [Electronic Resource] / J. H. Van Drie // Internet Electronic Journal of Molecular Design. – 2007. – Vol. 6, no. 9. – Mode of access: http://biochempress.com/Files/iejmd_2007_6_0271.pdf

8. Королева, Е. В. Синтез и применение производных 2-аминопиримидина в качестве ключевых интермедиатов химического синтеза биомолекул / Е. В. Королева, К. Н. Гусак, Ж. В. Игнатович // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 8. – С. 720–746.

9. An improved method of amide synthesis using acyl chlorides / Zhang L. [et al.] // Tetrahedron Lett. – 2009. – Vol. 50. – P. 2964 – 2966. https: // doi.org/ 10.1016/j.tetlet.2009.03.220

10. Синтез амидов арилкарбоновых кислот с фармакофорными структурными фрагментами ингибиторов тирозинкиназ / Е. В. Королева [и др.] // ЖОрХ. – 2015. – Т. 51, № 1. – С. 104–111.

11. A practical synthesis of 4-[(4-methylpiperazin-1-yl)-methyl]benzoic acid – the key precursor toward imatinib / E. V. Koroleva [et al.] // Tetrahedron Letters – 2012. – Vol. 53. – P. 5056–5058. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.06.107

12. Препаративный метод получения бензилированных гетероциклических и ароматических аминов / Е. В. Королева [и др.] // ЖОрХ. – 2013. – Т. 49, № 4. – С. 580–584.

13. Основные методы образования пептидных связей / под ред. Э. Гросса, И. Майенхоффера. – М.: Мир, 1983. – 453 с.

14. Функционально замещенные основания Шиффа в восстановительных реакциях / Е. В. Королева [и др.] // ЖОрХ. – 2013. – Т. 49, № 2. – С. 223–231.

15. Синтез новых амидов изоксазол- и изотиазолзамещенных карбоновых кислот, содержащих ариламинопиримидиновый фрагмент / Ж. В. Игнатович [и др.] // ЖОрХ. – 2018. – Т. 54, № 8. – С. 1207–1210.

16. Синтез 2-ариламинопиримидиновых амидов малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот / Е. В. Королева [и др.] // ЖОрХ. – 2012. – Т. 48, № 8. – С. 1122–1126.

17. Selective inhibitors of monoamine oxidase (MAO). 5.1-Substituted phenoxathiin inhibitors containing no nitrogen that inhibit MAO A by binding it to a hydrophobic site / M. Harfenist [et al.] // J. Med. Chem. – 1998. – Vol. 41. – P. 2118. http://doi.org/10.1021/jm970862j

18. Sulfonamides as Selective Na 1.7 Inhibitors: Optimizing Potency, Pharmacokinetics, and Metabolic Properties to Obtain Atropisomeric Quinolinone (AM-0466) that Affords Robust in Vivo Activity / R. F. Graceffa [et al.] // J. Med. Chem. – 2017. – Vol. 60 (14). – P. 5990–6017. http://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.6b01850

19. Синтез амидов 10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты / Ж. В. Игнатович [и др.] // ЖОрХ. – 2019. – Т. 55(4). – С. 583–590.

20. Histone deacetylase inhibitors: from bench to clinic / M. Paris [et al.] // J. Med. Chem. – 2008. – Vol. 51 (6). – P. 1506–1529. https://doi.org/10.1021/jm7011408.

21. Синтез N-[2(3,4)-аминофенил]-4-({4-метил-3-[4-(пиридин-3-ил)пирими-дин-2-иламино]фенил}аминометил) бензамидов / Ж. В.Игнатович [и др.] // ЖОрХ. – 2015. – Т. 51, № 10. – С. 1479–1482.

22. Design of Chimeric Histone Deacetylase- and Tyrosine Kinase-Inhibitors: A Series of Imatinib Hybrides as Potent Inhibitors of Wild-Type and Mutant BCR-ABL, PDGF-Rβ, and Histone Deacetylases // S. Mahboobi [et al.] // J. Med. Chem. – 2009. – Vol. 52. – P. 2265–2279. https://doi.org/10.1021/jm800988r

23. Игнатович, Ж. В. Синтез функционализированных амидов 2-ариламинопиримидинового ряда / Ж. В. Игнатович, Е. В. Королева // ЖОрХ. –2017. – Т. 53, № 2. – С. 255–260.

24. N-phenyl-2-pyrimidine-amine derivatives: pat. US 7081532 / H. M. Buerger, G. Caravatti, J. Zimmermann, P. W. Manley, W. Breitenstein, M. A. Cudd. – Publ. date 25.07.2006.

25. Синтез замещенных 2-ариламинопиримидинов – ключевых соединений в направленном синтезе биомолекул / Королева Е. В. [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 3. – С. 79–86.

26. Синтез новых производных арилкарбоновых кислот, содержащих гетероциклические заместители / Е. В. Королева [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 1. – С. 63–69.

References

1. Koroleva E. V., Ignatovich Zh. I., Sinyutich Yu. V., Gusak K. N. Aminopyrimidine derivatives as protein kinases inhibitors. Molecular design, synthesis, and biologic activity. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2016, vol. 52, pp. 139–177. https:// doi.org/ 10.1134/S1070428016020019

2. Proschak E., Stark H., Merk D. Polypharmacology by design: a medicinal chemist's perspective on multitargeting compounds. *Journal of Medicinal Chemistry,* 2018, vol. 61, pp. 8120−8135. https://doi.org/ 10.1021/acs.jmedchem.8b00760

3. Fu R. G., Sun Y., Sheng W. B., Liao D. F. Designing multi-targeted agents: An emerging anticancer drug discovery paradigm. *European Journal of Medicinal Chemistry,* 2017. https:// doi.org/ 10.1016/j.ejmech.2017.05.016

4. Raghavendra N. M., Pingili D., Kadasi S., Mettu A., Prasad S. V. U. M. Dual or multi-targeting inhibitors: The next generation anticancer agents. *European Journal of Medicinal Chemistry,* 2018, vol. 143, pp. 1277–1300. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.10.021

5. Morphy R. Selectively Nonselective Kinase Inhibition: Striking the Right Balance *Journal of Medicinal Chemistry*, 2010, vol. 53, no. 4, pp. 1413–1437. https:// doi.org/10.1021/jm901132v

6. Bansal Y., Silakari O. Multifunctional compounds: Smart molecules for multifactorial diseases. *Journal of Medicinal Chemistry,* 2014, vol. 53, pp. 31–42. https:// doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.01.060

7. Van Drie J. H. Monty Kier and the Origin of the Pharmacophore Concept *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, 2007, vol. 6, no. 9, pp. 271–279. https:// doi.org/10.1007/s10822-007-9142-y

8. Koroleva E. V., Gusak K. N., Ignatovich Zh. V. Synthesis and applications of 2-aminopyrimidine derivatives as key intermediates of chemical synthesis of biomolecules. *Russian Chemical Review,* 2010, vol. 79, no. 8, pp. 655–681. https://doi.org/10.1070/RC2010v079n08ABEH004116

9. Zhang L., Wang X., Wang J., Grinberg N., Krishnamurthy D., Senanay-ake C.H. An improved method of amide synthesis using acyl chlorides. *Tetrahedron Letters,* 2009, vol. 50, pp. 2964–2966. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.03.220

10. Koroleva E. V., Ignatovich J. V., Gusak K. N., Ermolinskaya A. L., Sinyutich Yu. V. Synthesis of N-aryl benzamides containing pharmacophoric tyrosine kinase inhibitor fragments. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2015, vol. 51, pp. 101–109. https://doi.org/10.1134/S1070428015010182

11. Koroleva E. V., Kadutskii A. P., Farina A. V., Ignatovich J. V., Ermolinskaya A. L., Gusak K. N., Kalinichenko E. N. A practical synthesis of 4-[(4-methylpiperazin-1-yl)-methyl]benzoic acid – the key precursor toward imatinib. *Tetrahedron Letters*, 2012, vol. 53, pp. 5056–5058. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.06.107

12. Koroleva E. V., Gusak K. N., Ignatovich Zh. V., Ermolinskaya A. L. Preparative synthesis of heterocyclic and aromatic N-benzyl amines. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2013, vol. 49, no. 4, pp. 563–567. https://doi.org/10.1134/S107042801304012X

13. Gross E., Meienhofer J. *Major methods of peptide bond formation*. Academic Press, 1979. 454 p. https://doi.org/10.1016/C2013-0-07344-6

14. Koroleva E. V., Gusak K. N., Ignatovich Zh. V., Ermolinskaya A. L. Functionally substituted Schiff bases in reduction reactions. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2013, vol. 49, pp. 212–220. https://doi.org/10.1134/S1070428013020073

15. Ignatovich Zh. V., Ermolinskaya A. L., Kletskov A. V., Potkin V. I., Koroleva E. V. Synthesis of new amides of isoxazole- and isothiazole substituted carboxylic acids containing an arylaminopyrimidine fragment. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2018, vol. 54, no. 8. pp. 1218–1222. https://doi.org/ 10.1134/S107042801808016X

16. Koroleva E. V., Gusak K. N., Ignatovich Zh. V., Ermolinskaya A. L., Bey M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis of maleopimaric and citraconopimaric amides. *Russian Journal of Organic Chemistry,* 2012, vol. 48, no. 8, pp. 1121–1125. https://doi.org/ 10.1134/S1070428012080143

17. Harfenist M. , McGee D. P. C., Reeves M. D., White H. L. Selective inhibitors of monoamine oxidase (MAO). 5. 1-Substituted phenoxathiin inhibitors containing no nitrogen that inhibit MAO A by binding it to a hydrophobic site. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1998, vol. 41, pp. 2118. http://dx.doi.org/10.1021/jm970862j

18. Graceffa R. F., Boezio A. A., Able J., Altmann S., Berry L. M., Boezio C., Butler J. R., Chu-Moyer M., Cooke M., DiMauro E. F., Dineen T. A., Feric Bojic E., Foti R. S., Fremeau R. T., Guzman-Perez A., Gao H., Gunaydin H., Huang H., Huang L., Ilch C., Jarosh M., Kornecook Thomas, Kreiman C. R., La D. S., Ligutti J., Milgram B. C., Lin M.-H. J., Marx I. E., Nguyen H. N., Peterson E. A., Rescourio G., Roberts J., Schenkel L., Shimanovich R., Sparling B. A., Stellwagen J., Taborn K., Vaida K. R., Wang J., Yeoman J., Yu V., Zhu D., Moyer B. D., Weiss M. M. Sulfonamides as Selective Na 1.7 Inhibitors: Optimizing Potency, Pharmacokinetics, and Metabolic Properties to Obtain Atropisomeric Quinolinone (AM-0466) that Affords Robust in Vivo Activity. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2017, vol. 60, no. 14, pp. 5990–6017. http:// doi.org/10.1021/acs.jmedchem.6b01850

19. Ignatovich Zh. V., Ermolinskaya A. L., Ol'khovik V. K., Matveenko Yu. V., Koroleva E. V. Synthesis of 10,10-Dioxo-10H-10λ6-phenoxathiine-2,8-dicarboxamides. *Russian Journal of Organic Chemistry,* 2019, vol. 55, no. 4, pp. 487–492. http:// doi.org/10.1134/S1070428019040110

20. Paris M., Porcelloni M., Binaschi M., Fattori D. Histone deacetylase inhibitors: from bench to clinic. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, vol. 51, no. 6, pp. 1506–1529. https://doi.10.1021/jm7011408

21. Ignatovich Zh. V., Sinyutich Yu. V., Gusak K. N., Koroleva E. V. Synthesis of N-[2(3,4)-aminophenyl]-4-({4-methyl-3-[4-(pyridin-3-yl)pyrimidin-2-ylamino] phenyl}aminomethyl)benzamides. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2015, vol. 51, no. 10, pp. 1449–1452. http:// doi.org/ 10.1134/S1070428015100164

22. Mahboobi S., Dove S., Sellmer A., Winkler M., Eichhorn E., Pongratz H., Ciossek T., Baer T., Maier T., Beckers T. Design of Chimeric Histone Deacetylase- and Tyrosine Kinase-Inhibitors: A Series of Imatinib Hybrides as Potent Inhibitors of Wild-Type and Mutant BCR-ABL, PDGF-Rβ, and Histone Deacetylases. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2009, vol. 52, pp. 2265–2279. http:// doi.org/10.1021/jm800988r

23. Ignatovich Zh. V., Koroleva E. V. Synthesis of Functionalized Amides of 2-(Arylamino)pyrimidine Series. *Russian Journal of Organic Chemistry,* 2017, vol. 53, no. 2, pp. 255–260. http://doi.org/10.1134/S1070428017020191

24. Buerger H. M., Caravatti G., Zimmermann J., Manley P. W., Breitenstein W., Cudd M. A. N-phenyl-2-pyrimidineamine derivatives. Pat. US 7081532. Publ. date 25.07.2006.

25. Koroleva E. V., Ignatovich Zh. V., Ermolinskaya A. L., Sinyutich Yu. V., Baranovsky A. V., Makhnach S. A. Synthesis of substituted 2-arylaminopyrimidines - key compounds in the directed synthesis of biomolecules. *Vestsi Natsyyna*^{l}*nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Procceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2013, no. 3, pp. 79–86 (in Russian).

26. Koroleva E. V., Ignatovich Zh. V., Ermolinskaya A. L., Yarovskaya I. Yu. Synthesis of new derivatives of aryl carboxylic acids containing heterocyclic Substituents. *Vestsi Natsyynal,nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Procceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2015, no. 1, pp. 63–69 (in Russian).

Информация об авторе

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

Information about the author

Zhanna V. Ignatovich – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatovich@ichnm.basnet.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 547.466
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-181-186

Поступила в редакцию 04.06.2019
Received 04.06.2019

Д. В. Лопатик, З. И. Куваева, О. М. Бондарева

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

СИНТЕЗ И КАРДИОПРОТЕКТОРНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АРГИНИНА СУКЦИНАТА

Аннотация. Разработаны условия синтеза и определены физико-химические показатели фармацевтической субстанции ди-L-аргинина сукцинат. В опытах на животных показана его кардиопротекторная эффективность при ишемическо-реперфузионном повреждении миокарда. Субстанция использована для получения лекарственного средства Инокардин кардиопротекторного действия.

Ключевые слова: ди-L-аргинина сукцинат, L-аргинин. янтарная кислота, Инокардин, кардиопротекторная эффективность, ишемическо-реперфузионное повреждение, кардиотропные средства

Для цитирования. Лопатик, Д. В. Синтез и кардиопротекторная эффективность аргинина сукцината / Д. В. Лопатик, З. И. Куваева, О. М. Бондарева // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 181–186. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-181-186

D. V. Lopatik, Z. I. Kuvaeva, O. M. Bondareva

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

SYNTHESIS AND CARDIOPROTECTIVE EFFECTIVENESS OF ARGININE SUCCINATES

Abstract. The synthesis was developed and physic-chemical properties of the pharmaceutical substance the di-L-arginine succinate were determined. Its cardioprotective effectiveness in cases of ischemic-reperfusion injury of the myocardium was demonstrated in experiments on rats. The substance was used to obtain the drug Inokardin of cardioprotective action.

Keywords: di-L-arginine succinate, L-arginine, L-succinic acid, Inokardin, cardioprotective effectiveness, ischemic-reperfusion injury, cardiotropic medicional products

For citation. Lopatik D. V., Kuvaeva Z. I., Bondareva O. M. Synthesis and cardioprotective effectiveness of arginine succinates. *Vestsi Natsyyanal'nai academii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 181–186 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-181-186

Введение. Исследования последних десятилетий в области сосудистой медицины позволили установить центральную роль оксида азота (NO) в обеспечении сосудистого гомеостаза. Установлено, что недостаток NO ведет к развитию эндотелиальной дисфункции, приводящей к повышению тонуса коронарных сосудов, стимуляции хемотаксиса лейкоцитов, а также росту агрегационной и адгезивной способности тромбоцитов. Единственным эндогенным источником NO в организме человека является частично заменимая аминокислота L-аргинин. Вследствие этого представляется привлекательной возможность восполнения извне дефицита NO за счет поступления в организм L-аргинина [1, 2].

Характерной особенностью L-аргинина является то, что образующийся в процессе метаболизма NO обеспечивает поддержание адекватного коронарного кровотока и его адаптацию к переменным нагрузкам. L-аргинин назначают при болезнях, связанных с нарушениями циркуляции крови: коронарной болезни сердца, стабильной стенокардии, инфаркте миокарда, сердечной недостаточности, нарушениях мозгового кровообращения [3, 4]. Применение L-аргинина совместно с рибоксином запатентовано как лекарственное средство кардиотропного действия [5].

© Лопатик Д. В., Куваева З. И., Бондарева О. М., 2020

Несомненный интерес представляют исследования, направленные на поиск повышения протекторных свойств L-аргинина путем его применения в сочетании с веществами, улучшающими энергообеспечение ишемизированного миокарда. Заслуживающим внимания в этом отношении является янтарная кислота и ее производные – сукцинаты [6, 7]. Эти соединения повышают энергопродукцию митохондрий (выход АТФ), а в условиях дефицита кислорода оказывают антигипоксическое действие, что позволяет использовать сукцинаты в качестве лекарственных препаратов широкого спектра действия, в том числе и в качестве кардиозащитных лекарственных средств.

Перспективными препаратами кардиологического действия являются лекарственные средства на основе соединения, объединяющего одновременно в составе своих молекул L-аргинин и янтарную кислоту – L-аргинина сукцинат. К настоящему времени создан ряд препаратов, содержащих указанное соединение. Так, например, выпускаемый в Украине сироп «Кардиоаргинин-Здоровье» является комбинированным препаратом на основе аргинина сукцината, аргинина аспарагината, а также аспарагинатов калия и магния [8]. Положительные клинические эффекты этого препарата заключаются в снижении артериального давления, устранении ишемии миокарда, улучшении коронарного кровообращения, устранении эндотелиальной дисфункции.

В России запатентован сбалансированный инфузионный раствор, в состав которого входит биологически активный компонент натрия-L-аргинина сукцинат [9]. Получаемый раствор Унифузол проявляет повышенную детоксицирующую активность и может быть использован для лечения заболеваний, связанных с интоксикациями организма различной тяжести. Также установлено, что Унифузол обладает специфической фармакологической активностью на модели эндотелиальной дисфункции [10].

Натрия-L-аргинина сукцинат был исследован в качестве вазодилататора в профилактике и лечении доксорубицин–индуцированной кардиотоксичности [11]. При этом было показано, что использование указанного вещества снижает кардиотоксическое действие доксорубицина, уменьшает масштаб деструкцци кардиомиоцитов, степень дисфункции левого желудочка и выраженность гипертрофии миокарда. Проведена одна фаза клинического испытания указанного средства [12].

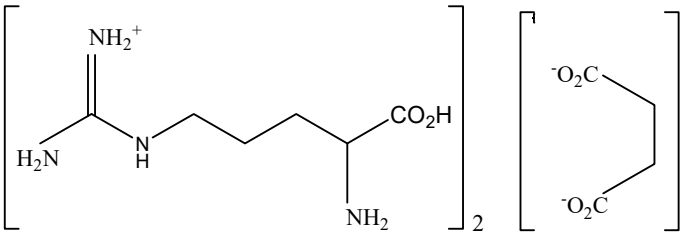
Следует отметить, что L-аргинина сукцинат, входящий в состав указанных лекарственных средств, используется не в форме субстанции. Его получают *in situ* в растворе без выделения при изготовлении препарата из исходных реагентов. В литературе отсутствуют сведения о синтезе и физико-химических свойствах субстанции L-аргинина сукцинат, который может быть использован в качестве активного вещества для разработки серии новых лекарственных средств широкого профиля действия, а также биологически активных добавок.

Цель настоящей работы – разработка препаративной методики получения фармацевтической субстанции ди-L-аргинина сукцинат, определение физико-химических показателей субстанции и терапевтического действия лекарственного средства на ее основе.

Результаты исследований и их обсуждение. Молекула L-аргинина (L-2-амино-5-гуанидилвалерьяновой кислоты) содержит гуанидиновую группу, обусловливающую его основные свойства и способность к взаимодействию с кислотными реагентами. Аргинин, являясь óсновной аминокислотой, способен образовывать соответствующие соли в реакциях с неорганическими и карбоновыми кислотами. Использование янтарной кислоты для синтеза сукцинатов L-аргинина обеспечивает получаемым соединениям широкий диапазон специфического лечебного эффекта вследствие одновременного кардиопротекторного, антигипоксического и антиоксидантного действия.

С целью получения ди-L-аргинина сукцината, предназначенного для использования в качестве фармацевтической субстанции, была разработана препаративная методика синтеза указанного соединения. Синтез ди-L-аргинина сукцината осуществляли при взаимодействии эквимолекулярных количеств L-аргинина и янтарной кислоты [13]. Реакцию осуществляли в водной среде в реакторе вместимостью 50 л при нагревании исходных реагентов. Образовавшийся целевой продукт осаждали из водного раствора действием этилового спирта.

Фармацевтическая субстанция L-аргинина сукцинат имеет химическую формулу ($C_{16}P_{34}N_8O_8$). Молекулярная масса 466,48.



Ди-L-аргинина сукцинат представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, без запаха, горьковато-соленого вкуса. Продукт легко растворим в воде с образованием бесцветных прозрачных растворов, практически нерастворим в низших спиртах и эфире. Значение pH 4 раствора в воде от 6,5 до 8,0, удельное оптическое вращение $[\alpha]^{20}_D$ от 20,0 до 22,0° (c = 4, 6 М HCl), потеря в массе при сушке не более 0,5 %. Температура плавления – 218–220 °С с разложением, температура термодеструкции – 430 °С. Данные элементного анализа:

вычислено, %: С 41,24; Н 7,29; N 24,04.

найдено, %: С 41,38; Н 7,18; N 27,03.

ИК спектр содержит полосы валентных колебаний 3400–3250 и 3130–2900 $см^{-1}$ (втор. NH), 3069–2867 $см^{-1}$ (С-Н), 1696 $см^{-1}$ (С=О), деформационного колебания NH_2^+-группы в области 1633 $см^{-1}$ (аминная полоса 1), полосы характеристического колебания ионного карбоксила при 1405–1385 $см^{-1}$.

Химические сдвиги сигналов и их интегральные интенсивности на спектрах ЯМР (^{1}H, ^{13}C и DEPT) свидетельствуют о том, что в растворе присутствует индивидуальное соединение, соответствующее приведенной структуре ди-L-аргинина сукцината. Отнесение линий: 4,70 м.д. – H_2O в растворителе, 3,63 м.д. – СН-группа аргинина, CH_2-группы аргининовой части – триплет при 3,10 м.д. и мультиплетные сигналы в области 1,72–1,82 м.д. и 1,45–1,63 м.д. Эквивалентные протоны CH_2-групп аниона янтарной кислоты – синглетная линия при 2,26 м.д. ЯМР ^{13}С-спектр: углеродные атомы аниона янтарной кислоты – 182,32 м.д. (карбоксильные группы), 34,12 м.д. – метиленовые группы; углеродные сигналы аргининовой части – 174,42 и 156,76 м.д. (четвертичные С-атомы), 54,27, 40,46, 27,54 и 23,87 м.д. – С-атомы метиновой и метиленовых групп. Спектр, записанный с использованием импульсной последовательности DEPT подтверждает отнесение линий – сигнал СН-группы инвертирован вверх, CH_2-групп – вниз, четвертичные (апротонные) С-атомы в данном случае не проявляются.

Спектры индивидуальных соединений L-аргинина и янтарной кислоты, записанные в аналогичных условиях, характеризуются отличающимися от приведенных выше химическими сдвигами.

Синтезированный ди-L-аргинина сукцинат был зарегистрирован в Министерстве здравоохранения Республики Беларусь и получена фармакопейная статья производителя – ФСП РБ 1492-16 «L-аргинина сукцинат, субстанция 1,0 кг, 2,0 кг в двухслойных мешках».

Предварительное исследование кардиопротекторных свойств синтезированного ди-L-аргинина сукцината осуществлено на модели ишемического реперфузионного повреждения миокарда крыс. Показано, что субстанция в дозах 330 и 1100 мг/кг значительно ослабляет ишемическо-реперфузионное повреждение миокарда. Ди-L-аргинина сукцинат оказывает антиишемическое действие на модели острой окклюзии коронарной артерии с последующей реперфузией, обеспечивающее уменьшение зоны инфаркта и увеличивающее зону неповрежденного миокарда [3].

В Республике Беларусь на РУП «БЕЛМЕДПРЕПАРАТЫ» разработано лекарственное средство Инокардин, содержащий 1000 мг субстанции ди-L-аргинина сукцината и 300 мг инозина, аналогичен по терапевтическому действию препарату зарубежного производства Милдронат [14]. Инокардин проявляет антиишемическое и кардиопротекторное действия. Лекарственная форма Инокардина – водорастворимый порошок.

Доклинические испытания лекарственного средства Инокардин показали, что он не обладает отрицательными нейротропными, кардиотропными и органотропными эффектами и не токсичен (4-й класс опасности). Клинические испытания показали, что Инокардин также не обладает

мутагенной, тератогенной активностью и эмбриотоксичностью. Являясь комбинацией известных лекарственных средств биогенного вида, он не представляет канцерогенной опасности. Инокардин оказывает выраженное антиишемическое действие, обеспечивает существенное уменьшение зоны инфаркта, увеличивает зону неповрежденного миокарда и способствует сохранению функциональной активности сердца.

Показан для профилактики и коррекции патологических состояний, сопровождающихся эндотелиальной дисфункцией и опасностью тромбоэмболических осложнений у больных с повышенным риском тромбоз, например, в целях предупреждения инфаркта миокарда у больных с нестабильной стенокардией, профилактики повторных инфарктов и т. д., а также для профилактики и лечения больных с ишемической болезнью сердца [15].

Инокардин сравним по антиишемическому и кардиопротекторному действию с широко используемым в медицинской практике лекарственным средством Предуктал. Следовательно, использование ди-L-аргинина сукцината в качестве противоишемического биологически активного соединения представляет значительный интерес для целей расширения ассортимента эффективных лекарственных препаратов кардиопротекторного действия.

Экспериментальная часть

Для получения ди-L-аргинина сукцината были использованы следующие исходные реагенты: янтарная кислота, ос.ч., ГОСТ 6341-75 (РФ); L-аргинин основание, соответствует требованиям USP 32 (Китай); спирт этиловый 95 %-ный ректификованный, ГОСТ 18300-87.

Температуру плавления ди-L-аргинина сукцината определяли на столике Боэтиуса. ИК-спектр записан на Фурье спектрофотометре Protégé-460 фирмы Nicolet в таблетках, запрессованных с KBr. Спектры ЯМР (^{1}H, ^{13}C и DEPT) записаны на ЯМР-спектрометре AVANCE-500 (Bruker, Германия) с рабочими частотами на ядрах ^{1}H – 500 МГц, ^{13}C – 125 МГц. Растворитель – D_2O, концентрация – 3 %.

В стальной реактор емкостью 50 л, снабженный мешалкой, обогревающей рубашкой, загрузочным отверстием и нижним сливом загружали 7,5 л очищенной воды, 4,4 кг (37,3 моль) янтарной кислоты и 13 кг (74,7 моль) L-аргинина основания. Реакционную смесь перемешивали до образования однородной суспензии, которую нагревали 4 ч при температуре 40–45 °С и доводили до значения pH 6,5–7,5. Полученную смесь охлаждали до 10–15 °С, добавляли 15 л 96 %-ного этилового спирта, перемешивали в течение 2 ч. Образовавшуюся суспензию выгружали из реактора и оставляли для кристаллизации на холоде. Выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием на нутчфильтре, промывали спиртом и сушили при температуре не выше 50 °С до постоянной массы. Количественное содержание (в пересчете на основное вещество), определенное потенциометрическим методом неводного титрования, составляет 98,5–101 %. Выход 15,5–16,5 кг (~90 % от теории).

Количественное определение субстанции осуществляли путем потенциометрического титрования хлорной кислотой навески субстанции массой 0,100 г, растворенной в смеси муравьиной и уксусной кислот. Контроль на сопутствующие примеси ди-L-аргинина сукцината осуществляли методом ТСХ с использованием пластинок со слоем силикагеля (Merck). В качестве элюэнта использовали смесь 95 %-ного спирта и концентрированного раствора аммиака (7:3 по объему). Проявитель 0,25 раствор нингидрина в смеси ледяной уксусной кислоты и 95 %-ного спирта (5:100 по объему).

Заключение. Осуществлена разработка препаративной методики получения ди-L-аргинина сукцината при проведении процесса с использованием лабораторного реактора. Определены физико-химические показатели полученного продукта, который зарегистрирован в качестве фармацевтической субстанции L-аргинина сукцинат. На РУП «БЕЛМЕДПРЕПАРАТЫ» (г. Минск) разработан состав кардиопротекторного лекарственного средства Инокардин с применением субстанции L-аргинина сукцинат и Инизина в качестве активных компонентов. Препарат предназначен для использования при лечении ишемической болезни сердца, стенокардии, нарушении сердечного ритма, кардиомиопатии различного генезиса, дистрофии миокарда. Лекарственная форма Инокардина – порошок для приготовления раствора для внутреннего применения.

Список использованных источников

1. Аткинс, Р. Биодобавки доктора Аткинса / Р. Аткинс. – М.: Рипол Классик, 2000. – С. 183–186.

2. Wu, G. Arginine Nutriation and Cardiovascular Function / G. Wu, C. J. Meininger // J. Nutr. – 2000. – Vol. 130. – P. 2626–2629. https://doi.org/10.1093/jn/130.11.2626

3. Дубовик, Б. В. Сравнительная кардиопротекторная эффективность аргинина гидрохлорида и аргинина сукцината при ишемическо-реперфизионном повреждении миокарда у крыс / Б. В. Дубовик, А. А. Жданов, Д. И. Романовский // Мед. журн. – 2005. – Т. 4, № 14. – С. 51–53.

4. Катеринчук, И. П. Кврдиальные эффекты аргинина и эффективность кардиоаргинина при сердечно-сосудистой патологии / И. П. Катеринчук // Здоров'я України. – 2012. – № 9. – С. 76.

5. Лікарський засіб кардіологічної дії : пат. 66456.Украина / Н. О. Горчакова [и др.]. – Опубл.: 17.05.2004.

6. Коваленко, А. А. Янтарная кислота: фармакологическая активность и лекарственные формы / А. А. Коваленко, Н. В. Беляков // Фармация. – 2000. – Т. 49, № 5. – С. 40–43.

7. Richard, V. Is Guanidine Succinate a Precursor for Nitric Oxide Synthesis in Rat Vascular Tissue? / V. Richard, J.-P. Henry, Ch. Thuillez // Journ. of Cardiovasc. Pharm. – 1994. – Vol. 24. – P. 50–54. https://doi.org/10.1097/00005344-199407000-00009

8. Грабарь, Н. Кадиоаргинин-Здоровье – новая оригинальная разработка ООО фармацевтиеской компании «Здоровье» / Н. Грабарь // Мистецтво лікування. – 2011. – Т. 80, № 4. – С. 66.

9. Сбалансированный инфузионный раствор: пат. RU 2549448 C1 / Коваленко А. Л., Петров А. Ю. – Опубл.: 27.04.2015.

10. Оценка специфической фармакоргической активности препарат «Унифазол» на модели эндотелиальной дисфункции, индуцированной введением N-нитро-L-аргинин метилового эфира / А. Г. Васильев [и др.] // Эксперим. и клинич. фармакология. – 2016. – Т. 79, № 11. – С. 11–14.

11. Новый вазодилятор натрия – L-аргинина сукцинат в профилактике и лечении доксорубицин-индуцированной кардиотоксичности / В. В. Валеев [и др.] // Патол. физиол. и эксперим. Терапия. – 2016. – Т. 60, № 4. – С. 52–57.

12. Новый вазодилятор натрия L-аргинина сукцинат: результаты исследования 1 фазы / В. В. Стельмах [и др.] // Эксперим. и клинич. фармакология. – 2018. – Т. 81, № 10. – С. 8–14.

13. Новые химические продукты на основе аминокислот / Д. В. Лопатик [и др.] // Тез. докл. на XXIII Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив-2010». – Минск, 2010. – С. 30.

14. Лекарственные средства отечественных фармпроизводителей. Гарантированное белорусское качество. – Минск, 2016. – С. 47.

15. Применение препарата Инокардин в комплексном лечении пациентов с ишемической болезнью сердца / Т. И. Литвинова [и др.] // Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. «Кардиология–2017». – М.: ИнтерМедсервис, 2017. – С. 50–51.

References

1. Atkins R. *Vita-Nutrient Solution: Nature's Answers to Drugs*. Moscow, Ripol Classic Publ., 2000, pp. 183–186 (in Russian).

2. Wu G., Mtininger C. J. Arginine Nutriation and Cardiovascular Function. *Journal of Nutrition,* 2000, vol. 130, pp. 2626–2629. https://doi.org/10.1093/jn/130.11.2626

3. Dubovik B. V., Zhdanov A. A., Romanovskii D. I. Comparative efficacy of L-arginine hydrochloride and L-arginine succinate in reducing myocardial ischemia-reperfusion injury in rats. *Meditsinskii zhurnal = Medical Journal*, 2005, vol. 4, no. 14, pp. 51–53 (in Russian).

4. Katerinchuk I. P. Cardiac effects of arginine and the effectiveness of cardioarginine in cardiovascular disease. *Zdorov'ya Ukraïni* [Health of Ukraine]*,* 2012, no. 9, pp. 76 (in Russian).

5. Gorchakova N. A., Bezrukov V. V., Chekman I. S., Kuprash L. P., Sikalo N. V. *Pharmaceutical product of cardiological action*. Patent no. 66456 Ukraine. Publ. date 17.05. 2004 (in Ukrainian).

6. Kovalenko A. A., Belaykov N. V. Succinic acid: pharmacological activity and dosage forms. *Farmaciya = Pharmacy*, 2000, vol. 49, no. 5, pp. 40–43 (in Russian).

7. Richard V., Henry J.-P., Thuillez Ch. Is Guanidine Succinate a Precursor for Nitric Oxide Synthesis in Rat Vascular Tissue? *Journal of Cardiovascular Pharmacology*, 1994, vol. 24, pp. 50–54. https://doi.org/10.1097/00005344-199407000-00009

8. Grabar N. Cardioarginine-Health – a new original development of the OOO "Health" pharmaceutical company. *Mistetstvo likuvannya = Art of Treatment*, 2011, vol. 80, no. 4, pp. 66 (in Russian).

9. Kovalenko A. L., Petrov A. Yu. *Balanced infusion solution*: Patent RU no. 2549448. Publ. date 27.04.2015 (in Russian).

10. Vasil'ev A. G., Trashkov A. P., Kovalenko A. L., Verlov N. A., Petrov A. Yu., Valeev V. V. Assessment of Specific Pharmacologic Activity of Unifusol on Endothelium Dysfunction Model Induced by N-Nitro-L-Arginine Methyl Ether. *Eksperimental'naya i klinicheskaya farmakologiya = Experimental and Clinical Pharmacology*, 2016, vol. 79, no. 11, pp. 11–14 (in Russian).

11. Valeev V. V., Trashkov A. P., Kovalenko A. L., Petrov A. U., Vasiliev A. G. Sodium-L-arginine succinate – a new vasodilating medicine for the treatment and prophylaxis of doxorubicin-induced cardiotoxicity. *Patologicheskaya fiziologiya i eksperimental'naya terapiya = Pathological physiology and experimental therapy*, 2016, vol. 60, no. 4, pp. 52–57 (in Russian).

12. Stel'makh V. V., Kovalenko A. L., Ketlinskaya O. S., Kharitonova T. V., Drogomiretskaya E. I. New Sodium-L-Arginine Succinate Vasodilator: Phase-I Investigation Results. Russian *Eksperimental'naya i klinicheskaya farmakologiya = Experimental and Clinical Pharmacology*, 2018, vol. 81, no. 10, pp. 8–14 (in Russian).

13. Lopatik D. V., Kuvaeva Z. I., Bondareva O. M., Mikhalevskaya S. V., Ryabikova V. V., Moroz I. N. New chemical products based on amino acids. *Tez. dokl. na XXIII Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. «Reaktiv-2010»* [Proc. of the XXIII International scientific and technical conf. "Reagent 2010"]. Minsk, 2010, pp. 30 (in Russian).

14. *Pharmaceutical products of domestic pharmaceutical manufacturers. Guaranteed Belarusian quality.* Minsk, 2016, pp. 47 (in Russian).

15. Litvinova T. I., Luchko V. S., Petelsky Yu. V., Anatsko S. V., Shirma Yu. V., Makhomet E. V. Application of the drug Inocardine in the complex treatment of patients with coronary heart disease. *Tez. dokl. Vseros. nauch.-prakt. konf. «Kardiologiya–2017»* [Proc. All-Rus. Scientific-practical conf. "Cardiology 2017"]. Moscow, InterMedservice Publ., 2017, pp. 50–51 (in Russian).

Информация об авторах

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

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

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

Information about the authors

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

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

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

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 547.442.3 + 547.562 + 547.786.1 + 547.788
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-187-191

Поступила в редакцию 26.02.2020
Received 26.02

Е. А. Акишина, Е. А. Дикусар, С. К. Петкевич, В. И. Поткин

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

СИНТЕЗ ИЗОКСАЗОЛЬНЫХ И ИЗОТИАЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КУРКУМИНА

Аннотация. *Куркумин* – химическое соединение, содержащееся в клубневидных корневищах растения куркума и обладающее антиоксидантными свойствами, а также оказывающее сильное противовоспалительное, противовирусное, болеутоляющее, антимикробное и противоопухолевое действия. Производные куркумина интенсивно исследуются в качестве потенциальных лекарственных средств – противоопухолевых препаратов для терапии некоторых форм онкологических заболеваний. Благодаря присутствию в его молекуле реакционноспособных функциональных групп может служить удобным и легкодоступным исходным соединением для последующей химической модификации. Описан синтез сложных эфиров куркумина и 5-фенилизоксазол-3-карбоновой, 5-(*p*-толил)изоксазол-3-карбоновой, 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислот и аддукта 5-(*p*-толил)изоксазол-3-карбальдегида с куркумином. Сложные эфиры получали ацилированием куркумина хлорангидридами гетероциклосодержащих карбоновых кислот в среде диэтилового эфира в присутствии триэтиламина. Приведены ИК- и ЯМР-спектры полученных соединений.

Ключевые слова: куркумин, сложные эфиры, изоксазол, изотиазол, конденсация, ацилирование, аддукт

Для цитирования. Синтез изоксазольных и изотиазольных производных куркумина / Е. А. Акишина [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 187–191. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-187-191

E. A. Akishina, E. A. Dikusar, S. K. Petkevich, V. I. Potkin

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

SYNTHESIS OF ISOXAZOLE AND ISOTHIAZOLE DERIVATIVES OF CURCUMIN

Abstract. *Curcumin* is a chemical compound with antioxidant properties as well as strong anti-inflammatory, antiviral, analgesic, antimicrobial and antitumor effect, contained in the tuberous rhizomes of the turmeric plant (Curcuma longa). Curcumin derivatives are being intensively studied as potential drugs – antitumor drugs for the treatment of certain forms of cancer. The presence of reactive functional groups makes curcumin a convenient starting compound for the further chemical modification. The esters of curcumin and 5-phenylisoxazole-3-carboxylic acid, 5-(*p*-tolyl)isoxazole-3-carboxylic acid, 4,5-dichloroisothiazole-3-carboxylic acid and adduct of 5-(*p*-tolyl)isoxazol-3-carbaldehyde with curcumin were synthesized. Esters were obtained by acylation of curcumin with heterocycle-containing carboxylic acid chloride in diethyl ether in the presence of triethylamine. The IR and NMR spectra of the obtained compounds are described.

Keywords: curcumin, esters, isoxazole, isothiazole, condensation, acylation, adduct

For citation. Akishina E. A., Dikusar E. A., Petkevich S. K., Potkin V. I. Synthesis of isoxazole and isothiazole derivatives of curcumin. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2020, vol. 56, no. 2, pp. 187–191 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-187-191

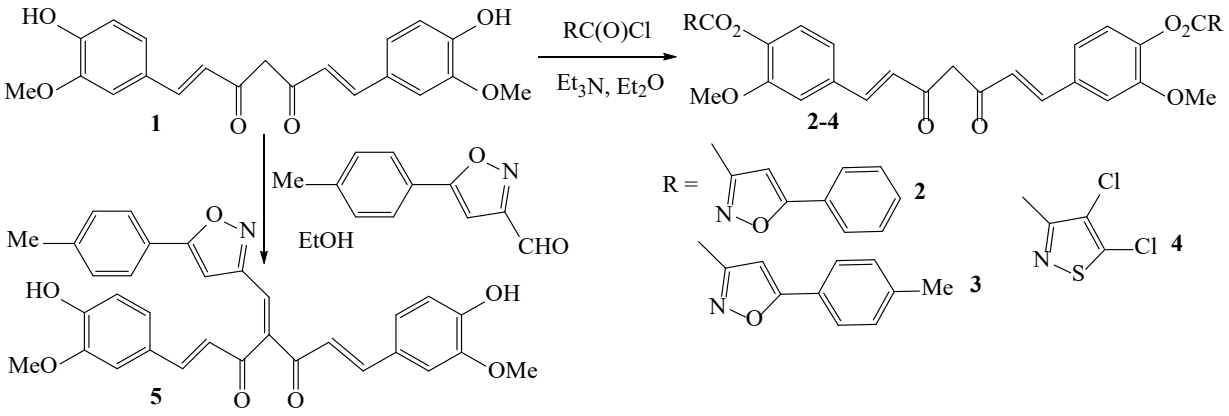
Введение. Куркума или индийский шафран – это желтоватый порошок, который получают из клубневидных корневищ растений куркума (лат. *curcuma*) семейства имбирные (*zingiberaceae*) – специя с очень сильным ароматом и горьковатым вкусом, похожая на корень имбиря, широко используется в качестве приправы к рису, мясным и рыбным блюдам. Куркума также является лекарственным растением, используемым в медицине. Исследования подтвердили антиоксидантные свойства куркумина **1** [1, 2], содержащегося в куркуме и оказывающего сильное противовоспалительное, противовирусное, болеутоляющее, антимикробное и противоопухолевое действия [3–5]. Куркумин – мощный антиоксидант, который блокирует свободные радикалы, повреждающие клетки и укрепляет иммунную систему организма, что улучшает сопротивляемость клеток к внешним инфекциям и злокачественным опухолям [2].

Куркумин (1,7-бис(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1,6-гептадиен-3,5-дион) **1**, добываемый из куркумы, входит в состав лекарственного препарата куркумола, являющегося противовоспалитель-

ным средством и антиоксидантом. Кроме того, благодаря присутствию в его молекуле реакционноспособных функциональных групп, может служить удобным и легкодоступным исходным соединением для последующей химической модификации. Производные куркумина **1** интенсивно исследуются в качестве потенциальных лекарственных средств – противоопухолевых препаратов для терапии некоторых форм онкологических заболеваний [6–8]. В эксперименте *in vitro* на клеточных культурах куркумин **1** способен вызывать апоптоз раковых клеток без выраженного цитотоксического воздействия на здоровые клетки [9]. Кроме того, производные куркумина **1** обладают противоокислительным, противоамилоидным и противовоспалительным действием [10–13].

Среди проблем, возникающих при конструировании новых практически значимых соединений, ключевыми следует выделить идентификацию наиболее перспективных функциональных групп и обеспечение их оптимального пространственного взаиморасположения, что необходимо для проявления конечной молекулярной структуры требуемых свойств. Это достигается при использовании специфических линкеров, которые могут являться и важными функциональными элементами молекул. Примеры линкеров такого типа – замещенные фенолы природного происхождения (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид – ванилин и 4-гидрокси-3-этоксибензальдегид – ванилаль), которые служат как душистыми веществами, так и эффективными блоками для конструирования биологически активных соединений [14]. Это связано с тем, что многие белковые центры (сайты) обладают гораздо более высокой специфичностью связывания именно с субстратами, содержащими специфические 4-гидрокси-3-метоксифенильные фрагменты. К этому классу биологически активных соединений можно отнести 4-аллил-2-метоксифенол – эвгенол, алкалоид ванилиламид 8-метил-6-ноненовой кислоты – капсаицин и куркумин **1**.

Схема 1



Путем простой химической модификации **1** (схема 1) были синтезированы сложные эфиры куркумина и 5-арилизоксазол-3-карбоновых **2**, **3** и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислот **4** и аддукт 5-(*p*-толил)изоксазол-3-карбальдегида с куркумином – (1*E*,6*E*)-1,7-бис(4-гидрокси-3-метоксифенил)-4-{[5-(*p*-толил)изоксазол-3-ил]метилен}гепта-1,6-диен-3,5-дион **5**.

Сложные эфиры **2–4** получали перемешиванием (36 ч) смеси куркумина **1**, хлорангидрида азолилкарбоновой кислоты и Et_3N в среде сухого Et_2O с выходом 82–88 %. Аддукт **5** получали кипячением (64 ч) смеси куркумина **1** и 5-(*p*-толил)изоксазол-3-карбальдегида (1 : 1) в присутствии пиперидина в среде 96 %-ного EtOH с выходом 75 %.

Состав и строение соединений установлены на основании данных элементного анализа, ИК-, УФ-, ЯМР ^{1}H- и ^{13}C-спектроскопии. Полученные соединения **2–5** представляют интерес для исследования их биологической, в частности противомикробной, активности и были переданы на биотестирование. Кроме того, эти производные куркумина (в данном случае – производные красителя тумаровый желтый) являются перспективными субстратами для получения поляроидных пленок [15].

Экспериментальная часть. ИК-спектры соединений **2–5** записаны на Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nikolet с приготовлением образцов в виде таблеток с KBr. УФ-спектры соединений **2–5** были сняты на спектрофотометре Varian Cary 300 с использованием кварцевых кювет с l = 1 см. В качестве растворителя применяли метанол. Концентрация исследуемых соеди-

нений составляла $c = 10^{-5}$ моль/л. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C соединений **2, 4** записаны на спектрометре Bruker Avance-500. Химические сдвиги измерены относительно остаточных сигналов дейтерированного растворителя [ГМФА-d_{18}, δ_H 2,73 м.д., δ_C 35,83 м.д.]. Запись ЯМР спектров остальных соединений **3, 5** оказалась невозможной из-за их крайне низкой растворимости в обычно применяемых растворителях.

Сложные эфиры 2–4. *Общая методика.* Смесь 2,2 ммоль хлорангидрида изоксазол- или изотиазолкарбоновой кислоты, 0,37 г куркумина **1** и 0,25 г (2,5 ммоль) триэтиламина в 100 мл абсолютного эфира перемешивали при 20–23 °С в течение 36 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали эфиром (3×10 мл) и большим количеством горячей воды (5 × 50 мл, 50–60 °С). Продукты реакций сушили на воздухе при 40–50 °С 1–2 сут. Полученные сложные эфиры **2–4** не требовали дальнейшей очистки.

[(1*E*,6*E*)-3,5-Диоксогепта-1,6-диен-1,7-диил]бис(2-метокси-4,1-фенилен) бис(5-фенилизоксазол-3-карбоксилат) (2). Выход 82 %, т. пл. 255–256 °С. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3124 ($CH_{изокс}$), 1753 (C=O), 1628 (C=O), 1598, 1573, 1512, 1467, 1446, 1435, 1413, 1302, 1255, 1224, 1158, 1128, 1026, 991, 976, 948, 858, 850, 800, 762, 686, 676, 550. УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 269 (6000), 419 (6000). Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, ГМФА-d_{18}), δ, м.д.: 4,19 с (6H, 2Me), 6,69 с (1H, C=H), 7,41 д (2H, 2C=H, *J* 15,9 Гц), 7,62 д ($2H_{аром}$, *J* 8,9 Гц), 7,72 д ($2H_{аром}$, *J* 8,1 Гц), 7,81–7,86 м ($6H_{аром}$), 7,98 д (2H, 2C=H, *J* 15,8 Гц), 8,10 уш.с ($2H_{аром}$), 8,39 с ($2CH_{изокс}$), 8,45–8,51 м ($4H_{аром}$), 11,21 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ГМФА-d_{18}), δ, м.д.: 56,59 (2Me), 101,51 ($2CH_{изокс}$), 102,25 (C=H), 113,31 ($2CH_{аром}$), 121,72 ($2CH_{аром}$), 123,46 (2C=H), 125,72 ($2CH_{аром}$), 126,55 ($4CH_{аром}$), 129,73 ($4CH_{аром}$), 131,47 ($2CH_{аром}$), 139,99 (2C=H), 126,96, 135,34, 140,75, 151,82, 156,78, 157,50, 172,30, 183,99 ($16C_{четв}$). Найдено, %: C 69,51; H 4,63; N 3,34. $C_{41}H_{30}N_2O_{10}$. Вычислено, %: C 69,29; H 4,25; N 3,94. *M* 710,68.

[(1*E*,6*E*)-3,5-Диоксогепта-1,6-диен-1,7-диил]бис(2-метокси-4,1-фенилен) бис([5-(*p*-толил)изоксазол-3-карбоксилат] (3). Выход 82 %, т. пл. 260–262 °С. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3126 ($CH_{изокс}$), 1755 (C=O), 1629 (C=O), 1599, 1512, 1467, 1445, 1412, 1305, 1256, 1224, 1161, 1130, 1103, 1027, 990, 978, 947, 863, 862, 850, 808, 768, 680, 500. УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 274 (7000), 415 (4000). Найдено, %: C 70,12; H 4,73; N 3,49. $C_{43}H_{34}N_2O_{10}$. Вычислено, %: C 69,91; H 4,64; N 3,79. *M* 738,74.

[(1*E*,6*E*)-3,5-Диоксогепта-1,6-диен-1,7-диил]бис(2-метокси-4,1-фенилен) бис(4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксилат (4). Выход 85 %, т. пл. 164–165 °С. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1754 (C=O), 1631 (C=O), 1597, 1508, 1483, 1460, 1411, 1397, 1369, 1351, 1301, 1253, 1207, 1185, 1160, 1140, 1119, 1069, 1031, 963, 868, 841, 818, 773, 746, 725, 547, 516. УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 267 (13000), 418 (35000). Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, ГМФА-d_{18}), δ, м.д.: 4,19 с (6H, 2Me), 6,66 с (1H, C=H), 7,38 д (2H, 2C=H, *J* 15,9 Гц), 7,62 д ($2H_{аром}$, *J* 8,9 Гц), 7,69 д ($2H_{аром}$, *J* 8,1 Гц), 7,96 д (2H, 2C=H, *J* 15,8 Гц), 8,08 уш.с ($2H_{аром}$), 11,20 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ГМФА-d_{18}), δ, м.д.: 56,61 (2Me), 102,21 (C=H), 113,33 ($2CH_{аром}$), 121,68 ($2CH_{аром}$), 123,45 (2C=H), 125,67 ($2CH_{аром}$), 139,95 (2C=H), 125,47, 135,34, 140,77, 151,50, 151,77, 153,77, 158,53, 183,95 ($16C_{четв}$). Найдено, %: C 47,98; H 2,55; Cl 19,30; N 3,80; S 8,67. $C_{29}H_{18}Cl_4N_2O_8S_2$. Вычислено, %: C 47,82; H 2,49; Cl 19,47; N 3,85; S 8,80. *M* 728,40.

(1*E*,6*E*)-1,7-бис(4-гидрокси-3-метоксифенил)-4-{[5-(*p*-толил)изоксазол-3-ил] метилен}гепта-1,6-диен-3,5-дион (5). Смесь 0,37 г (1 ммоль) куркумина **1** и 0,19 г. (1 ммоль) 5-(*p*-толил)изоксазол-3-карбальдегида в 100 мл. 96 %-ного EtOH в присутствии 0,1 г (1,2 ммоль) пиперидина кипятили в течение 64 ч. Полученный раствор разбавляли водой, выпавший осадок отфильтровывали, промывали большим количеством горячей воды (5 × 50 мл, 50–60 °С) и гексаном (3 × 10 мл). Продукт сушили на воздухе при 40–50 °С 1–2 сут. Полученный аддукт **5** не требовал дальнейшей очистки. Выход 75 %, т. пл. 150–152 °С. ИК спектр, см$^{-1}$: 3125 ($CH_{изокс}$), 1584 (C=CC=O), 1513, 1463, 1451, 1429, 1269, 1206, 1167, 1122, 1031, 979, 815, 505. УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 266 (28000), 362 (23000). Найдено, %: C 71,61; H 5,16; N 2,40. $C_{32}H_{27}NO_7$. Вычислено, %: C 71,50; H 5,06; N 2,61. *M* 537,56.

Список использованных источников

1. Xu, P. Curcumin protects rat heart mitochondria against anoxia-reoxygenation induced oxidative injury / P. Xu [et al.] // Canadian Journal of Physiology and Pharmacology. – 2013. – Vol. 91, N 9. – P. 715–723. https://doi.org/10.1139/cjpp-2013-0055

2. Menon, V. P. Antioxidant and anti-inflammatory properties of curcumin / V. P. Menon, A. R. Sudheer // Advances in experimental medicine and biology. – 2007. – Vol. 595. – P. 105–125. https://doi.org/10.1007/978-0-387-46401-5_3

3. Alsamydai, A. Pharmacological aspects of curcumin: review article / A. Alsamydai, N. Jaber // International Journal of Pharmacognosy. – 2018. – Vol. 5, N 6. – P. 313–326. https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.IJP.5(6).313-26

4. Gul, P. Antimicrobial activity of turmeric extract and its potential use in food industry / P. Gul, J. Bakht // Journal of Food Science and Technology. – 2015. – Vol. 52. – P. 2272–2279. https://doi.org/10.1007/s13197-013-1195-4

5. Said, S. A.-A. Prevention of sodiumvalproate-induced hepatotoxicity by curcumin, rosiglitazone and N-acetylcysteine in rats / S. A.-A. Said, D. S. El-Agamy // Arzneimittelforschung. – 2010. – Vol. 60, N 11. – P. 647–653. https://doi.org/10.1055/s-0031-1296342

6. Cridge, B. J. Curcumin and its derivatives in breast cancer: Current developments and potential for the treatment of drug-resistant cancers / B. J. Cridge, L. Larsen, R. J. Rosengren // Oncology Discovery. – 2013. – Vol. 1, N 6. – P. 1–9. https://doi.org/ 10.7243/2052-6199-1-6

7. Identification of 4-Arylidene Curcumin Analogues as Novel Proteasome Inhibitors for Potential Anticancer Agents Targeting 19S Regulatory Particle Associated Deubiquitinase / X. Yue [et al.] // Biochemical Pharmacology. – 2017. – Vol. 137. – P. 29–50. https://doi.org/ 10.1016/j.bcp.2017.04.032

8. Mbese, Z. Curcumin and Its Derivatives as Potential Therapeutic Agents in Prostate, Colon and Breast Cancers / Z. Mbese, V. Khwaza, B. A. Aderibigbe // Molecules. – 2019. – Vol. 24, N 23. – P. 4386. https://doi.org/ 10.3390/molecules24234386

9. Effects of Stable Degradation Products of Curcumin on Cancer Cell Proliferation and Inflammation / K. Z. Sanidad [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2016. – Vol. 64, N 2. – P. 9189–9195. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04343

10. Multicomponent synthesis of new curcumin-based pyrano[2,3-d]pyrimidine derivatives using a nano-magnetic solid acid catalyst / F. Panahi // New Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 41, N 20. – P. 12293–12302. https://doi.org/ 10.1039/C7NJ02370G

11. Synthesis and Biological Evaluation of Curcumin Derivatives Containing NSAIDs for Their Anti-inflammatory Activity / W. Liu [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2015. – Vol. 25, N 15. – P. 3044–3051. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.04.077

12. Synthesis of innovative biochemical active mixed ligand metal(II) complexes with thiazole containing Schiff base: In vitro antimicrobial profile / N. Raman [et al.] // Applied Organometallic Chemistry. – 2017. – Vol. 32, N 1. – P. 1–13. https://doi.org/10.1002/aoc.3922

13. Herbo-mineral based Schiff base ligand and its metal complexes: Synthesis, characterization, catalytic potential and biological applications / A. Kareem [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2016. – Vol. 160. – P. 163–171. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.03.030

14. Дикусар, Е. А. Простые и сложные эфиры в линкерных технологиях. Современные аспекты молекулярного дизайна – от душистых веществ до биологически активных соединений / Е. А. Дикусар. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 582 с.

15. Polarization, excited states, trans-cis properties and anisotropy of thermal and electrical conductivity of the 4-(phenyldiazenyl)aniline in PVA matrix / S. Shahab [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2017. – Vol. 1141. – P. 703–709. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.014

References

1. Xu P., Yao Y., Guo P., Wang T., Yang B., Zhang Z. Curcumin protects rat heart mitochondria against anoxia-reoxygenation induced oxidative injury. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 2013, vol. 91, no. 9, pp. 715–723. https://doi.org/10.1139/cjpp-2013-0055

2. Menon V. P., Sudheer A. R. Antioxidant and anti-inflammatory properties of curcumin. *Advances in experimental medicine and biology*, 2007, vol. 595, pp. 105–125. https://doi.org/10.1007/978-0-387-46401-5_3

3. Alsamydai A., Jaber N. Pharmacological aspects of curcumin: review article. *International Journal of Pharmacognosy*, 2018, vol. 56, no. 6, pp. 313–326. https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.IJP.5(6).313-26

4. Gul P., Bakht J. Antimicrobial activity of turmeric extract and its potential use in food industry. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, vol. 52, pp. 2272–2279. https://doi.org/10.1007/s13197-013-1195-4

5. Said S. A.-A., El-Agamy D. S. Prevention of sodiumvalproate-induced hepatotoxicity by curcumin, rosiglitazone and N-acetylcysteine in rats. *Arzneimittelforschung*, 2010, vol. 60, no. 11, pp. 647–653. https://doi.org/10.1055/s-0031-1296342

6. Cridge B. J., Larsen L., Rosengren R. J. Curcumin and its derivatives in breast cancer: Current developments and potential for the treatment of drug-resistant cancers. *Oncology Discovery*, 2013, vol. 1, no. 6, pp. 1–9. https://doi.org/ 10.7243/2052-6199-1-6

7. Yue X., Zuo Y., Ke H., Luo J., Lou L., Qin W., Wang Y., Liu Z., Chen D., Sun H., Zheng W., Zhu C., Wang R., Wen G., Du J., Zhou B., Bu X. Identification of 4-Arylidene Curcumin Analogues as Novel Proteasome Inhibitors for Potential Anticancer Agents Targeting 19S Regulatory Particle Associated Deubiquitinase. *Biochemical Pharmacology*, 2017, vol. 137, pp. 29–50. https://doi.org/ 10.1016/j.bcp.2017.04.032

8. Mbese Z., Khwaza V., Aderibigbe B. A. Curcumin and Its Derivatives as Potential Therapeutic Agents in Prostate, Colon and Breast Cancers. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 23, pp. 4386. https://doi.org/ 10.3390/molecules24234386

9. Sanidad K. Z., Zhu J., Wang W., Du Z., Zhang G. Effects of Stable Degradation Products of Curcumin on Cancer Cell Proliferation and Inflammation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, vol. 64, no. 2, pp. 9189–9195. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04343

10. Panahi F., Niknam E., Sarikhani S., Haghighi F., Khalafi-Nezhada A. Multicomponent synthesis of new curcumin-based pyrano[2,3-d]pyrimidine derivatives using a nano-magnetic solid acid catalyst. *New Journal of Chemistry*, 2017, vol. 41, no. 20, pp. 12293–12302. https://doi.org/ 10.1039/C7NJ02370G

11. Liu W., Li Y., Yue Y., Zhang K., Chen Q., Wang H., Lu Y., Huang M., Zheng X., Du Z. Synthesis and Biological Evaluation of Curcumin Derivatives Containing NSAIDs for Their Anti-inflammatory Activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2015, vol. 25, no. 15, pp. 3044–3051. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.04.077

12. Raman N., Chandrasekar T., Kumaravel G., Mitu L. Synthesis of innovative biochemical active mixed ligand metal(II) complexes with thiazole containing Schiff base: In vitro antimicrobial profile. *Applied Organometallic Chemistry*, 2017, vol. 32, no. 1, pp. 1–13. https://doi.org/10.1002/aoc.3922

13. Kareem A., Laxmi, Arshad M., Nami S. A. A., Nishat N. Herbo-mineral based Schiff base ligand and its metal complexes: Synthesis, characterization, catalytic potential and biological applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016, vol. 160, pp. 163–171. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.03.030

14. Dikusar E. A. *Ethers and esters in linker technologies. Modern aspects of molecular design – from fragrant substances to biologically active compounds.* Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academi, 2014. 582 p. (in Russian).

15. Shahab S., Filippovich L., Sheikhi M., Kumar R., Dikusar 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

Информация об авторах

Акишина Екатерина Александровна – аспирант, мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: akishinaea@ifoch.bas-net.by

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

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

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

Information about the authors

Ekaterina A. Akishina – Graduate student, Junior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: akishinaea@ifoch.bas-net.by

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

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

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

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 547.326:547.565:547.823
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-192-196

Поступила в редакцию 02.03.2020
Received 02.03.2020

М. В. Лисовская, Н. В. Кот

Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ СПИН-МЕЧЕНЫХ ЭМОКСИПИНА, МЕТИОНИНА, *О*-АНИЗИДИНА

Аннотация. Синтезированы спин-меченые (ацилированные 4-доксилпентановой кислотой) эмоксипин, метионин, *о*-анизидин. Полученные соединения охарактеризованы с помощью физико-химических методов исследования (спектроскопия ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия и масс-спектрометрия). Синтезированные спин-меченые соединения могут быть использованы для биохимических исследований с помощью ЭПР-спектроскопии.

Ключевые слова: нитроксильные радикалы, спиновые метки, 4-доксилпентановая кислота, антиоксиданты, эмоксипин, метионин, *о*-анизидин, ЭПР-спектроскопия

Для цитирования. Лисовская, М. В. Синтез спин-меченых эмоксипина, метионина, *о*-анизидина / М. В. Лисовская, Н. В. Кот // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 192–196. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-546-2-192-196

M. V. Lisovskaya, N. V. Kot

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

SYNTHESIS OF SPIN-LABELED EMOXYPINE, METHIONINE, *O*-ANISIDINE

Annotation. Spin-labeled (acylated with 4-doxylpentanoic acid) emoxypine, methionine, *o*-anisidine were synthesized. The compounds obtained were characterized using nuclear magnetic resonance spectroscopy, electron paramagnetic resonance spectroscopy, infrared and ultraviolet spectroscopy and mass spectrometry. Synthesized spin-labeled compounds can be used for biochemical studies using EPR spectroscopy.

Keywords: nitroxides, spin labels, 4-doxylpentanoic acid, antioxidants, emoxypine, methionine, *o*-anisidine, EPR spectroscopy

For citation. Lisovskaya M. V., Kot N. V. Synthesis of spin-labeled emoxypine, methionine, *o*-anisidine. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2020, vol. 56, no. 2, pp. 192–196 (in Rusian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-546-2-192-196

Введение. Одним из направлений современной биоорганической химии является модификация биологически активных веществ с целью улучшения их свойств и возможности применения в биомедицинских исследованиях. Данная работа посвящена получению спин-меченых (ацилированных 4-доксилпентановой кислотой) эмоксипина, метионина, *о*-анизидина и изучению их физико-химических характеристик. Введение фрагмента 4-доксилпентановой кислоты в молекулы антиоксидантов может привести к соединениям с повышенными антиоксидантными свойствами за счет комбинирования в одной молекуле фрагментов, обеспечивающих различные механизмы антиоксидантного действия. Нитроксильные радикалы обладают антиоксидантными свойствами, обусловленными одноэлектронным окислительно-восстановительным циклом (рис. 1) [1, 2]. Они легко восстанавливаются до гидроксиламинов и окисляются до солей оксоаммония. Нитроксильные радикалы превращают супероксид-ион радикалы и их протонированные формы (такие как гидропероксильный радикал) в перекись водорода и кислород, таким образом действуя как миметики супероксиддисмутазы [3–5].

Фрагмент 4-доксилпентановой кислоты в составе сложной молекулы вследствие гидрофобной природы может способствовать трансмембранному транспорту соединений, а также открывает потенциальные возможности визуализации их распределения в органах и тканях и химических превращений (метаболизма) с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

© Лисовская М. В., Кот Н. В., 2020

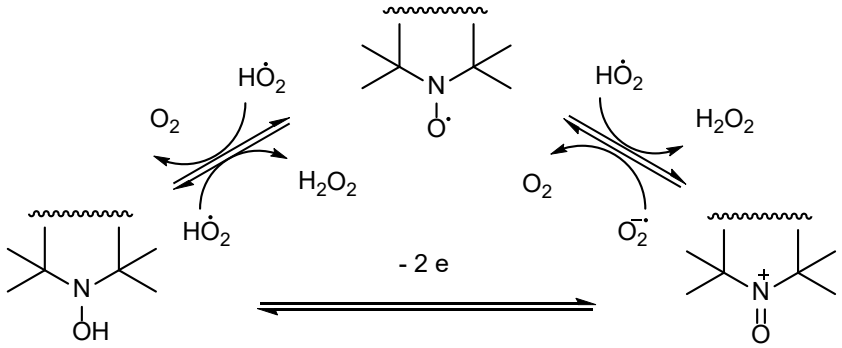


Рис. 1. Окислительно-восстановительный цикл нитроксильных радикалов и их СОД-миметирующая активность

Fig. 1. Redox cycle of nitroxides and their SOD-like activity

Результаты и их обсуждение. В качестве спиновой метки была выбрана широко используемая для этой цели 4-доксилпентановая кислота **1** [6–9] ввиду возможности ацилирования аминов, спиртов и фенолов за счет карбоксильной группы. 4-Доксилпентановая кислота была синтезирована по известной методике [9] из левулиновой кислоты. Структура полученной 4-доксилпентановой кислоты была подтверждена данными ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, которые соответствуют литературным данным. Для указанного соединения также были записаны спектры ЭПР в разных растворителях. Основные параметры спектра – интенсивность, форма и ширина резонансной линии, g-фактор, константы сверхтонкого взаимодействия различались при использовании различных растворителей (таблица).

Основные параметры спектров ЭПР 4-доксилпентановой кислоты в разных растворителях

The main parameters of the EPR spectra of 4-doxylpentanoic acid in different solvents

Растворитель	Интенсивность сигнала	*g*-фактор	Константа сверхтонкого взаимодействия, мТл
Этанол	345	2,0123	1,5079
Вода	65	2,0175	1,5191

Из приведенных данных видно, что спектр ЭПР 4-доксилпентановой кислоты зависит от полярности среды, в которой находится нитроксильный радикал. Для раствора в более полярной среде (вода) вклад «полярной» структуры (рис. 2, *b*), представляющей собой электрический диполь, выше, чем в менее полярной среде (спирт). Поэтому в более полярной среде неспаренный электрон сильнее взаимодействует с парамагнитным ядром азота, чем в менее полярной. В результате этого расщепление электронных уровней (и соответственно расстояние между линиями сверхтонкой структуры в спектре ЭПР, т. е. константа сверхтонкого взаимодействия) для молекул 4-доксилпентановой кислоты в водной среде больше, чем в спиртовой [10].

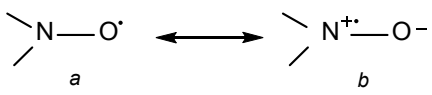
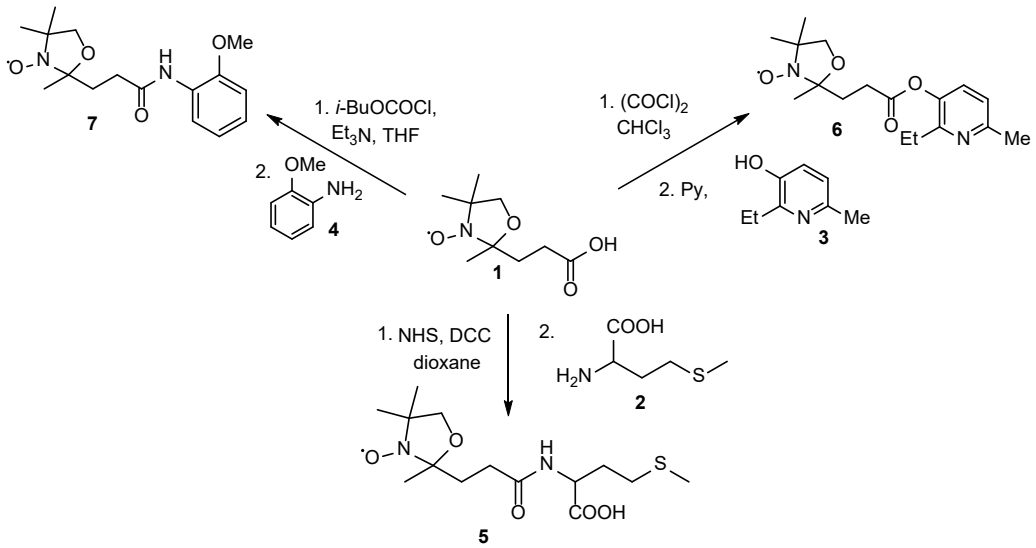


Рис. 2. Резонансные структуры нитроксильного радикала

Fig. 2. Resonance structures of nitroxide

Спин-мечение соединений с антиоксидантной активностью (метионина **2**, эмоксипина **3**, а также *о*-анизидина **4** как модельного соединения из класса аминофенолов) осуществлялось различными способами: хлорангидридом 4-доксилпентановой кислоты в присутствии пиридина; смешанным ангидридом, полученным из 4-доксилпентановой кислоты и *изо*-бутилхлорформиат, 2,5-диоксопирролидин-1-ил(4-доксил)пентаноатом, полученным из 4-доксилпентановой кислоты и *N*-гидроксисукцинимида. Среди перечисленных опробованных методик наиболее оптимальные условия для синтеза соединений **5**, **6** и **7** представлены на рис. 3.

Спин-меченые производные метионина, эмоксипина и анизидина (соединения **5**, **6**, **7** соответственно) выделены и охарактеризованы совокупностью физико-химических данных (ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрия).



Me - метил, Et - этил, *i*-Bu - изобутил, NHS - *N*-гидроксисукцинимид, DCC - дициклогексилкарбодиимид, Py - пиридин, THF - тетрагидрофуран

Рис. 3. Синтез спин-меченых эмоксипина, метионина, *о*-анизидина

Fig. 3. Synthesis of spin-labeled emoxypine, methionine, *o*-anisidine

Заключение. В ходе данной работы были синтезированы и охарактеризованы спин-меченые (ацилированные 4-доксилпентановой кислотой) эмоксипин, метионин, *о*-анизидин. Полученные производные соединений с антиоксидантной активностью и 4-доксилпентановой кислоты могут быть использованы для биохимических исследований с помощью ЭПР-спектроскопии.

Экспериментальная часть. Контроль за протеканием реакций и чистотой продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках Kieselgel 60 F_{254} (Merck, Art. 5715). В качестве элюента были использованы различные растворители (гексан, этилацетат, хлороформ, ацетон, метанол) и их смеси. Выделение индивидуальных веществ осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле Kieselgel 60, 0,015–0,040 mm (Merck, Art. 115111) с использованием в качестве элюентов смесей тех же растворителей, что и для ТСХ.

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C записаны на приборе Bruker Avance 500 с рабочей частотой 500 и 125 МГц соответственно. Химические сдвиги приведены в δ-шкале по отношению к сигналу тетраметилсилана, использованного в качестве внутреннего стандарта. Для описания типа наблюдаемых в спектрах сигналов применялись следующие сокращения: с – синглет, ушс – уширенный синглет, д – дублет, т – триплет, кв – квартет, м – мультиплет.

Спектры ЭПР записаны на приборе ADANICMS 8400 EPR Specrometer с рабочей частотой 9475 МГц. ИК-спектры записаны на приборе Perkin Elmer FT-IR system Spectrum BX в пленках. Приведены частоты (см$^{-1}$) только характеристических полос. Масс- и УФ-спектры взяты из результатов ВЭЖХ на приборе Agilent Technologies 1200 с масс-селективным детектором Agilent Technologies 6400 Series Triple Quadrupole LC/MS и диодно-матричным детектором (степень чистоты полученных соединений составляет 95–97 %, на хроматограммах присутствуют незначительные сигналы примесей). Значения *m/z* приведены для наиболее интенсивных пиков.

2,5-диоксопирролидин-1-ил(4-доксил)пентаноат. Смесь 4-доксилпентановой кислоты **1** (0,50 г, 2,48 ммоль), *N*-гидроксисукцинимида (0,29 г, 2,48 ммоль) и DCC (0,51 г, 2,48 ммоль) в 1,4-диоксане перемешивали при комнатной температуре в течение 10 ч. Выпавший осадок дициклогексилмочевины отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме. Целевой продукт очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя смесью хлороформа и ацетона (20:1→15:1). Выделили 0,48 г (65 %) конечного продукта в виде желтых кристаллов. Т. пл. 93–95 °С (хлороформ). УФ спектр (MeOH, λ_{max}, нм): 229,1. Масс-спектр (*m/z*): 300,1 (MH^+); 185,0.

(4-доксилпентаноил)метионин (5). К раствору сукцинимидного эфира 4-доксилпентановой кислоты (79,7 мг, 0,266 ммоль) в 1,4-диоксане (3 мл) добавили раствор D, L-метионина **2** (39,9 мг, 0,266 ммоль) в 5,3 мл 0,1 М водного раствора $NaHCO_3$. Смесь перемешивали при комнатной тем-

пературе в течение 30 мин. Затем смесь обработали 1 М раствором HCl до pH~3 и проэкстрагировали продукт **5** хлороформом. Раствор высушили над безводным сульфатом натрия и упарили при пониженном давлении. Выделили 76,9 мг (90 %) конечного продукта **5** в виде желтого масла. Спектр ^{1}H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 1,26 (6H, с, $(-CH_3)_2$); 2,08 (3H, с, $-CH_3$); 2,17 (3H, с, $-SCH_3$); 2,46–2,56 (6H, м, 3 $-CH_2$); 2,79 (2H, т, *J* = 6,3 Гц, $-CH_2-$); 3,61 (2H, с,$-OCH_2-$); 4,51 (1H, кв, *J* = 6,5 Гц, –CH); 6,55 (1H, ушс). Спектр ^{13}C ЯМР (125 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 15,53 ($-CH_3$), 18,95 ($-CH_3$); 29,83 ($-CH_2$); 30,04 ($-CH_3$); 30,32 ($-CH_2$); 31,91 ($-CH_2$); 38,52 ($-SCH_2$); 52,95 ($-SCH_3$); 55,57 (–CHNH); 64,62 ($-OCH_2$); 101,55 (C); 172,62 (CONH); 176,77 (COOH); 208,38 (C). ИК-спектр (пленка, ν, $см^{-1}$): 3300, 1719, 1651, 1550, 1447, 1427, 1412, 1385, 1222, 1053. УФ-спектр (MeOH, λ_{max}, нм): 230,0. Масс-спектр (*m/z*): 334,1 (MH^+).

(4-доксилпентаноил)хлорид. К раствору 4-доксилпентановой кислоты **1** (0,125 г, 0,618 ммоль) в хлороформе (5 мл) добавили хлористый оксалил (0,11 мл; 1,24 ммоль). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение часа. После окончания реакции хлороформ и избыток хлористого оксалила отогнали при пониженном давлении. Получили 0,146 г (100 %) сырого хлорангидрида в виде масла янтарного цвета. Продукт без дополнительной очистки использовали на следующей стадии.

(6-метил-2-этилпиридин-3-ил)4-доксилпентаноат (6). К раствору хлорангидрида 4-доксилпентановой кислоты (41,7 мг, 0,176 ммоль) в пиридине (2 мл) добавили эмоксипин **3** (24,5 мг, 0,176 ммоль). Смесь перемешивали в течение 8 ч. Затем к смеси добавили хлороформ (20 мл) и промыли водой, подкисленной HCl до ~ pH 5 (пять раз по 70 мл). Раствор высушили над безводным сульфатом натрия и упарили при пониженном давлении. Выделили 48,2 мг (85 %) конечного продукта **6** в виде желтого масла. Спектр ^{1}H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.):1,22 (3H, т, *J* = 7,5 Гц, $-CH_2-C\underline{H}_3$); 1,40 (6H, с, $(-CH_3)_2$); 2,22 (3H, с, $-CH_3$); 2,52 (3H, с, $-CH_3$); 2,59 (2H, т, *J* = 6,6 Гц, $-CH_2$); 2,71 (2H, кв, *J* = 7,6 Гц, $-C\underline{H}_2-CH_3$); 2,76 (2H, т, *J* = 6,6 Гц, $-CH_2$); 3,77 (2H, с, $-OCH_2$); 7,00 (1 H, д, *J* = 8,3 Гц, H-аром.); 7,24 (1H, д, *J* = 8,0 Гц, H-аром.). Спектр ^{13}C ЯМР (125 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 13,23 ($-CH_3$); 22,95 ($-CH_3$); 23,96 ($-CH_3$); 25,84 ($-CH_3$); 26,06 ($-CH_2$); 28,07 ($-CH_3$); 33,87 ($-CH_2$); 37,94 ($-CH_2$); 75,91 ($-OCH_2$); 99,80(C); 121,51 (–CH-аром.); 130,27 (–CH-аром.); 143,00 (C-аром.); 154,84 (C-аром.); 155,44 (C-аром.); 174,80 (–COO–); 200,36(C). УФ-спектр (MeOH, λ_{max}, нм): 215; 275. Масс-спектр (*m/z*, MH^+): 322,2.

N-(2-метоксифенил)-4-доксил-пентанамид (7). К раствору 4-доксилпентановой кислоты **1** (123,2 мг, 0,609 ммоль) в тетрагидрофуране (5 мл) добавили триэтиламин. Смесь охладили до –18 °C и добавили изобутилхлорформиат. Смесь оставили при –18 °C на 20 мин, выпавший осадок отфильтровали. Фильтрат добавили к раствору *о*-анизидина **4** (75 мг, 0,609 ммоль) в тетрагидрофуране (1 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем растворитель упарили при пониженном давлении. Целевой продукт **7** очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя смесью хлороформа и ацетона (20:1). Выделили 0,15 г (80 %) конечного продукта в виде оранжевого масла. Спектр ^{1}H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 1,18 (6H, с, $-CH_3$×2); 2,31 (3H, с, $-CH_3$); 2,76 (2H, т, *J* = 6,4 Гц, $-CH_2$); 2,97 (2H, т, *J* = 6,3 Гц, $-CH_2$); 3,98 (5H, с, $-OCH_3$ и $-OCH_2$); 6,92–7,15 (4H, м, CH-аром.×4); 8,40 (1H, уш.с, –NH). Спектр ^{13}C ЯМР (125 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 28,42 ($-CH_3$); 29,73 ($-CH_2$); 36,83 ($-CH_2$); 54,31 ($-OCH_3$); 108,24 (CH-аром.); 118,44 (CH-аром.); 119,32 (CH-аром.); 122,19 (CH-аром.); 146,62 (C-аром.); 168,17 (C-аром.); 205,73 (–CONH). Масс-спектр (*m/z*): 308,2 [MH^+]. УФ спектр (MeOH, λ_{max}, нм): 205, 244, 282.

Благодарности. Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (договор № Х17М-104 от 18.04.2017 г.).

Acknowledgements. This work has been supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (contract № Х17М-104 dated 04/18/2017).

Список использованных источников

1. Lewandowski, M. Nitroxides as Antioxidants and Anticancer Drugs / M. Lewandowski, K. Gwozdzinski // International Journal of Molecular Sciences, 2017. – Vol. 18, N 11. – P. 2490. https://doi.org/10.3390/ijms18112490

2. Tabaczar, S. Nitroxides as antioxidants–Possibilities of their application in chemoprevention and radioprotection / S. Tabaczar, M. Talar, K. Gwozdzinski // Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej, 2011. – Vol. 65. – P. 46–54. https://doi.org/10.5604/17322693.932256

3. Do nitroxide antioxidants act as scavengers of $O_2^{\bullet-}$ or as SOD mimics? / M. C. Krishna [et al.] // The Journal of Biological Chemistry, 1996. Vol. 271, N 42. – P. 26026–26031. https://doi.org/10.1074/jbc.271.42.26026

4. Superoxide reaction with nitroxides / A. Samuni [et al.] // Free Radical Research Communications, 1990. – Vol. 9, N 3–6. – P. 241–249. https://doi.org/10.3109/10715769009145682

5. SOD-like activity of 5-membered ring nitroxide spin labels/ A. Samuni [et al.] // Advances in Experimental Medicine and Biology, 1990. – Vol. 264. – P. 85–92. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-5730-8_12

6. Keana, J. New Aspects of Nitroxide Chemistry/ J. Keana // Spin Labeling II: Theory and Applications / J. Keana; edited by L. J. Berliner. – Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 2013. – 374 p.

7. Keana, J. Newer Aspects of the Synthesis and Chemistry of Nitroxide Spin Labels / J. Keana // Chemical Reviews, 1978. – Vol. 78, N 1. – P. 37–62. https://doi.org/10.1021/cr60311a004

8. Joseph, J. Synthesis of a spin-labeled phospholipid for studying membrane dynamics in intact mammalian cells / J. Joseph, C.-S. Lai // Journal of Lipid Research, 1988. – Vol. 29, N 8. – P. 1101–1104.

9. Fellmann, P. Synthesis and Use of Spin-Labeled Lipids for Studies of the Transmembrane Movement of Phospholipids / P. Fellmann, A. Zachowski, P. F. Devaux // Biomembrane Protocols. – Totowa, NJ: Humana Press Inc., 1994. – P. 161–175. https://doi.org/10.1385/0-89603-250-7:161

10. Тихонов, А. Н. Спиновые метки / А. Н. Тихонов // Соросов. образоват. журн. – 1998. – № 1. – С. 8–15.

References

1. Lewandowski M., Gwozdzinski K. Nitroxides as Antioxidants and Anticancer Drugs. *International Journal of Molecular Sciences*, 2017, vol. 18, no. 11, pp. 2490. https://doi.org/10.3390/ijms18112490

2. Tabaczar S., Talar M., Gwozdzinski K. Nitroxides as antioxidants – Possibilities of their application in chemoprevention and radioprotection. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 2011, vol. 65, pp. 46–54. https://doi.org/10.5604/17322693.932256

3. Krishna M. C., Russo A., Mitchell J. B., Goldstein S., Dafni H., Samuni A. Do nitroxide antioxidants act as scavengers of $O_2^{\bullet-}$ or as SOD mimics? *The Journal of Biological Chemistry*, 1996, vol. 271, no. 42, pp. 26026–26031. https://doi.org/10.1074/jbc.271.42.26026

4. Samuni A., Krishna M.C., Mitchell J. B., Collins C., Russo A. Superoxide reaction with nitroxides. *Free Radical Research Communications*, 1990, vol. 9, no. 3–6, pp. 241–249. https://doi.org/10.3109/10715769009145682

5. Samuni A., Krishna M. C., Mitchell J. B., Russo A. SOD-like activity of 5-membered ring nitroxide spin labels. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 1990, vol. 264, pp. 85–92. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-5730-8_12

6. Keana J. New Aspects of Nitroxide Chemistry. Spin Labeling II: Theory and Applications. Cambridge, Massachusetts, Academic Press, 2013. 374 p.

7. Keana J. Newer Aspects of the Synthesis and Chemistry of Nitroxide Spin Labels. *Chemical Reviews*, 1978, vol. 78, no. 1, pp. 37–62. https://doi.org/10.1021/cr60311a004

8. Joseph J., Lai C.-S. Synthesis of a spin-labeled phospholipid for studying membrane dynamics in intact mammalian cells. *Journal of Lipid Research*, 1988, vol. 29, no. 8, pp. 1101–1104.

9. Fellmann P., Zachowski A., Devaux P. F. Synthesis and Use of Spin-Labeled Lipids for Studies of the Transmembrane Movement of Phospholipids. *Biomembrane Protocols.* Totowa, NJ, Humana Press Inc., 1994, pp. 161–175. https://doi.org/10.1385/0-89603-250-7:161

10. Tikhonov A. Spin labels. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal* [Soros Educational Journal], 1998, no. 1, pp. 8–15 (in Russian).

Информация об авторах

Лисовская Марина Владимировна – мл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Академика Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lisovskaya@iboch.by

Кот Наталья Васильевна – химик-фармацевт 1-й категории. Научно-производственный центр «ХимФармСинтез», Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Академика Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kot@iboch.by

Information about the authors

Maryna V. Lisouskaya – Junior Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lisovskaya@iboch.by

Natalya V. Kot – 1st category chemist-pharmacist, Scientific-Production Centre "ChemPharmSynthesis", Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kot@iboch.by

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

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 615.356;547-3; 571.27
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-197-205

Поступила в редакцию 24.01.2020
Received 24.01.2020

А. С. Круглик[1], Д. В. Цавловский[1], Т. В. Миранцова[2], О. Л. Шарко[1], В. В. Шманай[1]

[1]Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь,
[2]СООО Хемма-тест, Минск, Беларусь

ИММУНОФЕРМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МЕТАБОЛИТОВ ВИТАМИНА D_3

Аннотация. Описан улучшенный вариант синтеза гаптена на основе холекальциферола и его активного метаболита 25-гидроксихолекальцеферола. Оптимизирована методика получения высокомолекулярных иммуногенных конъюгатов производных витамина D_3 с бычьим сывороточным альбумином, а также конъюгатов с пероксидазой хрена для прямого ИФА. Проведена иммунизация кроликов, выделены поликлональные антитела к 25-гидроксихолекальциферолу, которые испытаны в иммуноферментном анализе. Для повышения точности метода оптимизирован процесс пробоподготовки, включающий высвобождение витамина D_3 и его активных метаболитов из комплексов с витамин D-связывающим белком.

Ключевые слова: 25-гидроксихолекальциферол, витамин D_3, биоконъюгация, иммуноферментный анализ, витамин D-связывающий белок

Для цитирования. Иммуноферментный анализ метаболитов витамина D_3 / А. С. Круглик [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 197–205. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-546-2-197-205

A. S. Kruhlik[1], Dz. V. Tsaulouski[1], A. T. Mirancova[2], O. L. Sharko[1], V. V. Shmanai[1]

[1]Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus, e-mail: a.kruhlik@gmail.com
[2]Hemma-test Joint LLC, Minsk, Belarus, e-mail: hemma-test@yandex.ru

ENZYME IMMUNOASSAY OF VITAMIN D_3 METABOLITES

Abstract. We report herein improved version of the synthesis of hapten based on cholecalciferol and its active metabolite 25-hydroxycholecalcalferol. The methodology of obtaining high-molecular immunogenic conjugates of vitamin D_3 derivatives with bovine serum albumin and horseradish peroxidase conjugates for direct ELISA was optimized. Immunisation of rabbits was carried out and polyclonal antibodies to 25-hydroxycholecalceferol were obtained and tested in an enzyme-linked immunosorbent assay. To improve the accuracy of the method, the sample preparation procedure was optimized, including the release of vitamin D_3 and its active metabolites from complexes with vitamin D-binding protein.

Keywords: 25-hydroxycholecalciferol, vitamin D_3, bioconjugation, enzyme immunoassay, vitamin D-binding protein

For citation. Kruhlik A. S., Tsaulouski Dz. V., Mirancova A. T., Sharko O. L., Shmanai V. V. Enzyme immunoassay of vitamin D_3 metabolites. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2020, vol. 56, no. 2, pp. 197–205 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-546-2-197-205

Введение. Витамин D_3 (холекальциферол) – жирорастворимый витамин, одна из пяти форм витамина D. В организме человека он отвечает за кальций-фосфорный обмен [1]. Неактивный в нативной форме холекальциферол в организме подвергается последовательному гидроксилированию под действием ферментов семейства цитохрома P450 с образованием активных метаболитов. В печени под действием CYP2R1 или CYP27A1 образуется 25-гидроксихолекальциферол (кальцидиол), который затем гидроксилируется под действием CYP27B1 до 1,25-дигидроксихолекальциферола (кальцитриола) преимущественно в почках (рис. 1) [2]. С дефицитом витамина D_3, помимо рахита, связан целый ряд серьезных заболеваний: сердечно-сосудистые, аутоимунные, аллергические, некоторые типы рака, диабет и другие хронические заблевания [3–6].

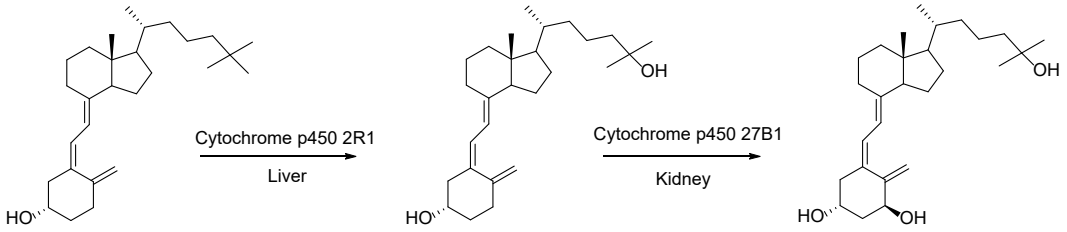


Рис. 1. Последовательное гидроксилирование витамина D_3 в организме человека

Fig. 1. The sequential hydroxylation of vitamin D_3 in humans

Поскольку анализ витамина D_3 и его активных метаболитов востребован в основном в практической медицине, к аналитическим методам предъявляются определенные требования в части специфичности определения, простоты и экспрессности. В связи с этим разработанные для научно-исследовательских задач хроматографические процедуры, требующие специального приборного оснащения и сложной пробоподготовки, невозможно адаптировать для клинических лабораторий [7, 8]. Для клинической медицины разработаны эталонные методики измерений витамина D_3 с помощью метода ВЭЖХ и тандемной масс-спектрометрии. Однако на практике оказалось, что метод, будучи ахиральным, не способен разделить 25-гидроксивитамин D_3 и его эпимер 3-эпи-25-гидроксивитамин D_3. Проблематично также хроматографическое разделение других изобарных структур, например 7-α-гидрокси-4-холестен-3-она – метаболического предшественника желчных кислот [9]. Авторы утверждают, что вклад данного соединения, не отделенного хроматографически, может завышать результаты измерения витамина D_3 до 39 %.

В клинических условиях контролировать уровень метаболитов витамина D_3 удобно с помощью иммуноферметного анализа, главной составляющей которого являются специфические антитела. Молекула 25-гидроксихолекальциферола слишком мала, чтобы самостоятельно провоцировать иммунный ответ, поэтому для получения антител в таких случаях используют иммуногенный конъюгат гаптена с белком-носителем [10], в роли которого обычно выступает бычий сывороточный альбумин (БСА).

Одной из самых сложных проблем пробоподготовки при анализе витамина D_3 и его метаболитов являетсятся необходимость выделения аналита из прочного комплекса с витамин D-связывающим белком. Для разрушения этого комлпекса необходимы дополнительные этапы пробоподготовки, что снижает возможности для использования такого анализа в полевых условиях [8].

Материалы и оборудование. В работе использовали N-гидроксисукцинимид (Fluka), БСА (J. T. Baker), 25-гидроксивитамин D_3 (Formosa Laboratories), янтарный ангидрид (Fluka), дициклогексилкарбодиимид (Aldrich), тетраметилбензидин (ТМБ), полный адьювант Фрейнда (ПАФ), неполный адьювант Фрейнда (НАФ) (Aldrich), натрий-фосфатный буфер (НФБ), твин-20, твин-60, твин-80, тритон X-100 лаурилсульфат натрия, цетилпиридиний-N-бромид (Roth); олеиновую кислоту, литохолевую кислоту, дезоксихолиевую кислоту (Aldrich); трис(2-карбоксиэтил)фосфин (TCEP), β-меркаптоэтанол (Fluka) гидроксид натрия (ч.д.а.), хлорид натрия (х.ч.), сульфат натрия (х.ч.), карбонат натрия (х.ч.), гидрокарбонат натрия (х.ч.), перекись водорода (30 %) ГОСТ 177-88.

Этилацетат, пиридин, ацетон, хлористый метилен, ДМСО, уксусную кислоту, триэтиламин перед работой очищали перегонкой и при необходимости абсолютизировали по стандартным методикам.

Спектры ЯМР регистрировали при 500 МГц (1H) на мультиядерном Фурье-ЯМР-спектрометре высокого разрешения Bruker-Biospin AVANCE-500 в $CDCl_3$ с калибровкой частот по остаточному сигналу растворителя. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре «СОЛАР РВ2201». Для колоночной хроматографии использовали силикагель Kiselgel 60 (Merck), размер частиц 40–63 мкм, для колоночной гель-фильтрации – Sephadex G-25 (Pharmacia Fine Chemicals).

Экспериментальная часть

25-гидроксивитамин D_3 3-гемисукцинат 2а. 23 мг (0,057 ммоль) 25-гидроксивитамина D_3 растворили в 1,0 мл пиридина, добавили 75 мг (0,75 ммоль) янтарного ангидрида. Перемешивали при комнатной температуре 5 дней в атмосфере аргона. Охладили до 0 °С, добавили 100 мкл воды

и перемешивали час. Экстрагировали этилацетатом, трижды промыли водой. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия, упарили, остаток делили на колонке с силикагелем, элюируя хлористым метиленом, затем 10 % ацетона в хлористом метилене. Выделили 17 мг (59 %) гемисукцината 25-гидроксивитамина D_3. ЯМР спектр соответствует описанному в литературе [11].

Витамин D_3 3-гемисукцинат 2b. 100 мг (0,26 ммоль) витамина D_3 растворили в 1,6 мл пиридина, добавили 309 мг (3,09 ммоль) янтарного ангидрида. Перемешивали при комнатной температуре 5 дней в атмосфере аргона. Охладили до 0 °С, добавили 100 мкл воды и перемешивали час. Экстрагировали этилацетатом, трижды промыли водой. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия, упарили, остаток делили на колонке с силикагелем, элюируя хлористым метиленом, затем 10 % ацетона в хлористом метилене. Выделили 60 мг (48 %) гемисукцината витамина D_3. ЯМР спектр соответствует описанному в литературе [12].

N-гидроксисукцинимид 25-гидроксивитамина D_3 3-гемисукцината 3a. 25 мг (0,05 ммоль) гемисукцината 25-гидроксивитамина D_3 растворили в 1,0 мл сухого хлористого метилена, добавили 7,6 мг (0,067 ммоль) гидроксисукцинимида и 13,8 мг (0,067 ммоль) дициклогексилкарбодиимида. Перемешивали в течение ночи. Осадок дициклогексилмочевины отфильтровали, фильтрат разбавили хлористым метиленом до 5,0 мл и трижды промыли водой. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия, упаривали, остаток делили на колонке с силикагелем, элюируя хлористым метиленом. Выделили 19 мг активированного эфира 25-гидроксивитамина D_3 (63 %).

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0,54 (3H, с, H-18), 0,93 (3H, д, J = 6,50 Гц, H-21), 1,21 (6H, с, H-26,27), 2,73 (2H, т, J = 7,05, 7,05 Гц, H-28), 2,83 (4H, с, H-30,31), 2,94 (2H, т, J = 7,12, 7,12 Гц, H-29), 4,83 (1H, д, *J* = 2,39 Гц, H-19Z), 4,99 (1H, м, H-3), 5,06 (1H, д, J = 2,38 Гц, H-19E), 6,02 (1H, д, J = 11,22 Гц, H-7), 6,21 (1H, д, J = 11,28 Гц, H-6).

N-гидроксисукцинимид витамина D_3 3-гемисукцината 3b. 40 мг (0,083 ммоль) гемисукцината витамина D_3 растворили в 2,0 мл сухого хлористого метилена, добавили 12,8 мг (111 ммоль) гидроксисукцинимида и 23 мг (111 ммоль) дициклогексилкарбодиимида. Перемешивали в течение ночи. Осадок дициклогексилмочевины отфильтровали, фильтрат разбавили хлористым метиленом до 5,0 мл и трижды промыли водой. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия, упарили, остаток делили на колонке с силикагелем, элюируя хлористым метиленом. Выделили 20 мг активированного эфира витамина D_3 (41 %).

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0,54 (3H, с, H-18), 0,86 (6H, дд, J = 6,5, 2,3 Гц, H-26,27) 0,93 (3H, с, J = 6,47 Гц, 21-H), 2,73 (2H, т, J = 7,05, 7,05 Гц, H-28), 2,83 (4H, с, H-30,31), 2,95 (2H, т, J = 7,12 Гц, H-29) 4,83 (1H, д, J = 2,39 Гц, H-19Z), 4,99 (1H, м, H-3), 5,06 (1H, д, J = 2,41 Гц, H-19E), 6,02 (1H, д, J = 11,26 Гц, H-7), 6,21 (1H, д, J = 11,23 Гц, H-6).

Оптимизация условий ковалентной конъюгации витамина D_3 с бычьим сывороточным альбумином 4b. К растворам 1,75 мг (26,3 нмоль) БСА в 200 мкл 0,4 N $NaHCO_3$, охлажденным до 0 °С, медленно добавили 180/360/720 мкг (300/600/900 нмоль) N-гидроксисукцинимид витамина D_3 3-гемисукцината **3b** в 200 мкл органического растворителя (табл. 1) и перемешивали 2 ч, затем оставили на 12 ч при +4 °С. После этого очищали от низкомолекулярных примесей гельфильтрацией, элюируя 0,1 М ТЕАА pH 8,2.

Таблица 1. **Оптимизация условий ковалентной конъюгации витамина D_3 с бычьим сывороточным альбумином**

Table 1. **Optimization of covalent conjugation of vitamin D_3 with bovine serum albumin**

Показатель	Количество **3b**, экв		
	10	20	40
Органический растворитель	Среднее количество введенных модификаций *n*, экв		
ДМСО	3,8	11,2	20,0
ДМСО-Твин-20	5,4	12,2	20,2
N-метилпирролидон	4,2	11,7	22,3

Ковалентная конъюгация 25-гидроксивитамина D_3 с бычьим сывороточным альбумином 4a. К раствору 30 мг (0,45 мкмоль) БСА в смеси 1,5 мл 0,4 N $NaHCO_3$ и 1,4 мл ДМСО, охлажденному до 0 °С, добавили 13,5 мг (22,6 мкмоль) N-гидроксисукцинимида 25-гидроксивитамина D_3 3-гемисукцината **3a** в 100 мкл ДМСО и перемешивали 2 ч, затем оставили на 12 ч при +4 °С. После этого очищали от низкомолекулярных примесей гель-фильтрацией, элюируя 0,1 М ТЕАА pH 8,2.

Ковалентная конъюгация 25-гидроксивитамина D_3 с пероксидазой из корня хрена 4c. К раствору 2 мг (45,5 нмоль) ПХ в смеси 250 мкл 0,4 N $NaHCO_3$ и 200 мл ДМСО, охлажденному до 0 °С, добавили 135 мкг (230 нмоль) N-гидроксисукцинимида 25-гидроксивитамина D_3 3-гемисукцината в 50 мкл ДМСО и перемешивали 2 ч, затем оставили на 12 ч при +4 °С. После этого очищали от низкомолекулярных примесей гель-фильтрацией, элюируя 0,1 М ТЕАА pH 8,2.

Витамина D_3 3-паранитробензоат 5b. 150 мг (0,39 ммоль) витамина D_3 **1a** растворили в 1 мл хлористого метилена, охладили до 0 °С, добавили 116 мг (0,58 ммоль) нитрофенил хлорформиата, 100 мкл (1,24 ммоль) пиридина и 25 мг (0,21 ммоль) DMAP. Перемешивали при 0 °С 24 ч, после чего делили на колонке с силикагелем, элюируя смесью ПЭ-толуол. Выделили 90 мг (42 %) паранитробензоата витамина D_3.

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0,54 (3H, с, H-18), 0,86 (6H, дд, J = 6,5, 2,3 Гц, H-26,27) 0,93 (3H, с, J = 6,47 Гц, 21-H), 4,83 (1H, д, J = 2,39 Гц, H-19Z), 4,99 (1H, м, H-3), 5,06 (1H, д, J = 2,41 Гц, H-19E), 6,02 (1H, д, J = 11,26 Гц, H-7), 6,21 (1H, д, J = 11,23 Гц, H-6), 7,38 (2H, дд, Ar), 8,27 (2H, дд, Ar).

Витамина D_3 3-(N-метиламиномасляной кислоты эфир) 6b. 15 мг (29,7 мкмоль) пара-нитробензоата витамина D_3 **5b** растворили в 2 мл хлористого метилена, добавили 9,2 мкл (66,8 мкмоль) триэтиламина, 7 мг (44,5 ммоль) гидрохлорида N-метиламиномасляной кислоты и 5 мг (42 мкмоль) DMAP. Перемешивали при комнатной температуре 24 ч, после чего отфильтровали осадок, и делили на колонке с силикагелем, элюируя хлористым метиленом с градиентом этанола. Выделили 13 мг (85 %) витамина D_3 3-(N-метиламиномасляной кислоты эфира).

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0,54 (3H, с, H-18), 0,86 (6H, дд, J = 6,5, 2,3 Гц, H-26,27) 0,93 (3H, с, J = 6,47 Гц, 21-H), 2,90 (2H, м, H-28), 3,30 (3H, м, H-32), 4,83 (1H, д, J = 2,39 Гц, H-19Z), 4,99 (1H, м, H-3), 5,06 (1H, д, J = 2,41 Гц, H-19E), 6,02 (1H, д, J = 11,26 Гц, H-7), 6,21 (1H, д, J = 11,23 Гц, H-6), 7,38 (2H, дд, Ar), 8,27 (2H, дд, Ar).

N-гидроксисукцинимид витамина D_3 3-(N-метиламиномасляной кислоты эфир) 7b. 10 мг (18,5 мкмоль) витамина D_3 3-(N-метиламиномасляной кислоты эфира) **6b** растворили в 2 мл хлористого метилена, добавили 2,6 мг (22 мкмоль) гидроксисукцинимида и 4,7 мг (22 ммоль) дициклогексилкарбодиимида. Перемешивали ночь. Осадок дициклогексилмочевины отфильтровали, фильтрат разбавили хлористым метиленом до 5 мл и трижды промыли водой. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия, упарили, остаток делили на колонке с силикагелем, элюируя хлористым метиленом. Выделили 5,4 мг активированного эфира витамина D_3 (47 %).

^{1}H ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: 054 (3H, с, H-18), 0,86 (6H, дд, J = 6,5, 2,3 Гц, H-26,27) 0,93 (3H, с, J = 6,47 Гц, 21-H), 2,87 (4H, с, H-34, 35), 2,93 (2H, м, H-28), 3,30 (3H, м, H-32), 4,82 (1H, д, J = 2,39 Гц, H-19Z), 4,99 (1H, м, H-3), 5,05 (1H, д, J = 2,41 Гц, H-19E), 6,02 (1H, д, J = 11,26 Гц, H-7), 6,21 (1H, д, J = 11,23 Гц, H-6).

Иммунизация. Группу из пяти кроликов иммунизировали конъюгатом 25-гидроксивитамина D_3 с БСА. Каждому кролику вводили подкожно в 5–7 точек спины 1 мг конъюгата **4a**, растворенного в 0,5 мл НФБ (0,1М, pH 7,4), содержащего 0,1 % NaCl и эмульгированного в равном объеме полного адъюванта Фрейнда. Интервалы между инъекциями составляли 2–4 недели. Иммунизацию продолжали в течение 6 мес., осуществляя периодический отбор проб крови из краевой вены уха животных. Полученные образцы сыворотки тестировали на наличие связывающей способности в отношении меченых пероксидазой антигенов, определяли их титры (рабочее разведение) в твердофазной иммуноаналитической системе. В дальнейшей работе использовали антисыворотку с титром 1 : 50 000.

Проведение ИФА. В лунки полистирольных планшетов вносили по 150 мкл раствора антител овцы к иммуноглбулинам кролика. Планшеты инкубировали в течение 20–24 ч при 4 °С. Затем удаляли содержимое, промывали НФБ (0,1М, pH 7,4), содержащим 0,1 % NaCl и 0,05 % Твин-20 (4×150 мкл).

Затем в лунки планшетов вносили по 150 мкл раствора антисыворотки к 25-гидроксивитамину D_3 в разведении 1: 50 000 и инкубировали в течение 20–24 ч.

Для проведения анализа в лунки планшетов вносили по 50 мкл раствора калибровочных проб и анализируемых образцов в дубликатах и по 100 мкл раствора конъюгата с пероксидазой хрена, инкубировали лунки 2 ч при 37 °С, затем удаляли содержимое, промывали, как описано выше, и добавляли 150 мкл хромоген-субстратного буфера и инкубировали при 37 °С в течение 20 мин. Останавливали реакцию добавлением во все лунки по 50 мкл раствора стоп-реагента (5 %-ной H_2SO_4). Измеряли оптическую плотность раствора во всех лунках при 450 нм. Результаты анализа рассчитывали методом интерполяции по калибровочной кривой. Строили для калибровочных проб график зависимости B/B_0, % от концентрации 25-гидроксивитамина D_3 в калибровочных пробах (нмоль/л). По калибровочному графику определяли содержание 25-гидроксивитамина D_3 в исследуемых образцах.

Оптимизация пробоподготовки образцов с матриксом для ИФА. Анализируемые образцы: НФБ с pH 7,4 (ноль) или раствор 25-гидроксивитамина D_3 с концентрацией 500 нМ в фосфатном буферном раствор с pH 7,4 (нагрузка). Вносили в образцы ПАВ (Твин-20, Твин-60, Твин-80, Тритон-Х100, лаурилсульфат натрия, цетилпиридиний-N-бромид, олеиновую, литохолевую и дезоксихолиевую кислоты) до конечной концентрации 0,1 %; инкубировали в течение ночи при 20 °С.

Анализируемые образцы с использованием сыворотки крови в качестве матрикса добавляли к сыворотке НФБ с pH 7,4 (B_0) или раствор 25-гидроксивитамина D_3 с концентрацией 500 нМ в НФБ с pH 7,4 (B), инкубировали 3 ч. После этого 1) вносили в образцы сыворотки смесь из ПАВ (Тритон-Х100, лаурилсульфат натрия или литохолевая кислота) и восстанавливающего агента (TCEP или β-меркаптоэтанол 0,1 %); инкубировали 18 ч при 20 °С или 5 мин при 95 °С; 2) вносили в образцы сыворотки раствор трипсина до конечной концентрации 0,5 мг/мл и инкубировали 18 ч при 20 °С, или до конечной концентрации 5 мг/мл и инкубировали 2 ч при 37 °С, после чего добавляли эквивалентное количество соевого ингибитора трипсина и инкубировали 30 мин; 3) заменяли НФБ с pH 7,4 для разбавления сыворотки 0,1 М триэтиламмоний ацетатным буфером с pH 4,0 или 0,1 М карбонатным буфером с pH 10,7; 4) заменяли НФБ с pH 7,4 для разбавления сыворотки 0,1 М триэтиламмоний ацетатным буфером с pH 4,0 или 0,1 М карбонатным буфером с pH 10,7, вносили в образцы сыворотки раствор трипсина до конечной концентрации 5 мг/мл и инкубировали 2 ч при 37 °С, после чего добавляли эквивалентное количество соевого ингибитора трипсина и инкубировали 30 мин. Все образцы анализировали с помощью ИФА по описанному ранее протоколу.

Результаты и их обсуждение. Для получения специфических антител необходимо синтезировать иммуногенные конъюгаты гаптена с белком-носителем. Нами был осуществлен синтез активированного эфира 25-гидроксивитамина D_3 **3a** с использованием сукцинатной линкерной группы по схеме, представленной на рис. 2. Учитывая высокую стоимость 25-гидроксивитамина D_3, оптимизацию условий конъюгации с белком носителем проводили на доступном витамине D_3. Для этого было синтезировано активированное производное витамина D_3 **3b**. В отличие от описанного ранее подхода [11] нами были выделены с помощью колоночной хроматографии и охарактеризованы

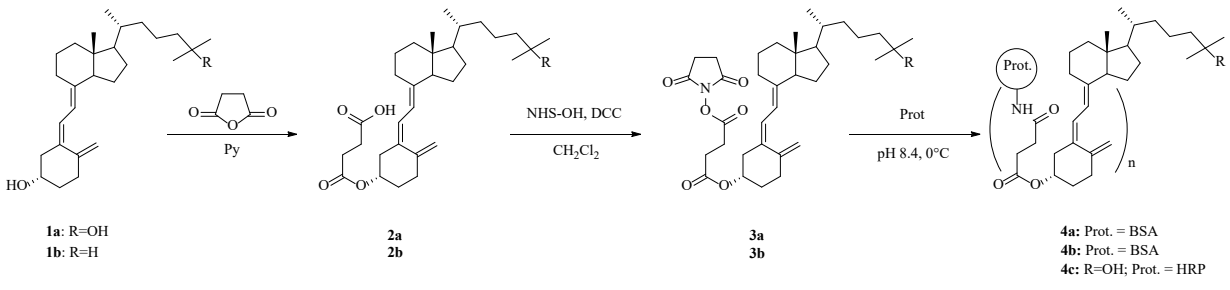


Рис. 2. Схема синтеза конъюгатов БСА с 25-гидроксивитамином D_3 3-гемисукцинатом и витамином D_3 3-гемисукцинатом

Fig. 2. Synthesis of conjugates of BSA with 25-hydroxyvitamin D_3 3-hemisuccinate and vitamin D_3 3-hemisuccinate

активированные производные **3a** и **3b**. Использование хроматографически чистых индивидуальных реагентов позволило увеличить степень конъюгации гаптенов с белком-носителем.

Так как витамин D_3 и его производные гидрофобны, конъюгацию с белком-носителем **4b** вели в смеси водного буфера и органического растворителя в соотношении 1:1. В качестве органической составляющей реакционной смеси мы использовали ДМСО, ДМСО с добавлением 0,1 % Твин-20 и N-метилпирролидон. Состав конъюгата в смеси буфер-ДМСО определяли по спектрам поглощения (табл. 1). Серия конъюгатов в ДМСО была дополнительно охарактеризована с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с МАЛДИ-ионизацией. Показано, что независимо от органической составляющей рекационной смеси, конъюгация проходила примерно на 50 %. В качестве растворителя для проведения конъюгации был выбран ДМСО как наиболее биосовместимый.

Для получения антител оптимальной считается загрузка на урове 15–30 молекул гаптена на молекулу белка [13]. Исходя из полученной ранее зависимости, мы вводили в конъюгацию с БСА 50 эквивалентов активированного производного 25-гидроксивитамина D_3 **3a** в смеси водного буфера и ДМСО в соотношении 1:1. Спектр поглощения конъюгата **4a** представлен на рис. 3. Дополнительно содержание гаптена на белке-носителе оценивали по данным масс-спектров. В результате удалось получить конъюгат со средним числом введенных модификаций 27 молекул гаптена на 1 молекулу белка. По аналогичной схеме нами был получен конъюгат 25-гидроксивитамина D_3 с пероксидазой хрена, который использовали для определения 25-гидроксивитамина D_3 в образцах при помощи прямого ИФА (рис. 4). Состав конъюгата опеделялся по спектру поглощения и составил 1 молекулу витамина на молекулу белка, что является оптимальным для проведения ИФА. Чтобы повысить устойчивость активированной формы гаптена, а также конъюгатов гаптена с белками, нами был предложен гаптен структуры **7b,** где сложноэфирная связь заменена карбаматной, и осуществлен его синтез (рис. 5).

Для уменьшения влияния витамин D-связывающего белка на проведение анализа мы провели оптимизацию процедуры пробоподготовки. Главная задача – разрушить комплекс белка с витамином, который не способен участвовать в конкуренции с пероксидазным конъюгатом во время иммунной реакции. Мы использовали несколько подходов. Первый заключался в вытеснении

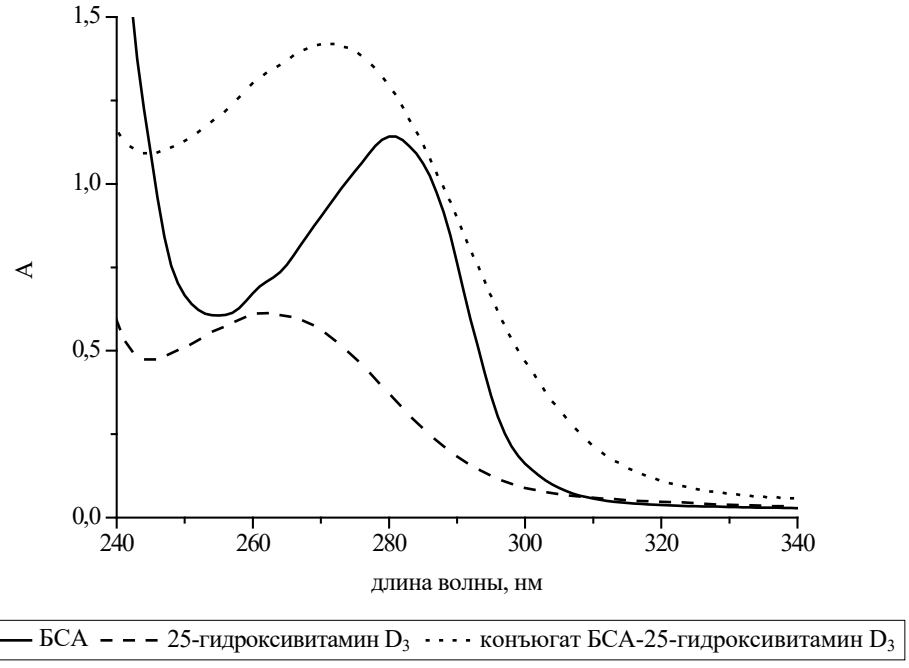


Рис. 3. Уф-спектры БСА, 25-гидроксивитамина D_3 3-гемисукцината, конъюгата 25-гидроксивитамина D_3 3-гемисукцината с БСА

Fig. 3. UV-spectra of BSA, 25-hydroxyvitamin D_3 3-hemisuccinate, conjugate of 25-hydroxyvitamin D_3 3-hemisuccinate with BSA

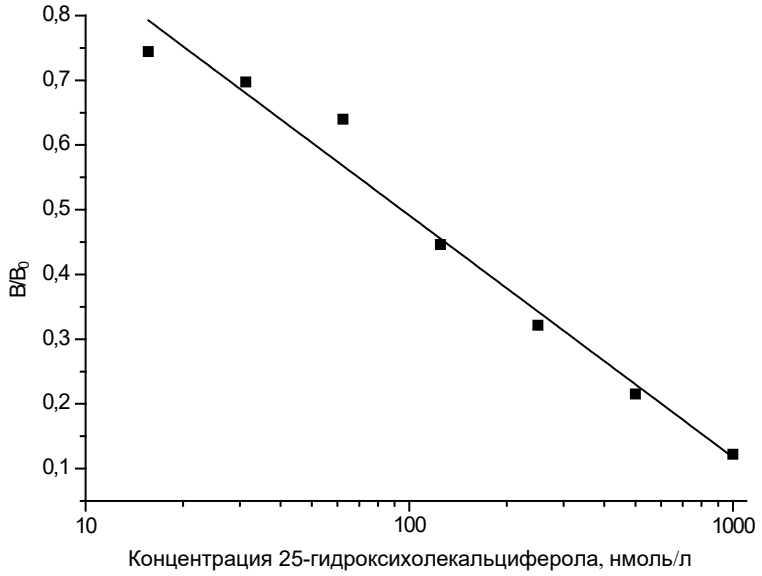


Рис. 4. Калибровочный график прямого ИФА 25-гидроксивитамина D_3 с поликлональными антителами

Fig. 4. Calibration curve of direct 25-hydroxyvitamin D_3 ELISA with polyclonal antibody

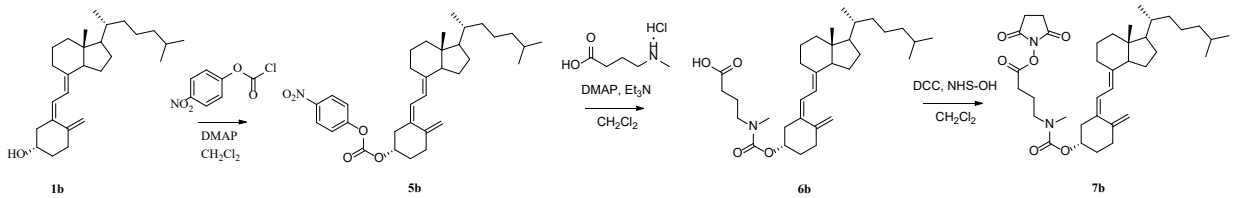


Рис. 5. Схема синтеза активированного производного витамина D_3 с альтернативным линкером

Fig. 5. Synthessis of activated derivative of vitamin D_3 with alternative linker

витамина из комплекса с помощью ПАВ или веществ со структурой, схожей с витамином D, которые могли бы конкурировать с ним за связывание с белком, образуя более прочные комплексы. Второй подход предполагал изменение конформации самого белка за счет изменения pH среды, использования восстанавливающих агентов, температурной обработки или трипсинолиза. Эффективность воздействия оценивали по соотношению B/B_0 и абсолютному значению B (табл. 2). По отдельности лучших результатов удалось добиться с использованием тритона X-100 и литохолевой кислоты, а также термического воздействия, изменения pH для иммунной реакции и трипсинолиза. В комбинации эффективнее всего оказалось использования буфера с pH 4 (т. е. переход

Таблица 2. **Оптимизация условий пробоподготовки образцов для ИФА**

Table 2. **Optimization of sample preparation conditions procedure for ELISA**

Условия пробоподготовки	B/B_0	B_0, о.е.
Буферная модель	0,19	0,89
Без пробоподготовки	0,81	0,99
Тритон X-100, 0,1 %; +20 °C	0,43	0,54
Тритон X-100, 0,1 %; +95 °C	0,39	0,48
Литохолевая кислота, 0,1 %; +20 °C	0,58	0,72
Литохолевая кислота, 0,1 %; +95 °C	0,58	0,72
0.1M TEAA pH 4,0	0,56	1,84
0.1M Na_2CO_3 pH 10,7	0,42	0,82
Трипсин 10 мг/мл, +37 °C	0,50	0,83
Трипсин 10 мг/мл, +37 °C, 0,1M TEAA pH 4,0	0,44	1,00

через изоэлектрическую точку витамин D-связывающего белка) в присутствии трипсина с умеренной температурной обработкой (+37 °C).

Заключение. Синтезированы активированные производные витамина D_3 и его активного метаболита 25-гидроксивитамина D_3 для проведения конъюгации с белковыми молекулами. Подобраны оптимальные условия для получения белковых конъюгатов (50 % содержание органического растворителя в реакционной смеси и двукратный избыток гаптена) для иммунизации и проведения ИФА. Иммунизация кроликов синтезированными конъюгатами позволила получить поликлональные антитела, обладающие специфичностью к метаболитам витамина D_3 в прямом иммуноферментном анализе. Предложена схема синтеза активированных производных витамина D_3, обладающих повышенной устойчивостью. Подобраны условия для уменьшения влияния матрикса на ИФА.

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

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

Список использованных источников

1. Vitamin D insufficiency / T. D. Thacher [et al.] // Mayo Clin Proc. – 2011. – Vol. 86. – P. 50–60. https://doi.org/10.4065/mcp.2010.0567

2. Lack of transferability between different immunoassays and LC-MS/MS for total 25- hydroxyvitamin D measurement and disagreement defining deficiency / I . Ajuria-Morentin [et al.] // Scand J. Clin. Lab. Inv. – 2013. – Vol. 73. – P. 82–86. https://doi.org/10.3109/00365513.2012.743165

3. Extraskeletal effects and manifestations of Vitamin D deficiency / R. K. Visweswaran [et al.] // Indian J. Endocrinol Metab. – 2013. – Vol. 17. – P. 602–610. https://doi.org/10.4103/2230-8210.113750

4. Vitamin D serum levels are associated with cardiovascular outcome in coronary artery disease / G. Siasos [et al.] // Int J Cardiol. – 2013. – Vol. 168. – P. 4445–4447. https://doi.org/10.1016/j.ijcard.2013.06.151

5. An estimate of premature cancer mortality in the U.S. due to inadequate doses of solar ultraviolet-B radiation / W. B. Grant [et al.] // Cancer. – 2002. – Vol. 94. – P. 1867–1875. https://doi.org/10.1002/cncr.10427

6. Prospective study of serum vitamin D and cancer mortality in the United States / D. M. Freessman [et al.] // J. Natl. Cancer. Inst. – 2007. – Vol. 99. – P. 1594–1602. https://doi.org/10.1093/jnci/djm204

7. Carter, G. D. 25-Hydroxyvitamin D: A Difficult Analyte / G. D. Carter // Clinical Chemistry. – 2012. – Vol. 88. – P. 486–488. https://doi.org/10.1373/clinchem.2011.180562

8. Davey, R. X. Vitamin D-binding protein as it is understood in 2016: is it a critical key with which to help to solve the calcitriol conundrum? / R. X. Davey // Annals of Clinical Biochemistry. – 2017. – Vol. 54. – P. 199–208. https://doi.org/10.1177/0004563216677100

9. Misleading measures in vitamin D analysis: a novel LC-MS/MS assay to account for epimers and isobars / I. Shan [et al.] // Nutr J. – 2011. – Vol. 10, N 1. https://doi.org/10.1186/1475-2891-10-46

10. Enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) quantitative assay of immunoglobulin G / E. Engvall [et al.] // Immunochemistry. – 1971. – Vol. 8. – P. 871–874. https://doi.org/10.1016/0019-2791(71)90454-X

11. Production and specificity of antisera raised against 25-hydroxyvitamin D3-[C-3]-bovine serum albumin conjugates / N. Kobayashi [et al.] // Steroids. – 1992. – Vol. 57, N 10. – P. 488–493. https://doi.org/10.1016/0039-128x(94)90009-4

12. Potential use of cholecalciferol polyethylene glycol succinate as a novel pharmaceutical additive / H. Z. Zhao [et al.] // Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2008. – Vol. 84A, N 4. – P. 954–964. https://doi.org/10.1002/jbm.a.31402

13. Synthesis and Characterization of Hapten-Protein Conjugates for Antibody Production against Small Molecules / K. V. Singh [et al.] // Bioconjugate Chem. – 2004. – Vol. 15. – P. 168−173. https://doi.org/10.1021/bc034158v

References

1. Thacher T. D., Clarke B. L. Vitamin D insufficiency. *Mayo Clinic Proceedings*, 2011, vol. 86, pp. 50–60. https://doi.org/10.4065/mcp.2010.0567

2. Ajuria-Morentin I., Mar-Medina C., Bereciartua-Urbieta E., Izquierdo-Quirce F., Valladares-Gómez C., Crespo-Picot E., Jaume T. Lack of transferability between different immunoassays and LC-MS/MS for total 25- hydroxyvitamin D measurement and disagreement defining deficiency. *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation*, 2013, vol. 73, pp. 82–86. https://doi.org/10.3109/00365513.2012.743165

3. Visweswaran R. K., Lekha H. Extraskeletal effects and manifestations of Vitamin D deficiency. *Indian Journal of Endocrinology and Metabolism*, 2013, vol. 17, pp. 602–610. https://doi.org/10.4103/2230-8210.113750

4. Siasos G., Tousoulis D., Oikonomou E., Maniatis K., Kioufis S., Kokkou E., Miliou A., Zaromitidou M., Kassi E., Stefanadis C. Vitamin D serum levels are associated with cardiovascular outcome in coronary artery disease. *International Journal of Cardiology*, 2013, vol. 168, pp. 4445–4447. https://doi.org/10.1016/j.ijcard.2013.06.151

5. Grant, W. B. An estimate of premature cancer mortality in the U. S. due to inadequate doses of solar ultraviolet-B radiation. *Cancer*, 2002, vol. 94, pp. 1867– 1875. https://doi.org/10.1002/cncr.10427

6. Freedman D. M, Looker A. C., Chang S. C., Graubard B. I. Prospective study of serum vitamin D and cancer mortality in the United States. *Journal of the National Cancer Institute*, 2007, vol. 99, pp. 1594–1602. https://doi.org/10.1093/jnci/djm204

7. Carter, G. D. 25-Hydroxyvitamin D: A Difficult Analyte. *Clinical Chemistry*, 2012, vol. 88, pp. 486–488. https://doi.org/10.1373/clinchem.2011.180562

8. Davey R. X. Vitamin D-binding protein as it is understood in 2016: is it a critical key with which to help to solve the calcitriol conundrum? *Annals of Clinical Biochemistry*, 2017, vol. 54, pp. 199–208. https://doi.org/10.1177/0004563216677100

9. Shah I., James R., Barker J., Petroczi A., Naughton D. P. Misleading measures in vitamin D analysis: a novel LC-MS/MS assay to account for epimers and isobars. *Nutrition Journal,* 2011, vol. 10, no. 1. https://doi.org/10.1186/1475-2891-10-46

10. Engval E., Perlmann P. Enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) quantitative assay of immunoglobulin G. *Immunochemistry*, 1971, vol. 8, pp. 871–874. https://doi.org/10.1016/0019-2791(71)90454-X

11. Kobayashi N., Takama , Shiomura K, Tabata Y, Takagi K, Shimada K. Production and specificity of antisera raised against 25-hydroxyvitamin D3-[C-3]-bovine serum albumin conjugates. *Steroids*, 1992, vol. 57, no. 10, pp. 488–493. https://doi.org/10.1016/0039-128x(94)90009-4

12. Zhao H. Z., Tan E. C., Yung L. Y. L. Potential use of cholecalciferol polyethylene glycol succinate as a novel pharmaceutical additive. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2008, vol. 84A, no. 4, pp. 954–964. https://doi.org/10.1002/jbm.a.31402

13. Singh, K. V. Kaur J, Varshney G. C., Raje M., Suri C. R. Synthesis and Characterization of Hapten-Protein Conjugates for Antibody Production against Small Molecules. *Bioconjugate Chemistry*, 2004, vol. 15, pp. 168−173. https://doi.org/10.1021/bc034158v

Информация об авторах

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

Цавловский Дмитрий Валентинович – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tsaulouski@gmail.com

Шарко Ольга Леонидовна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olsharko@gmail.com

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

Миранцова Татьяна Валентиновна – сотрудник. СООО Хемма-тест, Минск, Республика Беларусь. E-mail: hemma-test@yandex.ru

Information about the authors

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

Dzmitry V. Tsaulouski – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tsaulouski@gmail.com

Olga L. Sharko – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olsharko@gmail.com

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

Tatsiana V. Mirantsova – Researcher. Hemma-test Joint LLC, Minsk, Republic of Belarus. E-mail: hemma-test@yandex.ru

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

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

CHEMISTRY OF HIGH MOLECULAR COMPOUNDS

УДК 541.183.546.571
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-206-211

Поступила в редакцию 20.01.2020
Received 20.01.2020

В. И. Грачек, А. А. Шункевич, А. П. Поликарпов, О. И. Исакович

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

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ВОЛОКНИСТОГО ХЕЛАТНОГО ИОНИТА

Аннотация. Исследованы сорбционные свойства нового иминодиацетатного волокнистого катионита ФИБАН ХС-1, синтезированного на химически стойкой матрице волокна полипропилена с привитым сополимером стирола и дивинилбензола, которая выдерживает повышенные температуры и агрессивные среды. Показано, что волокнистый хелатный ионит ФИБАН ХС-1 является эффективным сорбентом тяжелых и цветных металлов из многоионных водных растворов в статических и динамических условиях. Установлено, что катионит работает при больших скоростях до 20 колоночных объемов/мин при очистке воды от ионов меди и свинца (82 %-ная очистка по Cu^{2+} и 65 %-ная очистка по Pb^{2+}). Найдено, что волокнистый хелатный ионит ФИБАН ХС-1 легко регенерируется и не теряет свои сорбционные и механические свойства в циклах сорбция–регенерация.

Ключевые слова: волокнистый хелатный ионит, сорбция, очистка

Для цитирования: Сорбционные свойства нового волокнистого хелатного ионита ФИБАН ХС-1 / В. И. Грачек [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 206–211. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-206-211

V. I. Grachek, A. A. Shunkevich, A. P. Polikarpov, O. I. Isakovich

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

SORPTION PROPERTIES OF NEW FIBROUS CHELATE ION EXCHANGER

Abstract. The sorption properties of new iminodiacetate fibrous cation exchanger FIBAN XC-1 synthesized on a chemically resistant matrix of polypropylene fiber with a grafted copolymer of styrene and divinylbenzene, which can withstand elevated temperatures and aggressive environments, were studied. It was shown that the fibrous chelate ion exchanger FIBAN XC-1 is an effective sorbent of heavy and non-ferrous metals from multi-ionic aqueous solutions under static and dynamic conditions. It was found that the cation exchanger operates at high speeds up to 20 column volumes / min in water purification from copper and lead ions (purification from Cu^{2+} – 82 % and purification from Pb^{2+}– 65 %). It was found that the fibrous chelate ion exchanger FIBAN XC-1 is easily regenerated and does not lose its sorption and mechanical properties in the sorption–regeneration cycles.

Keywords: fibrous chelate ion exchanger, sorption, purification

For citation. Grachek V. I., Shunkevich A. A., Polikarpov A. P., Isakovich O. I. Sorption properties of new fibrous chelate ion exchanger. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2020, vol. 56, no. 2, pp. 206–211 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-206-211

Введение. Стремление синтезировать иониты, обладающие повышенной селективностью к отдельным ионам, привело к появлению ряда полимерных сорбентов, содержащих специфические группировки атомов. Эти ионообменные сорбенты используют для удаления следов комплексообразующих металлов из органических растворителей, из воды и водных растворов солей самых разнообразных металлов [1, 2]. В настоящее время существенно расширился ассортимент комплексообразующих сорбентов, что связано с разработкой методов синтеза, позволяющих вводить в полимерную матрицу разнообразные высокоселективные группы, способные к образованию прочных комплексов с ионами металлов [3–6]. Волокнистые комплексообразующие сорбен-

ты благодаря существенным преимуществам перед гранульными нашли широкое применение для концентрирования микроэлементов в аналитической практике [7–9]. В последние годы предложено много методик определения различных элементов, включающих предварительное их концентрирование с помощью волокнистых сорбентов [10–14].

Цель настоящей работы – исследовать сорбционные свойства нового иминодиацетатного волокнистого катионита ФИБАН ХС-1 по катионам тяжелых и цветных металлов.

Экспериментальная часть. Механические свойства оценивали по величинам разрывной нагрузки (*F*, сН) и разрывного удлинения (*l*, мм) одиночных моноволокон, определенным на электронной разрывной машине FM-27. Для исследования отбирали 30–50 одиночных волокон. Измерение проводили при температуре 20 ± 2 °С. Массу предварительной нагрузки выбирали из расчета 0,5 сН на 1 текс, расстояние между зажимными винтами составляло 10 мм. Диаметр волокон измеряли с помощью микроскопа МБР-1, снабженного окулярным винтовым микрометром МОВ-1-15х.

Прочность на разрыв (σ, МПа) рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{4F10^4}{\pi d^2},$$

где *F* – величина разрывной нагрузки, сН, *d* – диаметр моноволокна, мкм.

Относительное удлинение при разрыве (ε, %) получали при умножении величины разрывного удлинения на 10:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}100,$$

где *l* – конечная длина волокна при разрыве, мм; l_0 – исходная длина волокна.

Коэффициенты распределения металлов *D* между ионитом и раствором рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{(C_0 - C_p)V}{g_0 C_p},$$

где C_0 – концентрация исходного раствора, ммоль/л, C_p – концентрация равновесного раствора, ммоль/л , *V* – объем раствора, мл, g_0 – масса сухой навески ионита, г.

Изотермы сорбции ионов металлов получены в статических условиях при 20 °С на смешанной Na^+-, H^+-форме ионита из растворов $CuCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $NiCl_2$ в присутствии 0,1 М NaCl при значении pH раствора 5–5,5. Перед опытом волокнистый сорбент приводили в равновесие с 0,1 М NaCl раствором при pH 5–5,5, затем волокно отжимали и высушивали. Навески ионита помещали в конические колбы и заливали 0,1 М раствором NaCl после этого вводили порции раствора металла (концентрации металлов изменялись от 0,2 до 2 моль/л). Общий объем раствора составлял 50 мл. Сорбированные количества металлов определяли по разности исходных и равновесных концентраций в растворе.

Сорбционную активность ФИБАН ХС-1 в динамических условиях изучали из многоионного модельного раствора, содержащего соли металлов: $CuCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ в концентрации 2–10 ммоль/л на фоне 2 ммоль/л $CaCl_2$. До начала сорбции ионит переводили в Na^+-, H^+-форму ацетатным буферным раствором, pH 6. Многоионный модельный раствор пропускали через колонки с высотой слоя ионита 30 мм, диаметром 12,5 мм, объемной плотностью 0,16–0,23 г/см^3 при скорости потока 10 см/мин. Концентрацию ионов анализировали атомно-адсорбционным методом на спектрометре с индуктивно связанной плазмой.

Сорбцию ионов меди и свинца проводили из водопроводной воды при концентрациях меди в воде 0,06 мг/л, свинца – 0,1 мг/л. Ионит предварительно приводили в равновесие водопроводной водой до pH 8–8,2. Время контакта сорбента с потоком воды изменялось от 30 до 1,5 с, масса ионита – 0,44 г, объем колонки – 2,44 см, плотность набивки – 0,18 г/см.

Результаты и их обсуждение. В предыдущей работе [15] описано получение и доказательство структуры методом ИК спектроскопии нового хелатного волокнистого ионита ФИБАН ХС-1. Матрицей для получения ионита является волокно полипропилена с привитым сополимером

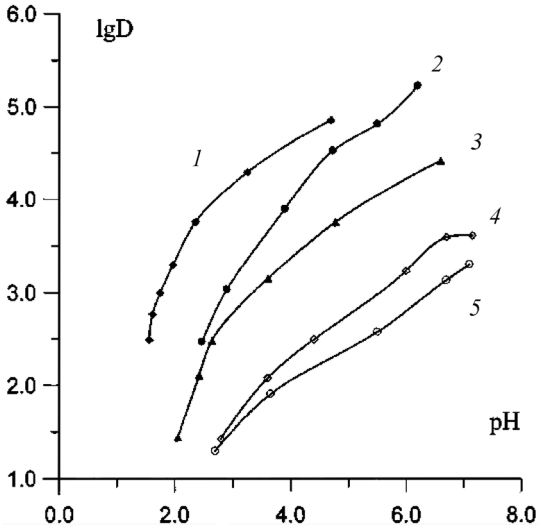


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения *D* между ионитом и раствором от pH: *1* – Cu^{2+}, *2* – Pb^{2+}, *3* – Ni^{2+}, *4* – Cd^{2+}, *5* – Mn^{2+}

Fig. 1. The dependence of the distribution coefficients D between the ion exchanger and the solution on pH: *1* – Cu^{2+}, *2* – Pb^{2+}, *3* – Ni^{2+}, *4* – Cd^{2+}, *5* – Mn^{2+}

стирола и дивинилбензола, а также проведено изучение только зависимости сорбции катионов металлов от pH раствора в статическом режиме. В продолжение наших работ по исследованию свойств нового волокнистого хелатного ионита ФИБАН ХС-1 мы изучали зависимости коэффициентов распределения ионов между ионитом и раствором от pH равновесных растворов, которые представлены на рис.1.

Как видно из рис. 1 коэффициенты распределения для ионов металлов максимальны в области pH 4–6 за исключением ионов меди, у которых максимум наблюдается при pH 4. Для всех ионов в кислой среде коэффициенты распределения имеют невысокие значения.

Исключение составляют ионы меди, у которых уже при pH 2,8 довольно высокое значение коэффициента распределения. Характер зависимости *D* от pH раствора для каждого иона металла можно объяснить процессом комплексообразования иона металла с иминодиацетатными группами ионита и устойчивостью этих комплексов при различных значениях pH.

Испытания показали, что все исследуемые металлы образуют устойчивые комплексы с катионитом ФИБАН ХС-1 в области pH от 4 до 6,0. Более детально изучена сорбция меди, свинца и никеля. На рис. 2 приведены изотермы сорбции на катионите ФИБАН ХС-1. Анализ полученных изотерм показывает, что сорбционная емкость катионита по отношению к ионам исследуемых металлов убывает в следующем ряду: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+}$. С увеличением концентрации сорбционная емкость по ионам металлов возрастает. Анализ сорбционных кривых позволяет сделать вывод, что ФИБАН ХС-1 количественно извлекает ионы металлов в широком интервале концентраций. Из полученных данных следует, что катионит ФИБАН ХС-1 может быть использован для концентрирования и извлечения ионов тяжелых и цветных металлов.

Исследования катионита ФИБАН ХС-1 в динамических условиях представлены на рис. 3. Ряд избирательности ионов в динамическом режиме в выбранных условиях для ФИБАН ХС-1 имеет следующий вид: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$. Из рис. 3 видно, что сорбент ФИБАН ХС-1 в динамических условиях, в отличие от сорбции в статических условиях, сорбирует ионы кадмия лучше, чем ионы никеля.

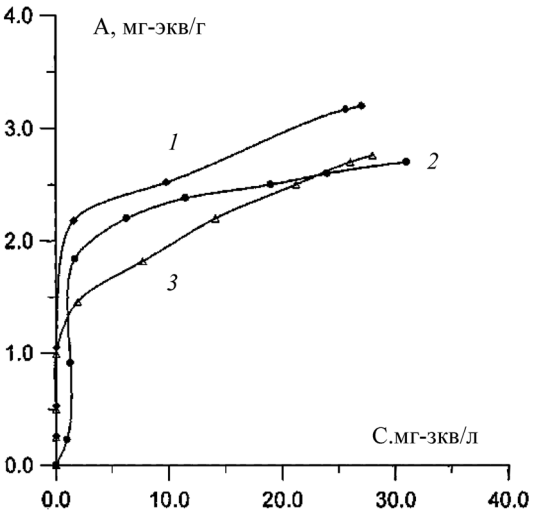


Рис. 2. Изотермы сорбции: *1* – Cu^{2+} , *2* – Pb^{2+}, *3* – Ni^{2+}

Fig. 2. Sorption isotherms: *1* – Cu^{2+} , *2* – Pb^{2+}, *3* – Ni^{2+}

Самую высокую сорбционную активность ФИБАН ХС-1 проявляет к ионам Pb^{2+} и Cu^{2+}, поэтому были проведены исследования сорбционных свойств сорбента по отношению к этим ионам при различных скоростях потока очищаемой воды от 2 до 40 колоночных объемов (BV) в минуту. Результаты испытаний представлены на рис. 4.

Проведенные исследования имеют большое значение для ряда стран, например Ирана, где вода содержит ионы свинца и меди в концентрациях, при которых проводились данные испытания. Анализ рис. 4 показывает, что ионит ФИБАН ХС-1 при невысоких скоростях потоков (время контакта с потоком воды 35 с) обеспечивает по меди 98 %-ную, по свинцу – 93 %-ную очистку воды. С увеличением скорости

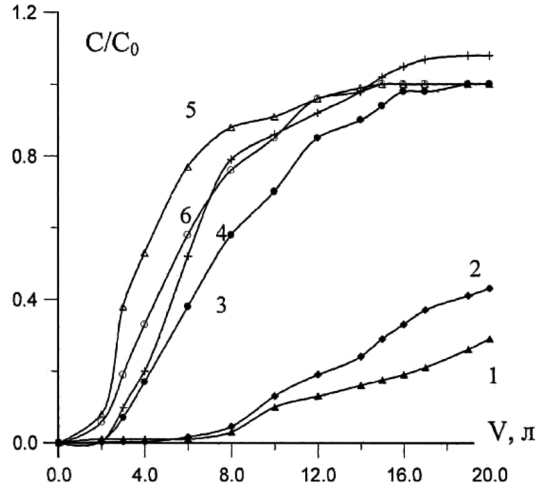


Рис. 3. Выходные кривые сорбции ионов тяжелых и цветных металлов на волокнистом ионите ФИБАН ХС-1: *1* – Pb^{2+}, 2 – Cu^{2+}, *3* – Cd^{2+}, *4* – Ni^{2+}, *5* – Co^{2+}, *6* – Zn^{2+}

Fig. 3. Output sorption curves of heavy and non-ferrous ions on the fibrous ion exchanger FIBAN XC-1: *1* – Pb^{2+}, 2 – Cu^{2+}, *3* – Cd^{2+}, *4* – Ni^{2+}, *5* – Co^{2+}, *6* – Zn^{2+}

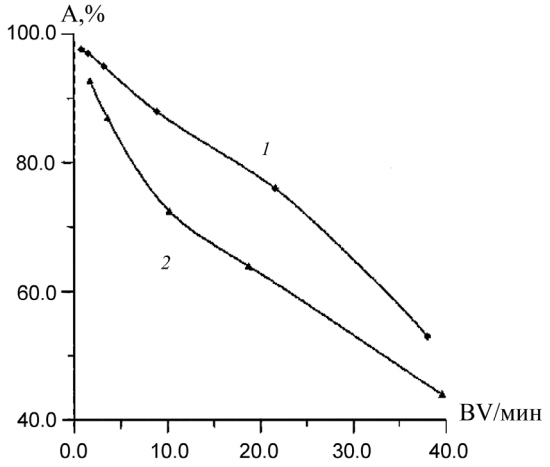


Рис. 4. Результаты испытаний волокнистого ионита ФИБАН ХС-1 для очистки воды от ионов меди (*1*) и свинца (*2*), *A* – степень очистки

Fig. 4. Results of the tests of fibrous ion exchanger FIBAN XC-1 for water purification from copper ions (*1*) and lead ions (*2*), *A* – purification degree

потока степень очистки падает, но волокно эффективно работает и при больших скоростях до 20 колоночных объемов/мин (82 %-ная очистка по меди и 65 %-ная очистка по свинцу).

Исследована возможность десорбции и повторного использования сорбента для концентрирования. Установлено, что все сорбированные металлы можно полностью элюировать 0,5 н. раствором соляной кислоты за исключением ионов свинца, которые десорбируются 0,5 н. раствором азотной кислоты.

Проведение испытаний после регенерации сорбента показало (таблица), что волокнистый хелатный ионит ФИБАН ХС-1 не теряет свои сорбционные и механические свойства и может применяться, как минимум, в шести циклах сорбции–десорбции, что имеет большое значение для практических целей, так как ионообменные материалы можно многократно использовать в процессах сорбции–десорбции без изменения обменной емкости и механических свойств.

Сорбционные и механические свойства ФИБАН ХС-1 после регенерации

Sorption and mechanical properties of FIBAN XC-1 after regeneration

Номер образца	Регенерация	COE_{COOH}, мг-экв/г	Механические свойства		Набухание, $гH_2O$/г Na, Н-форма
			σ, кг/мм^2	ε, %	
1	Исходный ФИБАН ХС-1	3,67	24,8	12,6	1,46
2	Первая	3.63	23,9	11,8	1,38
3	Вторая	3,60	23,4	12,5	1,40
4	Третья	368	24,3	12,7	1,42
5	Четвертая	3,61	23,5	11,4	1,36
6	Пятая	3,66	23,7	11,7	1,41

Заключение. В результате полимераналогичных превращений получен новый иминодиацетатный волокнистый катионит ФИБАН ХС-1 на химически и термостойкой матрице волокна полипропилена с привитым сополимером стирола и дивинилбензола, которая выдерживает повышенные температуры и агрессивные среды. Показано, что волокнистый хелатный ионит ФИБАН ХС-1 является эффективным сорбентом тяжелых и цветных металлов из многоионных водных растворов в статических и динамических условиях. Катионит ФИБАН ХС-1 является аналогом дорогого японского хелатного материала IONEX TIN-600 корпорации Toray Ind, который выпускается опытными партиями небольших объемов.

Список использованных источников

1. Ковалев, И. А. Выбор эффективного сорбента для динамического концентрирования тяжелых металлов из растворов / И. А. Ковалев, Н. М. Сорокина, Г. И. Цизин // Вестн. Москов. ун-та, сер. 2. – 2000. – Т. 41, № 5. – С. 309–314.

2. Блохин А. А. Ионнобменное извлечение палладия (II) из хлоридных растворов сложного состава / А. А. Блохин, Н. Д. Абовский, Ю. В. Мурашкин // ЖПХ. – 2007. – Т. 80, № 7. – С. 1089–1093.

3. Efficiency and mechanism of new poly(acrylphenylamidrasone-phenylhydrazide) chelating fiber for adsorbing trace Ga, In, Bi, V and Ti from solution / Xijun Chang [et al.] // Anal. Chim. Acta. – 2001. – Vol. 450. – P. 231–238. https://doi.org/10.1016/s0003-2670(01)01387-3

4. Montembault, V. Grote Synthesis and complexing properties of rezins containing aminocarboxylic acid as functionale groups from diethylentriaminepentaacetic acid bisanhydride andholyvinyl flcohols / V. Montembault, J. C. Soutif, J. C. Brosse M. // React & Functional Pol. – 1999. – Vol. 39, N 3. – P. 253–261. https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00006-6

5. Dabrowski , Z. Robens Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method / Z. Dabrowski, P. Hubicki, E. Podkoscielny // Chemosphere. – 2004. – Vol. 56, N 2. – P. 91–106. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006

6. Особенности сорбции анионов хрома волокнистыми сорбентами ВИОН / М. П. Зверев [и др.] // ЖПХ. – 2007. – Т. 80, № 4. – С. 575–578.

7. Панов, В. П. Исследование сорбции ионов аммония волокнистыми ионитами / В. П. Панов, Н. И. Ятчев // ЖПХ. – 1997. – Т. 70, № 11. – С. 1794–1799.

8. Басаргин, Н. Н. Синтез, исследование и применение хелатообразующих сорбентов для концентрирования и определения микроколичеств элементов в природных и сточных водах / Н. Н. Басаргин, Ю. Г. Розовский, Н. В. Чернова // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, № 5. – С. 787–792.

9. Yahorava, V. Ion exchange technology for the efficient recovery of precious metals from waste and low-grade streams / V. Yahorava, M. Kotze // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2013. – P. 225–241.

10. Абовский, Н. Д. Кинетика сорбции платины (II) и платины (IV) на комплексообразующем ионите с тиомочевинными функциональными группами и на сильноосновном анионите из солянокислых растворов / Н. Д. Абовский, А. А. Блохин, Ю. В. Мурашкин // ЖПХ. – 2007. – Т. 80, № 7. – С. 1094–1098.

11. Yuchi Akio. Adsorption of tetravalent metal ions to chelating resins containing iminodiacetic acid groups / Yuchi Akio, Yoshida Norihito // Bull. Chem. Soc. Jap. – 2000. Vol. 73, N 8. – P. 1841–1842. https://doi.org/10.1246/bcsj.73.1841

12. New materials and technologies for environmental engineering. Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers / V. Soldatov [et al.] // Monographies of Polish Acad. Sci. – Lublin. – 2004. – № 21. – 127 p.

13. Алексеева, С. Л. Исследование сорбции соединений хрома (IV) на ионообменных материалах и сорбентах / С. Л. Алексеева, С. Н. Болотин, Т. Г. Цюпко // ЖПХ. – 2007. – Т. 80, № 3. – С. 378–380.

14. Сорбция ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} комплексообразующим волокнистым сорбентом ПАН-АГУ / В. М. Зареченский [и др.] // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71, № 12. – С. 2232–2236.

15. Получение и исследование нового волокнистого ионита ФИБАН ХС-1 / В. И. Грачек // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 86–92.

References

1. Kovalev I. A., Sorokina N. M., Tsysin G. I. Selection of effective sorbent for dynamic concentration heavy metals from solution. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya "Khimiya" = Moscow university chemistry bulletin*, 2000, vol. 41, no. 5, pp. 309–314. (in Russian)

2. Blokhin A. A., Abovskii N. D., Murashkin Yu. V. Ion-exchange recovery of palladium(II) from multicomponent chloride solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 7, pp. 1089–1093. https://doi.org/10.1134/s1070427207070087

3. Xijun Chang, Xinulan Yang, Xinjie Wei. Efficiency and mechanism of new poly(acrylphenylamidrasone-phenylhydrazide) chelating fiber for adsorbing trace Ga, In, Bi, V and Ti from solution. *Analytica Chimica Acta*, 2001, vol. 450, pp. 231–238. https://doi.org/10.1016/s0003-2670(01)01387-3

4. Montembault V., Soutif J. C., Brosse J. C. M. Grote Synthesis and complexing properties of rezins containing aminocarboxylic acid as functionale groups from diethylentriaminepentaacetic acid bisanhydride andholyvinyl flcohols. *Reactive and Functional Polymers* , 1999, vol. 39, no. 3, pp. 253–261. https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00006-6

5. Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P. E. Robens Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 2004, vol. 56, no. 2, pp. 91–106. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006

6. Zverev M. P., Zverev O. M., Abdulkhanova Z. Z., Polovikhina L. A., Dovbiy E. V., Silchenkov D. G. Peculiarities of sorption chromium (VI) anions by fiber sorbents VION. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 4, pp. 575–578. https://doi.org/10.1134/s1070427207040088

7. Panov V. P., Yatchev N. I. Investigation of sorption of ammonium ions by fiber ion exchangers. *Zhurnal prikladnoi khimii = Russian Journal of Applied Chemistry*, 1997, vol. 70, no. 11, pp. 1794–1799 (in Russian).

8. Basargin N. N., Rozovskii Yu. G., Chernova N.V. Synthesis, investigation and use of chelating sorbents for concentration and determination of trace elements in natural and waste waters. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 1992, vol.47, no. 5, pp. 787–792 (in Russian).

9. Yahorava V., Kotze M., Macheru P. Ion exchange technology for the efficient recovery of precious metals from waste and low-grade streams. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2013, pp. 225–241.

10. Abovskii N. D., Blokhin A. A., Murashkin Yu V. Kinetics of platinum(II) and platinum(IV) sorption from hydrochloric acid solutions with a complexing ion exchanger containing thiourea functional groups and with a strongly basic anion exchanger. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 7, pp. 1094–1098. https://doi.org/10.1134/s1070427207070099

11. Yuchi Akio, Yoshida Norihito. Adsorption of tetravalent metal ions to chelating resins containing iminodiacetic acid groups. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2000, vol. 73, no. 8, pp. 1841–1842. https://doi.org/10.1246/bcsj.73.1841

12. Soldatov, V. S., Pawlowski L., Shunkevich A. A., Wasag H. New materials and technologies for environmental engineering. Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers. *Monographies of Polish Acad. Sci*., 2004, no. 21. 127 p.

13. Alekseeva S. L., Bolotin S. N., Tsyupko T. G. Sorption of chromium(VI) on ion-exchange resins and sorbents. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 3, pp. 378–380. https://doi.org/10.1134/s107042720703007x

14. Zarechensky V. M., Kletsevnikova V. N., Kozakevich Yu. E., Surov Yu. N. Sorption of Ni^{2+} and Cu^{2+} ions by complexing fiber sorbent PAN-AGY. *Zhurnal physicheskoi khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1997, vol. 71, no. 12, pp. 2232–2236 (in Russian).

15. Grachek V. I., Lysenko G. N., Shunkevich A. A., Martsynkevich R. V., Isakovich O. I., Polikarpov A. P. Synthesis and investigation of new fibrous chelate ion exchangers FIBAN XC-1. *Vestsi Natsyynal·nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Procceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2017, no. 1, pp. 86–92 (in Russian).

Информация об авторах

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

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

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

Исакович Ольга Ивановна – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

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

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

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

Olga I. Isakovich – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

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

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 553.97
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-212-219

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

ПЕРЕРАБОТКА СЫРЬЯ ТОРФЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СЛАВНОЕ

Аннотация. Произведена оценка ресурсов и качественного состава сырья торфяного месторождения Славное, зарезервированного государством для биотермохимической переработки. На основании проведенного комплекса исследований органоминерального, группового и ботанического составов, технологических характеристик и запасов торфа месторождения Славное обоснованы возможные направления комплексного использования сырья. В качестве основных видов продукции глубокой комплексной переработки исследованного торфа предложены: активированный уголь, нефтесорбент и концентрированное микроудобрение.

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

Для цитирования. Переработка сырья торфяного месторождения Славное / И. И. Лиштван [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 212–219. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-212-219

I. I. Lishtvan, V. M. Dudarchik, V. M. Kraiko, E. V. Anufrieva, N. A. Bulgakova

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

PROCESSING RAW MATERIALS OF SLAVNOE PEAT DEPOSIT

Abstract. The estimation of the resources and qualitative content of the raw materials of Slavnoe peat deposit, which is reserved by the government for biothermochemical proceeding, has been conducted. The potential directions of the complex use of raw materials are grounded based on the conducted complex of the research of organic and mineral, group and botanical contents, technological characteristics and the peat funds of Slavnoe deposit. Activated carbon, oil sorbent and concentrated microfertilizer are suggested as the main types of the products of the deep complex processing of the peat studied.

Keywords: peat deposit, peat, Slavnoe, group content, botanical content, complex proceeding, activated carbon, oil sorbent

For citation. Lishtvan I. I., Dudarchik V. M., Kraiko V. M., Anufrieva E. V., Bulgakova N. A. Processing raw materials of Slavnoe peat deposit // *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 212–219 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-212-219

Введение. Научные исследования, проведенные по углубленному изучению состава и свойств торфа, способствовали выработке новых подходов к использованию этого природного ресурса помимо традиционных, включающих топливное, сельскохозяйственное и природоохранное направления [1]. Выявленные при этом свойства органического материала торфа, его неограниченная способность к модификации и направленным превращениям свидетельствуют о больших возможностях получения на этой основе продуктов с заданными свойствами различного назначения. За предыдущие годы накоплен опыт по различным направлениям модификации торфа с помощью термических, химических и биологических процессов переработки. Были созданы опытные производства по выпуску разнообразной продукции, включающие широкий класс орга-

нических, органоминеральных и комплексных удобрений, мелиоративных и удобрительных смесей, биологически активных препаратов для растениеводства и животноводства, ветеринарии и кормопроизводства, сорбционных материалов, включая активированные угли, воска и целый ряд других продуктов [2–4].

Научно-исследовательские работы по совершенствованию и улучшению потребительских качеств отдельных востребованных потребителем продуктов глубокой переработки торфа продолжаются и поныне. Комплексная переработка предусматривает разнокачественность используемого сырья. Приоритетным является производство нового для республики материала – активированных углей, многих продуктов на гуминовой основе. Однако не все сырье по разработанным критериям качества будет для этого пригодно. Часть сырья, непригодная для производства активированных углей, будет использована для получения другого вида продукции. Одним из основных препятствий для более широкого внедрения технологий глубокой комплексной переработки торфа в практику является отсутствие сведений о сырьевых ресурсах и в особенности перспективы их существенного расширения.

В связи с этим основной задачей данной работы является оценка возможности расширения сырьевой базы, пригодной для получения ряда новых продуктов глубокой комплексной переработки торфа, добываемого из месторождений, разрешенных к добыче для биотермохимической переработки, согласно перечня из Приложения к Указу Президента Республики Беларусь от 12.11.2007 № 563 [5]. В данный перечень входит 14 торфяных месторождений с запасами ценных видов торфа, в отношении которых установлен режим особой охраны. Нами была произведена оценка ресурсов, особенностей размещения и качественного состава торфяного сырья для целей комплексной биотермохимической переработки наиболее перспективного и самого крупного по площади и запасам месторождения Славное.

Результаты и их обсуждение. По фондовым материалам разведки прежних лет оценена геологическая изученность запасов торфа на месторождении Славное Толочинского района Витебской области [6]. Общая площадь месторождения в нулевых границах торфа с учетом мелкозалежных окрайковых участков в Минской области и внутренних участков с заболоченными почвами, а также слившихся с основным торфяным месторождением более мелких залежей торфа составляет около 4800 га. Объем торфяной залежи месторождения Славное составил 87,86 млн м^3 при средней глубине залежи 2,94 м и максимальной 7,7 м. Запас торфа при 40 %-ной влажности оценивается в 10,03 млн т.

По данным представительного изучения торфяной залежи установлено, что наиболее распространенными видами торфа на месторождении Славное являются: магелланикум- и фускумторф невысокой степени разложения, составляющие соответственно 46,2 и 13,3 % объема торфяной залежи. Виды торфа высокой степени разложения (пушицевый и пушицево-сфагновый) занимают соответственно 14,1 и 12,6 % объема залежи. Комплексный верховой торф присутствует в меньшем объеме – 3,6 % общих запасов. Остальные виды торфа участвуют в сложении залежи в минимальном объеме (менее 2 %) и не представляют интереса для переработки.

Стратиграфия торфа на месторождении Славное типична для крупных торфяных месторождений верхового типа средней полосы. У основания разрезов залегает торф повышенной и высокой степени разложения, выше по разрезам он сменяется торфами пониженной (15–25 %) и низкой (менее 10 %) степени разложения. Торф малой степени разложения до 10 % имеет среднюю мощность 1,52 м, объем 43,27 млн м^3 и запас 4,09 млн т (или 41 % общих запасов). Торф средней и высокой степени разложения, залегающий в средней и нижней частях залежи, имеет объем 44,59 млн м^3 и запас 5,94 млн т (59 % общих запасов).

Выявлены наиболее представительные категории торфяного сырья месторождения Славное: В-1-(1-2) с объемом 41676 тыс. м^3 (48 % от общего объема торфа на месторождении) или 3968 тыс. т, В-2-(1-2) с объемом 22481 тыс. м^3 (25 % от общего объема торфа) или 2743 тыс. т и В-3-(1-2) объемом 19495 тыс. м^3 (22 % от общего объема) или 2851 тыс. т при влажности 40 % [7].

В результате анализа всех имеющихся геологоразведочных материалов намечены пункты отбора и глубины залегания наиболее репрезентативных слоев торфа месторождения Славное, из ко-

торых в августе 2018 г. выполнен отбор технологических образцов для углубленных химико-технологических исследований с целью оценки возможных направлений комплексного использования, включая в первую очередь получение наукоемкой продукции с высокой добавочной стоимостью, которой и являются активированные угли.

Сведения о геоботанической характеристике технологических образцов приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, образцы битуминозного торфа месторождения Славное имеют степень разложения от 15 до 40 %, представлены широкой вариабельностью, включающей, помимо пушицево-сфагнового, также сосново-пушицевый, магелланикум- (образец 4) и, как исключение, фускум-торф (образец 11). Образцы малоразложившегося торфа имели степень разложения в пределах 10–20 % и относились к магелланикум-торфу. Зольность этой группы составляла от 0,9 до 1,5 %.

Таблица 1. **Геоботаническая характеристика технологических проб торфа месторождения Славное в зависимости от глубины залежи**

Table 1. **Geobotanical characteristics of the technological peat samples of Slavnoe peat deposit depending on the depth of the deposit**

Номер пробы	Номер пункта отбора	Глубина отбора, м	Степень разложения, %	Вид торфа	Зольность, %
1	66–12	1,0–1,5	40	Сосново- пушицевый	1,5
2	65–17	0,3–0,8	15	Магелланикум	4,1
3	65–17	1,2–1,7	35	Пушицево-сфагновый	1,6
4	65–21	1,2–2,0	25	Магелланикум	1,2
5	64–30	0,5–1,2	20	Магелланикум	1,5
6	63–40	1,2–2,0	25	Комплексный верховой	1,1
7	44–153	0,5–1,0	20	Магелланикум	1,5
8	44–153	1,8–2,3	30	Пушицево-сфагновый	1,3
9	44–152	2,0–2,5	35	Пушицево-сфагновый	1,2
10	39–208	0,5–1,0	10	Магелланикум	2,1
11	39–208	1,5–2,0	15	Фускум	0,9
12	39–208	3,5–4,0	30	Пушицево-сфагновый	1,0

Одним из определяющих показателей качества торфа, как сырья для направлений глубокого и наукоемкого использования с высокой добавочной стоимостью, является показатель зольности. Исследованные образцы имеют средний показатель зольности < 2 %, что указывает на высокое качество сырья и возможность его использования для производства активированных углей, гуминовых препаратов, сорбционных материалов и др.

Учитывая, что верховой торф является уникальным сырьем для получения целого ряда ценных продуктов и материалов [4], а в зависимости от видовой принадлежности и уровня гумификации имеет различные физико-химические свойства и химический состав, всесторонняя оценка ресурсов и обобщение имеющегося опыта по его использованию и переработке представляется важной задачей.

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). Результаты определения группового состава по методу Инсторфа [8] представлены в табл. 2. Как видно из полученных данных, в зависимости от вида торфа и степени разложения содержание битумов колеблется от 4,0 до 8,1 %. Наибольший выход битумов установлен для сосново-пушицевого торфа со степенью разложения 40 % и составил 8,1 %. Высокими были эти показатели у пушицево-сфагнового торфа со степенью разложения 35 % и составили 7,0–7,3 %. Для такого же торфа со степенью разложения 30 % количество битумов уменьшается до 6 %. Самое низкое содержание битумов отмечается у магелланикум-торфа с 10 %-ной степенью разложения – 4 %.

Углеводный комплекс торфа представлен легко- и трудногидролизуемыми веществами. Содержание легкогидролизуемых веществ исследуемых образцов торфа колеблется от 20,1 до 39,3 % органической массы (табл. 2). С увеличением степени разложения торфа содержание этих веществ уменьшается. Так, максимальное количество легкогидролизуемых веществ (39,3 %) определено в магелланикум-торфе со степенью разложения – 10 %, а минимальное – 20,1 %, в образце сосново-пушицевого торфа со степенью разложения 40 %. Содержание редуцирующих веществ также снижается с ростом степени разложения торфа.

Таблица 2. **Групповой состав органической массы торфа месторождения Славное**

Table 2. **Group content of the organic peat mass of Slavnoe deposit**

Номер пробы	Битумы	Легкогидролизуемые вещества		Трудногидролизуемые вещества	Гуминовые вещества		Негидролизуемый остаток
		всего	РВ		ГК	ФК	
	% на органическую массу торфа						
1	8,1	20,1	11,8	7,8	50,5	37,2	13,3
3	7,3	25,1	15,6	8,1	51,1	36,6	14,5
4	5,7	26,2	14,1	10,1	48,4	34,0	14,4
6	4,8	31,2	18,6	12,9	39,5	27,5	12,0
8	6,1	26,9	16,0	13,1	41,9	28,8	13,1
9	7,0	25,6	16,1	9,0	47,3	34,6	12,7
10	4,0	39,3	29,6	22,1	26,8	18,4	8,4
12	6,2	26,8	19,7	10,3	46,9	33,7	13,2

Содержание целлюлозы (трудногидролизуемых веществ) в торфе, определяемое по методу Инсторфа, является условным, так как после извлечения гуминовых веществ получаются заниженные результаты из-за частичного ее растворения при щелочной обработке [8]. В исследованных образцах количество трудногидролизуемых веществ колеблется в пределах 7,8–22,1 % на органическую массу торфа.

Как видно из полученных данных исследуемых образцов торфа со степенью разложения 25–40 %, содержание гуминовых веществ колеблется в пределах 39,5–51,1 %, а для торфа со степенью разложения 10 % определено количество гуминовых веществ 26,8 %. Характерно, что гуминовые кислоты на фоне фульвокислот преобладают во всех исследованных образцах. Их содержание составляет от 18,4 до 37,2 %, фульвокислот – от 8,4 до 14,5 % органической массы торфа. Как видно из данных табл. 2, негидролизуемый остаток (лигнин) в исследуемых образцах меняется в пределах 7,8–13,5 %.

Таким образом, полученные данные по содержанию основных органических компонентов в образцах торфа месторождения Славное показывают четкую зависимость битуминозности торфа от его степени разложения. Также наблюдается зависимость между возрастанием степени разложения торфа и снижением содержания в нем углеводных компонентов, что связано с более интенсивным микробиологическим и биохимическим разрушением углеводов при относительном увеличении битумов и гуминовых веществ и незначительном изменении содержания лигнина.

Был определен элементный состав органического вещества отобранных образцов торфа. Полученные результаты измерений приведены в табл. 3. Из десяти исследованных образцов только в трех обнаружены следы серы, не превышающие 0,06 ат. %. Содержание азота колеблется для разных образцов в пределах 0,4–0,6 ат. %, углерода 30–35, кислорода 16–21 и водорода 44–50 ат. %.

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 были разработаны новые более совершенные, отвечающие запросам времени потребительские материалы и совершенствовались

Таблица 3. **Элементный состав органической части образцов торфа месторождения Славное**

Table 3. **Element content of the organic part of the peat samples of Slavnoe deposit**

Номер образца	N, ат. %	C, ат. %	S, ат. %	H, ат. %	O (по разности), ат. %	Отношение C/H, ат. %
1	0,60	37,19	0,06	43,71	18,44	0,851
3	0,59	33,78	0,02	49,30	16,31	0,685
4	0,54	33,74	0,03	45,66	20,03	0,739
5	0,61	34,69	Не обнаружено	47,06	17,65	0,737
6	0,63	30,95	Не обнаружено	50,12	18,30	0,618
8	0,52	33,80	Не обнаружено	48,64	17,05	0,690
9	0,52	33,52	Не обнаружено	49,70	16,26	0,674
10	0,39	34,64	Не обнаружено	49,21	20,96	0,704
11	0,53	30,89	Не обнаружено	49,73	18,84	0,621

традиционные, что вносило определенные коррективы, возможно, исключения для особых видов продукции, однако основные критерии и требования к торфу, как сырью, 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 [4]. В ряде случаев эти пределы не имеют достаточного обоснования и принимаются в зависимости от качества имеющегося сырья.

На основе анализа всех имеющихся архивных материалов по ресурсам торфа на месторождении Славное, по результатам проведенных исследований образцов торфа и основных критериев, определяющих пригодность торфа для различных направлений его практического использования, был составлен предварительный номенклатурный перечень продукции глубокой комплексной переработки торфа из сырья торфяного месторождения Славное (табл. 4).

Таблица 4. **Номенклатурный перечень продукции глубокой комплексной переработки торфа из сырья торфяного месторождения Славное**

Table 4. **Nomenclature list of the production of deep complex processing of peat from the raw materials of Slavnoe 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^3	% от общих запасов			степень разложения	зольность, не более	влажность
B-1-(1-2)	3968	41 676	41,5	Продукты гидролиза, удобрения, сорбционные материалы, комплексные гранулированные удобрения, топливо, удобрения, мелиоранты почв, активированные угли, воск и сопутствующие продукты, гуминовые* препараты	Нефтесорбенты	16	2	94,4
B-2-(1-2)	2743	22 481	28,5		Микроудобрения комплексные гуминовые	27	2	92,8
B-3-(1-2)	2851	19 495	30		Активированные угли	37	2	91,5

* Гуминовые биологические активные препараты – консерванты кормов, регуляторы роста растений, препараты фунгицидного и бактерицидного действия.

Таким образом, на основании проведенного комплекса исследований органо-минерального, компонентного и ботанического составов, технологических характеристик и запасов торфяного месторождения Славное были выбраны три наиболее представительные и характерные группы сырья, включающие малоразложившийся торф со средней степенью разложения 16 %, имеющий запасы порядка 4000 тыс. т, что составляет порядка 41,5 % общих запасов месторождения, торф средней степени разложения (средний показатель 27 %) с запасами порядка 2750 тыс. т (общие запасы порядка 28,5 %) и торф высокой степени разложения (*R* выше 35 %) с запасами свыше 2850 тыс. т, что составляет порядка 30 % запасов.

В качестве образцов продукции глубокой комплексной переработки исследованного торфа месторождения Славное были выбраны: активированный уголь на основе торфа (категория торфяного сырья В-3-(1-2); нефтесорбент (категория торфяного сырья В-1-(1-2); концентрированное микроудобрение Элегум (категория торфяного сырья - В-2-(1-2) и В-3-(1-2).

Своеобразие физических и химических свойств торфа, преобладающее содержание в его составе органических полифункциональных кислородсодержащих соединений, высокая реакционная способность последних, пластичность и хорошая формуемость торфа, делают его одним из наиболее перспективных видов сырья для производства углеродных адсорбентов с разнообразными физико-химическими свойствами.

Загрязнение природной среды нефтью и продуктами ее переработки – одна из сложных и многоплановых проблем охраны окружающей среды. Ни один другой загрязнитель, как бы опасен он ни был, не может сравниться с нефтью по широте распространения, числу источников загрязнения, величине нагрузок на все компоненты природной среды. Комплекс проведенных сравнительных исследований [9] показал, что малоразложившийся торф, образованный на основе сфагновых мхов на залежах верхового типа с бедным минеральным питанием, отличается высокой сохранностью неразложившейся растительной ткани мхов и небольшой примеси других растительных остатков. Эта особенность строения сфагнума – наличие во всех вегетативных органах водоносных гиалиновых клеток, которые, будучи эластичными и пустотелыми, хорошо поглощают как обычную влагу, так и жидкие загрязнители из окружающей среды, что, в конечном итоге, обеспечивает ее высокие поглотительные свойства по отношению как к воде, так и к нефтепродуктам.

Из малоразложившегося торфа (степень разложения 10 %, сырье категории В-1-(1-2) получен нефтепоглощающий сорбент, нефтеемкость которого составила 6,2 г/г, что даже выше получаемых в промышленных условиях (обычно 4–5 г/г). По методике, опубликованной в [10], получен образец жидкого комплексного гуминового удобрения с бором и цинком. Достоинством указанных микроудобрений является широкий диапазон использования в различных почвенно-климатических условиях, одновременное наличие как ростстимулирующих и протекторных веществ гуминовой природы, так и набора микроэлементов. Норма расхода – 1–2 л/га в зависимости от вида удобрения. Повышение продуктивности возделываемых культур, обусловленное применением удобрений, сопровождается улучшением качества и биологической полноценности растениеводческой продукции, повышением содержания до оптимального уровня микроэлементов. Область применения – сельское хозяйство, растениеводство открытого и защищенного грунта.

Заключение. Выполнена оценка ресурсов, особенностей размещения и качественного состава торфяного сырья для целей комплексной биотермохимической переработки наиболее перспективного и самого крупного по площади и запасам торфяного месторождения верхового типа Славное. Выявлены наиболее представительные категории торфяного сырья этого месторождения.

С целью оценки возможных направлений комплексного использования торфяного сырья выполнен отбор технологических образцов для углубленных химико-технологических исследований. Определены общетехнические характеристики, групповой и элементный составы торфа. На основе полученных результатов составлен номенклатурный перечень продукции глубокой комплексной переработки торфа из сырья торфяного месторождения Славное. С учетом таких

показателей, как наукоемкость (высокая добавочная стоимость), потребительский спрос и качество имеющегося на месторождении сырья, определены три вида продукции для изготовления опытных партий и оценки их качественных показателей, которые в наибольшей степени охватывают имеющееся сырье на уже выбранном месторождении Славное по категориям использования, включающие активированный уголь, нефтепоглощающий сорбент и образец микроудобрения комплексного гуминового Элегум (микроэлементы цинк и бор).

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. Томсон, А. Э. Торф и продукты его переработки / А. Э. Томсон, Г. В. Наумова. – Минск: Беларус. навука, 2009. – 328 с.

3. Мелиоранты для восстановления плодородия нарушенных земель и деградированных почв / Г. А. Соколов и др.] // Природопользование. – 2003. – Вып. 9. – С. 172–175.

4. 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.

5. Об установлении ограничений на пользование недрами на отдельных участках. Указ Президента Республики Беларусь от 12.11.2007 г. № 563 // Национальный реестр правовых актов Республики Беларусь от 13.11.2007 г. №1/9083.

6. Торфяной фонд Белорусской ССР: кадастровый справочник: в 6 кн. – Минск, 1979.

7. Ресурсы и качественный состав торфяного сырья на месторождениях, зарезервированных для термохимической переработки / И. И. Лиштван [и др.] // Природопользование. – 2019. – № 1. – С. 188–204.

8. Лиштван, И. И. Основные свойства торфа и методы их определения / И. И. Лиштван, Н. Т. Король. – Минск: Наука и техника, 1975. – 320 с.

9. Сорбционные материалы на основе торфа в процессах очистки нефтесодержащих сточных вод / А. Э. Томсон [и др.] // Природопользование. – 2001. – Вып. 7. – С. 113–116.

10. Жидкое комплексное гуминовое микроудобрение : пат. 16753 Респ. Беларусь / Т. Я. Кашинская, А. П. Гаврильчик, Г. А. Соколов, М. В. Рак, В. В. Лапа, Е. А. Саванец; дата публ.: 28.02.2013.

References

1. Lis L. S., Gavril'chik A. P., Kuncevich 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. Tomson A. E., Naumova G. V. Peat and its proceeding products. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009. 328 p. (in Russian).

3. Sokolov G. A., Gavril'chik N. S., Simakina I. V., Bratishko R. F., Vas'ko L. P., Sosnovskaya E. N. Meliorants for the fertility restoration of disturbed lands and degraded soils. *Prirodopolzovaniye = Nature management*, 2003, no. 9, pp. 172–175 (in Russian).

4. Kashinskaya T. Ya., Gavrilchik A. P., Shevchenko N. VObtaining peat-based preparations of different function. *Prirodopolzovaniye= Nature management*, 2010, no. 17, pp. 210–213 (in Russian).

5. 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. *Natsionalnyiy reestr pravovyih aktov Respubliki Belarus,* [National Register of Legal Acts of the Republic of Belarus], November 13, 2007, № 1/9083 (in Russian).

6. *Peat Fund of the Belorussian SSR: cadastral reference book. 6 Book.* Minsk, 1979 (in Russian).

7. Lishtvan I. I., Kurzo B. V., Gaydukevich O. M., Navosha Yu.Yu. Resources and qualitative composition of peat raw material in the reserved deposits for the thermobiochemical processing of peat. *Prirodopolzovaniye = Nature management*, 2019, no. 1, pp. 188–204 (in Russian).

8. 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).

9. Tomson A. E., Sokolova T. V., Pekhtereva V. S., Parmon S. V., Cynkalova L. Yu. Sorption materials based on peat in the processes of oily sewage purifying. *Prirodopolzovaniye = Nature management*, 2001, no. 7, pp. 113–116 (in Russian).

10. Kashinskaya T. Ya., Gavrilchik A. P., Sokolov G. A., Rak M. V., Lapa V. V., Savanec E. A. *Liquid complex humic microfertilizer.* Patent Republic of Belarus no 16753. Publ. date 28.02.2013 (in Russian).

Информация об авторах

Лиштван Иван Иванович – 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

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. Skorina Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). 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

Uladimir M. Dudarchyk – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher. Institute for Nature Management, National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skorina 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. Skorina Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vvkraiko@gmail.com

Alena V. Anufryieva – Researcher. Institute for Nature Management, National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skorina 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. Skorina Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nature@ecology.basnet.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 667.621.63+667.622.51
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-220-228

Поступила в редакцию 26.04.2019
Received 26.04.2019

В. В. Комарь, Т. А. Походина, Н. В. Кулинич, Н. П. Крутько, Л. В. Овсеенко

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

МОДИФИКАЦИЯ ПОРОШКОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ ОКСИДОМ МАГНИЯ

Аннотация. Исследован процесс формирования эпоксидных порошковых композиций с участием высокодисперсного оксида магния при получении композиций методом экструзионного смешения компонентов в расплаве. Установлено, что высокодисперсные частицы MgO участвуют в процессе полимеризации и выступают как дополнительные узлы сшивки дефектных областей полимерной сетки, что улучшает функциональные свойства порошковых эпоксидных композиций. Покрытия на основе модифицированных композиций характеризуются высокими физико-механическими показателями при низкотемпературном отверждении (130 °С) и могут быть использованы для формирования защитных покрытий на термочувствительных изделиях.

Ключевые слова: порошковые эпоксидные композиции, оксид магния, размер частиц, температура стеклования, физико-механические свойства покрытий

Для цитирования. Модификация порошковых эпоксидных композиций высокодисперсным оксидом магния / В. В. Комарь [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім.навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 220–228. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-220-228

V. V. Komar, T. A. Pochodina, N. V. Kulinich, N. P. Krutko, L. V. Ovseenko

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

MODIFICATION OF POWDER EPOXY COMPOSITIONS WITH HIGHLY DISPERSED MAGNESIUM OXIDE

Abstract. The process of forming epoxy powder compositions with the participation of highly dispersed magnesium oxide in the preparation of compositions by extrusion mixing of components in the melt is investigated. It is established that highly dispersed MgO particles participate in the polymerization process and act as additional crosslinking units of defective regions of the polymer network, which improves the functional properties of epoxy powder compositions. Coatings based on modified compositions are characterized by high physicomechanical properties at low temperature curing (130 °C) and can be used to form protective coatings on heat-sensitive products.

Keywords: epoxy powder composition, magnesium oxide, particle size, glass transition temperature, physical and mechanical properties of coatings

For citation. Komar V. V., Pochodina T. A., Kulinich N. V., Krutko N. P., Ovseenko L. V. Modification of powder epoxy compositions with highly dispersed magnesium oxide / *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khmichnykh navyk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2020, vol. 56, no. 2, pp. 220–228 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-220-228

Введение. Из применяемых в настоящее время термореактивных полимерных матриц наиболее высокими прочностными и адгезионными показателями обладают эпоксидные диановые смолы и поэтому их широко используют в качестве основного компонента лакокрасочных материалов (ЛКМ), клеев, герметиков, полимерных композиционных материалов и т. д. В настоящее время в связи с совершенствованием технологий возрастает потребность в современных материалах на основе эпоксидных смол с улучшенными эксплуатационными и технологическими характеристиками. Метод модификации полимеров путем наполнения их тонкодисперсными порошками широко используется для улучшения их физико-механических свойств. Однако объем научных публикаций в отечественной и зарубежной литературе свидетельствует о неослабевающем интересе к данной проблеме. Как известно, использование наночастиц в покрытиях и красках позволяет создавать продукцию с улучшенными или абсолютно новыми свойствами. К таким видам продукции относятся: антибактериальные краски; самоочищающиеся покрытия; покрытия, стойкие к царапанию; прозрачные покрытия с повышенной защитой от УФ-излучения; краски, экранирующие электромагнитное излучение. Однако имеющиеся в литературе данные о приме-

нении наночастиц для модификации ЛКМ в основном касаются модификации жидких ЛКМ [1–4] и в меньшей мере – модификации порошковых ЛКМ. В частности, описаны порошковые ЛКМ, модифицированные силикатными наночастицами [5, 6]. На основании полученных экспериментальных данных авторами показано, что модификация порошковых эпоксидных композиций силикатными наночастицами (в зависимости от концентрации и морфологии наночастиц) приводит к значительному улучшению свойств покрытий. Наблюдается снижение проницаемости по воде в 1,5–3 раза, повышение износостойкости покрытий в 2–6 раз, а также улучшаются термические свойства (коксовый остаток увеличивается в 1,5–2,5 раза).

Модификация неорганических наполнителей нанодисперсными частицами оксидов металлов позволяет направленно регулировать их физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства композиционных материалов [7, 8]. Эффективность модификации термореактивных полимеров зависит от следующих характеристик наполнителя: размера и формы частиц, их объемной доли, распределения частиц по размерам, однородности распределения наполнителя по объему системы.

При этом использование поверхностей оксидов с различной кислотностью или основностью позволяет контролировать адгезию матричного эпоксидного полимера на различных поверхностях, варьируя которую можно получить как более жесткие, так и более пластичные композиты. Среди химически активных оксидов, на наш взгляд, представляет интерес оксид магния, результирующая кислотность поверхности которого является сильноосновной и содержит сильные апротонные центры основного типа (pH изоионного состояния составляет 10,2–10,9, в зависимости от метода синтеза) [9, 10]. Значительный интерес к оксиду магния в последние десятилетия вызван его многофункциональностью. Оксиды магния применяются в качестве составной части катализаторов, носителей активной фазы и самостоятельной каталитической системы. Наибольшее распространение они получили как удобные модельные матрицы для химического модифицирования. Несомненно, представляют интерес и антикоррозионные свойства оксида магния [11–12]. Выбор нанооксида магния в качестве модификатора эпоксидного порошкового связующего объясняется также и его коммерческой доступностью и возможностью промышленного получения образцов наполнителя с заданными фракционным составом и свойствами.

Цель данной работы – исследование условий формирования, структуры и свойств покрытий на основе порошковых эпоксидных композиций, модифицированных высокодисперсным оксидом магния.

Материалы и методы испытаний. Для исследования использовали эпоксидные композиции на основе твердого эпоксидного олигомера марки CHS-epoxy 121 (производства Spolchemie со средним молекулярным весом ~1700 г/моль и эпоксидным весовым эквивалентом 800–900 г/экв.). Композиции получали методом экструзионного смешения компонентов в расплаве с использованием двухшнекового экструдера при различных режимах экструдирования. В качестве наполнителя в составе композиций использовали смесь диоксида титана и микробарита, в который дополнительно вводили высокодисперсный оксид магния. В качестве оксида магния использовали оксид магния (н-MgO) производства компании ChemPur (размер первичных частиц 36 нм, форма частиц сферическая, удельная поверхность – 46 $м^2/г$) и лабораторные образцы оксида магния (лаб-MgO), полученные глицин-цитрат-нитратным методом (первичный размер частиц 115 нм [13].

Гранулометрический состав порошков оксида магния определяли в спиртовых суспензиях предварительно обработанных ультразвуком. Учитывая достаточно высокую полидисперсность порошков оксида магния, размер частиц в диапазоне 0,3–100 мкм определяли на лазерном микроанализаторе размеров частиц. «Анализетте 22 компакт» фирмы Fritsch, а в диапазоне 3 нм (в диаметре) – 10000 нм на лазерном анализаторе Zetasizer NS компании Malvern Instruments. Следует отметить, что данные по гранулометрическому составу получены на приборах, основанных на светорассеянии, общепринятой терминологией для которых является описание гидродинамического диаметра частиц, представляющие собой как первичные частицы, так и их агрегаты и агломераты [14].

Ультразвуковую обработку порошков оксида магния проводили в ультразвуковой ванне при мощности ультразвука 2×240 Вт/период, частоте 35 кГц. Для гомогенизации компонентов смеси в расплаве использовали двухшнековый экструдер. После экструдирования образец дро-

били, размалывали в порошок. Для получения покрытий порошковые композиции наносили на сталь электростатическим способом напыления и отверждали при температуре 120–130 °С. Смешение компонентов композиции в расплаве проводилось при различных параметрах экструдирования: скорости вращения шнеков (200–400 об/мин) и времени экструдирования, которое регулировалось скоростью подачи сырьевых компонентов в экструдер.

Адгезию определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140, прочность на удар измеряли по ГОСТ 4765 (диаметр бойка – 8 мм, масса груза – 2000 г), твердость по Бухгольцу – по ГОСТ 22233, твердость по маятнику прибору ТМЛ – по ГОСТ 5233, прочность покрытий при растяжении – по ГОСТ 29309. Морфологию поверхности образцов изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа «Солвер нано» (*NT–MDT*) в полуконтактном режиме.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для спиртовых суспензий оксида магния: *a* – в диапазоне измерений 3–2400 нм; *b* – в диапазоне измерений 0,3–100 мкм. Перед измерением растворы подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 мин. Как следует из данных рис. 1, распределение частиц MgO в спиртовых суспензиях имеет бимодальный характер с максимумами для н-MgO при 500 нм и 2,3 мкм, 1,4 и 7,5 мкм для лаб-MgO. Из анализа кривых рис. 1 видно, что спиртовые суспензии MgO, полученные путем ультразвукового диспергирования, не содержат отдельных наноразмерных частиц. Вследствие высокой химической активности исследуемые порошки MgO обладают высокой склонностью к агрегированию и характеризуются высокой степенью полидисперсности. При этом образец MgO-лаб имеет более высокую полидисперсность, чем н-MgO. Вторичные структуры (агрегаты и агломераты) образуются в основном за счет активных функциональных поверхностных ОН-групп. При хранении образца н-MgO агрегирование частиц (кривые *1* и *2*) усиливается: для н-MgO на кривых наблюдается сдвиг максимума от 500 до 1000 нм и от 2,3 до 5 мкм.

Для разрушения агрегатов н-MgO использовали диспергирование в расплаве. При получении порошковых композиций, модифицированных лаб-MgO, спиртовые суспензии оксида магния предварительно (перед диспергированием в расплаве) подвергали ультразвуковому (УЗ) диспергированию. Учитывая склонность частиц оксида магния к агрегации, для снижения степени агрегации и стабилизации размера частиц н-MgO проведен выбор ряда ПАВ (октадециламин, лизин, сополимер на основе полиакрилата – Disperbyk-191, имеющий якорные группы и ПАВ-образную структуру), определены оптимальные режимы ультразвукового диспергирования лаб-MgO в присутствии ПАВ. Среди исследованных ПАВ лучшие результаты были получены с октадециламином.

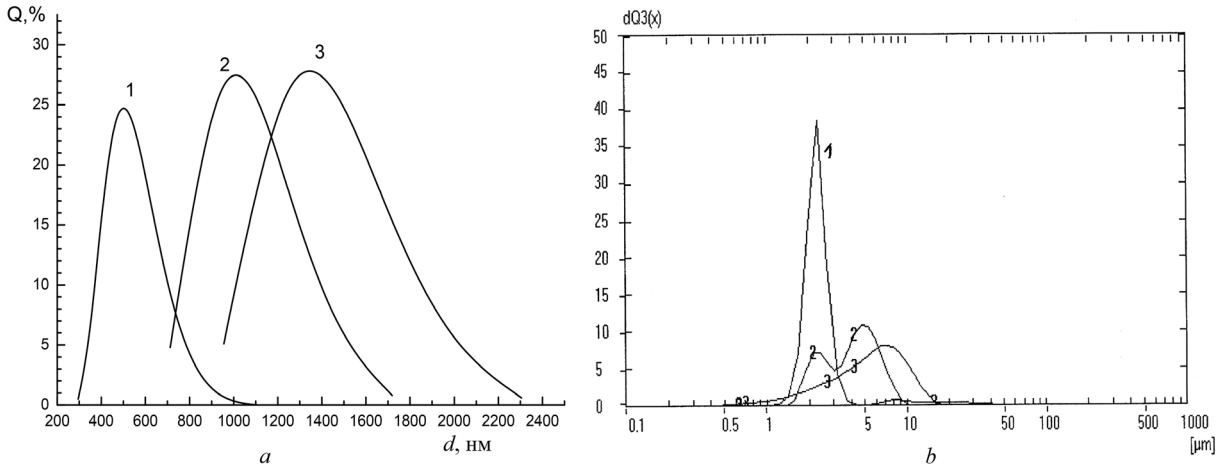


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для спиртовых суспензий оксида магния: *a* – в диапазоне измерений 3–2400 нм; *b* – в диапазоне измерений 0,3–50 мкм. *1* – промышленный образец производства компании ChemPur, *2* – образец № 1 после хранения в течение 1 года. *3* – лабораторный образец, полученный глицин-цитрат-нитратным методом

Fig. 1. Differential particle size distribution curves for for magnesium oxide alcohol suspensions: *a* – in the measurement range of 3–2400 nm; *b* – in the range of measurements of 0.3–100 μm. *1* – industrial sample produced by ChemPur, *2* – sample No. 1 after 1 year of storage, *3* – laboratory sample obtained by the glycine-citrate-nitrate method

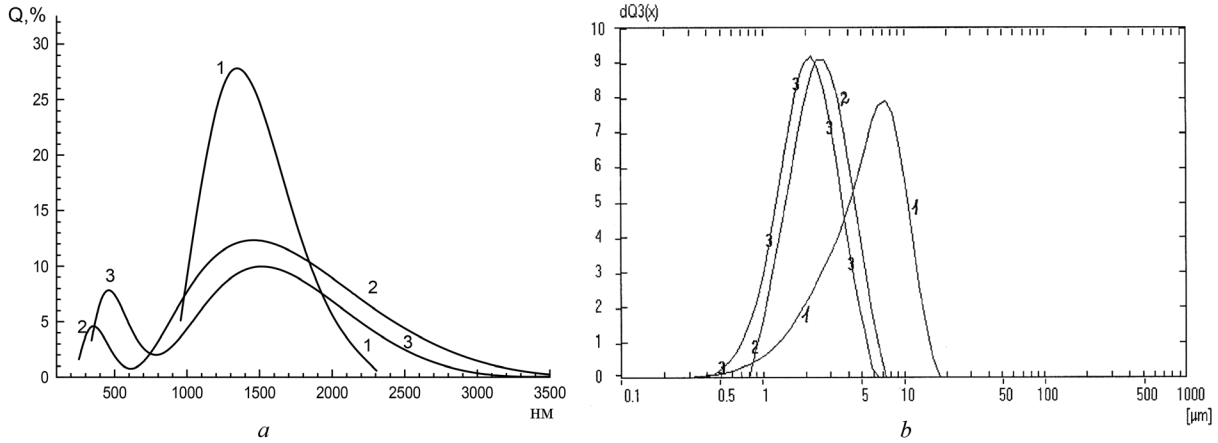


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для спиртовых суспензий оксида магния: *a* – в диапазоне измерений 100–3500 нм; *b* – в диапазоне измерений 0,3–50 мкм. *1* – лабораторный образец, полученный глицин-цитрат-нитратным методом, *2* – образец № 1, после ультразвукового воздействия в течение 75 мин в присутствии октадециламина, *3* – образец № 1, после ультразвукового воздействия в течение 120 мин в присутствии октадециламина

Fig. 2. Differential particle size distribution curves for magnesium oxide alcohol suspensions: *a* – in the measurement range of 100–3500 nm; *b* – in the range of measurements of 0.3–50 µm. *1* – laboratory sample obtained by the glycine-citrate-nitrate method; 2 – sample No. 1, after ultrasound treatment for 75 minutes in the presence of octadecylamine, 3 – sample No. 1, after ultrasound treatment for 120 minutes in the presence of octadecylamine

На рис. 2. приведены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для спиртовых суспензий оксида магния после ультразвукового воздействия в течение 75 и 120 мин в присутствии октадециламина. Время УЗ диспергирования выбирали, исходя из результатов предварительного эксперимента, который показал, что с увеличением массы порошка MgO растет число частиц, не прошедших кавитационную обработку, и для разрушения агломератов необходимо увеличивать длительность УЗ обработки.

Как следует из данных рис. 2, в сравнении с контрольным образцом ультразвуковая обработка приводит к появлению в суспензии более мелких частиц и уменьшению доли крупных агломератов. Полидисперсность порошка в этом случае составляет от 200 нм до 5–6 мкм. При этом наблюдаются три уровня агрегации частиц с максимумами при 330–450 нм, 1,3–1,5 мкм и 2–2,8 мкм.

Следует отметить, что при обработке спиртовых суспензий лаб-MgO в ультразвуковой ванне наблюдается низкая эффективность деагломерации. Это обусловлено прежде всего тем, что ультразвуковое воздействие осуществляется через передающую водную среду, а также стенки емкости с суспензией. Вследствие этого наблюдается резкое затухание ультразвуковых колебаний, что снижает эффективность кавитационного процесса и, как следствие, снижается эффективность процесса деагломерации. Другим недостатком является то, что во всем объеме ванны не достигается кавитационный процесс равной интенсивности. При использовании ультразвуковых диспергаторов погружного типа, по-видимому, можно добиться более высоких результатов по деагломерации частиц MgO.

Процесс отверждения полученных композитов изучали с помощью дифференциально-термического анализа на приборе NENZCH STA 409PC/PG при скорости нагрева 5 град/мин в среде аргона, масса образца – 85 мг. Как показали результаты исследования, процесс отверждения порошковых эпоксидных композиций, содержащих высокодисперсный оксид магния, характеризуется единственной областью стеклования и экзотермическим пиком, соответствующим тепловому эффекту отверждения. В табл. 1 приведены кинетические параметры реакции полимеризации эпоксидных порошковых композиций, модифицированных высокодисперсным оксидом магния. Одной из характеристик, отражающей изменение структуры полимерного материала, является его температура стеклования. Как видно из данных табл. 1, модификация эпоксидной матрицы дисперсными частицами оксида магния приводит к росту температуры стеклования (T_c). Данный эффект характерен для ряда эпоксидных композиций, модифицированных наночастицами [15].

Повышение температуры стеклования может быть связано с более высокой степенью конверсии эпоксидного олигомера в присутствии частиц н-MgO и формировании пространственной структуры полимера с более регулярной и высокой частотой поперечных химических связей, чем в исходной системе. При этом, очевидно, происходит как химическое взаимодействие эпоксида с активными гидроксильными группами оксида магния, так и гомополимеризация эпоксидного олигомера, инициированная поверхностно-активными центрами MgO. Частично возможно также и образование водородных связей между эпоксидными группами и поверхностью оксида магния. Таким образом, высокодисперсные частицы MgO участвуют в процессе полимеризации и выступают как дополнительные узлы сшивки дефектных областей полимерной сетки.

Таблица 1. **Кинетические параметры реакции полимеризации эпоксидных порошковых композиций**

Table 1. **Kinetic parameters of the reaction of epoxy powder composition polymerization**

Номер образца	Концентрация MgO, %	Температура стеклования, T_c, °C	Температура максимума, T_{max}, °C	Тепловой эффект, Q, Дж/г
1	0	67	150	38,6
2	0,02 – н-MgO	74	152	38,9
3	0,02 – н-MgO	74	156	38,5
4	0	67	154	38,5
5	0,5 – лаб-MgO	76	155	43,8
6	1,5 – лаб-MgO	76	157	45,7

Примечание. *Скорость вращения шнека: образцы № 1, 2, 4–6 – 400 об/мин, образец № 3 – 200 об/мин.

Следует отметить, что уменьшение скорости вращения шнека до 200 об/мин приводит к незначительному сдвигу температуры максимума экзотермического пика T_{max} в сторону более высоких температур. В сравнении с контрольным образцом для порошковых композиций № 5, 6, модифицированных оксидом магния предварительно обработанным ультразвуком в присутствии октадециламина, с ростом концентрации оксида магния наблюдается увеличение тепловых эффектов процесса отверждения и T_{max}.

В табл. 2 приведены технологические свойства порошковой эпоксидной композиции, модифицированной оксидом магния, и физико-механические свойства покрытий на ее основе. Как следует из сопоставления технологических свойств образцов № 1 и 2, введение в состав композиции 0,02 % н-MgO уменьшает время гелеобразования и увеличивает вязкость расплава. Уменьшение времени гелеобразования и снижение вязкости расплава также наблюдается и при увеличении в составе композиций концентрации оксида магния, стабилизированного октадециламином (образцы № 5 и 6). Наблюдаемое увеличение вязкости расплава косвенно свидетельствует о высокой степени диспергирования частиц MgO в эпоксидном олигомере, аналогично рассмотренному в работе [6]. Таким образом, введение высокодисперсных частиц MgO оказывает влияние на процессы структурообразования эпоксидной композиции при отверждении. Необходимо отметить, что в отличие от модифицированных композиций, при снижении скорости подачи сырьевых компонентов в экструдер для композиции, не содержащей оксида магния, наблюдается увеличение времени гелеобразования и уменьшение вязкости расплава, что следует из сопоставления технологических свойств образца № 4 и 1.

Режимы экструдирования (скорость вращения шнека и время экструдирования, которое регулировалось скоростью подачи сырьевых компонентов в экструдер) оказывают влияние на технологические свойства порошковой композиции и покрытий на ее основе. Снижение скорости вращения шнеков до 200 об/мин (образец № 3) приводит к увеличению времени гелеобразования, уменьшению вязкости расплава и физико-механических показателей покрытий. По-видимому, сдвиговых усилий при данной скорости вращения шнеков недостаточно для полного разрушения агрегатов н-MgO.

Как известно [16], крупные агрегаты частиц, образующиеся на стадии изготовления композиционного материала, являясь концентраторами напряжений, способны свести эффект модификации

Таблица 2. **Технологические и физико-механические свойства порошковых эпоксидных композиций и покрытий на их основе**

Table 2. **Technological and physicomechanical properties of powder epoxy compositions and coatings based on them**

Технологические и физико-механические свойства порошковых эпоксидных композиций	1	2	3*	4**	5**	6**
	Концентрация MgO, %					
	0	0,02	0,02	0	0,5	1,5
Время гелеобразования, с, при 130 °С	238	215	272	369	254	250
при 140 °С	211	193	239	220	200	200
Растекаемость расплава, мм при 130 °С,	40	30	55	85	60	61
при 140 °С	46	34	63	77	49	51
Физико-механические параметры определены при термовременном режиме получения покрытий 130 °С / 20 мин						
Адгезия	0	0	0	0	0	0
Прочность покрытий при ударе, см	130	190	100	140	190	190
Прочность при растяжении на прессе Эриксена, мм	7,0	10	6	7,5	9,5	9,5
Твердость по Бухгольцу, усл.ед.	105	111	105	105	105	105

* Скорость вращения шнека: образцы № 1, 2, 4–6 – 400 об/мин, образец № 3 – 200 об/мин. ** Образцы получены при снижении скорости подачи материала на 40 %.

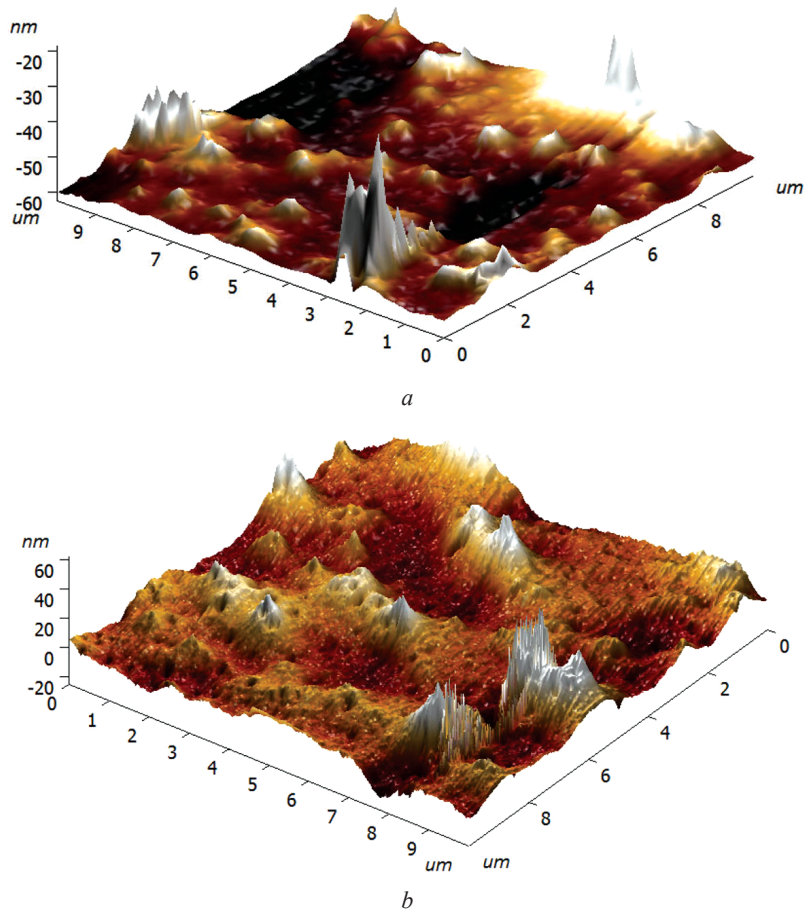


Рис. 3. Топография поверхности отвержденных покрытий: *a* – контрольный образец, *b* – образец, модифицированный н-MgO

Fig. 3. Surface topography of hardened coatings: *a* – reference sample, *b* – sample, modified with n-MgO

на ноль. В нашем случае для образца № 3 в сравнении с контрольным образцом наблюдается снижение прочности покрытия при растяжении практически в 1,5 раза и прочности на удар в 2 раза. Из этих данных следует, что одним из основных препятствий для повышения физико-механических характеристик покрытий является высокая склонность оксида магния к агрегации.

Принимая во внимание полученные экспериментальные данные, можно отметить, что для снижения степени агрегации частиц необходима оптимизация режимов экструзионного смешения компонентов в расплаве, модификация поверхности частиц MgO с целью повышения степени сродства к полимерной матрице и разрушение агрегатов частиц после смешивания компонентов.

Как следует из данных табл. 2, покрытия на основе модифицированных композиций характеризуются высокими физико-механическими показателями при низкотемпературном отверждении (130 °С): прочность на удар составляет 190 см, прочность при растяжении на прессе Эриксена – 9–10 мм, твердость по Бухгольцу – не менее 105 усл.ед., адгезия, баллы – 0. Физико-механические характеристики эпоксикомпозитов с MgO определяются в большей мере характером его распределения в полимерной матрице. Для оценки возможных различий в микроструктуре отвержденных покрытий проведено исследование морфологии поверхности покрытий методом сканирующей зондовой микроскопии. На рис. 3 приведены изображения (3D) поверхности отвержденных покрытий контрольного образца (несодержащего оксид магния) и образца на основе композиции, модифицированной высокодисперсным оксидом магния (образцы для исследования получали методом электростатического напыления на кремниевые пластины и отверждали при 130 °С). Как видно из данных рис. 3, наблюдаются существенные различия в структуре поверхности отвержденных покрытий. Образец, модифицированный высокодисперсным оксидом магния, имеет более равномерную и упорядоченную структуру в сравнении с немодифицированным. Средняя квадратичная шероховатость (рассчитанная по программе) для модифицированного образца в 2 раза ниже, чем для немодифицированного и составляет соответственно 4,9 и 10,5 нм (шероховатость кремниевой пластины – 0,38 нм).

Заключение. Исследован процесс формирования эпоксидных порошковых композиций с участием высокодисперсного оксида магния (н-MgO, первичный размер частиц 36 нм и лаб-MgO – 115 нм, вторичный – в силу формирования агрегатов – от 200 нм до 7–10 мкм) при получении композиций методом экструзионного смешения компонентов в расплаве. Для снижения степени агрегации и стабилизации частиц лаб-MgO проведен выбор ряда ПАВ, определены оптимальные режимы ультразвукового диспергирования MgO в присутствии ПАВ и режимы экструзионного смешения компонентов, обеспечивающие разрушение агрегатов частиц.

Установлено, что модификация порошковых эпоксидных композиций высокодисперсными частицами оксида магния увеличивает эффективность процесса полимеризации. В сравнении с немодифицированными образцами наблюдается снижение продолжительности гелеобразования, рост температуры стеклования, что свидетельствует о более высокой степени конверсии эпоксидного олигомера в присутствии частиц MgO и формировании пространственной структуры полимера с более высокой частотой поперечных химических связей. Высокодисперсные частицы MgO участвуют в процессе полимеризации и выступают как дополнительные узлы сшивки дефектных областей полимерной сетки. Покрытия на основе модифицированных композиций характеризуются высокими физико-механическими показателями при низкотемпературном отверждении (130 °С): прочность на удар составляет 190 см, прочность при растяжении на прессе Эриксена – 10 мм, твердость по Бухгольцу – не менее 105 усл. ед., адгезия, баллы – 0. Полученные результаты могут быть использованы для создания порошковых эпоксидных нанокомпозитов низкотемпературного отверждения, обеспечивающих формирование защитных покрытий на термочувствительных изделиях (древесноволокнистые плиты, МДФ, пластмассы, изделия электронной промышленности).

Список использованных источников

1. Chen, C. Epoxy layered-silicate nanocomposites / C. Chen, M. Knobaib, D. Curliss// Progress in Organic Coatings. – 2003 – Vol. 47. – N 3–4. – P. 376–383. https://doi.org/10.1016/s0300-9440(03)00130-9

2. Bagherzadeh, M. R. Preparation of epoxy-clay nanocomposite and investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating / M. R. Bagherzadeh, F. Mahdavi // Progress in Organic Coatings. – 2007. – Vol. 60, N 2. – P. 117–120. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.07.011

3. Zheng, Y. Effects of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating / Y. Zheng, R. Ning // Materials Letters. – 2003. – Vol. 57. – N 19. – P. 2940–2944. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01401-5

4. Верхоланцев, В. В. Наноматериалы в технологии лакокрасочных покрытий / В. В. Верхоланцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 10. – С. 20–23.

5. 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.

6. Эпоксидные порошковые композиции с силикатными наночастицами различной морфологии / Г. В. Ваганов [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 11. – С. 37–41.

7. Сычев, М. М. Кислотно-основные характеристики твердых тел и управление свойствами материалов и композитов / М. М. Сычев, Т. С. Минакова, Ю. Г. Слижов, О. А. Шилова. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2016. – 276 с.

8. Физико-химические закономерности создания новых гибридных эпоксиполимерных нанокомпозитов с повышенными прочностными характеристиками / П. А. Ситников[и др.] // Изв. Коми науч. центра УРО РАН. – 2016. – № 1(25). – С. 18–22.

9. Екимова, И. А. Кислотно-основные, адсорбционные и фотосорбционные свойства образцов оксида магния / И. А. Екимова, Т. С. Минакова // Защита металлов. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 330–334.

10. Екимова, И. А. Кислотно-основные и адсорбционные свойства поверхности оксидов и фторидов щёлочноземельных металлов и магния / И. А.Екимова, Т. С. Минакова // Ползуновский вестн. – 2013. – № 1. – С. 67–71.

11. Ингибитор коррозии черных металлов: патент RU №2197563 / М. Г. Иванов. – Опубл. 27.01.2003.

12. Федосеев, А. В. Получение противокоррозионного пигмента механо-химической обработкой оксида магния / А. В. Федосеев, А. В. Сороков, С. Н. Степин // Вестн. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15. – В. 22. – С. 69–70.

13. Влияние метода получения на адсорбционные свойства наноструктурированного порошка MgO / И. В. Мацукевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер.хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 281–288. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-281-288

14. Meyers, R. A. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation / R. A. Meyers. – N. Y. : Wiley, 2006. – 14344 p. https://doi.org/10.1002/9780470027318

15. Физико-механические свойства нанокомпозитов с УНТ / С. В. Кондрашов [и др.] // Труды ВИАМ. – 2016. – № 5. – С. 61–83. https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-5-8-8

16. Микромодификация смеси эпоксидианового связующего и полиметилен-*n*-трифенилбората детонационными наноуглеродами и наноалмазами / Л. Г. Полукеева [и др.] // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 228–232.

References

1. Chen C., Knobaib M., Curliss D. Epoxy layered-silicate nanocomposites.*Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 47, no. 3–4, pp. 376–383. https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00130-9

2. Bagherzadeh M. R., Mahdavi F. Preparation of epoxy-clay nanocomposite and investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*, 2007, vol. 60, no. 2, pp. 117–120. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.07.011

3. Zheng Y., Ning R. Effects of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating". *Materials Letters,* 2003, vol. 57, no. 19, pp. 2940–2944. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01401-5

4. Verkholantsev V. V. Nanomaterials in paint coating technology. *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie = Russian Coatings Journal*, 2004, no. 10, pp. 20–23 (in Russian).

5. Vaganov G.V., Evtyukov N.Z., Mashlyakovskii L.N., Yudin V.E., Elokhovskii 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 coatings. *Russian journal of applied chemistry*, 2011, vol. 84, no. 8, pp. 1408–1413. https://doi.org/10.1134/s1070427211080192

6. Vaganov G. V., Yudin V. E., Mashlyakovskii L. N., Evtukov N. Z., Elokhovskii V. Yu.Epoxy powder coatings with silicate nanoparticles of different morphology. *Lakokrasochnye materialy i ih primenenie = Russian Coatings Journal*, 2011, no. 11, pp. 37–41 (in Russian).

7. Sychev M. M., Minakova T. S., Slizhov Yu. G., Shilova O. A. *Acid-base characteristics of solids and controlof the properties of materials and composites.* St. Petersburg, Himizdat Publ., 2016. 276 p. (in Russian).

8. Sitnikov P. A., Ryabkov Yu. I., Belykh A. G., Vaseneva I. N., Kuchin A. V. Physical and chemical regularities of creating new hybrid epoxypolymer nanocomposites with increased strength characteristics. *Izvestiya Komi nauchnogo tsentra URO RAN* [News of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences], 2016, no. 1(25), pp. 18–22 (in Russian).

9. Ekimova I. A., Minakova T. S. Acid-base, adsorption and photosorption properties of magnesia samples. *Protection of Metals*, 2008, vol. 44, no. 3, pp. 310–313. https://doi.org/10.1134/s0033173208030156

10. Ekimova I. A., Minakova T. S. Acid-base and adsorption properties of the surface of oxides and fluorides of alkaline earth metals and magnesium. *Polzunovskii vestnik = Polzunovsky vestnik*, 2013, no. 1, pp. 67–71 (in Russian).

11. Ivanov M. G. *Corrosion inhibitor of ferrous metals*.Patent no. 2197563 RU.Publ. date. 27.01.2003 (in Russian).

12. Fedoseev A. V., Sorokov A. V., Stepin S. N. Obtaining an anticorrosive pigment by mechanical and chemical treatment of magnesium oxide.*Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University*, 2012, vol. 15, pp. 69–70 (in Russian).

13. Matsukevich I. V., Krutko N. P., Ovseenko L. V., Polkhovskaya O. V., Hubitski D. V., Vashuk V. V. Effect of preparation method on physicochemical properties of nanostructured MgO powder.*Vesti Natsyianal'noi akademii navuk Belarusi. Seryia khimicheskikh navuk= Proceeding 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

14. Meyers R. A. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. New York, Wiley, 2006. 14344 p. https://doi.org/10.1002/9780470027318

15. Kondrashov S. V., Shashkeev K. A., Popkov O. V., Solovianchik L. V. Mechanical properties of CNT nanocomposites (review). *Proceedings of VIAM*, 2016, no. 5, pp. 61–83 (in Russian). https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-5-8-8

16. Polukeeva L. G., Ananyeva E. S., Khvostov A. S., Larionova I. S., Shatskaya T. E., Ishkov A. V. Micromodification of a mixture of epoxydian binder and polymethylene-*n*-triphenylborate by detonation nanocarbons and nanodiamonds. *Polzunovskii vestnik = Polzunovsky vestnik*, 2008, no. 3, pp. 228–232 (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

Овсеенко 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. (Chemisry), 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. (Chemisry), 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 661.418
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-229-234

Поступила в редакцию 29.10.2019
Received 29.10.2019

В. В. Шевчук, Т. Н. Поткина, А. И. Войтенко, О. В. Сметанина

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

ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО КАРНАЛЛИТА ИЗ ХЛОРМАГНИЕВЫХ ЩЕЛОКОВ

Аннотация. При переработке полиминеральных руд с целью получения сульфата калия образуются избыточные хлормагниевые рассолы. Одним из способов регенерации таких рассолов является получение искусственного карналлита. При получении искусственного карналлита требуется очистка сырья от сульфатов. В работе изучен процесс очистки хлормагниевых рассолов от сульфатов раствором хлорида кальция. Определено влияние температуры и продолжительности процесса, концентрации хлормагниевых растворов и расхода десульфирующего агента – хлорида кальция на степень очистки хлормагниевых растворов от сульфат-ионов. Установлено, что за 15 мин практически весь сульфат-ион взаимодействует с ионом кальция и степень обессульфачивания достигает 98,08 %. Увеличение времени перемешивания суспензии необходимо для установления равновесия в системе и снятия пересыщения в растворе. Показано, что с ростом насыщения растворов по $MgCl_2$ степень очистки хлормагниевых рассолов от иона SO_4^{2-} возрастает. Для полного осаждения сульфата кальция требуется определенная избыточная концентрация хлорида кальция.

Ключевые слова: сульфат кальция, сульфат магния, хлормагниевый раствор, искусственный карналлит, обессульфачивание, пересыщение

Для цитирования. Получение искусственного карналлита из хлормагниевых щелоков / В. В. Шевчук [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 229–234. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-229-234

V. V. Shevchuk, T. N. Potkina, A I. Voitenko, O. V. Smetanina

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

OBTAINING ARTIFICIAL CARNALLITES FROM MAGNESIUM CHLORIDE BRINES

Abstract. The excess of magnesium chloride brines is formed during the polymineral ores processing in order to obtain potassium sulfate. One way to regenerate such brines is to produce artificial carnallite. It is necessary to purify these brines from sulfates for their further use as raw materials for the artificial carnallite production. In this work, the process of desulfurization of magnesium chloride brines with a solution of calcium chloride is studied. The temperature and the processing time, the magnesium chloride solutions concentration and the consumption of desulfurizing agent (calcium chloride) influence on the degree of magnesium chloride solutions purification from sulfate ions was determined. It has been established that almost all sulfate ions interact with calcium ion in 15 minutes and the desulfurization degree reaches 98,08 %. The increase in duration of the suspension mixing is necessary in order to establish equilibrium in the system and relieve the supersaturation in the solution. It has been shown that with increasing solutions saturation with $MgCl_2$, the degree of the magnesium chloride brines purification from SO_4^{2-} ion increases. Complete precipitation of calcium sulfate requires a certain excess concentration of calcium chloride.

Keywords: calcium sulfate, magnesium sulfate, chlormagnesium solution, artificial carnallite, desulfation, supersaturation

For citation. Shevchuk V. V., Potkina T. N., Voitenko A. I., Smetanina O. V. Obtaining artificial carnallites from magnesium chloride brines. *Vestsi Natsyyanal`nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navyk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2020, vol. 56, no. 2, pp. 229–234 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-229-234

Введение. В состав полиминеральных руд наряду с сульфатсодержащими солями, такими как каинит и кизерит, входит карналлит. Переработка полиминеральных руд с целью получения сульфата калия включает стадию отмывки руды от хлорида магния, содержащегося в карналлите. Предложено холодное инконгруэнтное растворение карналлитовой составляющей разбавленными оборотными карналлитовыми растворами с образованием твердой фазы KCl, в результате чего получается хлормагниевый раствор, из которого необходимо регенерировать содержащийся в нем хлорид магния [1]. Одним из способов регенерации таких рассолов является получение искусственного карналлита, используемого в качестве сырья для извлечения металлического магния. Основное сырье при получении металлического магния – это обогащенный карналлит,

добываемый из природного магнийсодержащего сырья. Альтернатива природного карналлита – искусственный карналлит, который можно получить из хлормагниевых рассолов и хлорида калия.

Для использования таких рассолов требуется очистка их от примесей, особенно от сульфатов, содержание которых обусловлено частичным растворением каинита, содержащегося в полиминеральных рудах. Для удовлетворения требований по содержанию сульфат-иона в хлормагниевом растворе, используемом для получения искусственного карналлита, предусмотрен процесс обессульфачивания.

Известен способ очистки раствора хлорида магния от сульфатов с использованием хлорида бария для получения высокочистых реактивов [2]. Основными недостатками этого способа являются: высокие энергетические затраты на проведение процесса очистки при температуре более 100 °С; использование в качестве осаждающего агента дорогостоящего и токсичного хлорида бария; относительно высокая расходная норма осадителя, а также высокая дисперсность образующегося осадка сульфата бария, что обусловливает неблагоприятную кинетику седиментации и плохие фильтрационные характеристики сгущенной суспензии.

Цель работы – изучение процесса обессульфачивания хлормагниевых рассолов раствором хлорида кальция.

Экспериментальная часть. Рабочий раствор хлорида магния для регенерации имеет следующий состав, %: SO_4^{2-} – 1,5–3; Mg^{2+} – 8–9; K^+ – 0,05–0,1; $Na^+ \approx 0{,}1$. Содержание сульфат-иона в карналлите, используемом для производства металлического магния, должно быть не более 0,035 % (в пересчете на $CaSO_4$ – не более 0,05 %), $MgCl_2$ – не менее 31 %, NaCl – не более 5 %, свободной H_2O – не более 3 %, несвязанного KCl – не более 5 % [2].

В растворе сульфат-ион находится в форме сульфатов калия и магния. Процесс обессульфачивания заключается в переводе сульфат-иона из растворимой формы в нерастворимую. При добавлении в раствор иона кальция образуется труднорастворимый осадок сульфата кальция.

$$SO_4^{2-}(р) + Ca^{2+}(р) + H_2O \rightarrow CaSO_4 n H_2O(т) + H_2O.$$

Степень очистки хлормагниевых растворов от сульфат-ионов вычисляли по формуле:

$$\alpha = 100\,(C_н - C_к)/C_н,$$

где $C_н$ – начальная концентрация сульфат-иона в исходном растворе, %; $C_к$ – концентрация сульфат-иона в очищенном растворе, %.

Изучено влияние температуры и времени проведения процесса, концентрации хлормагниевых растворов и раствора осадителя – хлорида кальция на степень очистки хлормагниевых растворов от сульфат-ионов. Процесс химического осаждения сульфат-иона из хлормагниевых растворов изучали в термостатируемом реакторе с мешалкой. В реактор помещали исходный хлормагниевый раствор с известным содержанием сульфат-ионов и добавляли необходимое количество раствора хлорида кальция при перемешивании. По окончании опыта осадок отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера, взвешивали, для определения влажности сушили в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы, затем определяли химический состав сухого осадка и фильтрата.

В табл. 1 представлены результаты обессульфачивания рассолов с различным исходным содержанием сульфат-ионов. Концентрация раствора хлорида кальция, используемого для осаждения сульфат-ионов, составляла 23 %. Как видно из таблицы, добавление хлорида кальция в количестве, рассчитанном по стехиометрии, не позволяет достичь требуемой степени обессульфачивания рассолов. Более того, чем меньше содержание сульфат-иона в исходном рассоле, тем больший избыток хлорида кальция от стехиометрии необходим для снижения содержания сульфат-иона до концентрации $\leq 0{,}035$ %. Так, для 2,0 %-ных растворов необходимо добавлять более чем 30 %-ный избыток хлорида кальция, а для растворов, содержащих 2,6 % сульфат-иона и насыщенных по хлориду магния достаточен 20 %-ный избыток. Однако при одновременном снижении концентрации хлорида магния (третий щелок в табл. 1) степень обессульфачивания снижается. Избыток хлорида кальция увеличивает степень обессульфачивания, но в растворе повышается содержание ионов кальция. Хотя кальций в небольших количествах не мешает процессу электролиза [3], повышение концентрации его ионов в растворе разубоживает раствор по другим катионам,

Таблица 1. **Показатели обессульфачивания хлормагниевого рассола с использованием хлорида кальция**

Table 1. **Indicators of magnesium chloride brine desulfurization using calcium chloride**

Расход $CaCl_2$	Время перемешивания, мин	*t*, °C	Раствор, %					
			SO_4^{2-}	α, %	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Na^+
Исходный щелок			2,03		8,81		0,06	0,12
Стехиометрия	30	18	0,133	93,45	8,25	0,056	0,06	0,11
110 % от стехиометрии	30	18	0,085	95,82	8,18	0,114	0,06	0,11
120 % от стехиометрии	30	18	0,050	97,52	8,10	0,177	0,06	0,11
130 % от стехиометрии	30	18	0,035	98,27	8,03	0,247	0,05	0,11
Исходный щелок			2,60		8,75		0,15	0,18
Стехиометрия	15	18	0,144	94,48	8,05	0,060	0,16	0,17
Стехиометрия	30	18	0,132	94,94	8,05	0,055	0,16	0,17
Стехиометрия	45	18	0,132	94,94	8,05	0,055	0,16	0,18
Стехиометрия	60	18	0,132	94,94	8,05	0,055	0,16	0,16
110 % от стехиометрии	15	18	0,090	96,54	7,96	0,136	0,15	0,17
110 % от стехиометрии	30	18	0,069	97,36	7,97	0,128	0,14	0,17
120 % от стехиометрии	15	18	0,044	98,29	7,87	0,214	0,13	0,16
120 % от стехиометрии	30	18	0,033	98,74	7,88	0,209	0,14	0,16
Исходный щелок			3,00		8,17		0,15	0,18
Стехиометрия	30	18	0,131	95,63	7,43	0,055	0,14	0,16
110 % от стехиометрии	30	18	0,062	97,93	7,34	0,138	0,13	0,16
120 % от стехиометрии	30	18	0,032	98,95	7,24	0,235	0,13	0,16
Стехиометрия	30	85	0,130	95,67	7,38	0,054	0,14	0,16
110 % от стехиометрии	30	85	0,070	97,68	7,28	0,141	0,13	0,16
120 % от стехометрии	30	85	0,037	98,77	7,19	0,236	0,13	0,16

к тому же происходит разбавление рабочего щелока раствором хлорида кальция, из-за чего степень обессульфачивания снижается. Поэтому в обессульфаченном растворе необходимо контролировать содержание ионов кальция, не допуская его излишнего увеличения, и минимизировать количество добавляемой с хлоридом кальция воды. Из приведенных данных видно, что для достижения требуемой степени обессульфачивания хлормагниевого раствора достаточной является концентрация иона кальция в конечном растворе ≥ 0,25 %.

Степень обессульфачивания исходного рассола обусловлена величиной произведения растворимости сульфата кальция, которая составляет $6{,}26 \cdot 10^{-5}$. Скорость процесса определяется скоростью кристаллизации гипса. Проведены опыты по изучению кинетики осаждения сульфат-ионов из хлормагниевых растворов. После внесения в хлормагниевый раствор хлорида кальция через определенный промежуток времени стеклянной трубкой с фильтрующей насадкой отбирали пробы жидкой фазы для определения содержания сульфат-иона. Показано, что скорость этого процесса достаточно велика. Практически весь сульфат-ион взаимодействует с ионом кальция в течение 10 мин (рис. 1). За 15 мин степень обессульфачивания достигает 98,08 %. Увеличение времени перемешивания суспензии необходимо для установления равновесия в системе и снятия пересыщения в растворе. Таким образом, для завершения реакции достаточно проводить процесс

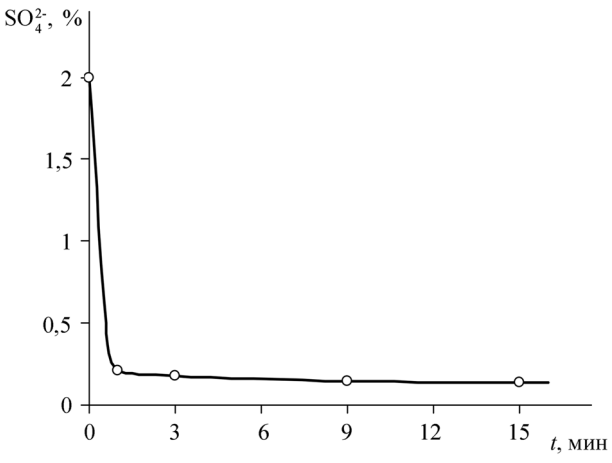


Рис. 1. Кинетика осаждения сульфата кальция из хлормагниевых растворов (исходная концентрация сульфат-иона – 2,0 %) стехиометрическим количеством хлорида кальция (23 %-ный раствор)

Fig. 1. Kinetics of the calcium sulfate precipitation from magnesium chloride solutions (initial sulfate ion concentration – 2.0 %) with a stoichiometric amount of calcium chloride (23 % solution)

обессульфачивания в течение 30 мин. Дальнейшее увеличение времени не повышает извлечение сульфат-иона из раствора.

Повышение температуры раствора до 85 °С (табл. 1) хоть и незначительно, но ухудшает результат обессульфачивания. Даже последующее охлаждение не позволяет достичь той степени обессульфачивания раствора, которая наблюдается при 18 °С. Только выдержанная в течение суток и более после нагрева и охлаждения реакционная смесь приближается по степени обессульфачивания к результатам «холодных» опытов. Из приведенных данных видно, что для осаждения сульфата кальция при повышенной температуре необходимо создавать более высокую остаточную концентрацию хлорида кальция (1,2–1,5 %).

В ходе проведения эксперимента было установлено, что осадки, полученные при разных температурах, но одинаковом расходе хлорида кальция и одинаковых исходных хлормагниевых растворах, имеют различный вид и различаются по массе. Это имеет существенное значение для осветления суспензии отстаиванием в сгустителях.

В зависимости от температурных условий и концентрации раствора образуется полуводный ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) или двухводный ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) сульфат кальция. Осадки, полученные при температуре осаждения ниже 30 °С, состоят из стабильной формы двухводного гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), а осадки, полученные при более высокой температуре, состоят из полуводного гипса ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$). Это связано с тем, что хлорид магния является сильным дегидратирующим агентом. В насыщенном водном растворе сульфата кальция при отсутствии других солей такой переход происходит при температуре 97–98 °С. До этой температуры устойчива двухводная форма гипса, выше – полуводная.

Растворимость $CaSO_4$ в значительной степени зависит от концентрации хлоридов магния и кальция в растворе. Эта зависимость изображена на рис. 2. Как видно из рисунка, хлорид кальция, как содержащий одноименный ион Ca^{2+}, является выраженным высаливателем для сульфата кальция. При 0 °С увеличение концентрации $CaCl_2$ от 0 до 20 % приводит к снижению равновесной концентрации $CaSO_4$ от 0,2 до 0,05 %. Влияние концентрации $MgCl_2$ на равновесную концентрацию $CaSO_4$ имеет сложный характер. При 26 °С и увеличении концентрации $MgCl_2$ в растворе от 0 до 10 % равновесная концентрация сульфата кальция повышается до 0,8 %. Однако при дальнейшем увеличении концентрации хлорида магния растворимость сульфата кальция понижается, и при концентрации хлорида магния 32 % растворимость $CaSO_4$ составляет 0,1 %. В продуктивных растворах концентрация хлористого магния составляет 26–29 мас.%. Это означает, что растворимость $CaSO_4$ в этих условиях будет около 0,1–0,2 %, что вполне отвечает технологическим условиям получения карналлита. При этом увеличение концентрации хлорида

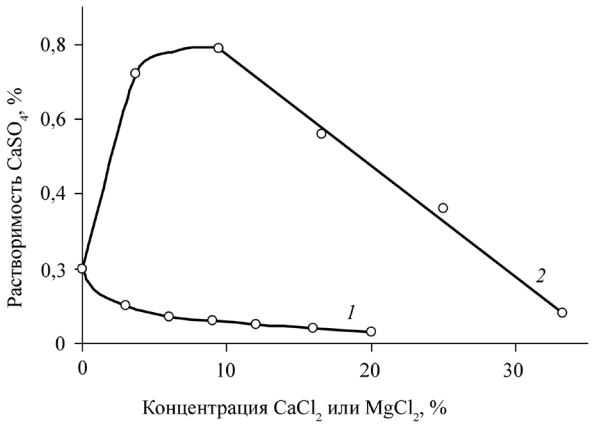


Рис. 2. Зависимость растворимости сульфата кальция от содержания хлоридов кальция (*1*) и магния (*2*)

Fig. 2. The dependence of the calcium sulfate solubility of the calcium chloride (*1*) and magnesium chloride (*2*) content

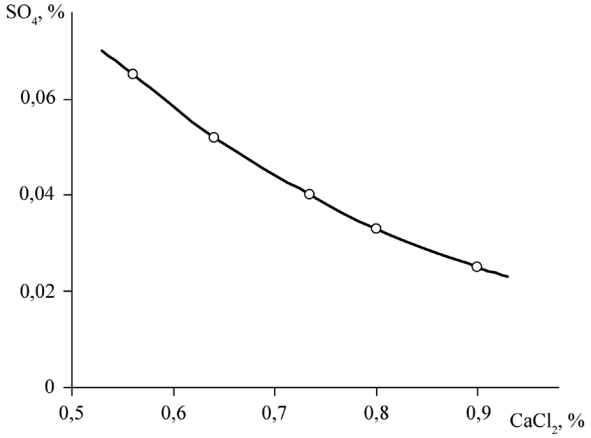


Рис. 3. Зависимость равновесной концентрации SO_4^{2-} (мас.%) от концентрации $CaCl_2$ (мас.%) в насыщенном по $MgCl_2$ щелоке при 20 °С

Fig. 3. The dependence of SO_4^{2-} equilibrium concentration (wt. %) on the $CaCl_2$ concentration (wt. %) in brine saturated with $MgCl_2$ at 20 °C

кальция в растворе смещает равновесие реакции образования $CaSO_4$ вправо, ускоряет протекание реакции и повышает скорость кристаллизации сульфата кальция, что будет также способствовать более глубокой очистке растворов от сульфат-ионов (рис. 3) [4].

Представляло интерес изучить влияние концентрации $MgCl_2$ в растворе на растворимость сульфата кальция при обессульфачивании раствора хлоридом кальция (табл. 2).

Таблица 2. **Влияние состава исходного щелока и расхода хлорида кальция на показатели обессульфачивания хлормагниевых рассолов**

Table 2. **Influence of the original liquor composition and the calcium chloride consumption on the indicators of magnesium chloride brines desulfurization**

Исходный щелок, %		Расход $CaCl_2$	Щелок, содержание, %		
Mg^{2+}	SO_4^{2-}	От стехиометрии, %	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}
8,71	1,66	130	0,121	8,06	0,096
8,20	1,66	130	0,120	7,59	0,094
7,65	1,66	130	0,128	7,08	0,112
6,9	1,66	130	0,162	6,38	0,180
8,30	0,43	280	0,290	7,88	0,030
7,80	0,43	280	0,295	7,40	0,040
7,40	0,43	280	0,305	7,02	0,060
6,50	0,43	280	0,319	6,16	0,090
8,71	1,66	115	0,081	8,14	0,210
8,71	1,66	130	0,121	8,06	0,096
6,70	0,85	130	0,125	6,42	
6,70	0,85	190	0,287	6,27	0,10
8,30	0,43	160	0,126	8,07	0,109
8,30	0,43	280	0,290	7,88	0,030
6,90	1,66	115	0,046	6,46	0,140
6,90	1,66	145	0,212	6,31	0,090

Как видно из табл. 2, при одинаковых содержании сульфат-ионов и расходе хлорида кальция с увеличением концентрации иона магния в исходном щелоке концентрация сульфатов в обессульфаченном щелоке уменьшается. Это показано на растворах с различным исходным содержанием сульфат-ионов (1,66 и 0,43 %).

Выводы. Показано, что с увеличением насыщения растворов по $MgCl_2$ степень очистки хлормагниевых рассолов от иона SO_4^{2-} увеличивается. Проведение процесса обессульфачивания в течение 30 мин при комнатной температуре способствует образованию суспензии гипса, состоящую преимущественно из спаянных друз и агрегатов, что улучшает возможность осветления рассола отстаиванием. В зависимости от температуры и концентрации хлормагниевого раствора образуется полуводный сульфат кальция ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) или двухводный ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Для полного осаждения сульфата кальция требуется определенная избыточная концентрация хлорида кальция.

Список использованных источников

1. Исследование процесса разложения карналлита в полиминеральной руде / О. А. Кудина и др. // Инновационные материалы и технологии: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–11 янв. 2019 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов, И. М. Жарский, А. А. Черник. – Минск, 2019. – С. 323.

2. Карналлит обогащенный. Технические условия: ГОСТ 16109-70. – Введ. 1971-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 12 с.

3. Косвинцев, О. К. Разработка и совершенствование технологии переработки карналлитовых руд: дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / О. К. Косвинцев. – Пермь, 1998. – 163 с.

4. Байгенженов, О. С. Теоретическое обоснование и разработка технологии получения синтетического карналлита из отходов хризолитового и титаномагниевого производства: автореф. дис. ... д-ра философии: 6D070900 / О. С. Байгенженов. – Алматы, 2014. – 97 с.

References

1. Kudina O. A., Smetanina O. V., Potkina T. N., Shevchuk V. V. Investigation of the carnallite decomposition process in polymineral ore.*Innovatsionnye materialy i tekhnologii: materialy mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., Minsk, 9–11 yanv. 2019 g.* [Innovative materials and technologies: materials of the international scientific and technical conference, Minsk, January 9–11, 2019]. Minsk, Belarusian State Technological University, pp. 323 (in Russian).

2. State Standard 16109-70.*Carnallite enriched. Technical conditions*. Moscow, Standartinform Publ., 1999.12 p. (in Russian).

3. Kosvintsev O. K. *Development and improvement of technology for processing carnallite ores.*Perm, 1998.163 p. (in Rusian).

4. Baygenzhenov O. S. *Theoretical substantiation and development of technology for producing synthetic carnallite from chrysolite and titanium-magnesium production wastes*. Almaty, 2014. 97 p. (in Russian).

Информация об авторах

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

Поткина Татьяна Николаевна – 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: potkina@igic.bas-net.by

Войтенко Анатолий Иванович – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: wotwot@mail.ru

Сметанина Ольга Васильевна – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olia23@gmail.com

Information about the authors

Viacheslav V. Shevchuk – Corresponding Member, D. Sc. (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: shevchukslava@rambler.ru

Tatyana N. Potkina – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E -mail: potkina@igic.bas-net.by

Anatoli I. Vaitenka – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: wotwot@mail.ru

Olga V. Smetanina – 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: olia23@gmail.com

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

АГЛЯДЫ
REVIEWS

УДК 543.054
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-235-249

Поступила в редакцию 18.10.2019
Received 18.10.2019

Т. Н. Генарова[1,2], С. М. Лещев[2], В. В. Савчин[1], В. В. Левкина[3]

[1]Институт тепло- и массобмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[3]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ПИРОЛИЗНЫХ МАСЕЛ

Аннотация. Проведен аналитический обзор способов получения пиролизных масел различных отходов, обсуждены возможности и ограничения каждого подхода. Жидкие продукты пиролиза (пиролизные масла) являются перспективным источником ценных химических соединений, а также могут использоваться в качестве топлива. Достоверный анализ пиролизных масел необходим для изучения их компонентного состава, основных характеристик и поиска наиболее эффективных методов извлечения из них соединений. Известно, что результаты газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) жидких пиролизатов, как правило, не однозначны: существуют проблемы наложения пиков и неверной интерпретации полученных данных, обусловленные сложностью матрицы и многокомпонентностью состава объекта. Представлены данные по химическому составу пиролизных масел, полученных методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектрометрии, ГХ-МС, ГХ-ГХ-МС. Исходя из представленных результатов, пиролизное масло содержит, как правило, ароматические соединения, водорастворимые вещества и углеводороды. Обнаружено, что в научной литературе имеются противоречивые данные по химическому составу пиролизных масел изношенных автомобильных шин. Предложено проводить последовательную экстракционную пробоподготовку пиролизных смесей для повышения достоверности и точности компонентного и количественного состава ГХ-МС методом. Очевидно, достоверный анализ сложных пиролизных смесей без предварительной целенаправленной пробоподготовки маловероятен.

Ключевые слова: пиролиз, пиролизные масла, отходы, ГХ-МС

Для цитирования. Получение и анализ пиролизных масел / Т. Н. Генарова [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 235–249. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-235-249

T. N. Henarava[1,2], S. M. Leschev[2], V. V. Sauchyn[1], V. V. Levkina[3]

[1]A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[3]Lomonosov Moscow State University, Moscow Russia

PREPARATION AND ANALYSIS OF PYROLYSIS OILS

Abstract. A critical review of the methods for producing pyrolysis waste oils was carried out, the possibilities and limitations of each approach were discussed. Liquid pyrolysis products (pyrolysis oils) are promising source of valuable chemical compounds, and can be also used as a fuel. A reliable analysis of pyrolysis oils is necessary to study their component composition, basic characteristics and to select the most suitable methods for the extraction of the necessary compounds. It is known that the results of GC-MS analysis of liquid pyrolysis products are usually ambiguous: there are problems of peaks overlapping and incorrect interpretation of the data, due to the complexity of the matrix and the multicomponent composition of the object. The paper presents data on the chemical composition of pyrolysis oils obtained by elemental analysis, IR spectroscopy, NMR spectrometry, GC-MS, GC-GC/MS. Based on the presented results, pyrolysis oil usually contains aromatic compounds, water-soluble substances and hydrocarbons. It was found out that there are conflicting data on the chemical composition of the pyrolysis oils of waste tires in the scientific literature. It is proposed to carry out sequential extraction sample preparation of pyrolysis mixtures to increase the reliability and accuracy of the componential and quantitative composition of the GC-MS method. Obviously, a reliable analysis of complex pyrolysis mixtures without preliminary targeted sample preparation seems unlikely.

Keywords: pyrolysis, pyrolysis oils, wastes, GC-MS

For citation. Henarava T. M., Leschev S. M., Sauchyn V. V., Levkina V. V. Preparation and analysis of pyrolysis oils. *Vestsi Natsyyanal`nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 235–249 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-235-249

В мировой практике для переработки и обезвреживания отходов с преобладающей органической частью используются термические, химические, биологические, физико-химические методы и их комбинации [1]. В связи с этим в настоящее время в мире интенсивно проводятся работы, направленные на исследования проблемы переработки отходов и создание комплексных технологических процессов, а также универсального оборудования, которое позволяло бы перерабатывать широкий спектр органических отходов без их предварительной сортировки, сушки и механической обработки (измельчение, фракционирование, брикетирование).

Цель работы – аналитический обзор способов получения и анализа пиролизных масел.

Для реализации термической технологии переработки органических отходов необходимо провести их нагрев до заданной температуры, выдержать при определенной температуре в течение времени, необходимого для полного удаления воды и летучих соединений, затем провести охлаждение и конденсацию парогазовых продуктов, охладить твердые полупродукты.

В процессе термического разложения (термолиза, пиролиза) происходит нагрев содержащихся в отходах органических составляющих, испарение части их и перегрев образующихся паров, а также термическое разложение (термолиз) углеводородов. Тепловая энергия к отходам подводится через их поверхность, так как внутреннее тепловыделение в отходах либо отсутствует, либо является весьма малым по сравнению с необходимыми затратами энергии на процесс термического разложения. Практически во всех процессах термической переработки используют измельченные отходы. Поэтому полное завершение термического разложения органических составляющих отходов протекает до момента прогрева кусков отходов до некоторой (зависит от вида отходов) характерной температуры.

Одной из проблем термолизной переработки отходов является определение выхода продуктов термического разложения и их удельной теплоты сгорания. Для определения выхода продуктов термического разложения любых отходов, содержащих органические составляющие, необходима информация о количестве неорганических составляющих, удельной теплоте сгорания исходных отходов, а также твердых, жидких и газообразных продуктов термического разложения. Нужна также информация об отношении жидких продуктов к твердым.

Информация о составе отходов (количестве неорганических составляющих) в большинстве случаев известна как и величина удельной теплоты сгорания органических составляющих. А для описания процессов термохимической конверсии отходов с преобладающей органической частью и создания инженерных методов расчета оборудования используются полуэмпирические модели, которые, как правило, основаны на данных, полученных в результате экспериментальных исследований выходов жидких, твердых и газообразных продуктов термического разложения и практически не учитывают сами механизмы образования продуктов.

Один из таких подходов представлен в работе [2], в основу которого положен термогравиметрический анализ и гипотеза, основанная на том, что степень термического разложения смеси органических материалов (отходов) является суммой степеней термического разложения основных компонентов смеси. При этом в качестве основных компонентов органических (бытовых) отходов приняты бумага (целлюлоза), древесные материалы (целлюлоза, лигнин и гемицеллюлоза), пластмассы (главным образом полиэтилен), каждый компонент вносит свой процент в продукты разложения в зависимости от его содержания в исходной смеси.

В работе [3] выполнены экспериментальные исследования термической деструкции отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в интервале температур 400–500 °С с целью установления механизмов их термического разложения. Для проведения экспериментов разработан герметичный реактор, подключенный к системам сбора твердой фракции и поглощения газообразных продуктов. Установлено, что зависимость выхода газообразных продуктов разложения от времени в условиях постоянной скорости нагрева носит ступенчатый характер и обусловлена тем, что при температурах ниже температуры деструкции протекает термическое разложение газообразных веществ с поверхности ПЭТФ. Процесс же термической деструкции начинает протекать интенсивно лишь при нагреве до температуры 480–500 °С и заканчивается в течение менее 10 мин. Исследования показали, что твердые продукты представляют собой смесь перфторпарафинов.

В работе [4] экспериментально изучен раздельный пиролиз отходов полиэтилена, полипропилена, полиэфира, поливинилхлорида и полистирола, проводимый при температуре 500 °С и затем при более высоких температурах (1020–1200 °С) с выдержкой в течение 5–15 с. Установлено, что с ростом температуры и увеличением продолжительности пиролиза количество водорода, метана и других низкомолекулярных углеводородов возрастало, а количество углеводородов с более длинными цепочками (С > 7) значительно снижалось.

Количество газообразных компонентов [5–8], получаемых из полиэтилена и полипропилена, нагреваемых в атмосфере азота, почти постоянно при 40%-ном содержании углерода и изменениях температуры от 600 до 1000 °С. Отмечено, что в случае пиролиза в атмосфере водорода при температуре 1000 °С количество образующихся газов увеличивается в два раза. При этом степень газификации полистирола при 1000 °С составляет только 60 % углерода даже в атмосфере водорода. Таким образом, установлено, что с помощью описанной системы появляется возможность контролировать количество образования газообразных продуктов из пластиков при различных условиях.

Согласно модели, представленной в работе [9], существует две стадии пиролиза полимерных отходов: основной пиролиз, вторичный крекинг. На первой стадии образуются водяной пар и летучие продукты, которые содержат широкий спектр углеводородов, а затем протекают вторичные реакции. Кинетика пиролиза включает протекание экзотермической реакции (с поглощением тепловой энергии) в массе полимеров в реакторе и эндотермической реакции (с выделением тепла) в образовавшихся продуктах пиролиза. В процессе термического разложения органических полимеров выделяют четыре основных механизма: свободный разрыв углеводородной цепочки, окончательный разрыв углеводородной цепочки, возгонка и образование поперечных связей (структурообразование). Максимальный выход ароматических углеводородов в процессе пиролиза происходит при температуре 700–800 °С. Выход твердого углеродного продукта уменьшается при увеличении температуры от 300 до 720 °С. Установлено, что на протекание процесса пиролиза влияют следующие параметры: температура, время нахождения летучих продуктов в зоне реакции, давление и вид реакционной среды. Крекинг может протекать только при высоких температурах.

В последние годы во многих странах мира большое внимание уделяется проблеме использования образующихся в возрастающих количествах резинотехнических отходов, в том числе изношенных шин, которые являются одним из самых многотоннажных полимерных отходов.

Необходимо отметить, что наличие серы в шинах и получаемых продуктах представляет одну из проблем методов переработки данного вида отходов. В большинстве случаев необходимо осуществлять дополнительную обработку газообразных, жидких и твердых продуктов переработки шин термохимическими методами для получения коммерческих продуктов и снижения выбросов вредных соединений в окружающую среду. Данные обстоятельства привели к тому, что технологии пиролиза и газификации изношенных шин и других резинотехнических отходов в настоящее время не получили широкого коммерческого распространения. Большинство оборудования находится на уровне экспериментальных или полупромышленных установок.

Высокоразвитые страны (США, Англия, Япония и др.) особое внимание уделяют разработкам технологий, исключающих прямое сжигание резинотехнических отходов. Наибольшее распространение получила технология пиролиза – управляемое термическое разложение автошин с конечным получением продуктов жидкой углеводородной фракции, аналога технического углерода (сажи) и металлического корда. В Англии по технологии пиролиза из 114 тыс. т утилизируемых шин перерабатывается 50 тыс. т. Американская фирма Energy Research Internetional Inc. предлагает к использованию установку Reactor производительностью около 10 тыс. т использованных автомобильных шин в год по усовершенствованной пиролизной технологии. При этом из одной тонны шин производится 606 л дизельного масла, 227 кг высокосортного технического углерода, от 136 до 182 кг стальной проволоки и метан в качестве газообразного топлива.

В работах [10–12] приведены результаты исследования пиролиза шин с точки зрения образования основных компонентов. Методом молекулярной спектроскопии и термического анализа изучены линейные низкомолекулярные каучуки и стирольные каучуковые смеси с различным содержанием стирола. Влияние оксида цинка, серы, технического углерода на термическую деструкцию

линейных каучуков изучено методом термического анализа. Резиновые смеси и шинные компоненты изучены методом термического анализа и газовой хроматографии. Установлено, что спектры летучих продуктов пиролиза резиновых смесей могут быть составлены из спектров их каучуковых компонентов. Многоступенчатые кривые дифференциального термического анализа смесей каучуков могут быть разделены на секции в соответствии с термическим разложением линейных эластомеров. Кривые дифференциального термического анализа шинных деталей могут быть составлены из кривых основных каучуковых компонентов с достаточным приближением из экспериментальных кривых. Из кривых термического анализа выделены формальные кинетические параметры для изучения линейных каучуков. Термическое разложение шинных деталей рассчитано из формальных кинетических параметров для термического разложения их каучуковых составляющих.

С использованием специальной установки для термолиза резиновой крошки получены экспериментальные данные, на основании которых разработана модель [13–15] тепло- и массопереноса при предположении о кольцевой засыпке крошки, постоянстве угла естественного откоса и однородности физических свойств. Расчетные результаты, полученные с использованием данной модели, находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными, полученными на установке производительностью 3 тыс. т/год. Для достижения максимально эффективной площади и коэффициента теплопередачи некоторые важные параметры колонны деструкции с множеством полых дисков оптимизированы на основе ранее разработанной модели тепло- и массопереноса, включая степень перекрытия площади, осевую скорость вращения, порядок расположения, число и угол установки ножей и расстояние между ними.

Результаты исследований пиролиза изношенных шин в коническом реакторе с фонтанирующим слоем при температурах 425, 500, 550 и 610 °C в периодическом процессе представлены в работе [16]. Продукты пиролиза непрерывно анализировались методом газовой хроматографии. Установлено, что температура оказывает существенное влияние на распределение газообразных, жидких, ароматических фракций и гудрона. Экспериментально установлено, что количество газообразных и ароматических фракций возрастает с ростом температуры, в то время как количество жидкой фракции и гудрона уменьшается.

Исследовался пиролиз изношенных шин в реакторе периодического действия при атмосферном давлении [17]. Изучено влияние карбида кальция, используемого в качестве катализатора, на распределение продуктов пиролиза. Выход угольного остатка снижается с увеличением температуры пиролиза, в то время как общий выход газообразной и жидкой фракций возрастает. Получена жидкая фракция с температурой кипения 320 °C. Изучены физические и химические свойства продуктов пиролиза. В результате процесса получено 45 % ароматических, 35 % алифатических и 20 % полярных углеводородов. Данные дистилляции показали, что около 80 % масла имеют точку кипения более 270 °C. Удельный вес, кинематическая вязкость, точка замерзания и дизельный индекс находятся в пределах, соответствующих показателям дизельного топлива. Для угольного остатка определена площадь поверхности до и после кислотной деполимеризации для определения поглощающих характеристик при обработке сточных вод.

Изучено удаление серы из жидких и твердых продуктов, полученных при пиролизе изношенных шин, а также использование угля с малым содержанием серы в качестве топлива. Влияние скорости нагревания и температуры пиролиза изучено в диапазоне температур 325–1000 °C, где происходит основное выделение газов. Установлено, что общее выделение серы в реакции пиролиза практически не так сильно зависит от скорости нагрева, как от максимальной температуры проведения процесса [18–20].

В начальный момент времени перегретый водяной пар, попадая на поверхность кусков изношенных шин, охлаждается и конденсируется. За счет теплоты перегрева и фазового перехода происходит нагрев резины до температуры свыше 100 °C, и процесс конденсации при этом прекращается. Наступает стадия испарения выпавшего конденсата. После испарения всего конденсата продолжается разогрев материала до температуры, при которой наступает термическая деструкция резины.

Экспериментально установлено, что деструкция резины происходит с образованием в начальный момент жидкой фазы (поверхность резины покрывается каплями продуктов деструкции),

которая частично испаряется, а затем частично претерпевает вторичную деструкцию с образованием газообразных продуктов. Установлено, что термическая деструкция резины начинается при температуре 280–300 °С, а заканчивается при 450–500 °С и протекает с поглощением теплоты.

Согласно изложенным выше основным физическим представлениям сформулирована система уравнений баланса массы, количества движения и энергии для реактора, в котором происходит термическая деструкция изношенных шин. Использование данной системы уравнений позволило теоретически описать процесс термического разложения изношенных шин в реакторе со слоем измельченных шин в условиях фильтрации теплоносителя через слой.

В работе [21] описана технология термохимической переработки резиносодержащих материалов в углеводородной среде с получением битумов, мастик, вяжущих, строительных материалов. Технология термической деструкции отходов в среде углеводородных растворителей явилась результатом многолетних исследований в области термохимических процессов переработки вторичных полимерных материалов и прежде всего резинотехнических материалов.

Изучение процесса проводилось на опытно-промышленной установке. В качестве углеводородного растворителя использовались отработанные масла. Исходным сырьем служили бортовые кольца, изношенные и бракованные шины. Процесс термической деструкции состоял из следующих стадий: подготовка материалов и оборудования, стабилизация углеводородного растворителя, термическая деструкция резинотехнических отходов, продувка суспензии растворенной резины газом-носителем и выгрузка готовой продукции [22].

При разложении резинотехнических отходов в среде масел получается суспензия сажи в тяжелом масле, которую можно использовать в качестве топлива вместо мазута, а в некоторых случаях включать в процесс получения каучука. При нагревании изношенной резины в среде углеводородной жидкости в течение 1–5 ч при 204–427 °С получают пиролизное масло, которое при дополнительной обработке превращается в смолу. Его можно вводить в резиновые смеси в дозировках до 50 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Однако разработанная технология не получила широкого распространения вследствие недостаточной изученности экологических аспектов и несовершенства конструкций оборудования.

Важным направлением термической переработки отходов с преобладающей органической частью является получение целевых продуктов, топлив или сырья для производства продукции. В результате термической переработки отходов при средних температурах (300–600 °С) образуются газообразные, жидкие и твердые продукты. В основном данные продукты необходимо дополнительно перерабатывать с целью получения коммерческой продукции [23]. При этом несмотря на то, что газообразные продукты термического разложения органических отходов содержат некоторые ценные составляющие (например, ароматические углеводороды), целесообразно использовать их лишь в качестве топлива для энергетического обеспечения процесса переработки.

Водород и непредельные углеводороды, содержащиеся в восстановительном газе, при температуре свыше 500 °С вступают в реакцию с углеводородными соединениями, содержащимися на поверхности резиновой крошки, образуя пары углеводородных соединений от С5 до С14 и углеводородные газы от С1 до С5. Водяные пары и кислород, нагреваясь за счет тепла твердых продуктов, вступают с оставшимися на их поверхности углеводородами в известные реакции и образуют дополнительный объем восстановительного газа:

$$C_nH_m + O_2 = CO + H_2O + H_2 + CO_2,$$

$$C_nH_m + H_2O = H_2 + CO + CO_2.$$

Использование парогазовой смеси в качестве рабочей среды интенсифицирует тепло- и массообменные процессы, ускоряет термическое разложение отходов и снижает энергозатраты на их разложение.

Известно [24], что теплоемкость перегретого водяного пара примерно в 2 раза выше теплоемкости продуктов сгорания. Теплоемкость газообразных продуктов разложения (после отделения масла), состоящих в основном из метана, водорода, оксида углерода и др., примерно в 2 и более раз выше теплоемкости продуктов сгорания.

Таким образом, парогазовая смесь имеет более высокую теплоемкость, чем продукты сгорания. Вследствие этого такая смесь обладает более высоким теплосодержанием, чем продукты сгорания, а это означает, что для нагрева резиновых отходов до температуры разложения потребуется значительно (в ~2 и более раз) меньшее количество парогазовой смеси, нежели продуктов сгорания. Кроме этого, парогазовая смесь имеет более высокий коэффициент теплообмена, что приводит к интенсификации процессов тепломассопереноса, определяющих производительность установки для переработки отходов.

Известен способ обработки отходов полимерных композиций, включающий их термолиз в реакторе при 400–1500 °С в потоке парогазовой смеси, содержащей перегретый водяной пар, азот и окислы углерода, с образованием твердого углеродного остатка и выделением газообразных продуктов, последующее измельчение углеродного остатка в потоке газообразных продуктов при 350–400 °С и его магнитную обработку, термолиз парогазовых продуктов при 1400–1500 °С [25].

К недостаткам данного способа следует отнести: большой удельный расход энергии, что обусловлено высокой температурой термолиза (до 1500 °С), а также большими при такой температуре тепловыми потерями в окружающую среду; большое количество вредных веществ, образующихся при термическом разложении парогазовых продуктов, и необходимость использования сложных систем очистки; необходимость применения жаропрочных и коррозионностойких материалов для изготовления оборудования, что существенно удорожает получаемые по данному способу целевые продукты.

Известно устройство для термолиза резиновых отходов (неизмельченных шин), включающее реактор в виде кольцевой камеры с газоходом для вывода газовой смеси, люк для загрузки и выгрузки, нагреватель, выполненный в виде нескольких обечаек, оснащенных спиральными пластинами для турбулизации греющего газа, с патрубками подвода и отвода греющего газа, а также газогенератор, работающий на техническом углероде. Причем обечайки нагревателя установлены снаружи и внутри неразъемной кольцевой камеры термолиза, выполненной с возможностью ее поворота вокруг горизонтальной оси при помощи опорного устройства с лебедкой [26].

Недостатки данного устройства: высокий удельный расход энергии на процесс обработки, обусловленный периодичностью работы устройства и большой длительностью термолиза изношенных шин из-за низкоэффективного теплообмена между греющим газом и неизмельченными шинами, имеющими малую удельную поверхность теплообмена; большие выбросы вредных веществ в окружающую среду, вызванные использованием в качестве греющего газа продуктов сгорания топлива, полученного путем газификации технического углерода; высокая взрывоопасность из-за наличия в термолизной камере легковоспламеняющихся продуктов термолиза шин и высокой температуры в камере, что может привести к выбросу в окружающую среду токсичных продуктов.

Известно устройство для обработки резиновых отходов (неизмельченных шин), включающее вертикальный реактор с нагревателем, шлюзовой камерой для загрузки шин сбоку от реактора и шлюзовой камерой разгрузки в нижней части реактора, конденсатор для конденсации части продуктов термолиза, подключенный входом к выходу парогазовой фазы из реактора, и накопительную емкость-отстойник жидкой фазы с краном и расходомером [27]. Шлюзовые камеры загрузки и выгрузки выполнены с водяными затворами с возможностью герметизации реактора. Шлюзовая камера загрузки снабжена транспортером загрузки, который на входе и выходе водяного затвора оборудован прижимными вальцами. Реактор дополнительно снабжен патроном каталитического крекинга и оборудован печью с горелками. Корпус печи выполнен коническим в виде направляющей для нанизывания шин на вершину конуса с транспортера загрузки. В основании конуса печи смонтирован кольцевой инфракрасный излучатель из жаропрочной стали.

Недостатками данного устройства являются: высокий удельный расход энергии на процесс обработки, что вызвано увлажнением шин при их прохождении через водяной затвор и последующими затратами энергии на испарение воды, вносимой с шинами в реактор; низкое качество

получаемого углеродистого остатка термолиза шин из-за осаждения части жидких продуктов термолиза на частицах углеродистого остатка при выгрузке остатка через водяной затвор, на поверхности которого неизбежно конденсируются газообразные продукты термолиза, образуя при этом масляную пленку; высокая взрывоопасность из-за низкой степени надежности водяных затворов, обусловленной неустойчивостью таких затворов при резком росте давления в реакторе.

Разработано устройство для обработки резиновых отходов (неизмельченных шин), включающее реактор термолиза в виде герметичной камеры с газоходами для подачи и вывода газовой смеси, нагреватель газа, подключенный выходом к газоходу для подачи газовой смеси в реактор, конденсатор для конденсации части продуктов термолиза, подключенный входом к выходу реактора, компрессор для циркуляции газовой смеси, подключенный входом к выходу конденсатора и выходом к входу нагревателя, сепаратор с емкостью для сбора жидкости, полученной в результате термолиза [28].

К недостатку данного устройства следует отнести низкое качество получаемых продуктов обработки из-за сложности регулирования процесса отбора газа из камеры термолиза и неэффективного выделения продуктов обработки в сепараторе.

Известно устройство для обработки измельченных резиновых отходов, включающее реактор термолиза в виде камеры с газоходами для подачи и вывода парогазовой смеси, парогенератор, теплообменник для перегрева пара, образующегося в парогенераторе, топку для обогрева теплообменника, вентилятор для циркуляции парогазовой смеси внутри реактора, последовательно подключенные к газоходу для вывода парогазовой смеси из реактора, конденсатор и сепаратор, камеру загрузки и камеру охлаждения и выгрузки, расположенные с двух противоположных сторон реактора и соединенные с ним шлюзовыми затворами, контейнер в камере загрузки на тележке с возможностью его перемещения в реактор и из реактора в камеру охлаждения и выгрузки [10]. Устройство содержит также дисперсную засыпку из огнеупорного материала, образующую газоход из топки в дымовую трубу. Теплообменник выполнен в виде двух соединенных последовательно секций, и выход последней секции подключен к топке, причем дисперсная засыпка размещена между сводом топки и реактором.

Недостатками данного устройства являются: высокий удельный расход энергии на процесс обработки резиновых отходов, обусловленный низкой эффективностью передачи тепла в реакторе к отходам, тепловыми потерями с продуктами сгорания топлива, выбрасываемыми в дымовую трубу, а также необходимостью поддерживать дисперсную засыпку при высокой температуре; большие выбросы вредных продуктов сгорания в окружающую среду, как следствие, сжигания неконденсирующихся газов термолиза и топлива в топке под реактором; низкое качество получаемых продуктов обработки резиновых отходов, вызванное неравномерностью прогрева отходов в реакторе, длительностью нагрева из-за низкой эффективности передачи тепла, а также неравномерностью нагрева самого реактора, у которого нижняя часть над топкой оказывается перегретой, а верхняя часть имеет более низкую температуру.

В работе [29] проведен пиролиз резиновой крошки в установке со шнековым термолизным реактором в среде азота, оксида углерода и водяного пара. Разработанная установка позволяет уменьшить энергетические затраты при термической обработке изношенных шин и снизить вредные выбросы в окружающую среду. В настоящее время проводятся исследования по повышению качества получаемых продуктов.

Таким образом, вопрос пиролиза резинотехнических отходов остается открытым ввиду существующих ограничений отдельных подходов.

Анализ пиролизных масел. Анализ пиролизных продуктов является весьма трудной задачей в связи с их сложностью и многокомпонентностью. Пиролизные масла резинотехнических изделий, биоматериалов, пластика и других отходов содержат различные классы органических веществ с огромным разбросом молекулярной массы, представленных различными классами органических соединений, таких как углеводороды, амиды, фенолы, амины, органические кислоты, сероорганические вещества и др.

Определение химического состава жидких пиролизатов важно как для поиска эффективного способа их очистки и дальнейшего использования в качестве топлива, так и для оценки степени их токсичности. Основными методами анализа пиролизных масел являются газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием, элементный анализ, ЯМР- и ИК-спектроскопия [30].

Пиролизные масла автомобильных шин представляют собой сложную смесь нескольких сотен органических соединений. Основными классами пиролизных смесей являются ароматические углеводороды, алкены, алканы [31]. Кроме указанных углеводородов были идентифицированы хлор-, сера-, азот- и кислородсодержащие органические соединения, включая различные кислоты и спирты.

Ароматические соединения представляют собой соединения с одним и более бензольным кольцом и их алкил-производные: фенантрен, пирен, нафталин, метил-, диметил- и триметилнафталины [32].

Азотсодержащие соединения также присутствуют в маслах и составляют около 3 % от общего количества масла [33]. Эти соединения, вероятно, получены из ускорителей, используемых в составе шин, которые часто представляют собой соединения на основе серы и азота, такие как бензотиазолы, тиомочевины, тиурамы, амины и т. д. Среди сероорганических соединений бензотиазол является единственным идентифицированным компонентом и составляет ≈1 % площади [33, 34].

При исследовании химического состава пиролизных масел ГХ-МС методом большинство пиков не идентифицировано ввиду многокомпонентности смеси [35]. В работе [32] ГХ-МС методом проведен анализ пиролизного масла и обнаружены только алифатические (43,04 %) и ароматические соединения (29,15 %).

В литературе имеется несколько работ, посвященных изучению пиролизных масел изношенных автомобильных шин, в каждой из них представлены свои конкретные методики и цели, а результаты их анализа различаются. В работе [36] проводили анализ только ароматической фракции пиролизных масел с помощью последовательной элюирующей хроматографии и ГХ-МС.

В работе [37] проводили фракционную перегонку масла при атмосферном давлении и полученную фракцию нафты анализировали с помощью ГХ-МС и ИК-спектроскопии, а идентифицировали только азотистые соединения. Авторы работы [38] также проводили перегонку пиролизных масел и идентифицировали ГХ-МС методом и элементным анализом только фракцию легкой нафты (температура кипения < 160 °C), составляющей всего 20 об.% от общего количества масла.

Пиролизные масла содержат значительную долю полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [39–42]. В работе [43] обнаружено, что основными соединениями пиролизного масла являются толуол, диметилциклогексены, этилбензол, ксилолы, стирол, метилоктен, этилметилбензолы, метилэтенилбензолы и лимонен. Следует отметить, что в работе [32] идентифицировали 15,7 % толуола, 21,2 % ксилолов, 6,9 % лимонена во фракции легкой нафты, которая составляла всего ≈ 20 % от общего количества пиролизного масла. Относительное содержание толуола составляет 4,40 %; ксилола – 3,48, лимонена – 5,12 % [37]. Эти концентрации выше, чем концентрации, полученные в работе [38] (толуола – 1,77 %, лимонена – 3,10, ксилолов – 1,68 % и т. д.) и те, которые представлены в работе [34] (толуола – 1,86 %, ксилолов – 1,60, лимонена – 4,00 %).

В научной литературе в составе пиролизных масел также указываются кислородорганические соединения [44, 45], такие как фенолы, органические кислоты, относительное содержание которых составляет до 2–3 % от общей площади пиков хроматограммы. Присутствие этих соединений объясняют термическим разложением кислородсодержащих компонентов шины: стеариновой кислоты и масел-наполнителей.

Разделение, идентификация и количественный анализ целевых компонентов пиролизного масла является сложной задачей. В работах [31, 33, 35] указано, что результаты ГХ-МС метода пиролизных смесей зачастую не однозначны и приводят к неверной интерпретации полученных данных. В работе [44] отмечается проблема идентификации хроматографических пиков, в част-

ности наличие на хроматограмме пиролизного масла двух пиков, регистрируемых масс-детектором как лимонен. Обнаружено [45] несколько одинаковых соединений с различными временами удерживания, например метилциклопентен (7,57 и 7,99 мин), триметилпентан (11,02 и 11,98 мин), диметилциклогексен (15,64, 15,82 и 16,41 мин) и др. Причина такого явления неизвестна и, вероятно, состоит в том, что пики представляют собой не индивидуальные вещества, а их смеси.

Пиролизное масло содержит различные классы соединений с огромным разбросом молекулярной массы органических соединений (от С6 до С28) [46–50]. Неудивительно, что пики соединений с разной молекулярной массой и различной полярностью даже при использовании различных колонок очень часто налагаются.

В работе [51] использовали многомерную газовую хроматографию (ГХ) с линейным модулятором для анализа пиролизных масел. Обычный ГХ анализ проводили с той же системой, но вместо второй колонки использовали инертную колонку для получения сравнительной хроматограммы. В обычной зоне ГХ, к примеру, идентифицировали только два соединения: пропенилфуран и метилфуранон. Для этой же зоны методом многомерной хроматографии зарегистрировали четыре новых соединения: 3,4-диметил-2-гексанон, *n*-ксилол, 2,4-гексадиенал и 1-(ацетилокси)-2-пропанон. Новые соединения, идентифицированные многомерной ГХ, фактически наложились на пики соединений пропенилфурана и метилфуранона. Таким образом, на хроматограмме одним пиком может выходить смесь соединений, а в самом пиролизном масле авторы идентифицировали более 1000 соединений. В работе методами ГХ и ГХ-ГХ-МС [52] провели идентификацию основных компонентов пиролизного масла и также обнаружили, что несколько соединений элюируются в соседние времена удерживания, что приводит к неверным результатам.

Несмотря на то что огромное количество работ посвящено анализу продуктов пиролиза, существует много проблем идентификации пиролизных продуктов. Результаты ГХ-МС и ГХ-ГХ-МС методов в большинстве случаев сомнительны, многочисленные данные противоречивы. На рис. 1 представлены усредненные данные по содержанию классов соединений пиролизных масел резинотехнических изделий.

Методом элементного анализа установлено, что пиролизное масло содержит 4 мас.% серосодержащих соединений, однако ГХ-МС методом надежно идентифицирован только бензотиазол, который составляет около 1 % от общего количества пиролизного масла.

Проблема идентификации пиролизных смесей настолько остра, что разработка достоверного анализа пиролизных масел крайне актуальна, и, по всей видимости, может быть решена методом предварительной пробоподготовки. При этом классические методы кристаллизации и дистилляции,

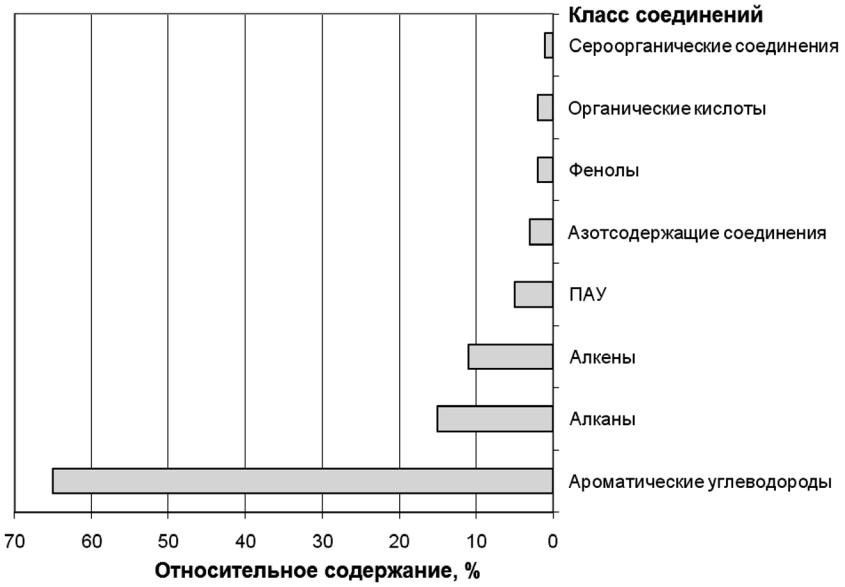


Рис. 1. Результаты анализа пиролизных масел автомобильных шин

Fig. 1. Results of tire pyrolysis oils analysis

широко применяемые как в химической технологии, так и в лабораторной практике, надежного разделения органических веществ зачастую не обеспечивают.

Известно, что экстракционные методы разделения и концентрирования выгодно отличаются простотой, быстротой и эффективностью. Между тем их использование для пробоподготовки пиролизных смесей и последующего их ГХ анализа носит фрагментарный и эмпирический характер [53]. Таким образом, необходимо применение целенаправленного подхода к проблеме идентификации соединений продуктов пиролиза. Разработка методик экстракционной пробоподготовки пиролизных продуктов позволит установить закономерности экстракции основных компонентов пиролизных смесей различными растворителями, выбрать наиболее оптимальные условия разделения и концентрирования их компонентов со схожими свойствами, а также повысить достоверность их анализа хромато-масс-спектрометрическим методом.

Известно, что экстракция широко используется во многих областях промышленности и лабораторной практике. Между тем при анализе пиролизных масел экстракционная пробоподготовка практически не используется. Однако в работах проводят экстракционную пробоподготовку пиролизных масел [54–56]. В работе [57] для анализа пиролизного масла древесины использовали экстракцию растворитель–антирастворитель. Был применен способ получения органической фазы из пиролизного масла путем одновременного добавления гидрофобно-полярного растворителя и воды для разделения фаз. Поскольку добавление в масло гидрофобно-полярного растворителя, такого как дихлорметан, обычно не вызывает фазового расщепления, для улучшения разделения фаз использовали систему дихлорметан–вода. По сравнению с простой экстракцией водой, при экстракции смесью дихлорметан–вода в органическую фазу может диффундировать больше органических соединений из масла. Однако анализ полученного экстракта также будет затруднен ввиду наложения пиков различных классов соединений пиролизной смеси на хроматограмме.

Исходя из приблизительного химического состава пиролизного масла в работе [58] предложена схема его последовательной экстракционной пробоподготовки (рис. 2).

В результате последовательной экстракционной пробоподготовки сложная пиролизная смесь разделена на водорастворимые полярные вещества сравнительно небольшой молекулярной массы, в том числе органические кислоты и основания; водонерастворимые вещества с полярными функциональными группами в молекуле; многокольчатые арены конденсированного строения; алифатические и нафтеновые углеводороды, не содержащие других классов органических соединений.

Схожие результаты были получены для разных образцов пиролизных масел. Сравнение полученных данных по составу пиролизного масла и традиционных нефтей показывает, что они имеют схожий состав по природе и молекулярной массе углеводородов. Таким образом, пиролизные масла могут быть использованы в качестве топлива после предварительной обработки, например гидроочистки.

Таким образом, экстракция водой, водным раствором кислоты, водным раствором щелочи позволяет извлечь гидрофильные основания и кислоты; экстракция этиленгликолем – умеренно гидрофобные соединения; экстракция диметилсульфоксидом – многоядерные арены конденсированного строения, а обработка олеумом позволяет удалить непредельные углеводороды и алкилбензолы из гексанового раствора пиролизного масла. Очевидно, что эффективное разделение органических соединений, отличающихся полярностью и молекулярной массой, может быть достигнуто методом последовательной жидкостной экстракции с использованием воды, полярных органических растворителей и реагентов.

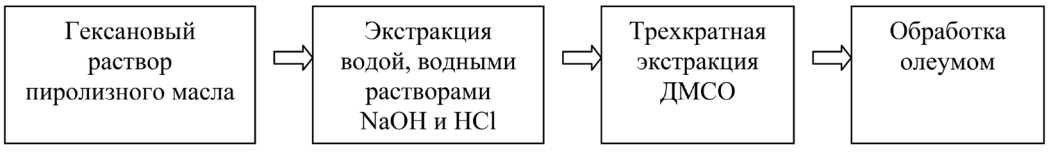


Рис. 2. Схема экстракционной пробоподготовки пиролизного масла

Fig. 2. Scheme of pyrolysis oil extraction sample preparation

Выводы. Представлен аналитический обзор по способам получения пиролизных масел различных отходов. Указаны недостатки существующих способов пиролиза. Показано, что данные о химическом составе пиролизных масел зачастую противоречивы. Достоверность результатов анализа пиролизных смесей сомнительна даже при использовании современных методов ГХ-МС и многомерной хроматографии. Предложено использование предварительной экстракционной пробоподготовки исходного пиролизного масла на классы соединений и смеси со схожими свойствами для повышения достоверности и точности его анализа.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского и Российского фондов фундаментальных исследований в рамках совместного научного проекта (№Х19РМ-014 от 02.05.2019 г. и №19-53-04008 от 13.03.2019 г. Бел_мол_а).

Acknowledgements. The present work was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Basic Research – Russian Foundation for Basic Research through Grants No. X19PM-014 from 02.05.2019 and No. 19-53-04008 from 13.03.2019 bel_mol_a.

Список использованных источников

1. Бахонина, Е. И. Современные технологии переработки и утилизации углеводородсодержащих отходов. Термические методы утилизации и обезвреживания углеводородсодержащих отходов / Е. И. Бахонина // Башкир. хим. журн. – 2015. – Т. 22, № 1. – С. 20–29.

2. Cozzani, V. Devolatization and pyrolysis of refuse derived fuels: characterization and kinetic modeling by a thermogravimetric and calorimetric approach / V. Cozzani, L. Petarca, L. Tognotti // Fuel. – 1995. – Vol. 74, N 6. – P. 903–912. https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)00018-m

3. Зенкевич, И. Г. Экологические и аналитические аспекты термической деструкции фторсодержащих полимеров / И. Г. Зенкевич, М. В. Рагулина, А. А. Родин // Экологич. химия. – 2007. – Т. 16, № 1. – С. 9–17.

4. Juh-Cherng, C. Theoretical and experimental study on the emission characteristics of waste plastics incineration by modified O_2/RFG combustion technology / Chen Juh-Cherng, Huang Jian-Sheng // Fuel. – 2007. – Vol. 86, N 17. – P. 2824–2832. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.008

5. Seidelt, S. Description of the pyrolysis by thermal degradation behavior of main components / S. Seidelt, M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn //Anal. and Appl. Pyrol. – 2006. – Vol. 75, N 1. – P. 11–18. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.002

6. Яцун, А. В. Газообразные продукты пиролиза автомобильных покрышек под действием сверхвысоких частот / А. В. Яцун, П. Н. Коновалов, Н. П. Коновалов // Химия твердого топлива. – 2008. – № 3. – С. 70–75.

7. Method for utilization of rubber wastes by simultaneous pyrolysis with coal: pat. US7317132, USA / Z. Urbanski, R. Depczynski, J. Bujarski, J. Beck; publ. date: 08.01.2008.

8. Rofiqul Islam, M. Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladesh bicycle/rickshaw tire wastes / M. Rofiqul Islam, M. S. Tushar, H. Haniu // J. Anal. and Appl. Pyrol. – 2008. – Vol. 82, N 1. – P. 96–109. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.02.005

9. Способ получения мягчителя резиновой смеси: пат. 2325409 Российская Федерация: МПК C08J11/04 / Т. Б. Минигалиев, В. П. Дорожкин, О. А. Сухова; дата публ.: 27.05.2008.

10. Способ переработки резинотехнических и органических отходов и устройство для его реализации: пат. 2321492 Российская Федерация: МПК B29B17/00 / М. П. Крестовников, А. Л. Снегоцкий; дата публ.: 10.04.2008.

11. Unapumnuk, K. Investigation into the removal of sulfur from tire derived fuel by pyrolysis / K. Unapumnuk, C. Keener Tim, L. Mingming, L. Fuyan // Fuel. – 2008. – Vol. 87, N 6. – P. 951–956. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.036

12. Аристархов, Д. В. Моделирование парового термолиза резиновых отходов / Д. В. Аристархов, Г. И. Журавский // ИФЖ. – 2001. – Т. 74, № 6. – С. 146–151.

13. Zhurauski, H. Rubber: Types, Properties and Uses / H. Zhurauski, V. Zhdanok, N. Pavlukevich. – Nova Science Publishers. – 2011. – 670 p.

14. Аристархов, Д. В. Технологии и оборудование для переработки резинотехнических отходов / Д. В. Аристархов, Г. И. Журавский. – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG, Germany, 2012. – 124 с.

15. Журавский, Г. И. Твердые бытовые отходы в качестве энергетических ресурсов при производстве строительных материалов / Г. И. Журавский, О. Г. Мартинов // Энергоэффективность. – 2014. – № 55. – С. 25–31.

16. Журавский, Г. И. Твердые бытовые отходы в качестве энергетических ресурсов при производстве строительных материалов / Г. И. Журавский, О. Г. Мартинов // Энергоэффективность. – 2014. – № 56. – С. 22–26.

17. Мухутдинов, А. А. Адсорбенты из твердого остатка пиролиза изношенных шин / А. А. Мухутдинов, Г. В. Минхайдарова, Э. А. Мухутдинов // Экология и промышленность России. – 2005. – № 2. – С. 37–39.

18. Рожновский, И. А. Термические технологии переработки органических отходов / И. А. Рожновский, А. С. Матвейчук. – Минск: Юнипак, 2005. – 120 с.

19. Пиролиз: экологические и технологические аспекты / Д. С. Янковой [и др.] // Экология производства. – 2015. – № 6. – С. 52 – 55.

20. Термическая деструкция отходов / Д. С. Янковой [и др.] // Экология производства. – 2013. – № 12. – С. 38–41.

21.Альтернативное топливо из отходов / Г. И. Журавский [и др.] // Инженер–механик. – 2014. – № 2. – С. 9–14.

22. Бернадинер, И. М. Высокотемпературная переработка и обезвреживание жидких, пастообразных и твердых промышленных и медицинских отходов / И. М. Бернадинер, М. И. Бернадинер // Экология и промышленность России. – 2011. – № 4. – С. 19–21.

23. Ramirez-Canon, A. Decomposition of used Tyre Rubber by pyrolysis: enhancement of the physical properties of the liquid fraction using a hydrogen stream / A. Ramirez-Canon, Y. F. Muñoz-Camelo, P. Singh // Environments. – 2018. – Vol. 5, N 6. – P. 72–83. https://doi.org/10.3390/environments5060072

24. Characteristics of pyrolysis products from waste tyres and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber / D. Perondi [et al.] // Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology. – 2016. – Vol. 32, N 4. – P. 213–240. https://doi.org/10.1177/147776061603200403

25. Установка пиролизной переработки углеродсодержащего сырья: пат. 2258078 Российская Федерация: C10B 53/08, B29B 17/00 / Д. С. Стребков, В. В. Шломин, Г. Г. Вылегжанин; дата публ.: 10.08.2005.

26. Способ переработки изношенных шин и устройство для его реализации: пат. 2251483 Российская Федерация: МПК B29B 17/00, B29K 105/06, C08J 11/14 / А. В. Дроздов, В. В. Ковалев, А. С. Могильнер, Н. И. Калацкий; дата публ.: 10.05.2005.

27. Способ переработки твердого углеводородного сырья и установка для переработки твердого углеводородного сырья: пат. 2212430 Российская Федерация: МПК C10G 1/10, C08J 11/00, C08J 11/04 / И. Ф. Даутов, А. Н. Огнев, А. С. Иванчук, Е. А. Иванчук; дата публ.: 20.09.2003.

28. Устройство для переработки резиновых отходов: пат. 2247025 Российская Федерация: МПК B29B 17/00 / О. Г. Мартыненко, Г. И. Журавский, Н. В. Павлюкевич, Э. П. Полесский; дата публ.: 27.02.2005.

29. Lozhechnik, A. V. Pyrolysis of rubber in a screw reactor / A. V. Lozhechnik, V. V. Savchin // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2016. – Vol. 89, N 6. – P. 1482–1486. https://doi.org/10.1007/s10891-016-1517-2

30. Jale, Y. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products / Y. Jale, C. Kornmayer, M. Saglam, M. Yüksel // Fuel Processing Technology. – 2007. – Vol. 88. – P. 942–947. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.05.002

31. Danon, B. A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis / B. Danon, P. van der Gryp, C. E. Schwarz // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2015. Vol. –112. – P. 1–13. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025

32. Williams, P. T. Pyrolysis of waste tyres: a review / P. T. Williams // Waste Management. – 2013. – Vol. 33. – P. 1714–1728. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003

33. Sfetsas, T. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry / T. Sfetsas, C. Michailof, A. Lappas, B. Kneale // Journal of Chromatography A. – 2011. – Vol. 1218, N 21. – P. 3317–3325. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.034

34. Cumali, Y. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine / Y. Cumali // Fuel Processing Technology. – 2011. – Vol. 92 – P. 1129–1135. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009

35. Quek, A. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review / A. Quek, R. Balasubramanian // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2013. – Vol. 101. – P. 1–16. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016

36. Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment / R. Islam [et al.] // International Journal of Environmental Science and Development. – 2010. – Vol. 1, N 1. – P. 89–96. https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18

37. Fractional distillation and characterization of tire derived pyrolysis oil / M. Makhan [et al.] // International journal of engineering technologies. – 2017. – Vol. 3, N 1. – P. 34–43. https://doi.org/10.19072/ijet.280568

38. Wiriyaumpaiwong, S. Distillation of pyrolytic oil obtained from fast pyrolysis of plastic wastes / S. Wiriyaumpaiwong, J. Jamradloedluk // Energy Procedia. – 2017. – Vol. 138. – P. 111–115. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.071

39. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) / N. E. Sánchez [et al.] // Fuel. – 2013. – Vol. 107. – P. 246–253. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.065

40. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid products from pyrolysis of Eucalyptus grands by supercritical fluid extraction and GCMS determination / A. S. Pimentaa [et al.] // Fuel. – 1998. – Vol. 77, N 11. – P. 1133–1139. https://doi.org/10.1016/s0016-2361(98)00031-3

41. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods / L. Poster [et al.] // Anal. Bioanal. Chem. – 2006. – Vol. 386. – P. 859–881. https://doi.org/10.1007/s00216-006-0771-0

42. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil by Curie point pyrolysis coupled to gas chromatography–mass spectrometry, an alternative to conventional methods / S. Bucoa [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2004. – Vol. 1026. – P. 223–229. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.11.065

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

44. Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: Solution of Energy and Environment / M. Rofiqul Islam [et al.] // J. of Environmental Science and Development. – 2010. – Vol. 1, N 1. – P. 89–96. https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18

45. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis / M. F. Laresgoiti [et al.] // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2004. – Vol. 71, N 2. – P. 917–934. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003

46. Kalitko, U. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments / U. Kalitko, M. Chun Yao Wu // Pyrolysis: Types, Processes / eds.: W. S. Donahue, J. C. Brandt. – Nova Science Publishers, Inc., 2009. – P. 1–37.

47. Петренко, Т. В. Пиролиз резиновой крошки / Т. В. Петренко, Ю. А. Новичков // Твердые бытовые отходы. – 2007. – Т. 4, № 10. – С. 6–9.

48. Determination of phenols in pyrolysis oil by on-line coupled microporous membrane liquid-liquid extraction and multidimensional liquid chromatography / Tuulia Hyötyläinen [et al.] // J. Sep. Sci. – 2001. – Vol. 24. – P. 544–550. https://doi.org/10.1002/1615-9314(20010801)24:7<544::aid-jssc544>3.0.co;2-v

49. Mathur, K. Extraction of pyrolysis oil from waste plastics / K. Mathur, C. Shubham // Intern. Research J. of Engineering and Technology. – 2016. – Vol. 3, Iss. 4. – P. 1649–1652.

50. Malko, M. The importance of R-(+)-limonene as the raw material for organic syntheses and for organic industry / M. Malko, A. Wroblewska // Chemik. – 2016. Vol. 70, N 4. – P. 193–202.

51. Analysis of pyrolysis liquids from scrap tires using comprehensive gas chromatography-mass spectrometry and unsupervised learning / P. Rathsack [et al.] // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2014. – Vol. 109. – P. 234–243. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.007

52. Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils / A. Fullana [et al.] // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2005. Vol. 74. – P. 315–326. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.036

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

54. Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends / Manuel Garcia-Perez [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2010. – Vol. 91. – P. 296–305. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.012

55. Vitasari, C. R. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals / C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, André B. de Haan // Bioresource Technology. – 2011. – Vol. 102, N 14. – P. 7204–7210. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.079

56. Li, Hao. Upgrading fast pyrolysis oil: Solvent–anti-solvent extraction and blending with diesel / Hao Li, Shuqian Xia // Energy Conversion and Management. – 2016. – Vol. 110. – P. 378–385. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.043

57. Liquid–liquid extraction of biomass pyrolysis bio-oil / Yi Wei [et al.] // Energy Fuels. – 2014. – Vol. 28, N 2. – P. 1207–1212. https://doi.org/10.1021/ef402490s

58. Экстракционная пробоподготовка пиролизного масла отработанных автомобильных шин при его компонентном и количественном ГХ-МС анализе / С. М. Лещев [и др.] // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 3. – С. 401–409.

References

1. Bakhonina E. I. Modern technologies for the processing and disposal of hydrocarbon-containing waste. Thermal methods for the utilization and neutralization of hydrocarbon-containing waste. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*, 2015, vol. 22, no. 1, pp. 20–29 (in Russian).

2. Cozzani V., Petarca L., Tognotti L. Devolatization and pyrolysis of refuse derived fuels: characterization and kinetic modeling by a thermogravimetric and calorimetric approach. *Fuel*, 1995, vol.74, no.6, pp. 903–912. https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)00018-m

3. Zenkevich I. G., Ragulina M. V., Rodin A. A. Ecological and analytical aspects of thermal destruction of fluorinated polymers. *Ekologicheskaya khimiya = Ecological chemistry*, 2007, vol. 16, no. 1, pp. 9–17 (in Russian).

4. Chen Juh-Cherng., Huang Jian-Sheng. Theoretical and experimental study on the emission characteristics of waste plastics incineration by modified O_2/RFG combustion technology. *Fuel*, 2007, vol. 86, no. 17, pp. 2824–2832. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.008

5. Seidelt S., Müller-Hagedorn M., Bockhorn H. Description of the pyrolysis by thermal degradation behavior of main components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, vol. 75, no. 1, pp. 11–18. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.002

6. Yatsun A. V., Konovalov P. N., Konovalov N. P. Gaseous Products of Microwave Pyrolysis of Scrap Tires. *Solid fuel chemistry*, 2008, vol. 43, no. 3, pp. 187-191. https://doi.org/10.3103/s0361521908030130

7. Urbanski Z., Depczynski R., Bujarski J., Beck J. *Method for utilization of rubber wastes by simultaneous pyrolysis with coal:* Patent 7317132 USA, publ. date 08.01.2008.

8. Rofiqul Islam M., Tushar M. S., Haniu H. Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladesh bicycle/rickshaw tire wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, vol. 82, no. 1, pp. 96–109. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.02.005

9. Minigaliev T. B., Dorozhkin V. P., Sukhova O. A. *A method for obtaining a rubber softener.* Patent RF no. 2325409, publ. date 27.05.2008 (in Russian).

10. Krestovnikov M. P., Snegotskii A. L. *A method for processing rubber and organic waste and a device for its implementation*. Patent RF no. 2321492, publ. date 10.04.2008 (in Russian).

11. Unapumnuk K., Keener Tim C., Mingming L., Fuyan L. Investigation into the removal of sulfur from tire derived fuel by pyrolysis. *Fuel*, 2008, vol. 87, no. 6, pp. 951–956. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.036

12. Aristarhov D. V., Zhuravskii G. I. Modeling of steam thermolysis of rubber waste. *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2001, vol. 74, pp. 146–151 (in Russian).

13. Zhuravskii G., Zhdanok V., Pavlukevich N. *Rubber: Types, Properties and Uses*. Nova Science Publishers, 2011. 670 p.

14. Aristarhov D. V., Zhuravskii G. I. *Technologies and equipment for processing rubber waste.* LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG, Germany, 2012. 124 p. (in Russian).

15. Zhuravskii G. I., Martinov O. G. Solid household waste as energy resources in the production of building materials. *Energoeffektivnost'* [Energy Efficiency], 2014, vol. 55, pp. 25–31 (in Russian).

16. Zhuravskii G. I., Martinov O. G. Solid household waste as energy resources in the production of building materials. *Energoeffektivnost'* [Energy Efficiency], 2014, vol. 56, pp. 22–26 (in Russian).

17. Mukhutdinov A. A., Minkhaidarova G. V., Mukhutdinov E. A., Akmaeva A. A. Adsorbents from the solid residue of used tire pyrolysis. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia*, 2005, no. 2, pp. 37–39 (in Russian).

18. Rozhnovskiy I. A., Matveichuk A. S. *Thermal technologies for processing organic waste*. Minsk, Unipak Publ., 2005. 120 p. (in Russian).

19. Yankovoi D. S., Bederov L. G., Ladygin K. V., Stompel S. I. Pyrolysis: environmental and technological aspects. *Ekologiya proizvodstva* [Production Ecology], 2015, no. 6, pp. 52–55 (in Russian).

20. Yankovoi D. S., Ladygin K. V., Stompel S .I., Bukov V. A., Epinina O. M. Thermal destruction of waste. *Ekologiya proizvodstva* [Production Ecology], 2013, no. 12, pp. 38-41 (in Russian).

21. Zhuravskii G. I., Martinov O. G., Polesskii D. E., Sharanda N. S. Alternative fuel from waste. *Inzhener–mekhanik* [Mechanical Engineer], 2014, no. 2, pp. 9–14 (in Russian).

22. Bernadiner I. M., Bernadiner M. I. High-temperature processing and disposal of liquid, paste-like and solid industrial and medical wastes. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia,* 2011, no. 4, pp. 19–21 (in Russian).

23. Ramirez-Canon A., Muñoz-Camelo Y. F., Singh P. Decomposition of used Tyre Rubber by pyrolysis: enhancement of the physical properties of the liquid fraction using a hydrogen stream. *Environments*, 2018, vol. 5, no. 6, pp. 72–83. https://doi.org/10.3390/environments5060072

24. Perondi D., Scopel B. S., Collazzo G. C., Silva J. P., Botomé M. L., Dettmer A., Godinho M., Vilela A. Characteristics of pyrolysis products from waste tyres and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber. *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*, 2016, vol. 32, no. 4, pp. 213-240. https://doi.org/10.1177/147776061603200403

25. Strebkov D. S., Shlomin V. V., Vylegzhanin G. G. *Pyrolysis unit for processing of carbon-containing raw materials*. Patent RF no. 2258078, publ. date 10.08.2008 (in Russian).

26. Drozdov A. V., Kovalev V. V.,Mogil'ner A. S., Kalatskii N. I. A *method for processing worn tires and a device for its implementation*. Patent RF no. 2251483, publ. date 10.05.2005 (in Russian).

27. Dautov I. F., Ognev A. N., Ivanchuk A. S., Ivanchuk E. A. *Method for processing solid hydrocarbon feedstocks and installation for processing solid hydrocarbon feedstocks.* Patent RF, no. 2212430, publ. date 20.09.2003 (in Russian).

28. Martynenko O. G., Zhuravskii G. I., Pavlyukevich N. V., Polesskii E. P. *Device for processing rubber waste*. Patent RF no. 2247025, publ. date 27.02.2005 (in Russian).

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

30. Jale Y., Kornmayer C., Saglam M., Yüksel M. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology*, 2007, vol. 88, pp. 942–947. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.05.002

31. Danon B., Van der Gryp P., Schwarz C. E. A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, vol. 112, pp. 1–13. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025

32. Williams P. T. Pyrolysis of waste tyres: a review. *Waste Management*, 2013, vol. 33, pp. 1714–1728. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003

33. Sfetsas T., Michailof C., Lappas A., Kneale B. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2011, vol. 1218, no. 21, pp. 3317–3325. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.034

34. Cumali Y. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92, pp. 1129–1135. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009

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

36. Islam M. R., Parveen M., Haniu H., Islam Sarker M. R. Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2010, vol. 1, no. 1, pp. 89–96. https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18

37. Makhan M., Ariful I., Robiul R., Mohammad R. Fractional distillation and characterization of tire derived pyrolysis oil. *International journal of engineering technologies*, 2017, vol. 3, no. 1, pp. 34–43. https://doi.org/10.19072/ijet.280568

38. Wiriyaumpaiwong S., Jamradloedluk J. Distillation of pyrolytic oil obtained from fast pyrolysis of plastic wastes. *Energy Procedia*, 2017, vol. 138, pp. 111–115. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.071

39. Sánchez N. E., Salafranca J., Callejas A., Millera A., Bilbao R., Alzueta M. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). *Fuel*, 2013, vol. 107, pp. 246–253. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.065

40. Pimentaa A. S., Vitala B. R., Bayonabr J. M., Alzagab R. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid products from pyrolysis of Eucalyptus grands by supercritical fluid extraction and GCMS determination. *Fuel*, 1998, vol. 77, no. 11, pp. 1133–1139. https://doi.org/10.1016/s0016-2361(98)00031-3

41. Poster D. L., Schantz M. M., Sander L. C., Wise S. A. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, vol. 386, pp. 859–881. https://doi.org/10.1007/s00216-006-0771-0

42. Bucoa S., Moragues M., Doumenqa P., Noorc A., Mille G. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil by Curie point pyrolysis coupled to gas chromatography–mass spectrometry, an alternative to conventional methods. *Journal of Chromatography A*, 2004, vol. 1026, pp. 223–229. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.11.065

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

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

45. Laresgoiti M. F., Caballero B. M., de Marco I., Torres A., Cabrero M. A., Chomón M. J. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, vol. 71, no. 2, pp. 917–934. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003

46. Kalitko U., Chun Yao Wu M. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments. Donahue W. S., Brandt J. C. (eds.) *Pyrolysis: Types, Processes*. Nova Science Publishers, Inc., 2009, pp. 1–37.

47. Petrenko T. V., Novichkov Yu. A. Pyrolysis of rubber crumbs. *Tverdye bytovye otkhody* [Solid household waste], 2007, vol. 4, no. 10, pp. 6–9 (in Russian).

48. Tuulia Hyötyläinen, Terhi Andersson, Matti Jussila, Susanne K. Wiedmer, Minna Rautiainen, Marja-Liisa Riekkola. Determination of phenols in pyrolysis oil by on-line coupled microporous membrane liquid-liquid extraction and multidimensional liquid chromatography. *Journal of Separation Science*, 2001, vol. 24, pp. 544–550. https://doi.org/10.1002/1615-9314(20010801)24:7<544::aid-jssc544>3.0.co;2-v

49. Mathur K., Shubham C. Extraction of pyrolysis oil from waste plastics. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2016, vol. 3, iss. 4, pp. 1649–1652.

50. Malko M., Wroblewska A. The importance of R-(+)-limonene as the raw material for organic syntheses and for organic industry. *Chemik*, 2016, vol. 70, no. 4, pp. 193–202.

51. Rathsack P., Haseneder R., Rieger A., Gerlach D., Repke J.-U., Otto M. Analysis of pyrolysis liquids from scrap tires using comprehensive gas chromatography-mass spectrometry and unsupervised learning. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, vol. 109, pp. 234–243. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.007

52. Fullana A. Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, vol. 74, pp. 315–326. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.036

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

54. Manuel Garcia-Perez, Jun Shen, Xiao Shan Wang, Chun-Zhu Li. Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends. *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, pp. 296–305. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.012

55. Vitasari C. R., Meindersma G. W., de Haan A. B. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, no. 14, pp. 7204–7210. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.079

56. Hao Li, Shuqian Xia Upgrading fast pyrolysis oil: Solvent–anti-solvent extraction and blending with diesel. *Energy Conversion and Management*, 2016, vol. 110, pp. 378–385. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.043

57. Yi Wei, Hanwu Lei, Lu Wang, Lei Zhu, Xuesong Zhang, Yupeng Liu, Shulin Chen, Birgitte Ahring. Liquid–liquid extraction of biomass pyrolysis bio-oil. *Energy & Fuels*, 2014, vol. 28, no. 2, pp. 1207–1212. https://doi.org/10.1021/ef402490s

58. Leshchev S. M., Henarava T. N., Savchin V. V., Levkina V. V. Extraction sample preparation of pyrolysis oil of waste automobile tires with its component and quantitative GC-MS analysis. *Analitika I control` = Analytics and control*, 2019, vol. 23, no. 3, pp. 401–409 (in Russian).

Информация об авторах

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

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

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

Левкина Валентина Владимировна – аспирант Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (Ленинские горы, 1, 119991, Москва, Российская Федерация). E-mail: jugora@mail.ru

Information about the authors

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

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

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

Valentina V. Levkina – Postgraduate Student of Moscow State University of M. V. Lomonosov (1, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russian Federation). E-mail: jugora@mail.ru

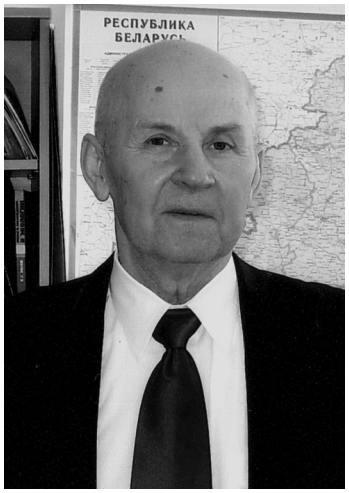
ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

SCIENTISTS OF BELARUS

ВЛАДИМИР ФЕДОРОВИЧ ЛОГИНОВ

(К 80-летию со дня рождения)



8 марта исполнилось 80 лет со дня рождения Владимира Федоровича Логинова, академика, доктора географических наук, профессора, лауреата Государственной премии Республики Беларусь, главного научного сотрудника Института природопользования НАН Беларуси, одного из ведущих белорусских ученых-географов в области климатологии, мониторинга окружающей среды и природопользования.

Родился Владимир Федорович 8 марта 1940 г. в д. Зеленовка Городокского района Витебской области. После окончания школы учился в Геологоразведочном техникуме им. И. И. Малышева (г. Старый Оскол Белгородская область), затем – в Ленинградском высшем инженерном морском училище им. адмирала С. О. Макарова. Научная деятельность В. Ф. Логинова началась с 1965 г., практически сразу после окончания училища, когда он поступил в аспирантуру Ленинградского государственного университета. В 1967 г. В. Ф. Логинов успешно защитил кандидатскую диссертацию «Колебания увлажненности территории Европы в связи с циркуляцией атмосферы и солнечной активностью», которая заложила основы всей последующей научной деятельности, связанной с изучением климата.

В трудовой биографии В. Ф. Логинова – работа в крупнейших научных центрах бывшего Советского Союза: Сибирском институте земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн СО АН СССР (г. Иркутск), Всесоюзном институте гидрометеорологической информации (г. Обнинск), Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова (г. Ленинград), где он длительное время совмещал должности заместителя директора по научной работе и заведующего отделом. Большую роль в жизни Владимира Федоровича как ученого и организатора науки сыграли командировки в Институт исследования плазмы Стэнфордского университета (1975 г.) и во Всемирную метеорологическую организацию (1984 и 1985−1987 гг.).

На протяжении более 50 лет научная работа В. Ф. Логинова была связана с изучением факторов формирования и изменения климата. На первых этапах наибольший его интерес вызывали вопросы, связанные с выяснением общей физической картины характера солнечно-атмосферных связей и выявлением их носителей. Важным результатом оказалось рассмотрение и введение В. Ф. Логиновым в научный оборот нового индекса солнечной активности. Существенным практическим результатом этих работ стали выпуски каталогов индексов солнечной и геомагнитной активности (1979 и 1991 гг.), давно ставшие библиографической редкостью. Дальнейшая работа была направлена на углубленное изучение факторов изменчивости притока солнечной радиации, важнейшим из которых является атмосферный аэрозоль вулканического и антропогенного происхождения.

Высокий научный и интеллектуальный потенциал научных учреждений, творческая атмосфера 1970–1980-х годов, энтузиазм и увлеченность самого исследователя – все это способствовало профессиональному росту В. Ф. Логинова. В перечне важнейших научных трудов этого периода следует назвать ряд монографий: «Солнечно-тропосферные связи» (1969, соавт. Б. И. Сазонов);

«Характер солнечно-атмосферных связей» (1973); «Вулканические извержения и климат» (1984); «Короткопериодные циклические изменения в нижней части атмосферы и гелиогеофизические процессы» (1986, соавт. Б. Г. Шерстюков). В 1982 г. в МГУ им. М. В. Ломоносова Владимиром Федоровичем была успешно защищена докторская диссертация «Изменчивость метеорологических характеристик в различных районах Северного полушария в связи с воздействием климатообразующих факторов».

Особого внимания заслуживает «белорусский» этап в научной биографии В. Ф. Логинова, который начался в 1990 г. Почти два десятилетия Владимир Федорович посвятил административной работе, занимая вначале должность заместителя директора по научной работе, а с 1997 г. – директора Института природопользования НАН Беларуси (в то время – Института проблем использования природных ресурсов и экологии). В. Ф. Логинову пришлось активно заниматься организаторской работой по становлению и развитию нового природоведческого направления научных исследований. Были созданы новые лаборатории, в том числе лаборатория климатологии.

Научные исследования Владимира Федоровича в это время были направлены на получение оценок влияния изменений климата на хозяйственную деятельность и хозяйственной деятельности на климат. В. Ф. Логиновым был выявлен генезис современного потепления климата и в 30-х годах прошлого столетия, установлен характер изменения климата на региональном уровне, показано влияние на климат таких факторов, как мелиорация и урбанизация. Под руководством В. Ф. Логинова выполнено крупномасштабное теоретическое и прикладное исследование климата Беларуси, установлены пространственно-временные закономерности его изменений, разработана Национальная климатическая программа.

Климат в работах В. Ф. Логинова рассматривается не только как важнейший фактор, влияющий на все природные системы и сферы хозяйственной деятельности, но и как изменяющийся природный ресурс. Неоценимое значение для практики природопользования имеют выполненные под его руководством оценки воздействия климата на различные отрасли хозяйства и социальную сферу, разработанные сценарии изменений климата, гидрологических и агроклиматических показателей и их последствий. В последние годы Владимир Федорович особое внимание уделяет вопросам уязвимости и адаптации различных отраслей экономики к изменяющемуся климату.

Важное практическое значение имеют работы ученого, касающиеся оценки агроклиматических ресурсов на территории Беларуси, выполненные совместно с В. И. Мельником и Т. Г. Табальчук. Детальный анализ сумм активных температур, дифференцированное их рассмотрение применительно к городским и сельским метеостанциям позволили уточнить изменение границ агроклиматических зон и более обоснованно подойти к выделению четвертой зоны, возникшей в результате потепления климата в последние десятилетия.

В настоящее время В. Ф. Логинов продолжает исследования по проблемам изменения климата в организованном им в Институте природопользования Центре климатических исследований. Со свойственными ему упорством и генерированием новых идей продолжает исследовать причины глобальных и региональных изменений климата. Используя системы мониторинга наземной сети и спутниковые данные, им совместно с коллегами оценено влияние Мирового океана на гидротермический режим атмосферы; дано объяснение ключевых особенностей современных изменений температуры воздуха в средних и высоких широтах Северного полушария; показано, что руководствуясь только теорией парникового потепления, трудно объяснить ряд особенностей в изменении климата (циклы, скачки и паузы) за последние 140 лет.

Востребованность результатов исследований климата, творческий энтузиазм и большая работоспособность Владимира Федоровича позволили ему в короткие сроки подготовить ряд монографий: «Изменения климата: тренды, циклы, паузы» (2017, соавт. В. С. Микуцкий); «Глобальные и региональные изменения климата: доказательная база и международные соглашения по защите климата» (2018); «Современные изменения глобального и регионального климата» (2019, соавт. С. А. Лысенко) и «Изменение климата Беларуси: причины, последствия, возможности регулирования» (2020, соавт. С. А. Лысенко и В. И. Мельник).

Владимир Федорович много внимания уделяет подготовке и представлению на различных уровнях специальных обзоров и аналитических докладов, посвященных проблемам изменения

климата. Он является одним из авторов первых международных бюллетеней мониторинга глобального климата и государственных докладов о состоянии окружающей среды Республики Беларусь. Под его руководством была налажена подготовка и осуществлялся в 1992–2015 гг. ежегодный выпуск экологического бюллетеня «Состояние природной среды Беларуси».

В. Ф. Логинов − автор более чем 550 научных трудов, в том числе 40 монографий, брошюр, справочников и учебных пособий. Под его редакцией издано более 50 монографий, книг, бюллетеней и сборников научных трудов. Он является членом редколлегий нескольких академических и межведомственных научных журналов, издаваемых в России, Украине и Беларуси.

Признанием научных достижений В. Ф. Логинова в области климатологии явилось избрание его членом-корреспондентом в 1994 г. и академиком НАН Беларуси − в 2000 г. Он лауреат Государственной премии Республики Беларусь в области науки и техники, награжден Почетной грамотой Совета Министров Республики Беларусь, медалью Франциска Скорины, удостоен памятной медали Парламентского Собрания Союза Беларуси и России, медалью Союзного государства «За безупречную службу», является дважды лауреатом премий Национальной академии наук Беларуси. За значительный вклад в развитие гидрометеорологической службы ему присвоено почетное звание «Отличник Госкомгидромета СССР» (1990), а также за значительный научный и практический вклад в охрану природы в 2010 г. ему присвоено звание «Почетный эколог». За достижения в науке и результаты международного сотрудничества В. Ф. Логинов в 2020 г. награжден двумя высшими академическими наградами – Золотой медалью Национальной академии наук Беларуси и Дипломом Почетного доктора Национальной академии наук Украины.

В. Ф. Логинов принимает активное участие в координации научно-исследовательских работ в области географии и природопользования. Он много лет являлся научным координатором Государственной программы ориентированных фундаментальных исследований, являлся членом комиссии по вопросам экологии, природопользования и ликвидации последствий аварий Парламентского Собрания Союза Беларуси и России. Владимир Федорович – один из организаторов Объединенного Научного совета по фундаментальным географическим проблемам при Международной ассоциации Академий наук (МААН), ставшего более чем за 20-летний период деятельности важнейшей дискуссионной платформой по проблемам развития географической науки на постсоветском пространстве. При его активном участии и непосредственном руководстве разработаны Государственная программа «Мониторинг полярных районов Земли и обеспечение деятельности арктических и антарктических экспедиций на 2011–2015 годы» и подпрограмма «Мониторинг полярных районов Земли, создание белорусской антарктической станции и обеспечение деятельности полярных экспедиций на 2016–2020 годы».

Большое внимание В. Ф. Логинов уделяет научно-педагогической деятельности. В течение многих лет он читал лекции в Ленинградском, Иркутском и Белорусском государственных университетах, Международном экологическом университете им. А. Д. Сахарова. Владимир Федорович являлся научным консультантом при выполнении трех докторских диссертаций, под его руководством выполнены и успешно защищены 14 кандидатских диссертаций.

Необходимо отметить активную работу В. Ф. Логинова по популяризации знаний. Он широко известен своими выступлениями на радио и телевидении, по статьям, интервью, комментариям в газетах и научно-популярных изданиях, пользуется большим спросом у представителей средств массовой информации. Отличительная особенность Владимира Федоровича – стремление понять сущность или, как говорит он сам, «физику» процесса. Он специально поднимает и выносит на суд научной общественности дискуссионные вопросы, сознательно их обостряя и делая привлекательными для любознательного читателя.

В. Ф. Логинов увлечен и беззаветно предан науке. Это человек большой эрудиции и широких взглядов, творческих замыслов и научных идей. Владимир Федорович полон энергии и сил, является примером в служении любимому делу всем, кто его знает и окружает.

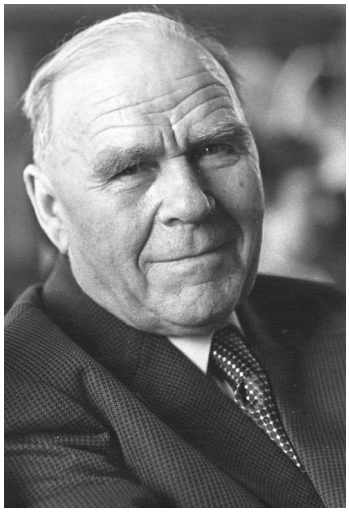
Искренне поздравляем Владимира Федоровича с юбилеем и желаем ему крепкого здоровья, научного долголетия, семейного благополучия, реализации всех творческих замыслов.

Отделение химии и наук о Земле НАН Беларуси
Коллектив Института природопользования НАН Беларуси

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

ГАЎРЫЛА ІВАНАВІЧ ГАРЭЦКІ – АДЗІН З АКАДЭМІКАЎ-ЗАСНАВАЛЬНІКАЎ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

(Да 120-годдзя з дня нараджэння)



10 красавіка 2020 г. споўнілася 120 гадоў з дня нараджэння выдатнага навукоўца, вялікага гуманіста і асветніка, акадэміка Гаўрылы Іванавіча Гарэцкага. Працоўны і творчы шлях Гаўрылы Іванавіча падзелены на два этапы 1930-м годам. Першы этап звязаны з прафесіяй эканаміста і багатай спадчынай у эканамічнай геаграфіі, дэмаграфіі, беларусазнаўстве, арганізацыі ўстаноў сельскай і лясной гаспадаркі, даследчай справы, гідраметэаралагічнай службы. Другі этап адпавядае яго прафесійнай дзейнасці як геолага са значным укладам у інжынерную геалогію пры будаўніцтве важнейшых гідратэхнічных збудаванняў Савецкага Саюза і ў развіццё фундаментальных асноў чацвярцічнай геалогіі і палеапатамалогіі – навукі аб старажытных рэках, заснаванай Г. І. Гарэцкім. Пяць буйных манаграфій пра алювіяльны летапіс геалагічнай гісторыі рэк Камскага басейна, Волгі, Дняпра, Нёмана і Дона залічаны ў класічныя творы па геалогіі і палеапатамалогіі. У 1971 г. Гаўрыле Іванавічу Гарэцкаму была прысуджана Дзяржаўная прэмія СССР «За работы по палеопотамологии, строению аллювия и истории великих прарек Русской равнины в антропогене».

Сучаснікі ведаюць Гаўрылу Іванавіча Гарэцкага як геолага, географа, эканаміста, дэмографа, археолага, мовазнаўцу, дзяржаўнага і грамадскага дзеяча, акадэміка АН БССР, доктара геолага-мінералагічных навук, лаўрэата Дзяржаўных прэмій СССР і БССР, заслужанага дзеяча навукі БССР, як члена рэдкалегіі і тэрміналагічнай камісіі беларускіх энцыклапедычных выданняў, брата класіка беларускай літаратуры Максіма Гарэцкага. Гаўрыла Іванавіч нарадзіўся ў вёсцы Малая Багацькаўка Мсціслаўскага раёна Магілёўскай вобласці ў сям'і сялян. Адзіны з пяці дзяцей атрымаў вышэйшую адукацыю на эканамічным факультэце Ціміразеўскай (тады Пятроўскай) сельскагаспадарчай акадэміі, якую скончыў у 1924 г. У час вучобы ў акадэміі Гаўрыла Гарэцкі стварыў і ўзначаліў Беларускую культурна-навуковую асацыяцыю студэнтаў, вёў актыўную грамадскую працу. Вучоба і праца былі падпарадкаваны ідэі падрыхтоўкі нацыянальнай беларускай інтэлігенцыі для эканамічнага, асветніцкага і культурнага будаўніцтва ў Беларусі.

Актыўная грамадская дзейнасць таленавітага студэнта не засталася без увагі людзей з Лубянкі. Гаўрыла Гарэцкі трапіў у спіс вольнадумных інтэлігентаў, якіх па загаду У. І. Леніна трэба было выслаць за мяжу. У канцы жніўня 1922 г. Гаўрылу Гарэцкага арыштавалі па даносу і ўжо 4 верасня была гатова пастанова Сакрэтнага аддзела ДПУ выслаць яго ў Нямеччыну па абвінавачванні ў антысавецкай дзейнасці. Пакуль рыхтавалі да высылкі здарылася непапраўнае нясшчасце у сям'і Гарэцкіх. Родная сястра Гаўрылы Ганна, якая толькі што прыехала ў Маскву і паступіла на вучобу ў Зоатэхнічны інстытут, 15 верасня несла яму ў турму перадачу, трапіла пад трамвай і праз некалькі дзён памерла. Гаўрылу па яго настойлівай просьбе, хадайніцтве і паручыцельстве камуністаў з акадэміі адпусцілі з турмы на пахаванне сястры. Смерць сястры ў такіх абставінах засталася незагоенай ранай у сэрцы Гаўрылы Гарэцкага на ўсё жыццё.

Маскоўскі перыяд жыцця Гаўрылы Іванавіча адзначаны поўнай адданасцю любімай справе і апантанай навуковай працай дзеля шчаслівай будучыні Беларусі, калі Гаўрыла Гарэцкі ў 1924–1925 гг. вучыўся ў аспірантуры Навукова-даследчага інстытута сельскай гаспадаркі па спецыяльнасці «эканамічная геаграфія», выкладаў гэты прадмет па-беларуску ў Камуністычным універсітэце нацыянальных меншасцей Захаду і працаваў над манаграфіяй «Народны прыбытак Беларусі» (Менск, 1926 г.).

У 1925 г. Гаўрыла Іванавіч з сям'ёй пераязджае ў Беларусь, у горад Горкі, дзе працуе дацэнтам, загадчыкам кафедры сельскагаспадарчай эканомікі і эканамічнай геаграфіі ў Беларускай дзяржаўнай акадэміі сельскай гаспадаркі. З 1925 г. ён сябра Інстытута беларускай культуры (ІБК), з 1927 г. – сябра Прэзідыума і Навуковай Рады гэтай установы. У 1926 г. ІБК накіроўвае Г. І. Гарэцкага ў камандзіроўку ў Германію, Польшчу і Данію. У гэтым годзе выйшлі з друку яго даследаванні аб сельскай гаспадарцы і насельніцтве Гомельскай губерні, якія паспрыялі вырашэнню пытання аб уключэнні Гомельшчыны ў склад БССР.

У 1927 г. Г. І. Гарэцкага прызначаюць дырэктарам новага Беларускага навукова-даследчага інстытута сельскай і лясной гаспадаркі імя У. І. Леніна. На гэтай пасадзе Гаўрыла Іванавіч цалкам аддаўся рэалізацыі сваіх планаў арганізацыі сельскагаспадарчай навукі і практыкі. Ён быў адным з самых адукаваных эканамістаў краіны і ведаў, як зрабіць Беларусь заможнай з прыбытковай сельскай гаспадаркай па прыкладу развітай у гэтых адносінах Данії. Летам 1927 г. Г. І. Гарэцкі зноў едзе ў камандзіроўку ў Польшчу і Германію. У выніку паездкі ім напісана кніга «Межы Заходняй Беларусі ў Польшчы» (Менск, 1928). У канцы 1928 г. 28-гадовага дырэктара інстытута абіраюць у склад першых правадзейных членаў Беларускай акадэміі навук (БАН, так называлася НАН Беларусі пры яе заснаванні), у якую рэарганізавалі Інбелкульт. Ён быў самым маладым з абраных акадэмікаў і застаецца ім да гэтага часу.

Гады працы ў Інбелкульце, БАН і Інстытуце лясной і сельскай гаспадаркі былі і гадамі актыўнага ўдзелу Гаўрылы Гарэцкага ў дзяржаўным будаўніцтве як сябра Цэнтральнага Выканаўчага Камітэта БССР і Прэзідыума Камітэта па хімізацыі народнай гаспадаркі БССР пры СНК БССР, сябра статыстычнай планавай камісіі пры ЦСУ БССР і Камісіі перспектыўнага планавання Дзяржплана БССР і іншых дзяржаўных органаў. Трэба адзначыць яшчэ актыўны ўдзел Гаўрылы Іванавіча ў працы Інбелькульта па стварэнні першай беларускай энцыклапедыі, тады быў падрыхтаваны і набраны першы том, але пасля арышту большасці яе стваральнікаў набор быў рассыпаны.

Усё абрынулася 24 ліпеня 1930 г., калі Г. І. Гарэцкага арыштавалі і абвінавацілі як па справе неіснуючага, выдуманнага ў ДПУ «Саюза вызвалення Беларусі», так і, галоўным чынам, па справе Працоўнай сялянскай партыі, якая быццам бы была арганізавана прафесарамі Пятроўскай (тады ўжо Ціміразеўскай) сельскагаспадарчай акадэміі М. Д. Кандрацьевым, А. В. Чаянавым, А. А. Рыбнікавым і інш., стваральнікам і адным з кіраўнікоў Беларускага філіяла якой быццам бы быў Г. І. Гарэцкі. Яго прысуджаюць да вышэйшай меры пакарання, але замяняюць на 10 гадоў канцлагераў. У час следства ў красавіку–сакавіку 1931 г. ў Менску ў пісьмовых паказаннях Гаўрыла Гарэцкі даў справаздачу аб сваёй навуковай, грамадскай і арганізацыйнай дзейнасці, ў тым ліку падрабязна пра горацкі і мінскі перыяды жыцця, маючы надзею, што архівы КДБ усё ж будуць даступныя для вывучэння. І сапраўды, за кароткі момант такой даступнасці на пачатку 1990-х гадоў удалося адшукаць і прачытаць справы братоў Гарэцкіх і апублікаваць гаротную праўду аб іх лёсе (Р. Г. Гарэцкі «Ахвярую сваім Я», 1998 г., «Браты Гарэцкія», 2008 г. і інш.).

Прысуд на доўгія гады адрывае Гаўрылу Іванавіча Гарэцкага ад роднай Беларусі і любімай справы, ад сям'і. Яго высылаюць у Салавецкі лагер асобага прызначэння. Гаўрыла Іванавіч ў ГУЛАГу трапіў ў Беламорска-Балтыйскі камбінат (ББК) НКУС (пасёлак Мядзведжая Гара Карэльскай АССР), дзе ў 1931–1939 гг. працаваў на будаўніцтве Беламорска-Балтыйскага канала і звязаных з ім гідратэхнічных збудаваннях як інженер-геолаг і навуковы супрацоўнік. У 1934 г. датэрмінова вызвалены з Беламорска-Балтыйскага папраўча-працоўнага лагера АДПУ за ўдарную працу, аднак і пасля вызвалення яго прымусілі працаваць ў ББК НКУС у той жа Мядзведжцы.

У 1937 і 1938 гг. арыштаваны яшчэ два разы па артыкуле 58-6 (шпіянаж на карысць польскай і нямецкай разведак) і зноў прысуджаны да вышэйшай меры пакарання, але абставіны склаліся так, што ён пазбег расстрэлу і ў 1939 г. быў вызвалены. У 1939–1942 гг. Г. І. Гарэцкі – галоўны геолаг у сістэме Галоўпрамбуда Наркамату абароны НКУС, з 1942 па 1969 г. ў арганізацыях Гідрапраекта НКУС, дзе займаў пасады ад галоўнага геолага да намесніка начальніка аддзела і галоўнага спецыяліста Аддзела інжынернай геалогіі (г. Дзедаўск Маскоўскай вобласці).

У часы Другой сусветнай вайны працаваў на ўзвядзенні абарончых збудаванняў. Пасля вайны ўдзельнічаў у геолага-інжынерных вышуканнях і будоўлях амаль усіх буйнейшых ГЭС у Расіі і Украіне (Горкаўская, Куйбышаўская, Саратаўская, Канеўская, Кахоўская, Цымлянская і інш.),

каналаў (Волга–Данскі, Сальскі, Азоўскі і інш.), вадасховішчаў, абвадняльных, арашальных і шлюзавых сістэм. За час працы ў Гідрапраекце Г. І. Гарэцкі стаў аўтарытэтным інжынерам-геолагам і геолагам-чацвярцічнікам. Паводле багатага матэрыялу, сабранага ім на Кольскай паўвыспе, ў 1945 г. абараніў кандыдатскую, а праз год – аб неагенавых і чацвярцічных адкладах Сярэдняй Камы – доктарскую (1946 г.) дысертацыі, абедзве ў Геалагічным інстытуце АН СССР. З 1948 г. ён член Бюро, ў 1967–1983 гг. – старшыня Камісіі АН СССР па вывучэнні чацвярцічнага перыяду і савецкай секцыі Міжнароднага саюза па вывучэнні чацвярцічнага перыяду (INQUA).

У 1954 г. пастановай Прэзідыума ВС СССР з Г. І. Гарэцкага знята судзімасць. Здавалася, мара аб вяртанні на Радзіму вось-вось збудзецца, у гэтым дапамагаў Гаўрыле Іванавічу Якуб Колас, тагачасны віцэ-прэзідэнт АН БССР. У 1958 г. Г. І. Гарэцкі рэабілітаваны, у званні акадэміка АН БССР адноўлены 28 верасня 1965 г. па спецыяльнасці геалогія. Але нават пасля рэабілітацыі ён змог вярнуцца на сталае жыццё ў Беларусь праз 11 доўгіх гадоў, маючы галоўнай мэтай вывучэнне геалогіі, выяўленне карысных выкапняў як неабходнай падставы гаспадарчага росквіту. У 1966 г. Гаўрылу Іванавіча залічылі старшым навуковым супрацоўнікам у Лабараторыю геахімічных праблем АН БССР па сумяшчэнні. На пачатку 1969 г. ён атрымаў пасаду загадчыка Сектара палеагеаграфіі антрапагенавага перыяду і кватэру на вуліцы Акадэмічнай, 13, і разам з жонкай Ларысай Восіпаўнай і яе маці пераехаў у г. Мінск.

Другі мінскі перыяд – 20 апошніх гадоў жыцця Гаўрылы Іванавіча – быў шчаслівым часам плённай навуковай, арганізацыйнай, грамадскай і асветніцкай працы. Работы Гаўрылы Іванавіча ад пачатку яго сталых даследаванняў у Беларусі паднялі на новы ўзровень вывучэнне чацвярцічнай геалогіі (антрапагену) тэрыторыі Беларусі. Г. І. Гарэцкі ўзгадаваў вялікі калектыў навукоўцаў і стварыў знакамітую беларускую школу спецыялістаў у розных галінах гэтай навукі, арганізаваў і ўзначаліў працу Беларускай антрапагенавай камісіі АН БССР. За кароткі час у аддзеле Г. І. Гарэцкага было падрыхтавана 15 кандыдатаў навук – палінолагі, палеакарполагі, дыятамісты, тэрыёлагі, палеаэнтамолагі, мікрафаўністы, геолагі, палеагеамарфолагі, з імі працавалі таксама кваліфікаваныя літолагі і мінералогі. Гэты калектыў вывучаў не толькі геалогію і палеагеаграфію антрапагену, але адклады і геалагічныя падзеі неагену і палеагену. Многія з яго вучняў абаранілі доктарскія дысертацыі. У Аддзеле геалогіі і палеапатамалогіі антрапагену Інстытута геахіміі і геафізікі АН БССР (так працяглы час называўся аддзел) пры ўзначальванні яго акадэмікам Г. І. Гарэцкім працавала адначасова да 34 спецыялістаў. Палявыя экспедыцыі па 10–15 чалавек, якімі кіраваў Гаўрыла Іванавіч, штогод ад мая да кастрычніка праводзілі збор фактычнага матэрыяу па ўсёй тэррыторыі Беларусі і ў сумежных рэгіёнах Прыбалтыкі, Расіі і Украіны ў агаленнях горных парод і па керну свідравін. Гаўрыла Іванавіч падтрымліваў цесныя навуковыя кантакты з многімі выдатнымі вучонымі СССР, і яго супрацоўнікі пастаянна карысталіся кансультацыямі і дапамогай вядомых геолагаў-чацвярцічнікаў, палеантолагаў, палеагеографаў і іншых спецыялістаў, каб апрацаваць і ўсебакова вывучыць багатыя зборы палявых даследаванняў. На падставе гэтых матэрыялаў і даных геалагічнай здымкі пад яго кіраўніцтвам паплечнікамі і вучнямі былі распрацаваны новыя стратыграфічныя схемы антрапагену і неагену Беларусі (1981 г.), выдана карта чацвярцічных адкладаў БССР маштабу 1 : 500 000 (1980 г.), даследавана будова і гісторыя фарміравання паасобных узвышшаў Беларускай грады, выканана дэталёвае карціраванне субчацвярцічнай паверхні Панямоння і дробнамаштабнае ўсёй тэрыторыі Беларусі. У 1986 г. калектыў беларускіх геолагаў на чале з Г. І. Гарэцкім быў адзначаны Дзяржаўнай прэміяй БССР «За распрацоўку і ўкараненне навуковых асноў геалогіі антрапагену і геамарфалогіі ў практыку геолагаразведачных работ у рэспубліцы». Вось яшчэ некаторыя фундаментальныя вынікі даследавнняў Гаўрылы Іванавіча на тэрыторыі Беларусі: распрацоўка і сцвярджэнне вучэння аб ледавіковых лагчынах і асноў геалагічнага раяніравання на падставе вывучэння палеагеаграфічных арэн, абгрунтаванне сувязі паміж канцовымі ледавіковымі градамі і субшыротнымі ледавіковымі лагчынамі, што адлюстравана ў «правісанні» да поўдня далін такіх рэк, як Нёман і Вілія, абазначэнне асноўных вузлоў сінтэзу ў чацвярцічнай геалогіі Беларусі, стварэнне Музею валуноў пад адкрытым небам каля будынку інстытута ва Ўруччы. Гаўрыла Іванавіч апублікаваў 224 работы, у тым ліку манаграфіі і навукова-папулярныя артыкулы. Яго кнігі – «Аллювиальная летопись Великого Пра-Днепра» (Москва, 1970 г.) і «Особенности палеопотамологии ледни-

ковых областей (на примере Белорусского Понеманья)» (Минск, 1980 г.) – крыніцы багатага фактычнага матэрыялу, метадычных інструментаў і фундаментальных законаў для пазнання геалогіі і палеапатамалогіі антрапагену Беларусі і ўсёй ледавіковай вобласці Еўропы.

Г. І. Гарэцкі ўзнагароджаны трыма Ганаровымі граматамі ВС БССР, 14 медалямі і орэдэнамі, сярод іх ордэн Працоўнага Чырвонага сцяга БССР (1930), два ордэны Працоўнага Чырвонага Сцяга (1952, 1971), ордэн Кастрычніцкай Рэвалюцыі (1979). У гонар яго вучоныя назвалі 13 відаў выкапнёвых раслін і жывёл, дзеля ўшанавання памяці Гаўрылы Іванавіча штогод праводзяцца навуковыя канферэнцыі. Заір Азгур стварыў скульптурны партрэт акадэміка Г. І. Гарэцкага, на будынку былога Інстытута геахіміі і геафізікі НАН Беларусі змешчана мемарыяльная дошка з барэльефам акадэміка работы Аляксандра Шатэрніка. Пра жыццё і творчасць акадэміка Гаўрылы Іванавіча Гарэцкага апублікаваны кнігі і шматлікія артыкулы Алеся Адамовіча, Ніла Гілевіча, Радзіма Гарэцкага, Мікалая Ількевіча, Эмануіла Іофе, Міхася Мушынскага і іншых аўтараў. У 2000 г. выйшла кніга ўспамінаў, артыкулаў і дакументаў да 100-годдзя Гаўрылы Іванавіча «Акадэмік Гаўрыла Гарэцкі», у 2002 г. ў выдавецтве «Беларускі кнігазбор» выданы том «Гаўрыла Гарэцкі. Выбранае», у 2012 г. ў серыі «Научно-биографическая литература» Расійскай акадэміі навук апублікавана кніга «Гавриил Иванович Горецкий» (авторы Р. Г. Горецкий, В. И. Оноприенко).

Гаўрыла Іванавіч памёр у г. Мінску 20 кастрычніка 1988 г. На яго магіле на Паўночных могілках на помніку-валуне змешчаны барэльефны партрэт работы Валяр'яна Янушкевіча – Гаўрыла Іванавіч прыклаў руку да сэрца з падзякай, што ён пахаваны ў роднай зямлі і што яго наведваюць дарагія яму людзі.

Р. Г. Гарэцкі, А. В. Мацвееў, А. А. Махнач, Р. Я. Айзберг,
Г. І. Каратаеў, А. В. Кудзельскі, Р. Э. Гірын, Р. А. Зінава, Т. В. Якубоўская