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

ВЕСЦІ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2025. Т. 61, № 1

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2025. Т. 61, № 1

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

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

Журнал входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в международную базу данных Scopus и базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)

Главный редактор

Алексей Валентинович Труханов – 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
Н. И. Минич (*ведущий редактор журнала*) – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь
В. Е. Агабеков – Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
М. В. Артемьев – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

М. А. Богдасаров – Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Брест, Беларусь
И. В. Войтов – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
А. И. Иванец – Министерство образования Республики Беларусь, Минск, Беларусь
С. В. Какарека – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Е. Н. Калиниченко – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. И. Кулак – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Г. Левашкевич – Отделение химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
И. А. Левицкий – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
В. И. Поткин – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Д. В. Свиридов – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
С. А. Усанов – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. А. Хрипач – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. В. Янцевич – Институт биоорганической 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, Россия
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 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Сайт: vestichem.belnauka.by

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.
Серия химических наук. 2025. Т. 61, № 1.
Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Н. И. Минич*
Компьютерная верстка *Л. И. Кудерко*

Подписано в печать 10.02.2025. Выход в свет 26.02.2025. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 40 экз. Заказ 23.
Цена: индивидуальная подписка – 14,48 руб., ведомственная подписка – 33,64 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, 220084, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2025

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

PROCEEDINGS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2025, vol. 61, no. 1

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

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

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

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

Aleksey V. Trukhanov – Department of Chemistry and Earth Science 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
Natallia I. Minich (*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
Mikhail V. Artemyev – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Maksim A. Bogdasarov – Brest State A. S. Pushkin University, Brest, Belarus
Igor V. Voitov – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
Andrei I. Ivanets – Ministry of Education of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus
Sergey B. Kakareka – Institute of Nature Management 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
Anatoly I. Kulak – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir G. Levashkevich – Department of Chemistry and Earth Science of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Ivan A. Levitsky – Belarusian State University of Technology, 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
Sergey A. Usanov – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir A. Khripach – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vadim V. Shmanai – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Aleksey V. Yantsevich – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Science 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, Novosibirsk, Russia
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 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Website: vestichem.belnauka.by

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.
Chemical series, 2025, vol. 61, no. 1.
Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *N. I. Minich*
Computer imposition *L. I. Kudzerko*

It is sent of the press 10.02.2025. Appearance 26.02.2025. Format 60×84 1/8. Offset paper.
The press digital. Printed pages 10,23. Publisher`s signatures 11,3. Circulation 40 copies. Order 23.
Price: individual subscription – 14,48 byn., departmental subscription – 33,64 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, 220084, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2025

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

ЗМЕСТ

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

Гайдаш А. А., Кулак А. И., Крутько В. К., Мусская О. Н., Кульчицкий В. А., Скроцкая К. В., Кульбицкая Л. В., Крутько Е. Н. Влияние температуры, микроструктуры и внутримолекулярной динамики фибриллярного коллагена на апатитогенез в скаффолдах 7

Гусейнова Т. И., Али-заде Г. А., Алиева М. Г., Ярыев В. М. Исследование кинетических закономерностей окислительного превращения пропилена в акролеин на модифицированном клиноптилолите 24

Огородников В. Э., Едчик А. В., Пристромова Ю. И., Барановская А. В., Корчевская А. Г., Юнусов Х. Э., Сарымсаков А. А., Рашидова С. Ш., Алиновская В. А., Бычковский П. М., Юркштович Т. Л. Стабилизированные фосфатом декстрана наночастицы селена для создания пролонгированной формы доксорубицина 30

Соломянский А. Е., Акулова В. М., Мельникова Г. Б., Гурина З. С., Синькевич Ю. В., Агабеков В. Е. Супергидрофобные и олеофобные композиционные покрытия на основе наночастиц диоксида кремния и полиэтилцианоакрилата 41

Хаминец С. Г., Матвейчук С. В., Тычинская Л. Ю. Влияние природы углеродного носителя на электронные и структурные свойства нанесенного палладия 46

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

Лишай А. В., Мэнвэй Ли, Мамаев А. В., Мелеховец Н. А., Кузнецова Т. Ф., Цыганкова Н. Г., Савицкая Т. А., Гриншпан Д. Д. Получение активированных углей из различных видов целлюлозосодержащего сырья с использованием ортофосфорной кислоты 56

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Дикусар Е. А., Акишина Е. А., Ковальская С. С., Стёпин С. Г., Поткин В. И. Синтез атофансодержащих бензоциклопентахинолинов, бензакридинов и бисбензакридинов 65

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Ещенко Л. С., Воронцов Р. А., Блинов В. С. Получение пигментного материала конверсией железного купороса в присутствии неорганических добавок 73

НАВУКІ АБ ЗЯМЛІ

Кухарчик Т. И., Чернюк В. Д., Козыренко М. И., Хомич В. С., Кулакович В. Н., Крылович А. В., Басалай Е. Н., Забродская Е. Н. Содержание полибромдифениловых эфиров в техногенных отложениях в Беларуси 80

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

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

Gaidash A. A., Kulak A. I., Krut'ko V. K., Musskaya O. N., Kulchitsky V. A., Skrotskaya K. V., Kulbitskaya L. V., Krutsko E. N. Effect of temperature, microstructure and intramolecular dynamics of fibrillary collagen on apatitogenesis in scaffolds 7

Huseynova T. I., Ali-zadeh G. A., Aliyeva M. Q., Yariyev V. M. Study of kinetic regularities of the oxidative conversion of propylene to acrolein on a modified clinoptilolite 24

Ogorodnikov V. E., Edchik A. V., Pristromova Yu. I., Baranovskaya A. V., Korchevskaya A. G., Yunusov Kh. E., Sarymsakov A. A., Rashidova S. Sh., Alinovskaya V. A., Bychkovsky P. M., Yurkshtovich T. L. Dextran phosphate stabilized selenium nanoparticles for creating a prolonged-release form of doxorubicin 30

Salamianski A. E., Akulova V. M., Melnikova G. B., Huryna Z. S., Sinkevich Yu. V., Agabekov V. E. Superhydrophobic and oleophobic composite coatings based on silicon dioxide nanoparticles and polyethyl cyanoacrylate ... 41

Khaminets S. G., Matveichuk S. V., Tychinskaya L. Yu. Influence of carbon support action on the deposited palladium electronic and structural characteristics..... 46

COLLOIDAL CHEMISTRY

Lishai N. V., Mengwei Li, Mamaev A. V., Melekhovets N. A., Kouznetsova T. F., Tsyhankova N. G., Savitskaya T. A., Hrynshpan D. D. Production of activated carbons from different types of cellulose-containing raw materials using orthophosphoric acid 56

ORGANIC CHEMISTRY

Dikusar E. A., Akishina E. A., Koval'skaya S. S., Stepin S. G., Potkin V. I. Synthesis of atophane-containing benzocyclopentaquinolines, benzacridines and bisbenzacridines..... 65

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Yeshanko L. S., Vorontsov R. A., Blinov V. S. Obtaining pigment material by conversion of green vitriol in the presence of inorganic additives..... 73

EARTH SCIENCES

Kukharchyk T. I., Chernyuk V. D., Kazyrenka M. I., Khomich V. S., Kulakovich V. N., Krylovich A. V., Basalai E. N., Zabrodskaya L. N. The polybromodiphenyl ethers content in technogenic deposits in Belarus 88

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

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 547.962.9:553.641
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-7-23

Поступила в редакцию 25.09.2024
Received 25.09.2024

А. А. Гайдаш[1], А. И. Кулак[1], В. К. Крутько[1], О. Н. Мусская[1], В. А. Кульчицкий[2], К. В. Скроцкая[3], Л. В. Кульбицкая[1], Е. Н. Крутько[1]

[1]Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Институт физиологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[3]Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, МИКРОСТРУКТУРЫ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ФИБРИЛЛЯРНОГО КОЛЛАГЕНА НА АПАТИТОГЕНЕЗ В СКАФФОЛДАХ

Аннотация. Изучены структура и физико-химические свойства скаффолдов, полученных из коллагенового геля с использованием соединительнотканных оболочек паравертебральных сухожилий крыс Вистар. Скаффолды получали при 37 °С (пленчатый) и 6 °С (объемный). При отвердевании в каркасах формируются клубковая и внеклубковая фракции, что характерно для коллагеновых гелей, полученных из сухожильных мембран. Соотношение объемов фракций определяют структура пор и кинкинг коллагеновых фибрилл. В пленчатом скаффолде формируются поры закрытого типа с ослабленным кинкингом, что приводит к доминированию внеклубкового каркаса. В объемном скаффолде интенсифицируется кинкинг, формируются поры открытого типа, что определяет доминирование клубкового каркаса. Морфогенетическими факторами формирования доминантных фракций являются упорядочение и повышенная жесткость, субдоминантных – хаотизация и эластизация коллагеновых каркасов. Фибриллярный коллаген подвергается экстра- и интрафибриллярной минерализации *in situ* со структурированием кальцийфосфатов по апатитовому направлению. Микромеханические свойства скаффолдов индуцируют экстрафибриллярный синтез и определяют направление апатитогенеза: на жестких матрицах синтезируется стехиометрический гидроксиапатит, на рыхлых – карбонат-гидроксиапатиты. Интрафибриллярный синтез в сочетании с температурой определяют степень кристалличности, состав катионных и анионных подрешеток гидроксиапатитов. На матрицах фибриллярного коллагена с упрочненными связями пептидных и карбонатных групп формируется стехиометрический гидроксиапатит, степень кристалличности которого модерируется температурой: чем выше температура синтеза, тем выше степень кристалличности и насыщенность кальцием. На матрицах с ослабленными пептидными и С–О связями формируются карбонат-гидроксиапатиты, в которых замещения в анионной подрешетке регулируются температурой: при повышенной температуре CO_3^{2-} группы замещают преимущественно OH^-, при пониженной – PO_4^{3-} группы.

Ключевые слова: коллаген-апатитовые скаффолды, апатитогенез, стехиометрический гидроксиапатит, карбонат-гидроксиапатит, структурирование кальцийфосфатов, фибриллярный коллаген, минерализация *in situ*

Для цитирования. Влияние температуры, микроструктуры и внутримолекулярной динамики фибриллярного коллагена на апатитогенез в скаффолдах / А. А. Гайдаш, А. И. Кулак, В. К. Крутько [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 1. – С. 7–23. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-7-23

A. A. Gaidash[1], A. I. Kulak[1], V. K. Krut'ko[1], O. N. Musskaya[1], V. A. Kulchitsky[2], K. V. Skrotskaya[3], L. V. Kulbitskaya[1], E. N. Krutsko[1]

[1]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[3]Research Institute of Physical and Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

EFFECT OF TEMPERATURE, MICROSTRUCTURE AND INTRAMOLECULAR DYNAMICS OF FIBRILLARY COLLAGEN ON APATITOGENESIS IN SCAFFOLDS

Abstract. The structure and physicochemical properties of scaffolds obtained from collagen gel using connective tissue sheaths of paravertebral tendons of Wistar rats were studied. The scaffolds were obtained at 37 °C (filmy) and 6 °C (volumetric). During hardening, the scaffolds form globular and extraglomerular fractions, which is typical for collagen gels obtained from tendon membranes. The ratio of the fraction volumes is determined by the pore structure and kinking of collagen fibrils. In the filmy scaffold, closed-type pores with weakened kinking are formed, which leads to the dominance

of the extraglomerular scaffold. In the volumetric scaffold, kinking is intensified, open-type pores are formed, which determines the dominance of the globular scaffold. The morphogenetic factors of dominant fraction formation are ordering and increased rigidity, while the subdominant fractions are chaotization and elasticization of collagen frameworks. Fibrillar collagen undergoes extra- and intrafibrillar mineralization *in situ* with structuring of calcium phosphates along the apatite direction. The micromechanical properties of scaffolds induce extrafibrillar synthesis and determine the direction of apatitogenesis: stoichiometric hydroxyapatite is synthesized on rigid matrices, while carbonate-hydroxyapatites are synthesized on loose ones. Intrafibrillar synthesis in combination with temperature determines the degree of crystallinity and the composition of cationic and anionic sublattices of hydroxyapatites. On matrices of fibrillar collagen with strengthened bonds of peptide and carbonate groups, stoichiometric hydroxyapatite is formed, the degree of crystallinity of which is moderated by temperature – the higher the synthesis temperature, the higher the degree of crystallinity and saturation with calcium would be. On matrices with weakened peptide and C–O bonds, carbonate-hydroxyapatites are formed, in which substitutions in the anionic sublattice are regulated by temperature: at elevated temperatures, CO_3^{2-} groups predominantly replace OH^-, and at lower temperatures, PO_4^{3-} groups.

Keywords: collagen-apatite scaffolds, apatitogenesis, stoichiometric hydroxyapatite, carbonate-hydroxyapatite, structuring of calcium phosphates, fibrillar collagen, mineralization *in situ*

For citation. Gaidash A. A., Kulak A. I., Krut'ko V. K., Musskaya O. N., Kulchitsky V. A., Skrotskaya K. V., Kulbitskaya L. V., Krutsko E. N. Effect of temperature, microstructure and intramolecular dynamics of fibrillary collagen on apatitogenesis in scaffolds. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2025, vol. 61, no. 1, pp. 7–23 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-7-23

Введение. Разработка коллаген-апатитовых скаффолдов является одним из ведущих направлений при получении жидких, мягких, твердых биомиметических материалов. Композиты допируют кальцийфосфатами одним из следующих способов: 1) механическое перемешивание фибриллярного коллагена с гидроксиапатитом стехиометрическим, карбонизированным, синтезированным или полученным из природных источников [1–3] (биомиметический потенциал подобных технологий минимален); 2) функционализация каркасов биоактивной керамикой, стекловолокном, хитозаном, покрытием коллагеновых фибрилл хондро- и остеоиндуктивными полимерами [4–6]; 3) экстрафибриллярная минерализация – синтез гидроксиапатита *in volume* по механизму гомогенной нуклеации химических предшественников (аморфных кальцийфосфатов), мигрирующих в каркас из биомиметических жидкостей [7, 8] (гомогенная нуклеация, являющаяся единственным механизмом синтеза гидроксиапатита в экстрафибриллярном пространстве, ограничивает способность имитировать наноразмерную иерархическую структуру в минерализующихся коллагеновых фибриллах); 4) интрафибриллярная минерализация – не классический, но наиболее близкий к биомиметическому путь кристаллизации [9]. Существенным недостатком этого подхода являются реципрокные отношения экстра/интрафибриллярного синтеза: один подавляет другой. Кроме того, подход требует применения шаблонов, без которых нарушается неиерархичность внутрифибриллярной минерализации с синтезом непрерывных, а не дискретных кристаллитов апатита [10].

В соответствии с избирательностью синтезируются различного вида химические проводники (разветвленные полимеры), которые стабилизируют аморфный кальцийфосфат [11]. Преобразователи формируют в экстрафибриллярном пространстве нанокомплексы аморфных кальцийфосфатов, например, с полиакриловой кислотой, карбоксиметилхитозаном, которые при содействии триполифосфата натрия направленно проводятся в интрафибриллярное пространство [12]. В контексте статьи иерархичность – это технологическое воспроизведение шаблонной сборки апатита на всех уровнях структурной организации минерализующегося коллагена. В связи с этим воспроизведение сводится к использованию одно/мультимолекулярных шаблонов, инициирующих образование, продвижение и слияние зародышей фосфата кальция в интрафибриллярном пространстве [13]. Шаблоны идентифицированы как карбоксильные, карбонильные и аминогруппы молекулы фибриллярного коллагена, структурированные в пространственные сайты, которые обеспечивают эпитаксию и нуклеацию предшественников апатита. Структура сайтов подвижна, что снижает однозначность взаимоотношений химических реагентов в ходе матричного синтеза и делает их менее предсказуемыми. Содержание и степень коррелированности взаимосвязей между внутримолекулярной динамикой фибриллярного коллагена и типовой направленностью апатитогенеза на его матрице остаются во многом не ясными. Не известно, в частности, как соотносится динамика структурных характеристик первичных пептидных цепей фибриллярного коллагена с синтезом стехиометрического или карбонат-гидроксиапати-

тов, кристалличностью, составом катионной и анионной подрешеток и чувствительностью кристаллографических компартментов к воздействию температуры и других физических факторов. На мезо-микрометровом уровне подобные взаимосвязи обнаружены: кристалличность и размер кристаллитов гидроксиапатита, микротвердость и соотношение Ca/P определяются микроструктурой кости [14]. Периодическое напряжение сдвига жидкости и повышенная плотность микро-, мезопор в каркасных материалах индуцируют интрафибриллярную минерализацию коллагена [15], но не ясно, посредством какого типа гидроксиапатита.

В работе использована методология двухэтапного формирования скаффолдов с соблюдением следующих принципов: поддержание самосборки фибриллярного коллагена на всех технологических этапах, обеспечение миграции химических предшественников гидроксиапатита (кальцийфосфатов) в скаффолды из кристаллизующей среды, минерализация фибриллярного коллагена. Цель работы – определить взаимосвязь внутримолекулярной динамики фибриллярного коллагена с особенностями структурирования каркасов и кальцийфосфатов по апатитовому направлению.

Материалы и методы. Образцы соединительнотканных оболочек сухожилий выделены из хвостов крыс Вистар; коллагеновый гель синтезирован в Институте цитологии РАН. Технология подготовки образцов соединительнотканных оболочек сухожилий разработана в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси на основании протоколов, утвержденных этическим комитетом Института физиологии НАН Беларуси. Согласно двухэтапной методологии на первом этапе осуществили ацетатную экстракцию коллагена из соединительнотканных оболочек сухожилий и гелеобразование раствора коллагена в концентрированной среде 199 (кристаллизующая среда), на втором этапе – отвердевание каркасов, сопряженное с синтезом гидроксиапатита *in situ* [16]. Коллагеновый гель, синтезированный на первом этапе, равными объемами разливали в пластиковые чашки Петри (диаметром 3 см) и получали коллагенсодержащие материалы: пленчатый скаффолд – прогреванием при 37 °С в течение 3 сут, объемный скаффолд – охлаждением при 6 °С в течение 3 суток. Изучено по 5–7 образцов из каждой группы с соответствующей пробоподготовкой.

Для сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) из скаффолдов вырезали пластинки, которые фиксировали в парах 1,5%-го водного раствора глутарового альдегида в течение суток, отмывали в деионизованной воде, обезвоживали в этаноле восходящей концентрации, напыляли золотом на установке Emitech K550X (Англия) и изучали на микроскопе LEO 420 (Carl Zeiss, Германия). Морфометрические исследования выполнили в редакторе Photoshop с применением инструментов «Линейка», «Произвольная фигура», откалиброванных по масштабным отрезкам СЭМ-изображений. Удельную площадь поверхности (S_v) определяли по формуле:

$$S_v = 2n / l, \tag{1}$$

где n – среднее число точек пересечения микрообъекта с измерительной линейкой, l – длина измерительной линейки (мкм), с которой совместились объекты.

Численную плотность фибриллярных узлов определяли методом правила несмещенного подсчета с регистрацией количества двумерных топологических событий в нормированных по размеру полях [17]. Жесткость (Z) определяли согласно уравнению:

$$Z = H \cdot (V_v)^{-1} \cdot (l)^{-1}, \tag{2}$$

где H (мкм) – средняя хорда «несущей» компоненты: плотная фаза (коллагеновые волокна), V_v – объемная доля дискретной компоненты (пористые структуры), l (мкм) – средний линейный размер дискретного элемента – диаметр пор [18].

Ориентацию коллагеновых микрофибрилл в пространстве каркаса оценивали с помощью индекса $OI_{\text{стерео}}$, который определяли в диапазоне 0–180° с использованием соотношения

$$OI_{\text{стерео}} = \frac{180° - \text{ОА}}{180°}, \tag{3}$$

где ОА – аксиальные отклонения волокон в градусах геометрических углов от случайной секущей, проектированной на СЭМ-изображение [19]. Значения индексов $OI_{\text{стерео}}$, полученные по данным

морфометрии, варьируют в пределах 1–0: чем ближе к 1, тем фибриллы более параллельны. Индивидуальные значения морфометрических показателей объединяли и определяли групповые статистические параметры, имевшие нормальное распределение. Это позволило оценивать достоверность различий (для $P < 0{,}05$) по *t*-критерию Стьюдента.

Для рентгенофазового анализа (РФА) образцы массой 50 мг вносили в ячейку дифрактометра ADVANCE D8 (Bruker, Германия). Дифрактограммы сняты на $CuK_{\alpha} = 0{,}15405$ нм в диапазоне 5–70° в масштабе 2θ с шагом 0,02°. Анализы выполнены с использованием базы ICDD PDF-2c: карбонат-гидроксиапатит [00-035-0180], стехиометрический гидроксиапатит [01-084-1998]. Ориентацию коллагеновых фибрилл оценивали с помощью индекса OI_{XRD} с использованием уравнения:

$$OI_{XRD} = (90° - \text{АУ}) / (90°), \tag{4}$$

где АУ – азимутальный угол (в 2θ) дифракционного пика рентгеноаморфного гало, относимого к коллагеновой фракции каркаса [20]. Кристалличность гидроксиапатита оценивали полуколичественно с помощью индекса CI_{XRD}, основанного на измерении интенсивности пиков кристаллических плоскостей стехиометрического гидроксиапатита с плоскостями: (112), (300), (202), (211), расположенными в диапазоне 30–35° 2θ, согласно уравнению:

$$CI_{XRD} = \frac{a_{112} + b_{300} + c_{202}}{h_{211}}, \tag{5}$$

где коэффициенты *a*, *b*, *c* – экспериментальные значения интенсивностей высот вышеприведенных плоскостей, *h* – высота (интенсивность) характеристичного пика гидроксиапатита. Экспериментальные значения интенсивностей нормировали к относительной интенсивности инструментальных плоскостей по данным (JCPDS): $I_{202} = 27$ %, $I_{300} = 62$ %, $I_{112} = 61$ % и $I_{211} = 100$ % [21].

ИК-спектры записаны с образцов скаффолдов с помощью ИК-микроскопа Hyperion (Bruker, Германия) с морфологическим контролем точек съемки при 15-кратном увеличении (Gir-objective) в диапазоне 600–4 000 $см^{-1}$.

Результаты и их обсуждение. *Структура коллагеновых скаффолдов.* Пленчатый скаффолд структурирован в две фракции: внеклубковый каркас и клубковые образования. Клубки – субдоминантная фракция четко оформлены: довольно крупные, имеют мембрану и сетевидный коллагеновый каркас. Клубки не склонны к слиянию. Капсула клубков образована прослойкой (толщиной до 20 мкм) компактизированных коллагеновых волокон, избирательно усеянных кристаллитами кальцийфосфатов, многие из которых огранены (рис. 1, *a*). Каркас капсулы образует многослойную сеть коллагеновых волокон, которые в пограничных участках упакованы в широкие до 2 мкм ленты шириной до 2 мкм (рис. 1, *b*). Коллагеновые волокна утолщены и удлинены, численная плотность достоверно больше, чем во внеклубковом каркасе (табл. 1), что свидетельствует об усиленной самосборке, как боковой, так и аксиальной.

Удлинение коллагеновых волокон в ограниченном пространстве приводит к запутыванию, а это, в свою очередь, к увеличению удельной площади поверхности волокнистой фракции и падению индекса ориентации коллагеновых волокон (см. табл. 1). Клубковый каркас – это пористая ткань (рис. 1, *c*). В клубках диаметр пористых структур и их удельный объем больше, а удельная площадь поверхности пор меньше, чем во внеклубковом каркасе (см. табл. 1). Расширенные поры и повышенный удельный объем пористых структур не только способствуют накоплению тканевой жидкости, но и существенно уменьшают локальную жесткость несущей фазы клубковой фракции согласно уравнению (2). Удельная площадь поверхности пор почти в два раза меньше, чем во внеклубковом каркасе (см. табл. 1), что свидетельствует о том, что поры преимущественно однокамерные, закрытого типа. Указанные морфологические особенности способствуют застаиванию тканевой жидкости и замедлению локальных процессов массообмена и испарения. Увеличение диаметра фибриллярных узлов, а главное их численная плотность – свидетельство интенсивной самосборки фибриллярного коллагена в сравнении с внеклубковым каркасом. Уменьшение связности (см. табл. 1) может быть обусловлено максимальным сближением и боковой агрегацией коллагеновых субфибрилл – волокна при этом собираются в уширенные короткие

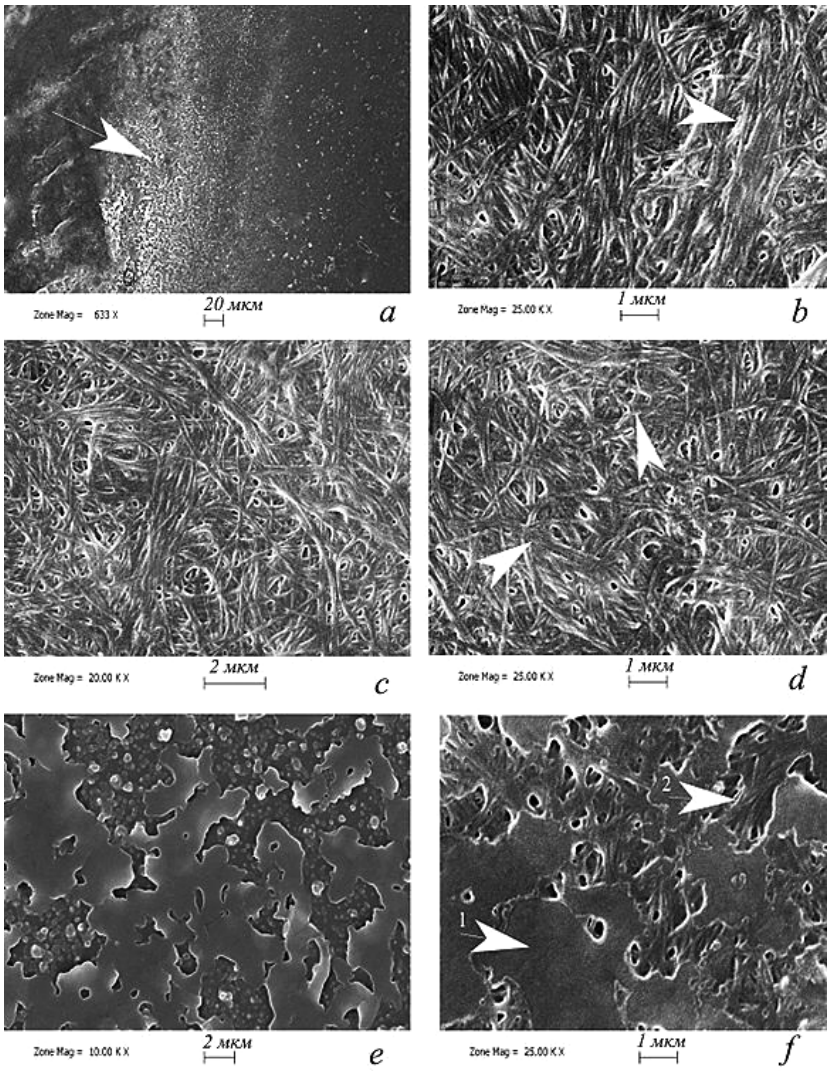


Рис. 1. СЭМ-изображения микроструктуры пленчатого скаффолда: *a* – капсула клубка с кальцийфосфатами; *b* – пограничный участок капсулы клубка с коллагеновыми волокнами, упакованными в ленты; *c* – поры закрытого типа в клубковом каркасе; *d* – пластинчатые структуры в области фибриллярных протоузлов клубка; *e* – внеклубковый каркас – слабо ветвящиеся компактизированные коллагеновые волокна с утраченной *D*-периодичностью; *f* – внеклубковый каркас, стрелка 1 – пласт компактизированных коллагеновых волокон на поверхности скаффолда, стрелка 2 – слой коллагеновых волокон с сохранившейся микроструктурой в глубине скаффолда

Fig. 1. SEM images of the microstructure of the filmy scaffold: *a* – the capsule of the tangle with calcium phosphates; *b* – the border region of the capsule of the tangle with collagen fibers packed into ribbons; *c* – closed-type pores in the tangle framework; *d* – lamellar structures in the region of fibrillar proto-nodes of the tangle; *e* – the extra-tangle framework – weakly branching compacted collagen fibers with lost *D*-periodicity; *f* – the extra-tangle framework, arrow 1 – a layer of compacted collagen fibers on the surface of the scaffold, arrow 2 – a layer of collagen fibers with preserved microstructure in the depth of the scaffold

пластинки со слегка ребристой поверхностью (рис. 1, *d*). В связи с агрегацией количество обособленных волокон, формирующих связность, уменьшается (см. табл. 1). Фибриллярные узлы с подобной структурой усиливают гидродинамические потоки в клубковом каркасе.

Внеклубковый каркас образован сетью коллагеновых волокон, толщина и длина которых на 15–20 % меньше, чем в каркасе клубковых образований (см. табл. 1). В связи с этим приведенные размерные вариации коллагеновых субфибрилл свидетельствуют о гомогенизации и уплощении, очаговой утрате *D*-периодичности (рис. 1, *e*), что характерно для деспирализации. Столь значимая гипотрофия волокон указывает на ослабление процессов самосборки коллагеновых фибрилл. Волокна слабо ветвятся, что в сочетании с укорочением приводит к почти

двукратному уменьшению показателя удельной площади поверхности фибрилл относительно соответствующего параметра клубковых образований (см. табл. 1). Экстрафибриллярный матрикс образован тонкими прослойками бесструктурного вещества, пропитанного тканевой жидкостью и усеянного частицами кальцийфосфатов (рис. 1, *e*). Матрикс при этом сжат, о чем свидетельствует достоверное уменьшение диаметра и относительного объема пористых образований (см. табл. 1). Соотношение этих показателей обусловило двукратное увеличение показателя жесткости несущей фазы (см. табл. 1), чему способствует и упорядочивание пространственной структуры – повышен индекс ориентации $OI_{стерео}$ микрофибрилл. Повышенный индекс $OI_{стерео}$ означает, что основная часть микрофибрилл расположена в одной плоскости с меньшим количеством пересечений и переплетений между слоями (каркасы с подобной структурой отличаются более высокой прочностью на разрыв). На СЭМ это подтверждается пластованием поверхностных слоев внеклубкового каркаса (рис. 1, *f*). Вследствие ретракции каркаса поры деформируются, усложняется структура их внутренней поверхности: удельная площадь поверхности пор становится существенно большей, чем в клубках (см. табл. 1), а поры – многокамерными, открытыми, что ускоряет массообмен и испарение. Достоверно меньшие, чем в клубках, диаметр и численная плотность фибриллярных узлов свидетельствуют об ослаблении процессов самосборки коллагеновых волокон. Вследствие высыхания и боковой агрегации в узлообразовании участвуют утолщенные волокна, что приводит к уменьшению связности фибриллярных узлов.

Таблица 1. **Морфометрические показатели скаффолдов**

Table 1. **Morphometric characteristics of scaffolds**

Параметры	Пленчатый скаффолд		Объемный скаффолд	
	Клубки	Внеклубковый каркас	Клубки	Внеклубковый каркас
V_v – относительный объем фракции, %	35 ± 1,4	75 ± 2,9	80 ± 2,9*	20 ± 1,4*
D_{gl} – диаметр клубков, мкм	85,2 ± 3,1	–	58,1 ± 2,4*	–
D_f – толщина волокна, мкм	0,194 ± 0,02	0,165 ± 0,02	0,154 ± 0,02*	0,232 ± 0,02*
l – длина волокна, мкм	0,796 ± 0,03	0,599 ± 0,03	0,828 ± 0,04*	0,868 ± 0,04*
N_{if} – численная плотность коллагеновых фибрилл, мкм^2	0,218 ± 0,01	0,156 ± 0,01*	0,325 ± 0,01	0,225 ± 0,01*
S_{vf} – удельная площадь поверхности коллагеновых волокон, мкм^2/ мкм^3	10,3 ± 0,5	6,1 ± 0,3	4,2 ± 0,3*	5,9 ± 0,3*
Z – жесткость	4,1 ± 0,2	9,2 ± 0,4	8,3 ± 0,3*	4,6 ± 0,2*
D_p – диаметр пор, мкм	0,349 ± 0,02	0,241 ± 0,02	0,276 ± 0,02*	0,323 ± 0,02*
V_{vp} – относительный объем пор, %	18,1 ± 1,2	11,0 ± 1,2	9,1 ± 1,2*	19,1 ± 1,2*
S_{vp} – удельная площадь поверхности пор, мкм^2/мкм^3	5,7 ± 0,2	9,8 ± 0,4	9,3 ± 0,4*	6,2 ± 0,2*
D – диаметр узлов, мкм	0,447 ± 0,01	0,346 ± 0,01	0,361 ± 0,01*	0,398 ± 0,01*
R – связность узлов	4,7 ± 0,2	5,2 ± 0,2	5,5 ± 0,2*	4,5 ± 0,2*
N_{ip} – численная плотность узлов, 1/ мкм^2	0,67 ± 0,1	0,42 ± 0,1	0,62 ± 0,1*	0,13 ± 0,1*
$OI_{стерео}$ – ориентация коллагеновых фибрилл	0,10	0,33	0,20	0,28

Примечание. * – достоверно для $P < 0,05$ относительно аналогичного показателя в референтной группе.
Note. * – reliable for $P < 0.05$ relative to the same indicator in the reference group.

В объемном скаффолде коллагеновая сеть также структурирована в клубковые образования и внеклубковый каркас, причем соотношения структурных фракций обратные – доминируют клубковые образования, но размеры этих структур меньше, чем в пленчатом скаффолде (см. табл. 1). Структурный механизм образования доминирующей фракции очевиден – увеличение количества клубков сопровождается интенсивной самосборкой и запутыванием фибриллярного коллагена, ростом, формированием перетяжек и разделением сфероидных образований. Об этом свидетельствуют морфологические особенности клубковых образований: повышен показатель чис-

ленной плотности волокон, между клубками имеются комиссуры, образованные коллагеновыми волокнами различной степени плотности упаковки, между некоторыми клубками проходит линия разделения, по которой они расходятся (см. табл. 1, рис. 2, *a*). Капсула клубков плотная, шероховатая, со множественными складками размером 1–5 мкм и сквозными порами (рис. 2, *b*). Межклубковые комиссуры образованы плотной фиброзной тканью, обсыпанной мелкими гранулами кальцийфосфатов, в толще оболочки располагаются мелкие (3–7 мкм) клубки запутанных коллагеновых волокон (рис. 2, *c*). Волокна укорочены и демонстрируют ослабленный кинкинг – значение показателя удельной площади коллагеновых волокон наименьшее среди изученных образцов (см. табл. 1). Уменьшение диаметра и удельного объема пор на фоне существенного индекса ориентации коллагеновых фибрилл способствует росту жесткости несущей фазы клубков, а повышенная удельная площадь поверхности свидетельствует о трансформации в многока-

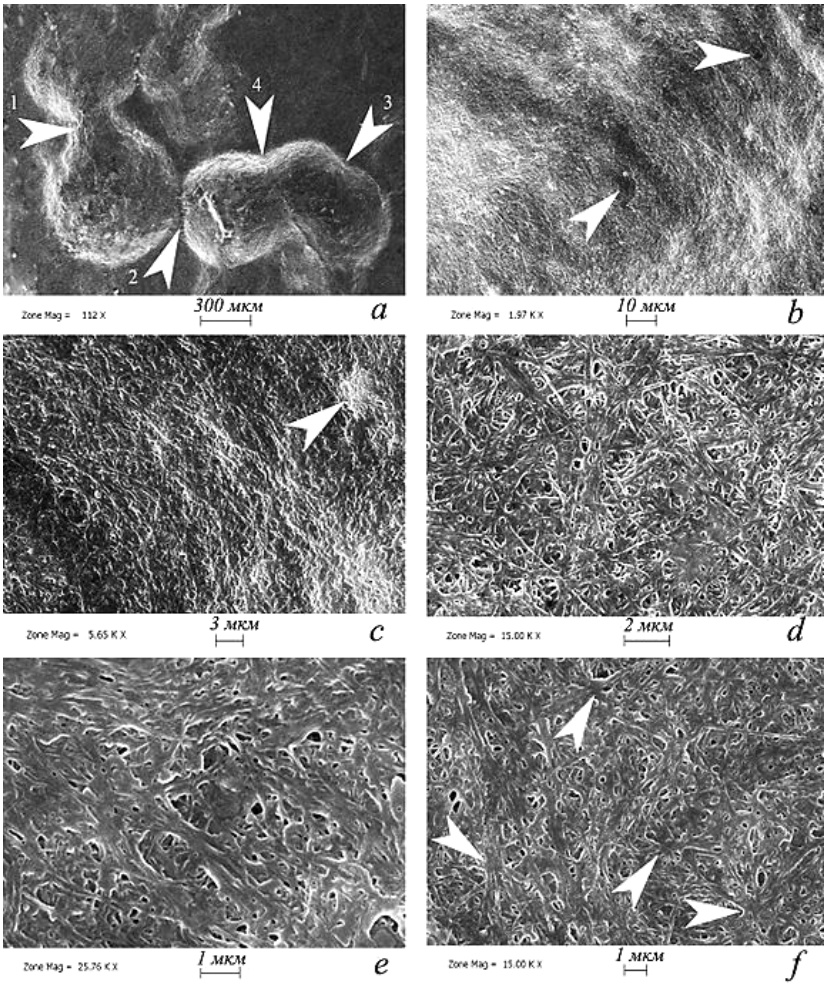


Рис. 2. СЭМ-изображения микроструктуры объемного скаффолда: *a* – клубковые образования, стрелка 1 – перетяжка между клубками, стрелка 2 – рыхлая перемычка между клубками, стрелка 3 – готовящиеся к разделению клубки, стрелка 4 – граница разделения клубков; *b* – складчатая поверхность клубка, стрелки – поры; *c* – микроструктура поверхности клубка, образованная упорядоченно ориентированными, плотно упакованными коллагеновыми волокнами, стрелка – зарождающийся микроклубок; *d* – пористая структура клубкового каркаса; *e* – внеклубковый каркас с набухшими гомогенизированными коллагеновыми волокнами; *f* – внеклубковый каркас с укрупненными фибриллярными узлами пониженной связности

Fig. 2. SEM images of the microstructure of the volumetric scaffold: *a* – glomerular formations, arrow 1 – constriction between glomeruli, arrow 2 – loose bridge between glomeruli, arrow 3 – glomeruli preparing to separate, arrow 4 – boundary of glomerular separation; *b* – folded surface of the glomerulus, arrows – pores; *c* – microstructure of the glomerulus surface formed by orderly oriented densely packed collagen fibers, arrow – nascent microglomerulus; *d* – porous structure of the glomerular framework; *e* – extraglomerular framework with swollen homogenized collagen fibers; *f* – extraglomerular framework with enlarged fibrillar nodes of reduced connectivity

мерные пористые структуры (см. табл. 1, рис. 2, *d*). Повышенные значения связности и численной плотности фибриллярных узлов свидетельствуют о том, что процессы самосборки в клубках более активны в сравнении с внеклубковым каркасом.

Внеклубковый каркас образован сетью утолщенных и удлиненных (относительно клубков) коллагеновых волокон. С учетом уменьшения численной плотности (свидетельство снижения интенсивности самосборки) наиболее вероятным механизмом утолщения коллагеновых волокон является гидратация, набухание и агрегация (рис. 2, *e*). Коллагеновые волокна относительно пленчатого скаффолда значительно удлинены, что приведет к повышенному запутыванию, при этом набухание волокон явно сдерживает, но полностью не подавляет способность к кинкингу – тренды к завышению удельной площади поверхности и индекса ориентации коллагеновых фибрилл во внеклубковом каркасе статистически очевидны (см. табл. 1). Поры укрупнены, относительный объем в два раза больше, чем в клубках, что снижает жесткость несущей фазы (см. табл. 1). Наружная поверхность пор в сравнении с порами в клубках менее развита за счет упрощения формы и преобразования в однокамерные структуры закрытого типа. Диаметр фибриллярных узлов больше (рис. 2, *f*), а связность и численная плотность меньше, чем в клубках, что вызвано трансформациями, обусловленными набуханием коллагеновых волокон на фоне подавления интенсивности самосборки.

Рентгенофазовый анализ. На дифрактограммах образцов пленчатого и объемного скаффолдов наблюдаются паттерны аморфного рассеяния (гало) органической фазы и упругого рассеяния минеральной фазы (рис. 3). Дифрактограммы органической фазы имеют вид полос, расщепленных на доминантные и субдоминантные фракции. Доминантным фракциям (ДФ) характерны ближние сдвиги модальных пиков, а субдоминантным (СДФ) – дальние сдвиги как в пленчатом, так и объемном скаффолде. Соотношения численных значений площадей ДФ / СДФ (в пленчатом скаффолде 0,77 / 0,23, в объемном – 0,66 / 0,34) коррелируют с соотношениями объемных долей структурных фракций в обоих видах коллагенсодержащих материалов (табл. 2).

Ближние/дальние сдвиги модальных пиков и сужение/расширение подполос органических фаз свидетельствуют об разупорядочении/упорядочении и увеличении/уменьшении размеров ячеек квазикристаллической решетки фибриллярного коллагена. Укладка фибриллярного коллагена в доминантных фракциях (внеклубковый каркас пленчатого скаффолда и клубковая фракция объемного скаффолда) находится в более упорядоченном состоянии, чем в субдоминантных (см. табл. 2). Минеральная фаза коллагеновых каркасов на дифрактограммах (рис. 3, см. табл. 2) представлена характеристичными паттернами гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, пирофосфатов кальция α-$Ca_2P_2O_7$ и $Ca_{1,5}HP_2O_7{\cdot}2H_2O$ и трикальцийфосфата α-$Ca_3(PO_4)_2$. В пленчатом скаффолде

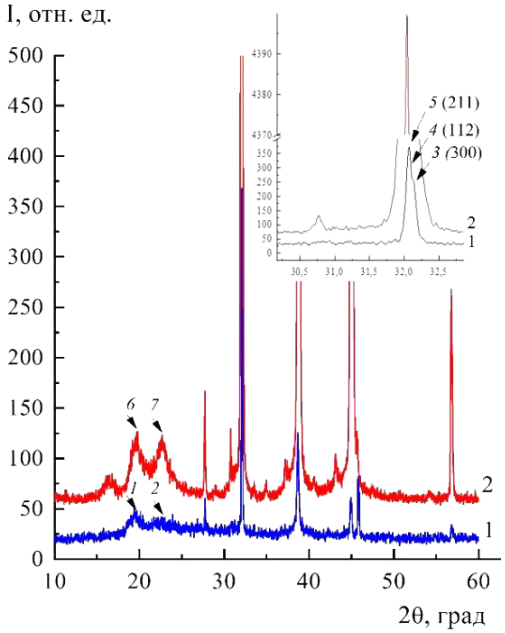


Рис. 3. Дифрактограммы скаффолдов: 1 – пленчатый, стрелки: *1* – доминантная фракция гало, *2* – субдоминантная фракция гало, *3* – пик плоскости (300), *4* – пик плоскости (112), *5* – пик плоскости (211); 2 – объемный, стрелки: *6* – доминантная фракция гало, *7* – субдоминантная фракция гало

Fig. 3. Diffraction patterns of scaffolds: 1 – filmy, arrows: *1* – dominant halo fraction, *2* – subdominant halo fraction, *3* – peak of plane (300), *4* – peak of plane (112), *5* – peak of plane (211); 2 – volumetric, arrows: *6* – dominant halo fraction, *7* – subdominant halo fraction

характеристичные для гидроксиапатита РФА-пики узкие на полувысотах с четко оформленными полосами из пула кристаллических плоскостей (112) и (300) в диапазонах 32,07 и 32,13° 2θ соответственно (см. рис. 3, стрелки *3*, *4*). Это признаки гидроксиапатита, агрегированного в укрупненные частицы, кристалличность (CI_{XRD}) которого намного больше, чем в объемном скаффолде (см. табл. 2).

Таблица 2. **Параметры дифрактограмм скаффолдов**

Table 2. **Parameters of X-ray diffraction patterns of scaffolds**

Параметры (2θ)	Пленчатый скаффолд		Объемный скаффолд	
Органическая фаза				
	Доминантная фракция	Субдоминантная фракция	Доминантная фракция	Субдоминантная фракция
Пик рефлекса гало	22,6	19,4	22,7	19,8
β гало – ширина рефлекса гало	2,5	2,4	3,9	3,4
OI_{XRD} – ориентация фибрилл	0,58	0,49	0,42	0,54
Неорганическая фаза				
Пик рефлекса α-$Ca_2P_2O_7$	27,7		27,7	
β рефлекса α-$Ca_2P_2O_7$	0,63		1,6	
Пик рефлекса $Ca_{1,5}HP_2O_7{\cdot}2H_2O$	29,0		28,8	
β рефлекса $Ca_{1,5}HP_2O_7{\cdot}2H_2O$	0,63		1,50	
Пик рефлекса $Ca_3(PO_4)_2$	30,8		30,8	
β рефлекса $Ca_3(PO_4)_2$	0,7		0,8	
Пик рефлекса $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	32,0		32,0	
β рефлекса $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,90		1,10	
CI_{XRD} – кристалличность, %	52,2		37,1	

Гидроксиапатит в полученных коллагеновых скаффолдах в сравнении со зрелыми формами биоапатитов костной ткани окристаллизован предельно слабо. В скаффолдах обоих типов пирофосфаты кальция присутствуют в рентгеноаморфном состоянии, возможно, в форме моноклинных фенотипов, известных тем, что активируют синтез гидроксиапатита [22].

Зондовая ИК-Фурье спектроскопия. Во внеклубковом каркасе пленчатого скаффолда регистрируются высокочастотные сдвиги полос амидов I, II, III (рис. 4). Высокочастотные сдвиги в комплексе амида I свидетельствуют об упрочнении связей, обусловленном уменьшением расхода карбонильных групп трипептидных центров фибриллярного коллагена на образование водородных связей с ОН-группами молекул воды внутренней гидратной оболочки. Высокочастотный сдвиг амида II указывает на сжатие углов деформационных колебаний N–H, что отражает упрочнение пептидных связей во вторичных цепях. Высокочастотный сдвиг амида III показывает упрочнение пептидных водородных связей между первичными цепями, что делает более жесткой конформационную структуру фибриллярного коллагена. Полосы связей растяжения PO_4 (ν^1), изгибных колебаний PO_4 (ν^3) и колебаний CO_3 групповых (ν^3) находятся в диапазонах, близких к стехиометрическому гидроксиапатиту. Полосы связей CO_3 групповых (ν^3) сдвинуты в высокочастотную область, что в сочетании с доминированием площади подполосы карбонатного пика А-типа замещения свидетельствует о стремлении CO_3^{2-} ионов к замещениям ОН-групп. Соотношения ИК-показателей свидетельствуют о структурировании кальцийфосфатов во внеклубковом каркасе преимущественно по направлению стехиометрического гидроксиапатита повышенной кристалличности с интенсивным замещением CO_3^{2-} ионами ОН-групп (табл. 3).

В клубках пленчатого скаффолда регистрируются низкочастотные сдвиги в амидных комплексах, что свидетельствует о гидратации первичных пептидных цепей и разупрочнении конформационной структуры фибриллярного коллагена. Значительное падение индекса $InCO_3$ / InA I

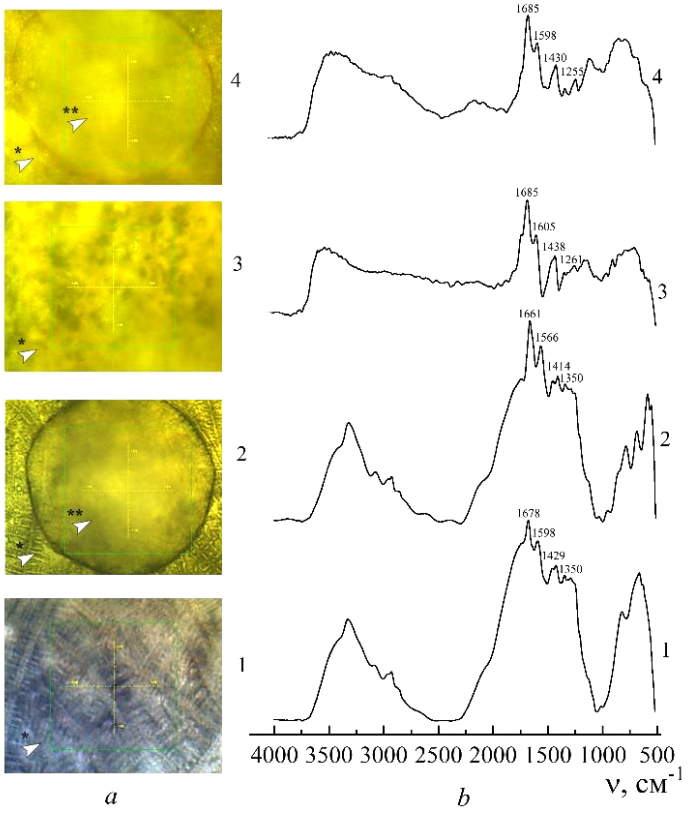


Рис. 4. Зондовая ИК-спектроскопия: изображения точек съемки (*a*) и ИК-спектры (*b*) скаффолдов: 1 – каркас* и 2 – клубок** пленчатого скаффолда, 3 – каркас* и 4 – клубок** объемного скаффолда

Fig. 4. Probe IR spectroscopy: images of survey points (*a*) and IR spectra (*b*) of scaffolds: 1 – framework* and 2 – globule ** of filmy scaffold, 3 – framework* and 4 – globule ** of volumetric scaffold

(см. табл. 3) может быть обусловлено декарбоксилированием первичных пептидных цепей в связи с повышенным расходом карбоксильных групп на образование водородных связей с ОН-группами молекул интерстициальной воды. Полосы связей растяжения PO_4 (ν^1), изгибных колебаний PO_4 (ν^3) и колебания CO_3 групп варьируют в диапазонах, относимых к карбонат-гидроксиапатиту. Колебания CO_3 групповых (ν^3) представлены широкой полосой, с доминированием по площади низкочастотной подполосы карбонатных замещений по В-типу. Уровень индекса $InCO_3$ / $InPO_4$ (ν^3) – второй по величине во всех фракциях (см. табл. 3) – свидетельствует о высоком содержании карбоната в фосфатных центрах решетки гидроксиапатита [23]. В спектрах клубков (см. рис. 4) присутствуют пики 1 033 см$^{-1}$, 1 121 см$^{-1}$, свидетельствующие о нестехиометричности и структурной незрелости гидроксиапатита на ранних стадиях синтеза [24]. Параметры ИК-спектров подтверждают, что в клубках пленчатого скаффолда формируется карбонат-гидроксиапатит с интенсивными замещениями фосфатов (В-тип).

Во внеклубковом каркасе объемного скаффолда полосы амидов I, II и III, сдвинутые в высокочастотную область, свидетельствуют об упрочнении первичных пептидных цепей фибриллярного коллагена. Полосы связей растяжения PO_4 (ν^1), изгибных колебаний PO_4 (ν^3) дислоцированы в диапазоне полос, относимых к карбонат-гидроксиапатиту. Полоса колебаний CO_3 групповых (ν^3) представлена широкой полосой с остроконечной верхушкой, смещенной в низкочастотную область, что говорит о карбонатных замещениях по В-типу. Уровень индекса $InCO_3$ / $InPO_4$ (ν^3) максимален (см. табл. 3), что указывает на интенсивные процессы замещений фосфат-ионов карбонатами в гидроксиапатите. Индексы $InCO_3$ / InA I и $InPO_4$(ν^3) / InA I повышены (см. табл. 3) в сравнении с таковыми в клубковой фракции, что свидетельствует о карбоксилировании фибриллярного коллагена и фосфатизации гидроксиапатита, ассоциированного с коллагеновыми волокнами. Полоса при 3 768 см$^{-1}$ (см. рис. 4), относимая к валентным колебаниям гидроксиль-

ных групп $Ca(OH)_2$, свидетельствует о структурном «известковании» формирующегося гидроксиапатита. Установлено, что во внеклубковом каркасе объемного скаффолда кальцийфосфаты структурируются преимущественно по направлению карбонат-гидроксиапатита с CO_3 замещениями по В-типу и склонного к структурному «известкованию».

Таблица 3. **Пиковые значения волновых чисел ($см^{-1}$) и соотношения интенсивностей полос ИК-спектров скаффолдов**

Table 3. **Peak values of wave numbers (cm^{-1}) and the ratio of intensities of bands in the IR spectra of scaffolds**

Молекулярные группы	Пленчатый скаффолд		Объемный скаффолд	
	Клубки	Внеклубковый каркас	Клубки	Внеклубковый каркас
Кальцийфосфаты				
PO_4 растяжения (ν^1)	952	1 013	1 025	966
PO_4 изгиба (ν^3)	1 033	1 122	1 120	1 022
CO_3 групповые	1 409	1 429	1 427	1 435
Фибриллярный коллаген I типа				
Амид I	1 664	1 700	1 682	1 688
Амид II	1 565	1 594	1 599	1 606
Амид III	1 342	1 352	1 248	1 258
Индексы относительных интенсивностей характеристичных полос				
$InCO_3$ / InA I	0,21	0,46	0,56	0,93
$InCO_3$ / In $PO_4(\nu^3)$	3,16	2,01	3,41	9,71
$InPO_4(\nu^3)$ / InA I	0,07	0,23	0,02	0,10

В клубках объемного скаффолда полосы амидного комплекса демонстрируют сдвиг в низкочастотную область, что подтверждает тенденцию к разупрочнению и гидратации пептидных цепей и межцепочечных пространств фибриллярного коллагена. Регистрируются падения индексов $InCO_3$ / InA I, свидетельствующие о декарбоксилировании коллагена, и $InPO_4(\nu^3)$ / InA I, указывающие на дефосфатизацию гидроксиапатита, ассоциированного с фибриллярным коллагеном (см. табл. 3). Полосы связей растяжения PO_4 (ν^1) и изгибных колебаний PO_4 (ν^3) находятся в диапазонах стехиометрического гидроксиапатита, но при этом они более (чем во внеклубковом каркасе пленчатого скаффолда) сдвинуты в высокочастотную область. Тренд к упрочнению и укорочению связей P–O, относимых к вакансионным дефектам для ионов Ca^{2+} [25], ослабляет связи Ca–O, способствуя «уходу» кальция. В итоге уменьшается степень кристалличности, подтверждаемая данными РФА, в виде повышенной пиковой интенсивности в паттернах аморфизированных гидроксиапатитов, дефицитных по кальцию. Полоса валентных колебаний гидроксильных групп $Ca(OH)_2$ регистрируется в характеристичном положении, но смещена в низкочастотную область, что обусловлено большей, чем во внеклубковом каркасе, нестабильностью связей Ca–O в «известковом» молекулярном комплексе. Выход Ca^{2+} из гидроксиапатита создает его локальный избыток в интерстиции, в котором находится каркасный коллаген. Последствием является усиление минерализации фибриллярного коллагена, обусловленное электростатическим связыванием ионами Ca^{2+} отрицательно заряженных соседних карбонильных и карбоксильных групп α1(II)-цепей коллагена с образованием сшивающих «ионных мостиков» [26]. Об этом свидетельствует снижение интенсивности и низкочастотный сдвиг полосы амида I (см. рис. 4, табл. 3), что согласуется с данными о «красном» сдвиге амидных полос при хелатировании ионами Ca^{2+} карбоксильных сайтов, генерирующих зарождение и развитие гидроксиапатита [26]. Имеются и структурные последствия минерализации апатитовой природы в виде деформирующего сжатия доменов и увеличения модуля упругости фибриллярного коллагена, что применительно к коллагеновым волокнам клубковых образований объемного скаффолда, согласуется с данными об укорочении волокон и повышении жесткости каркаса (см. табл. 3). Колебания CO_3 групповых (ν^3) представлены широкой мономорфной полосой, пик которой смещен в низкочастотную область карбонатных замещений В-типа. Полоса растяжения ОН-групп

«жидкой» воды состоит из четырех субполос с пиками при 3 523, 3 481, 3 438, 3 400 $см^{-1}$ (см. рис. 4). Первые две подполосы отнесены к связанной, остальные – к свободной воде; доля связанной воды – 0,81, свободной – 0,19. Соотношения водных долей свидетельствуют о том, что в интерфейсе гидроксиапатит–вода–коллаген клубковых образований объемного скаффолда увеличивается количество кристаллизационной воды, что может быть связано с формированием клатратных структур. Уменьшение доли свободной воды обусловлено интенсивным испарением. На матрицах фибриллярного коллагена в клубковом каркасе при пониженной температуре в среде кристаллизационной воды с уплотненными водородными связями синтезируется гидроксиапатит, склонный к карбонизации и известкованию.

Результаты и их обсуждение. Коллагеновые материалы в ходе синтеза скаффолдов структурируются на две фракции: клубковый и внеклубковый каркасы. В пленчатом скаффолде, полученном при температуре тела млекопитающих, доминирует внеклубковый каркас. В объемном скаффолде, полученном при температуре в 6 раз ниже физиологической, доминируют клубковые образования. Механизм формирования доминантных и субдоминантных фракций не ясен. Основой этих процессов, возможно, являются особенности термостабильности тройных цепей фибриллярного коллагена при повышенной и пониженной температурах. Скорость повторного свертывания (спирализации) фибриллярного коллагена резко увеличивается (в течение нескольких минут) при температуре ниже 10 °С и, наоборот, замедляется, вплоть до полной остановки, при повышении температуры [27]. Это обстоятельство позволяет предположить, что структурирование коллагеновых каркасов происходит при разных локальных температурах: во фракциях с хорошо развитой удельной площадью поверхности пористых структур за счет интенсивного испарения понижается температура и может оказаться ниже, чем в сопряженной фракции. К таким фракциям в пленчатом скаффолде относится внеклубковый каркас, а в объемном – клубковые образования. Повышенную температуру, при которой формируется пленчатый скаффолд, нивелирует пониженная температура его внеклубкового каркаса, а в объемном скаффолде пониженная температура клубковых образований усилит действие общей гипотермии. В результате спирализация и интенсивность сборки фибриллярного коллагена в этих фракциях будет выше, чем в сопряженных. Именно этим объясняется агрессивный рост объема доминирующих фракций.

Морфогенетическими факторами структурных преобразований внеклубкового каркаса в пленчатом скаффолде и клубкового каркаса в объемном скаффолде являются увеличение плотности упаковки фибриллярного коллагена, компрессия и деформация пористых структур экстрафибриллярного матрикса. Увеличению плотности упаковки способствуют истончение коллагеновых волокон, стремящихся укладываться в плотные пласты, при этом волокна не сливаются. Коллагеновые каркасы стремятся к упорядочению: уменьшается площадь поверхностей коллагеновых волокон за счет ослабления кинкинга, пористые структуры экстрафибриллярного матрикса спадаются и уменьшаются удельные объемы. В связи со сжатием экстрафибриллярного матрикса усложняется форма пор, они трансформируются в многокамерные структуры с хорошо развитой площадью поверхности, что создает предпосылки для ускорения испарения. Коллагеновые волокна в пространстве каркасов укладываются в параллельные или почти параллельные слои, что их упрочняет. Отметим, что природные материалы с параллельной укладкой коллагеновых волокон, например стареющая кожа и перикард, отличаются хрупкостью [28]. Увеличение жесткости несущих фаз каркасов поддерживается ростом связности фибриллярных узлов. Структурно-механические риски, возникающие в жестких каркасах, обусловлены интенсивным высыханием коллагеновых волокон, которое приведет к некомпенсированной усадке фибрилл, поэтому укорочение фибрилл – рисковый, деструктивный процесс: на СЭМ обнаруживаются микропереломы коллагеновых волокон с хрупкими, заостренными верхушками.

Морфогенез клубков пленчатого скаффолда и внеклубкового каркаса объемного скаффолда определяет хаотизация: утолщаются коллагеновые волокна, усиливается способность к кинкингу, растут удельные площади поверхностей, расширяются поры, увеличиваются удельные объемы, снижается связность фибриллярных узлов. Каркасы разрыхляются и уменьшается жесткость несущих фаз. Стенки пор разглаживаются, они преобразуются в однокамерные формы. В итоге каркасы разрыхляются, в них формируются водоудерживающие структуры, сдерживающие испарение тканевой жидкости.

Несмотря на внешнюю неоднозначность микро- и мезоструктурных взаимосвязей, в динамике преобразований имеются единые механизмы. При повышенной температуре в условиях интенсивного испарения в связи с обезвоживанием разрушается структура водородных связей между молекулами тропоколлагена, межцепочечные пространства спадаются, первичные цепи сближаются, боле плотно упаковываются, что может ограничить внутрифибриллярное скольжение. При пониженной температуре из-за формирования в каркасе клубков водоудерживающих структур и накопления воды в межцепочечных пространствах возрастает плотность водородных связей карбоксильных групп с водородными мостиками интерстициальной воды. Это стабилизирует и упрочнит структуру фибриллярного коллагена, но повысит риски чрезмерного расширения гидратной оболочки вплоть до расслоения и ограничит скольжение молекул тропоколлагена, что уплотнит фибриллы. Структурным последствием уплотнения является уменьшение диаметров и длины коллагеновых фибрилл, что ослабит кинкинг: волокна выравниваются, повышается жесткость при растяжении. На тканевом уровне это сдержит запутывание волокон и упорядочит структуру каркаса. Уменьшение извилистости увеличит скорость диффузии воды, но замедлит минерализацию коллагеновых волокон [29]. Однозначной взаимосвязи формы фибриллярного коллагена со степенью его минерализации, по-видимому, нет – вмешивается фактор тонкой структуры водородных связей молекул воды, длины которых в обеих фракциях пленчатого скаффолда увеличены, с возбуждением обертонов, возникновением дальнего порядка и кластеризацией воды. В связи с этим в упорядоченных, высыхающих каркасах, образованных короткими, относительно прямолинейными коллагеновыми волокнами с расширенной гидратной оболочкой и плотной сетью водородных связей с интерстициальной и подвижной водой, темпы минерализации будут снижаться. Механизмы разупрочнения каркасов можно объяснить обратной динамикой структурно-молекулярных преобразований фибриллярного коллагена.

Интегральным направлением структурирования кальцийфосфатов в коллагенсодержащих материалах обоих видов является гидроксиапатит. Локальные особенности внутримолекулярной динамики фибриллярного коллагена определяют направленность структурирования кальцийфосфатов и нюансируют свойства синтезированных продуктов. Известно, что в водных средах повышенная температура замедляет, а пониженная, наоборот, ускоряет синтез гидроксиапатита [30, 31]. В скаффолдах гидроксиапатиты синтезируются в доминирующих фракциях, на матрицах с упрочненными пептидными связями (во внеклубковом каркасе пленчатого скаффолда) и с ослабленными пептидными связями (в клубковом каркасе объемного скаффолда). Температура синтеза скаффолда оказывает определяющее воздействие на кристалличность гидроксиапатита. При повышенной температуре медленно формируется более кристаллический гидроксиапатит с расширенной решеткой. Повышение CI_{XRD} коррелирует с ИК-признаками растяжения связей полносимметричных колебаний P–O (ν^1), что свидетельствует о метастабильном состоянии апатитовой решетки. В условиях пониженной температуры на матрицах с разупрочненным фибриллярным коллагеном (клубковый каркас пленчатого скаффолда) формируется гидроксиапатит пониженной кристалличности, дефицитный по кальцию, с более сжатой решеткой, при этом связи полносимметричных колебаний P–O (ν^1) укорочены, что придает большую термодинамическую устойчивость. Матрицы фибриллярного коллагена с ослабленными пептидными и карбоксильными связями повышают подвижность CO_3^{2-} анионов, но маршруты перемещений в анионной подрешетке гидроксиапатита регулируются температурой. Если разупрочнение сочетается с действием повышенной температуры, то карбонатные замещения осуществляются преимущественно по А-типу, что наблюдается в клубках пленчатого скаффолда. При тренде в сторону относительного упрочнения фибриллярного коллагена в сочетании с действием пониженной температуры более предпочтительны замещения по В-типу, что регистрируется во внеклубковом каркасе объемного скаффолда. В динамике карбонатных замещений, осуществляемых на матрицах фибриллярного коллагена, маршруты CO_3^{2-} перемещений в решетке гидроксиапатита в большей мере, чем прочность пептидных связей, определяются температурой. При повышенной температуре энергетически предпочтительны CO_3^{2-} замещения OH^--групп, а при пониженной – преимущественно PO_4^{3-} групп, что свойственно карбонатным замещениям и в водной среде [31, 32].

Заключение. Коллагеновые скаффолды, полученные из соединительнотканных оболочек сухожилий, структурируются на клубковые и внеклубковые фракции. Объемные соотношения фракций определяются температурой синтеза скаффолдов и динамикой транспирирующих структур, регулирующих локальный водообмен – интенсивность испарения тканевой жидкости. К эффективным факторам транспирации отнесены форма пор и способность коллагеновых фибрилл к кинкингу. При повышенной температуре поры трансформируются в закрытые формы и ослабевает кинкинг – доминируют процессы упорядочения и упрочняется внеклубковый каркас в пленчатом скаффолде. При пониженной температуре поры трансформируются в открытые формы и усиливается кинкинг, что хаотизирует каркас и ускоряет рост коллагеновых волокон за счет усиления самосборки и запутывания, что свойственно клубковым образованиям объемного скаффолда. Основным направлением структурирования кальцийфосфатов, мигрирующих в каркас из кристаллизационной среды, является апатитогенез. Микромеханические свойства каркасов определяют векторы экстрафибриллярного структурирования кальцийфосфатов: жесткие матрицы доминирующих фракций индуцируют формирование стехиометрического гидроксиапатита, рыхлые матрицы субдоминантных фракций – карбонат-гидроксиапатитов. В интрафибриллярных пространствах направленность апатитогенеза определяется динамикой структурно-механических свойств пептидных связей, но не столь однозначно – усиливается фактор разнонаправленной чувствительности катионных и анионных подрешеток к действию температуры. На упрочненных матрицах в условиях повышенной температуры во внеклубковом каркасе пленчатого скаффолда синтезируются гидроксиапатиты с прочными связями в катионной подрешетке, а в условиях пониженной температуры во внеклубковом каркасе объемного скаффолда синтезируются карбонат-гидроксиапатиты, склонные к структурному «известкованию». На матрицах фибриллярного коллагена с ослабленными пептидными и С–О-связями формируются как стехиометрический, так и карбонат-гидроксиапатиты. Особенностью гидроксиапатитов является подвижность катионных и анионных подрешеток. Стехиометрический гидроксиапатит с подвижной катионной подрешеткой синтезируется на разупрочненных коллагеновых матрицах при пониженной температуре (в клубковом каркасе объемного скаффолда) и характеризуется как менее кристаллический. Карбонат-гидроксиапатиты с подвижной анионной подрешеткой формируются на разупрочненных коллагеновых матрицах как при повышенной, так и при пониженной температуре синтеза скаффолдов. При сочетании разупрочнения с повышенной температурой в клубковом каркасе пленчатого скаффолда синтезируется карбонат-гидроксиапатит, в котором CO_3^{2-} анионы замещают преимущественно OH^--группы. При сочетании разупрочнения с пониженной температурой во внеклубковом каркасе объемного скаффолда синтезируется карбонат-гидроксиапатит, CO_3^{2-} анионы которого замещают PO_4^{3-} группы. В пределах одного типа скаффолда кальцийфосфаты структурируются *in situ* в гидроксиапатиты, которые могут отличаться структурой, кристалличностью, составами катионной и анионной подрешеток. Ключевым фактором многообразия гидроксиапатитов является температурное воздействие при синтезе скаффолдов. Полученные результаты углубляют понимание механизмов структурирования кальцийфосфатов на матрицах фибриллярного коллагена при проектировании коллаген-апатитовых каркасов.

Благодарности. Авторы выражают благодарность кандидату биологических наук, руководителю группы тканевых технологий Института цитологи РАН Ю. А. Нащекиной за содействие в получении коллагенового геля. Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (задание 2.1.04.7).

Acknowledgements. The authors express their gratitude to PhD, Head of the Tissue Technologies Group of the Institute of Cytology of the Russian Academy of Sciences, Yu. A. Nashchekina for assistance in obtaining collagen gel. The work was supported by the SPSR «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» (task 2.1.04.7).

Список использованных источников

1. Sherman, S. *In vitro* and *in vivo* evaluation of carbonate apatite-collagen scaffolds with some cytokines for bone tissue engineering / S. Sherman, D. A. Maretaningtias // Journal of Indian Prosthodontic Society. – 2015. – Vol. 15, № 4. – P. 349–355. https://doi.org/10.4103/0972-4052.171821

2. Bone formation ability of carbonate apatite-collagen scaffolds with different carbonate contents / A. Matsuura, T. Kubo, K. Doi [et al.] // Dental Materials Journal. – 2009. – Vol. 28, № 2. – P. 234–242. https://doi.org/10.4012/dmj.28.234

3. Marine Collagen/Apatite Composite Scaffolds Envisaging Hard Tissue Applications / G. S. Diogo, E. López-Senra, R. Pirraco [et al.] // Marine Drugs. – 2018. – Vol. 16, № 8. – P. 269. https://doi.org/10.3390/md16080269

4. Kuttappan, S. Biomimetic composite scaffolds containing bioceramics and collagen / gelatin for bone tissue engineering – A mini review / S. Kuttappan, D. Mathew, M. B. Nair // International Journal of Biological Macromolecules. – 2016. – Vol. 93 (Pt. B). – P. 1390–1401. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.043

5. Preparation of a biomimetic composite scaffold from gelatin / collagen and bioactive glass fibers for bone tissue engineering / E. Sharifi, M. Azami, A.-M. Kajbafzadeh [et al.] // Materials Science and Engineering: C. – 2016. – Vol. 59. – P. 533–541. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.037

6. Toughening and functionalization of bioactive ceramic and glass bone scaffolds by biopolymer coatings and infiltration: a review of the last 5 years / A. Philippart, A. R. Boccaccini, C. Fleck [et al.] // Expert Review of Medical Devices. – 2015. – Vol. 12, № 1. – P. 93–111. https://doi.org/10.1586/17434440.2015.958075

7. Hu, C. Fabrication of intrafibrillar and extrafibrillar mineralized collagen / apatite scaffolds with a hierarchical structure / C. Hu, M. Zilm, M. Wei // Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2016. – Vol. 104, № 5. – P. 1153–1161. https://doi.org/10.1002/jbm.a.35649

8. Development of a biomimetic collagen-hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering using a SBF immersion technique / A. A. Al-Munajjed, N. A. Plunkett, J. P. Gleeson [et al.] // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2009. – Vol. 90, № 2. – P. 584–591. https://doi.org/10.1002/jbm.b.31320

9. Niederberger, M. Oriented attachment and mesocrystals: non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly / M. Niederberger, H. Cölfen // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. – Vol. 8. – P. 3271–3287. https://doi.org/10.1039/b604589h

10. Hierarchical and non-hierarchical mineralisation of collagen / Y. Liu, Y.-K. Kim, L. Dai [et al.] // Biomaterials. – 2011. – Vol. 32. – P. 1291–1300. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.10.018

11. Enhanced Intrafibrillar Mineralization of Collagen Fibrils Induced by Brushlike Polymers / L. Yu, I. J. Martin, R. M. Kasi, M. Wei // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2018. – Vol. 10, № 34. – P. 28440–28449. https://doi.org/10.1021/acsami.8b10234

12. Synergistic intrafibrillar / extrafibrillar mineralization of collagen scaffolds based on a biomimetic strategy to promote the regeneration of bone defects / X. Zhang, Y. Wang, N. Manh, H. Wang [et al.] // International Journal of Nanomedicine. – 2016. – Vol. 11. – P. 2053–2067. https://doi.org/10.2147/IJN.S102844

13. Ma, J. Biomimetic self-assembly of apatite hybrid materials: from a single molecular template to bi-/multi-molecular templates / J. Ma, J. Wang, X. Ai, S. Zhang // Biotechnology Advances. – 2014. – Vol. 32, № 4. – P. 744–760. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.10.014

14. Assessment of Trabecular Bones Microarchitectures and Crystal Structure of Hydroxyapatite in Bone Osteoporosis with Application of the Rietveld Method / J. M. D. A. Rollo, R. S. Boffa, R. Cesar [et al.] // Procedia Engineering. – 2015. – Vol. 110. – P. 8–14. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.07.003

15. Physical and Chemical Characterization of Biomineralized Collagen with Different Microstructures / T. Du, Y. Niu, Y. Liu [et al.] // Journal of Functional Biomaterials. – 2022. – Vol. 13, № 2. – P. 57. https://doi.org/10.3390/jfb13020057

16. Fabrication and characterization of biomimetic collagen–apatite scaffolds with tunable structures for bone tissue engineering / Z. Xia, X. Yu, X. Jiang [et al.] // Acta Biomaterialia. – 2013. – Vol. 9, № 7. – P. 7308–7319. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.03.038

17. Glaser, J. R. Stereology, morphometry, and mapping: the whole is greater than the sum of its parts / J. R. Glaser, E. M. Glaser // Journal of Chemical Neuroanatomy. – 2000. – Vol. 20, № 1. – P. 115–126. https://doi.org/10.1016/s0891-0618(00)00073-9

18. Пантелеев, В. Г. Компьютерная микроскопия / В. Г. Пантелеев, О. В. Егорова, Е. И. Клыкова. – М.: Техносфера, 2005. – 303 с.

19. Collagen fibril orientation in ovine and bovine leather affects strength: A small angle X-ray scattering (SAXS) study / M. M. Basil-Jones, R. L. Edmonds, S. M. Cooper, R. G. Haverkamp // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2011. – Vol. 59, № 18. – P. 9972–9979. https://doi.org/10.1021/jf202579b

20. Sacks, M. S. A small angle light scattering device for planar connective tissue microstructural analysis / M. S. Sacks, D. B. Smith, E. D. Hiester // Annals of Biomedical Engineering. – 1997. – Vol. 25, № 4. – P. 678–689. https://doi.org/10.1007/BF02684845.

21. Person, A. Early Diagenetic Evolution of Bone Phosphate: An X-ray Diffractometry Analysis / A. Person, H. Bocherens, J.-F. Saliège // Journal of Archaeological Science. – 1995. – Vol. 22, № 2. – P. 211–221. https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0023

22. Cheng, P. T. Pyrophosphate, phosphate ion interaction: effects on calcium pyrophosphate and calcium hydroxyapatite crystal formation in aqueous solutions / P. T. Cheng, K. Pritzker // Journal of Rheumatology. – 1983. – Vol. 10, № 5. – P. 769–777.

23. Barralet, J. Carbonate substitution in precipitated hydroxyapatite: an investigation into the effects of reaction temperature and bicarbonate ion concentration / J. Barralet, S. Best, W. Bonfield // Journal of Biomedical Materials Research. – 1998. – Vol. 41, № 1. – P. 79–86. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199807)41:1<79::aid-jbm10>3.0.co;2-c

24. Greish, Y. E. Phase evolution during the formation of stoichiometric hydroxyapatite at 37.4 degrees C / Y. E. Greish, P. W. Brown // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2003. – Vol. 67, № 1. – P. 632–637. https://doi.org/10.1002/jbm.b.10056

25. Rietveld refinements and spectroscopic studies of the structure of Ca-deficient apatite / R. M. Wilson, J. C. Elliott, S. E. P. Dowker, L. M. Rodriguez-Lorenzo // Biomaterials. – 2005. – Vol. 26, № 11. – P. 1317–1327. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.04.038

26. Rhee, S. H. Nucleation of hydroxyapatite crystal through chemical interaction with collagen / S. H. Rhee, J. D. Lee, J. Tanaka // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Vol. 83, № 11. – P. 2890–2892. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01656.x

27. Leikina, E. Type I collagen is thermally unstable at body temperature / E. Leikina, M. V. Mertts, N. V. Kuznetsova, S. Leikin // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2002. – Vol. 99, № 3. – P. 1314–1318. https://doi.org/10.1073/pnas.032307099

28. Collagen orientation and leather strength for selected mammals / K. H. Sizeland, M. M. Basil-Jones, R. L. Edmonds [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2013. – Vol. 61, № 4. – P. 887–892. https://doi.org/10.1021/jf3043067 29C

29. 3D Tortuosity and Diffusion Characterization in the Human Mineralized Collagen Fibril Using a Random Walk Model / F. Bini, A. Pica, A. Marinozzi, F. Marinozzi // Bioengineering (Basel). – 2023. – Vol. 10, № 5. – P. 558 (1–12). https://doi.org/10.3390/bioengineering10050558

30. TenHuisen, K. S. Variations in solution chemistry during calcium-deficient and stoichiometric hydroxyapatite formation from $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ and $Ca_4(PO_4)_2O$ / K. S. TenHuisen, P. W. Brown // Journal of Biomedical Materials Research. – 1997. – Vol. 36, № 2. – P. 233–241. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199708)36:2<233::aid-jbm12>3.0.co;2-h

31. Fulmer, M. T. Effects of temperature on the formation of hydroxyapatite / M. T. Fulmer, P. W. Brown // Journal of Materials Research. – 1993. – Vol. 8, № 7. – P. 1687–1696. https://doi.org/10.1557/JMR.1993.1687

32. The effect of chemical potential on the thermodynamic stability of carbonate ions in hydroxyapatite / T. Kubota, A. Nakamura, K. Toyoura, K. Matsunaga // Acta Biomaterialia. – 2014. – Vol. 10, № 8. – P. 3716–3722. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.05.007

References

1. Sherman S., Maretaningtias D. A. *In vitro* and *in vivo* evaluation of carbonate apatite-collagen scaffolds with some cytokines for bone tissue engineering. *Journal of Indian Prosthodontic Society*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 349–355. https://doi.org/10.4103/0972-4052.171821

2. Matsuura A., Kubo T., Doi K., Hayashi K., Morita K., Yokota R., Hayashi H., Hirata I., Okazaki M., Akagawa Y. Bone formation ability of carbonate apatite-collagen scaffolds with different carbonate contents. *Dental Materials Journal*, 2009, vol. 28, no. 2, pp. 234–242. https://doi.org/10.4012/dmj.28.234

3. Diogo G. S., Senra E. L., Pirraco R. P., Canadas R. F., Fernandes E. M., Serra J., Pérez-Martín R. I., Sotelo C. G., Marques A. P., González P., Moreira-Silva J., Silva T. H., Reis R. L. Marine Collagen / Apatite Composite Scaffolds Envisaging Hard Tissue Applications. *Marine Drugs*, 2018, vol. 16, no. 8, pp. 269 (1–14). https://doi.org/10.3390/md16080269

4. Kuttappan S., Mathew D., Nair M. B. Biomimetic composite scaffolds containing bioceramics and collagen / gelatin for bone tissue engineering – a mini review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 93(Pt B), pp. 1390–1401. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.043

5. Sharifi E., Azami M., Kajbafzadeh A. M., Moztarzadeh F., Majidi F., Shamousi A., Karimi R., Ai J. Preparation of a biomimetic composite scaffold from gelatin / collagen and bioactive glass fibers for bone tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*., 2016, vol. 59, pp. 533–541. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.037

6. Philippart A., Boccaccini A. R., Fleck C., Schubert D. W. Toughening and functionalization of bioactive ceramic and glass bone scaffolds by biopolymer coatings and infiltration: a review of the last 5 years. *Expert Review of Medical Devices*, 2015, vol. 12, no. 1, pp. 93–111. https://doi.org/10.1586/17434440.2015.958075

7. Hu C., Zilm M., Wei M. Fabrication of intrafibrillar and extrafibrillar mineralized collagen / apatite scaffolds with a hierarchical structure. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*., 2016, vol. 104, no. 5, pp. 1153–1161. https://doi.org/10.1002/jbm.a.35649

8. Al-Munajjed A. A., Plunkett N. A., Gleeson J. P., Weber T., Jungreuthmayer C., Levingstone T., Hammer J., O'Brien F. J. Development of a biomimetic collagen-hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering using a SBF immersion technique. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2009, vol. 90, no. 2, pp. 584–591. https://doi.org/10.1002/jbm.b.31320

9. Niederberger M., Cölfen H. Oriented attachment and mesocrystals: non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, pp. 3271–3287. https://doi.org/10.1039/b604589h

10. Liu Y., Kim Y. K., Dai L., Li N., Khan S. O., Pashley D. H., Tay F. R. Hierarchical and non-hierarchical mineralisation of collagen. *Biomaterials*, 2011, vol. 32, pp. 1291–1300. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.10.018

11. Yu L., Martin I. J., Kasi R. M., Wei M. Enhanced Intrafibrillar Mineralization of Collagen Fibrils Induced by Brushlike Polymers. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 34, pp. 28440–28449. https://doi.org/10.1021/acsami.8b10234

12. Wang Y., Manh N. V., Wang H., Zhong X., Zhang X., Li C. Synergistic intrafibrillar / extrafibrillar mineralization of collagen scaffolds based on a biomimetic strategy to promote the regeneration of bone defects. *International Journal of Nanomedicine*, 2016, vol. 11, pp. 2053–2067. https://doi.org/10.2147/IJN.S102844

13. Ma J., Wang J., Ai X., Zhang S. Biomimetic self-assembly of apatite hybrid materials: from a single molecular template to bi-/multi-molecular templates. *Biotechnology Advances*, 2014, vol. 32, no. 4, pp. 744–760. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.10.014

14. Rollo J. M. D. A., Boffa R. S., Cesar R., Schwab D. C., Leivas T. P. Assessment of Trabecular Bones Microarchitectures and Crystal Structure of Hydroxyapatite in Bone Osteoporosis with Application of the Rietveld Method. *Procedia Engineering*, 2015, vol. 110, pp. 8–14. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.07.003

15. Du T., Niu Y., Liu Y., Yang H., Qiao A., Niu X. Physical and Chemical Characterization of Biomineralized Collagen with Different Microstructures. *Journal of Functional Biomaterials*, 2022, vol. 13, pp. 57 (1–11). https://doi.org/10.3390/jfb13020057

16. Xia Z., Yu X., Jiang X., Brody H. D., Rowe D. W., Wei M. Fabrication and characterization of biomimetic collagen–apatite scaffolds with tunable structures for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia,* 2013, vol. 9, no. 7, pp. 7308–7319. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.03.038

17. Glaser J. R., Glaser E. M. Stereology, morphometry, and mapping: the whole is greater than the sum of its parts. *Journal of chemical neuroanatomy*, 2000, vol. 20, no. 1, pp. 115–126. https://doi.org/10.1016/s0891-0618(00)00073-9

18. Panteleev V. G., Egorova O. V., Klykova E. I. *Computer microscopy.* Moscow, Tekhnosfera Publ., 2005. 303 p. (in Russian).

19. Basil-Jones M. M., Edmonds R. L., Cooper S. M., Haverkamp R. G. Collagen fibril orientation in ovine and bovine leather affects strength: A small angle X-ray scattering (SAXS) study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, vol. 59, no. 18, pp. 9972–9979. https://doi.org/10.1021/jf202579b

20. Sacks M. S., Smith D. B., Hiester E. D. A small angle light scattering device for planar connective tissue microstructural analysis. *Annals of Biomedical Engineering*, 1997, vol. 25, no. 4, pp. 678–689. https://doi.org/10.1007/BF02684845

21. Person A., Bocherens H., Saliège J.-F. Early diagenetic evolution of bone phosphate: an X-ray diffractometry analysis. *Journal of Archaeological Science*, 1995, vol. 22, no. 2, pp. 211–221. https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0023

22. Cheng P. T., Pritzker K. P. Pyrophosphate, phosphate ion interaction: effects on calcium pyrophosphate and calcium hydroxyapatite crystal formation in aqueous solutions. *Journal of Rheumatology*, 1983, vol. 10, no. 5, pp. 769–777.

23. Barralet J., Best S., Bonfield W. Carbonate substitution in precipitated hydroxyapatite: an investigation into the effects of reaction temperature and bicarbonate ion concentration. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1998, vol. 41, no. 1, pp. 79–86. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199807)41:1<79::aid-jbm10>3.0.co;2-c

24. Greish Y. E., Brown P. W. Phase evolution during the formation of stoichiometric hydroxyapatite at 37.4 degrees C. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2003, vol. 67, no. 1, pp. 632–637. https://doi.org/10.1002/jbm.b.10056

25. Wilson R. M., Elliott J. C., Dowker S. E. P., Rodriguez-Lorenzo L. M. Rietveld refinements and spectroscopic studies of the structure of Ca-deficient apatite. *Biomaterials*, 2005, vol. 26, no. 11, pp. 1317–1327. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.04.038

26. Rhee S. H., Lee J. D., Tanaka J. Nucleation of hydroxyapatite crystal through chemical interaction with collagen. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, vol. 83, no. 11, pp. 2890–2892. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01656.x

27. Leikina E., Mertts M. V., Kuznetsova N. V., Leikin S. Type I collagen is thermally unstable at body temperature. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2002, vol. 99, no. 3, pp. 1314–1318. https://doi.org/10.1073/pnas.032307099

28. Sizeland K. H., Basil-Jones M. M., Edmonds R. L., Cooper S. M., Kirby N., Hawley A., Haverkamp R. G. Collagen orientation and leather strength for selected mammals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, vol. 61, no. 4, pp. 887–892. https://doi.org/10.1021/jf3043067 29C

29. Bini F., Pica A., Marinozzi A., Marinozzi F. 3D Tortuosity and Diffusion Characterization in the Human Mineralized Collagen Fibril Using a Random Walk Model. *Bioengineering (Basel)*, 2023, vol. 10, no. 5, pp. 558 (1–12). https://doi.org/10.3390/bioengineering10050558

30. TenHuisen K. S., Brown P. W. Variations in solution chemistry during calcium-deficient and stoichiometric hydroxyapatite formation from $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$ and $Ca_4(PO_4)_2O$. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1997, vol. 36, no. 2, pp. 233–241. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199708)36:2<233::aid-jbm12>3.0.co;2-h

31. Fulmer M. T., Brown P. W. Effects of temperature on the formation of hydroxyapatite. *Journal of Materials Research*, 1993, vol. 8, no. 7, pp. 1687–1696. https://doi.org/10.1557/JMR.1993.1687

32. Kubota T., Nakamura A., Toyoura K., Matsunaga K. The effect of chemical potential on the thermodynamic stability of carbonate ions in hydroxyapatite. *Acta Biomaterialia*, 2014, vol. 10, no. 8, pp. 3716–3722. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.05.007

Информация об авторах

Гайдаш Александр Александрович – доктор медицинских наук, профессор, ведущий научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aljack880@gmail.com

Кулак Анатолий Иосифович – академик, доктор химических наук, профессор, директор. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@igic.bas-net.by

Крутько Валентина Константиновна – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tsuber@igic.bas-net.by

Мусская Ольга Николаевна – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: musskaja@igic.bas-net.by

Кульчицкий Владимир Адамович – академик, доктор медицинских наук, профессор

Скроцкая Катарина Владимировна – инженер. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Katarinaskr@gmail.com

Кульбицкая Людмила Викторовна – старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lyu1401@yandex.by

Крутько Евгений Николаевич – старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ev_krutsko@igic.bas-net.by

Information about the authors

Gaidash Alexander A. – D. Sc. (Medicine), Professor, Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aljack880@gmail.com

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

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

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

Kulchitsky Vladimir A. – Academician, D. Sc. (Medicine), Professor

Skrotskaya Katarina V. – Engineer. Research Institute of Physical and Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Katarinaskr@gmail.com

Kulbitskaya Lyudmila V. – Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lyu1401@yandex.by

Krutsko Evgeny N. – Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1 Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ev_krutsko@igic.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
UDC 542.943, 547.313.3, 549.67
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-24-29

Поступила в редакцию 27.06.2023
Received 27.06.2023

T. I. Huseynova, G. A. Ali-zadeh, M. Q. Aliyeva, V. M. Yariyev

Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry,
Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan

STUDY OF KINETIC REGULARITIES OF THE OXIDATIVE CONVERSION OF PROPYLENE TO ACROLEIN ON A MODIFIED CLINOPTILOLITE

Abstract. The kinetic regularities of oxidative conversion of propylene to acrolein with 1 % Ni^{2+}-clinoptilolite catalyst at different temperatures (320–380 °C), volume rates of 700–1 400 h^{-1} and partial pressures ($P_{C_3H_6}$ = 0.36–0.46 atm., P_{O_2} = 0.55–0.64 atm.), have been studied. On the basis of the experimental data, a stepwise scheme of the reaction course was proposed.

Keywords: kinetics, oxidative conversion, propylene, acrolein

For citation. Huseynova T. I., Ali-zadeh G. A., Aliyeva M. Q., Yariyev V. M. Study of kinetic regularities of the oxidative conversion of propylene to acrolein on a modified clinoptilolite. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2025, vol. 61, no. 1, pp. 24–29. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-24-29

Т. И. Гусейнова, Г. А. Али-заде, М. Г. Алиева, В. М. Ярыев

Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева
Министерства науки и образования Республики Азербайджан

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В АКРОЛЕИН НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Аннотация. Изучены кинетические закономерности реакции окислительного превращения пропилена в акролеин на катализаторе 1 % Ni^{2+}-клиноптилолит, при различных температурах (320–380 °C), объемных скоростях |700–1 400 $ч^{-1}$ и парциальных давлениях реагентов ($P_{C_3H_6}$ = 0,36–0,46 атм., P_{O_2} = 0,55–0,64 атм.). На основе экспериментальных данных предложена стадийная схема протекания реакции.

Ключевые слова: кинетика, окислительное превращение, пропилен, акролеин

Для цитирования. Исследование кинетических закономерностей окислительного превращения пропилена в акролеин на модифицированном клиноптилолите / Т. И. Гусейнова, Г. А. Али-заде, М. Г. Алиева, В. М. Ярыев // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 1. – С. 24–29. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-24-29

Introduction. Acyclic unsaturated hydrocarbons are essential chemical feedstocks for the synthesis of various classes of polyfunctional substances. In particular, catalytic oxidation of propylene is one of the main methods for obtaining monomers and intermediates in organic synthesis, and it is also one of the main methods for obtaining acrolein. Acrolein is an intermediate in the organic synthesis of acrylic acid, glycerol, glutaric aldehyde, allyl ether, methionine, glycidyl alcohol, nicotinic acid, etc. With the increasing demand of the above compounds in the national economy, a lot of attention is being paid to studies on the catalytic oxidation of propylene. The catalytic oxidation of propylene is also of interest from a theoretical point of view.

Acrolein was first produced in industry by the catalytic condensation of acetaldehyde with formaldehyde. This method consists of passing a 30 % aqueous solution of formaldehyde and acetaldehyde over silica gel impregnated with Na_2SiO_3 at 300–320 °C [1]. The main disadvantages of the process are the formation of a large number of by-products and the short lifetime of the catalyst.

The partial vapour phase oxidation of propylene in the presence of heterogeneous catalysts is the main industrial method of acrolein production [2, 3]. This process is the first stage of large-scale industrial production of acrylic acid and its esters. CO_2, CO, acetic aldehyde, acetaldehyde, maleic anhydride are formed as by-products. Among oxides, copper (I) oxide is the most active and selective

catalyst for steam-phase oxidation of propylene to acrolein [4]. Among the many complex oxide catalysts for the oxidation of propylene, molybdenum-containing catalysts are the most widely used. These catalysts achieve fairly high selectivity with short contact times and moderate temperatures. The reaction produces propionic aldehyde along with acrolein. The purification of acrolein from near boiling propionic aldehyde increases the cost of acrolein. A disadvantage of the process is that the reaction takes place at high temperature and the yield of acrolein is very low. [5–7]

Molybdenum oxide has low activity in oxidation reaction of propylene to acrolein [8]. Addition of bismuth increases selectivity of acrolein formation in presence of molybdenum catalysts $Mo_{12}Bi_xFe_yTl_z$ and $Mo_{12}Bi_xFe_yTl_zNi_6Zn_3$ [9].

Previously we have conducted studies on the synthesis of modified zeolites with metal cations by ionic exchange method and determination of catalytic activity in the reaction of oxidative conversion of propylene to acrolein [10].

The aim of this work was the synthesis of modified zeolites with metal cations by ion exchange method, determination of their catalytic activity in the reaction of oxidative conversion of propylene to acrolein using a highly active metal zeolite catalyst based on zeolite H-clinoptilolite (SiO_2 / Al_2O_3 = 10) modified with 1% Ni^{2+} cation.

We found that, in contrast to wide-porous zeolites, on narrow porous zeolites the catalyst contains a significant amount of appropriate unsaturated hydrocarbons, the proportion of which varies over a wide range depending on the nature of cations. Studies have shown that the selectivity of reaction for acrolein varies depending on the nature of zeolite, the content of cations in zeolite composition and reaction conditions.

In our previous work [10] it was shown that Ni-clinoptylolite exhibits the highest activity and selectivity in the reaction of oxidative conversion of propylene to acrolein.

Experimental. Kinetic experiments were carried out in the flowing apparatus at a temperature range 320–380 °C, volume rates 700–1 400h^{-1}, partial pressures of reagents $P_{C_3H_6}$ = 0.36–0.46 atm., = 0.55–0.64 atm. By special experiments, the absence of internal and external diffusion inhibition was established, which indicates that the reaction proceeds in the kinetic region.

In our previous works [10, 11], catalysts with particle size 0.25–0.63 mm and 99.2 % propylene; 99.3 % oxygen were used for catalytic activity studies. The obtained catalysts were activated by air purging at temperatures of 300–350 °C and tested on a flow laboratory apparatus, the reaction unit of which was directly connected to the chromatograph. The reaction products were separated under conditions of linearly programmed thermostat temperature rise on an Agilent 7820 GC using a capillary column, HP-5-MS (30 m length).

Catalysts were synthesized using ion-exchange method. In the work we used synthetic zeolites NaY(SiO_2/Al_2O_3 (λ = 4.2), NaX(λ = 2.9), NaA(λ = 2.0) and natural zeolites clinoptilolite (λ = 10) and mordenite (λ = 9.6) from the deposits of Azerbaijan modified by different cations of transition and nontransition elements (Ni, Zn, Cu, Co, Cr, Mn, Fe, Mg, Mn, Bi, Pd and so on). Before ion-exchange natural zeolites were processed with 0.5 N HCl. The amount of introduced cations in the zeolite composition was determined by ion spectral analysis on an "ICP-MS Agilent 7700" instrument.

It follows from the data of Table 1 that the introduction of various cations of transition and non-transition metals (Ni, Zn, Cu, Co, Cr, Mn, Fe, Mg, Mn, Bi, Pd etc.) into the clinoptilolite composition leads to a change in the activity of this catalyst. Thus, it was found that the influence of these metal cations is not the same, since in the reaction each of these cations manifests itself differently.

It was found that the highest yield of acrolein is observed on Ni-clinoptilolite catalyst containing Ni^{2+} 1 % (exp. № 6). Increasing the concentration of this cation in the catalyst leads to a decrease in acrolein yield (exp. № 7, 8).

On the investigated catalyst, the main reaction product of oxidative transformation of propylene is acrolein, and in small amounts – formaldehyde, formic acid carbon oxide (II). The yield of these products depends on the reaction conditions – temperature, molar ratio of the reactants and volumetric feed rate of the reaction mixture.

T a b l e 1. **Oxidative conversion of propylene to acrolein on modified natural clinoptilolite (T = 380 °C, V_0 = 700 hr^{-1}, $C_3H_6 : O_2$ = 1,8 : 1)**

Number of experiment	Composition of zeolite, % mass.	X, %	S, %	Yield of reaction products, %			
				CO_2	HCOH	C_3H_4O	HCOOH
1	Zn (0.2)	37.5	5.25	22.13	13.4	1.97	–
2	Cu (0.5)	58.27	–	38.65	19.6	–	–
3	Co (0.5)	59.81	–	46.37	13.44	–	–
4	Mg (1)	63.03	68.47	8.86	10.31	43.16	0.66
5	Pd (1)	60.37	–	53.37	7	–	–
6	Ni (1)	94.72	85.44	5.44	5.75	80.93	2.6
7	Ni (3)	69.83	68.85	11.96	4.19	48.08	5.6
8	Ni (5)	74.36	48.95	25.74	8.02	36.04	4.2
9	CuFe (0.5 : 0.25)	56.03	18.03	29.8	15.7	10.1	0.4
10	CuPd (0.5 : 0.25)	50.53	–	50.03	–	–	–
11	CoBi (0.5 : 1)	53.83	26.56	24.09	15.07	14.3	0.37
12	ZnCoCr (0.2 : 0.5 : 0.25)	68.35	65	14.96	8.4	44.43	0.56
13	CuPdZn (2 : 1 : 2)	64.52	–	65.52	–	–	–
14	CuMnCo (1 : 0.5 : 0.5)	51.41	16.69	33.25	9.34	8.58	0.24

Results and Discussion. The results of a study of the effect of the partial pressures of the reactants on the reaction are shown in figure 1 below.

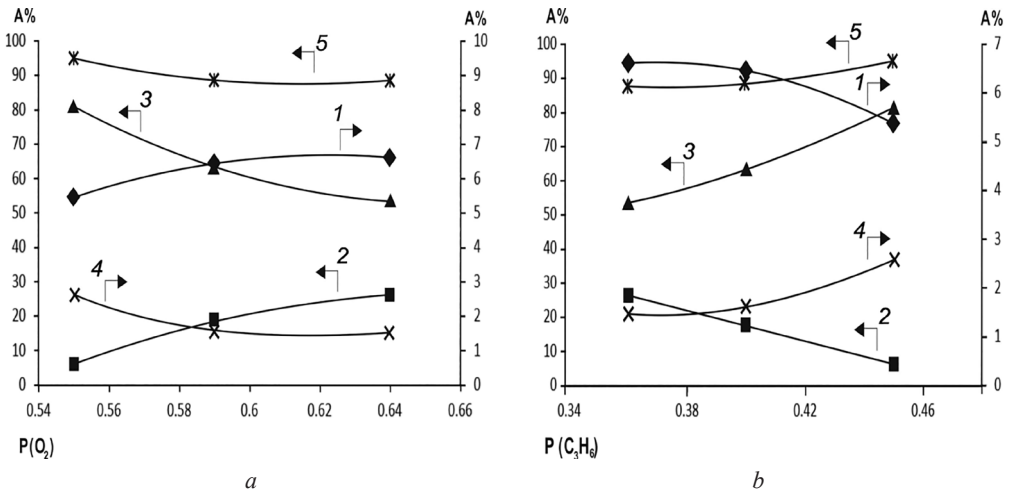
As can be seen from Figure 1, *a* an increase P_{O_2} = 0.55–0.64 atm. leads to a decrease in acrolein yield. In the studied interval the conversion of propylene decreases with increasing partial oxygen pressure.

Figure 1, *b* shows that the acrolein yield dependence has an extreme character at temperature 380 °C, volume rate 700 h^{-1}, at P_{O_2} = 0.55 atm. and varying $P_{C_3H_6}$ from 0.36–0.46 atm. The maximum yield is reached at $P_{C_3H_6}$ = 0.45 atm., its further increase leads to insignificant decrease of acrolein yield. At a given oxygen partial pressure, relatively high partial pressures of propylene prevent coordination of oxygen relative to the active centres of the metal zeolite catalyst.

Similar patterns of dependencies of the reaction product yields on the partial pressures of the reactants are also observed when the reactions are carried out at other temperatures (table 2).

From the above results, it follows that the optimum partial pressures of the reagents, at which the highest acrolein yield is achieved, are: $P_{C_3H_6}$ = 0.45 atm. and P_{O_2} = 0.55 atm.

The effect of temperature and volume feed rate of the reaction mixture on the reaction was investigated under optimum conditions $P_{C_3H_6}$ and P_{O_2}. The results are shown in Fig. 2 and 3. [11]



a *b*

Fig. 1. Dependences of propylene conversion and yields of reaction products on partial pressures of oxygen (*a*) and propylene (*b*) at molar ratio $C_3H_6 : O_2$ = 1,8 : 1 and Ò – 380 °C (*1* – carbon dioxide, *2* – formaldehyde, *3* – acrolein, *4* – formic acid, *5* – conversion)

T a b l e 2. **Results of investigations of kinetic regularities of propylene oxidative conversion reaction on Ni^{2+}-clinoptilolite catalyst at $V = 700\ h^{-1}$**

T, °C	$P_{C_3H_6}$	P_{O_2}	Reaction product yield, %				X, %
			A_{CO_2}	A_{CH_2O}	$A_{C_3H_4O}$	A_{HCOOH}	
320	0.36	0.64	0.4	18.8	13.4	0.3	32.9
330	0.36	0.64	0.9	19.4	18.3	0.4	39.0
340	0.36	0.64	1.6	20.0	21.2	0.5	43.3
350	0.36	0.64	2.1	22.4	39.4	0.6	64.5
360	0.36	0.64	3.2	23.7	49.8	0.7	77.4
370	0.36	0.64	4.9	24.7	51.8	0.8	82.2
380	0.36	0.64	6.2	26.2	53.5	1.9	87.8
320	0.4	0.6	0.2	10.2	27.4	0.5	38.3
330	0.4	0.6	0.3	12.3	34.1	0.6	47.3
340	0.4	0.6	1.0	13.2	41.3	0.7	56.2
350	0.4	0.6	3.0	14.5	55.6	0.9	74.0
360	0.4	0.6	4.7	15.0	59.4	0.9	80.0
370	0.4	0.6	5.1	16.4	60.4	1.3	83.2
380	0.4	0.6	6.4	17.5	63.2	1.6	88.7
320	0.45	0.55	0.5	3.2	35.1	0.8	39.6
330	0.45	0.55	0.6	3.8	41.7	0.9	47.0
340	0.45	0.55	1.6	4.0	55.0	1.2	61.8
350	0.45	0.55	3.5	4.4	73.5	1.4	82.8
360	0.45	0.55	4.9	5.0	76.7	1.9	88.5
370	0.45	0.55	5.0	5.4	78.5	2.0	90.9
380	0.45	0.55	5.4	5.8	80.9	2.6	94.7

Figure 2 shows that with increasing temperature from 320 to 380 °C the yield of acrolein increases and at 380 °C it reaches 80.93 % and further increasing temperature practically does not change. In the whole temperature range studied the yield of other substances also increases with increasing temperature. The yields of formaldehyde, carbon dioxide and formic acid also increase with increasing temperature. This is due to the deep oxidation of propylene at high temperatures.

With increasing the volumetric rate from 700–1400 h^{-1} at molar ratio $C_3H_6 : O_2 = 1.8 : 1$ and temperature 380 °C, the yield of acrolein, formaldehyde, carbon dioxide and formic acid decreases due to decreasing contact time (Fig. 3).

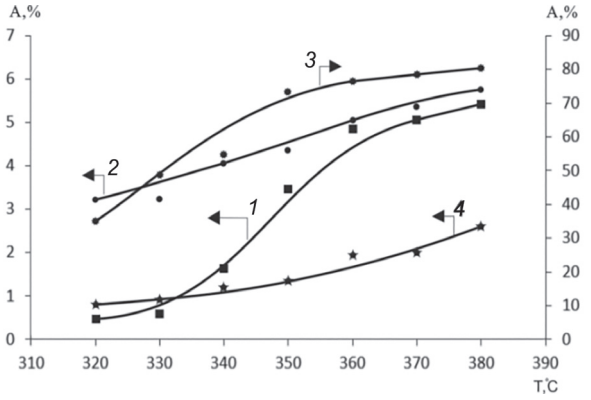


Fig. 2. Dependence of the yield A of the reaction products acrolein (*3*), formaldehyde (*2*), carbon dioxide (*1*) and formic acid (*4*) from reaction temperature at molar ratio $C_3H_6 : O_2 = 1.8 : 1$ and $V_0 = 700\ h^{-1}$

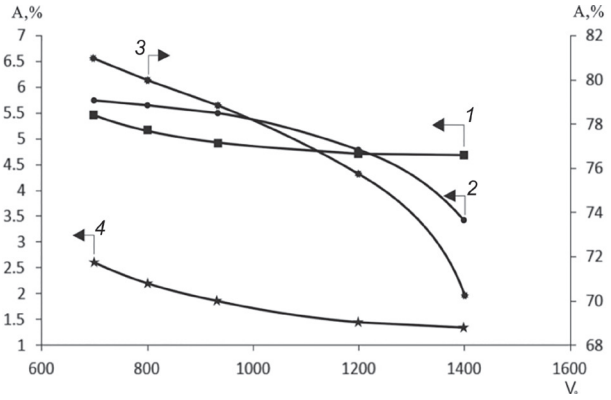
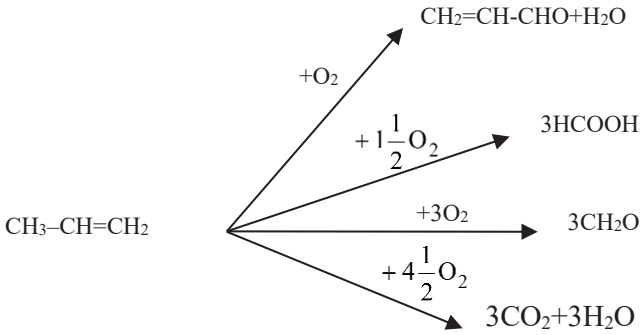


Fig. 3. Influence of the volume rate on the yield A of acrolein (*3*), formaldehyde (*2*), carbon dioxide (*1*) and formic acid (*4*) at a molar ratio $C_3H_6 : O_2 = 1.8 : 1$ and $T = 380$ °C

Based on the experimental data obtained, the following scheme of propylene oxidation reaction on metal-ceolyte catalyst Ni-clinoptilolite is assumed:



The aim was achieved on the basis of zeolite H-clinoptilolite modified with 1% Ni^{2+} cation on the catalyst surface in the temperature range 360–400 °C, molar ratio $C_3H_6 : O_2 = 1.8 : 1$.

Table 3 shows the dependences of propylene conversion, acrolein yield and process selectivity on volume rate and contact time at different temperatures. The highest selectivity of the process is 92–93.1 %, which is observed in the temperature range 360–380 °C, at the volume rate of 1 500 h^{-1}, propylene conversion of 58.6–76.2 % and acrolein yield is 54.6–70.3 %.

T a b l e 3. **Results of experiments on the oxidative conversion of propylene to acrolein on 1 % Ni^{2+}-clinoptilolite**

Catalyst	*T*, °C	Volume rate velocity V_0, h^{-1}	Contact time, τ, sec.	Propylene conversion, %	Acrolein yield, %	Propylene selectivity, %
1 % Ni^{2+}-clinoptilolite	360	700	5.1	67.2	59.7	88.9
	360	1 125	3.2	63.6	57.4	90.2
	360	1 500	2.4	58.6	54.6	93.1
	370	700	5.1	74.0	64.2	86.7
	370	1 125	3.2	69.6	61.8	88.7
	370	1 500	2.4	65.1	58.7	90.1
	380	700	5.1	84.5	75.6	89.4
	380	1 125	3.2	82.7	74.5	90.1
	380	1 500	2.4	76.2	70.3	92.3
	400	700	5.1	90.3	72.9	80.8
	400	1 125	3.2	86.4	70.7	81.8
	400	1 500	2.4	81.5	69.0	84.7

Conclusions. Thus, the set task was achieved on the basis of H-clinoptilolite zeolite modified with 1 % Ni^{2+} cation on the catalyst surface in the temperature range 360–400 °C, molar ratio $C_3H_6 : O_2 = 1.8 : 1$, volume rate 700–1 500 h^{-1} and at contact time 2.4–3.2 sec.

References

1. Gallagher Milton, Hasche Rudolph Leonard. *Process for the manufacture of unsaturated aldehydes.* Patent US 2245582. Publ. date 17 Juny 1941. Available at: https://patents.google.com/patent/US2245582A/en (accessed 25.05.2023).

2. Alkhazov T. G., Adjamov K. Yu., Khanmamedova A. K. Catalytic oxidation of propylene. *Russian Chemical Reviews*, 1982, vol. 51, no. 6, pp. 950–967. https://doi.org/10.1070/RC1982v051n06ABEH002858

3. Keiko N. A., Voronkov M. G. Methods for the synthesis of acrolein and its α-substituted. *Russian Chemical Reviews*, 1993, vol. 62, no. 8, pp. 796–812. https://doi.org/10.1070/RC1993v062n08ABEH000045

4. Hearne G. W., Adams M. L. Catalytic oxidation of hydrocarbons. Patent US 2486842. Publ. Date 01 November 1949. Available at: https://patents.google.com/patent/US2486842A/en?oq=Catalytic+oxidation+of+hydrocarbons:+pat.+-2486842+US.+%E2%84%96+677530 (accessed 25.05.2023).

5. Yukelson I. I. *Technology of basic organic synthesis*. Moscow, Khimiya Publ., 1968. 507 p. (in Russian).

6. Lebedev N. N. *Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis.* Moscow, Khimiya Publ., 1998. 592 p. (in Russian).

7. Boreskov G. K. *Heterogeneous catalysis.* Moscow, Nauka Publ., 1989. 197 p. (in Russian).

8. Volta J.-C., Bertrand O., Floquet N. On the reaction specificity of MoO_3 faces: the role of $Mo_{18}O_{52}$ as a precursor for MoO_3 propylene oxidation catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1985, no. 19, pp. 1283–1285. https://doi.org/10.1039/c39850001283

9. Hayakawa T., Tsunoda T., Orita H., Kameyama T., Ueda M., Fukuda K., Takehira K. A solid electrolyte-aided study of alkene oxidation on a molybdate catalyst having the scheelite structure. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1988, no. 24, pp. 1593–1594. https://doi.org/10.1039/C39880001593

10. Aliev A. M., Najaf-Kuliev U. M., Huseynova T. I., Saryjanov A. A., Safarov A. R., Bakhmanov M. F., Agaeva R. Y., Yaryev V. M. Selection of an active modified zeolite catalyst and studying the kinetics and mechanism of the oxidative conversion of propylene in acrol. *Oil Refining and Petrochemistry*, 2019, no. 5, pp. 25–30.

11. Aliyev A. M., Najaf-Guliyev U. M., Huseynova T. I., Yariyev V. M., Kazimova E. M. Oxidative conversion of propylene to acroleın on metal zeolite catalysts. *Azerbayjan chemical journal*, 2019, no. 1, pp. 28–31. https://doi.org/10.32737/0005-2531-2019-1-28-31

Information about authors

Huseynova Tarana I. – Researcher. Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan (113, H. Javid Ave., AZ-1143, Baku, Republic of Azerbaijan). E-mail: tarana1969@mail.ru; https://orcid.org/0009-0001-4980-6537

Ali-zadeh Gulmira A. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan (113, H. Javid Ave., AZ-1143, Baku, Republic of Azerbaijan). E-mail: aylinka25@mail.ru; https://orcid.org/0009-0007-9331-3303

Aliyeva Makhizar G. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan (113, H. Javid Ave., AZ-1143, Baku, Republic of Azerbaijan). E-mail: alieva.makhizer@mail.ru; https://orcid.org/0009-0002-7870-0667

Yariyev Vagif M. – Researcher. Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan (113, H. Javid Ave., AZ-1143, Baku, Republic of Azerbaijan)

Информация об авторах

Гусейнова Тарана Ибад – научный сотрудник. Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева Министерства науки и образования Республики Азербайджан (пр-т Г. Джавида, 113, AZ-1143, Баку, Республика Азербайджан). E-mail: tarana1969@mail.ru; https://orcid.org/0009-0001-4980-6537

Али-заде Гюльмира Ахмед – доктор философии по химии, доцент, ведущий научный сотрудник. Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева Министерства науки и образования Республики Азербайджан (пр-т Г. Джавида, 113, AZ-1143, Баку, Республика Азербайджан). E-mail: aylinka25@mail.ru; https://orcid.org/0009-0007-9331-3303

Алиева Махизар Гафар – доктор философии по химии, старший научный сотрудник. Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева Министерства науки и образования Республики Азербайджан (пр-т Г. Джавида, 113, AZ-1143, Баку, Республика Азербайджан). E-mail: alieva.makhizer@mail.ru; https://orcid.org/0009-0002-7870-0667

Ярыев Вагиф Маммадага – научный сотрудник. Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева Министерства науки и образования Республики Азербайджан (пр-т Г. Джавида, 113, AZ-1143, Баку, Республика Азербайджан)

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 546.23: 541.64: 615.012.1
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-30-40

Поступила в редакцию 27.11.2023
Received 27.11.2023

В. Э. Огородников[1, 2, 3], А. В. Едчик[2, 3], Ю. И. Пристромова[1, 2, 3], А. В. Барановская[2, 3], А. Г. Корчевская[2, 3], Х. Э. Юнусов[4], А. А. Сарымсаков[4], С. Ш. Рашидова[4], В. А. Алиновская[1], П. М. Бычковский[1, 2], Т. Л. Юркштович[1, 2]

[1]Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь
[2]Унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ», Минск, Беларусь
[3]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[4]Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ФОСФАТОМ ДЕКСТРАНА НАНОЧАСТИЦЫ СЕЛЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОЛОНГИРОВАННОЙ ФОРМЫ ДОКСОРУБИЦИНА

Аннотация. Наночастицы селена были получены путем химического восстановления селенит-ионов аскорбиновой кислотой в растворах синтезированных фосфатов декстрана с различными степенями замещения по фосфорнокислым группам и среднемассовыми молекулярными массами, которые использовались в качестве стабилизатора. Установлено, что покрытые фосфатом декстрана наночастицы стабильны при хранении в течение трех суток. Изучена сорбция противоопухолевого вещества доксорубицина в интервале концентраций от 0,1 до 1 мг/мл. Показано значительное уменьшение скорости высвобождения доксорубицина из стабилизированных наночастиц, что может свидетельствовать о пролонгировании действия цитостатика. Наночастицы селена, покрытые водорастворимым фосфатом декстрана, могут быть использованы для создания лекарственных препаратов широкого спектра действия, в частности противоопухолевых и компенсирующих дефицит селена в организме.

Ключевые слова: наночастицы селена, фосфат декстрана, доксорубицин, высвобождение

Для цитирования. Стабилизированные фосфатом декстрана наночастицы селена для создания пролонгированной формы доксорубицина / В. Э. Огородников, А. В. Едчик, Ю. И. Пристромова [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 1. – С. 30–40. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-30-40

V. E. Ogorodnikov[1, 2, 3], A. V. Edchik[2, 3], Yu. I. Pristromova[1, 2, 3], A. V. Baranovskaya[2, 3], A. G. Korchevskaya[2, 3], Kh. E. Yunusov[4], A. A. Sarymsakov[4], S. Sh. Rashidova[4], V. A. Alinovskaya[1], P. M. Bychkovsky[1, 2], T. L. Yurkshtovich[1, 2]

[1]Research Institute of Physical and Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus
[2]Unitary Enterprise "UNITEKHPROM BSU", Minsk, Belarus
[3]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[4]Institute of Chemistry and Physics of Polymers of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

DEXTRAN PHOSPHATE STABILIZED SELENIUM NANOPARTICLES FOR CREATING A PROLONGED-RELEASE FORM OF DOXORUBICIN

Abstract. Nanobiotechnology is an actively developing field of science, which finds application in cancer therapy, molecular diagnostics and molecular imaging. In this work, selenium nanoparticles were successfully obtained by chemical reduction of selenite ions with ascorbic acid in dextran phosphate (DP) solutions, which was used as a stabilizer. It has been found that dextran phosphate coated nanoparticles are stable during storage for 3 days. Sorption of the antitumor substance doxorubicin was studied in the concentration range from 0.1 mg/ml to 1 mg/ml. A significant prolongation of cytostatic release from stabilized nanoparticles was shown. Selenium nanoparticles coated with water-soluble DP can be used to create broad-spectrum drugs, in particular, antitumor drugs that compensate for selenium deficiency in the body.

Keywords: selenium nanoparticles, stabilization, dextran phosphate, doxorubicin, release

For citation. Ogorodnikov V. E., Edchik A. V., Pristromova Yu. I., Baranovskaya A. V., Korchevskaya A. G., Yunusov Kh. E., Sarymsakov A. A., Rashidova S. Sh., Alinovskaya V. A., Bychkovsky P. M., Yurkshtovich T. L. Dextran phosphate stabilized selenium nanoparticles for creating a prolonged-release form of doxorubicin. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2025, vol. 61, no. 1, pp. 30–40 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-30-40

Введение. В последние годы нанотехнологии находят применение в различных областях медицины, в частности в онкологии [1], где различные наночастицы (НЧ) используются в качестве средств доставки химиотерапевтических препаратов к опухолям [2]. Перспективными для этих целей являются НЧ селена ввиду их низкой цитотоксичности, высокой способности к загрузке лекарств, контролируемого размера и повышенной противоопухолевой эффективности [3].

Создание простого и воспроизводимого метода получения стабильных НЧ селена для биомедицинского применения все еще остается сложной задачей. Сегодня основным синтетическим подходом к получению НЧ селена является химическое восстановление селенит-ионов в при-

сутствии стабилизатора, в роли которого обычно выступают полимеры [4]. Известно, что стабилизирующее действие полимеров связано с адсорбцией на поверхности НЧ и образованием барьера, препятствующего агрегации. При этом необходимым условием для эффективной стабилизации является достаточная активность поверхности НЧ металла по отношению к полимеру, образующему адсорбционно-сольватную пленку на поверхности. При использовании в качестве стабилизирующего полимера полиэлектролитов имеет место электростерическая стабилизация, когда ионогенные группы обеспечивают дополнительное отталкивание между соседними частицами, окруженными оболочками из молекул полиэлектролита.

Большой интерес в качестве полимерного стабилизатора НЧ селена для доставки цитостатических препаратов, действующего по механизму электростерической стабилизации, представляют водорастворимые фосфаты декстрана (ФД), характеризующиеся отсутствием токсического воздействия на организм и отвечающие критериям биосовместимости и биодеградации [5].

Доксорубицин (ДР) – антрациклин класса I используется в качестве цитотоксического химиотерапевтического препарата при лечении многих видов рака, однако его высокая токсичность конкурирует с терапевтическим действием [6, 7]. Химиотерапия с применением этого цитостатика вызывает повреждение сердечной мышцы и развитие сердечной недостаточности, нарушает работу печени и почек и др., что диктует необходимость создания систем доставки ДР на основе НЧ селена, избирательность накопления которого в опухолевых клетках способна обеспечить нужный лечебный эффект при снижении дозы и кратности введения [8, 9].

Целью работы являлось формирование НЧ селена, стабилизированных водорастворимым ФД, изучение их структуры и стабильности при хранении, а также получение нанокомпозитной системы «модифицированный полисахарид – селен – ДР» и исследование кинетики процесса высвобождения цитостатика в среды, имитирующие биологические.

Экспериментальная часть. Исходными материалами для исследования являлись декстран (M_W = 60 кДа, Pharmacosmos A/s, Дания), ортофосфорная кислота («Пять океанов», РФ), мочевина («Пять океанов», РФ), селенистая кислота (ОДО «Золотой прииск», РФ), аскорбиновая кислота («Пять океанов», РФ), серная кислота («Пять океанов», РФ), пероксид водорода («Астрахим», РФ), азотная кислота («Пять океанов», РФ), калия дигидрофосфат («Пять океанов», РФ), молибдат аммония («Пять океанов», РФ), аммоний ванадат («Пять океанов», РФ), катализатор (0,1 г $CuSO_4$ б/в, 0,02 г металлического Zn, 0,15 г K_2SO_4, Gerhardt, Германия), гидрофосфат натрия 12-водный («Пять океанов», РФ), хлорид натрия («Пять океанов», РФ). Все перечисленные реактивы имели марку «х. ч.» или «ч. д. а.».

Для синтеза водорастворимых образцов ФД была использована несколько модифицированная методика [10]. К 50 г декстрана при постоянном перемешивании добавляли смесь мочевины и ортофосфорной кислоты, чтобы молярное соотношение «глюкопиранозное звено : ортофосфорная кислота : мочевина» составляло 1,0 : 0,6 : 4. Реакционную смесь выдерживали в вакуумном шкафу при 125 °С и остаточном давлении 0,2 ± 0,02 атм. в течение 10–40 мин, охлаждали до комнатной температуры, приливали 300 мл дистиллированной воды до образования пастообразной массы, добавляли 1 000 мл 70%-го этилового спирта, содержащего 40 г хлорида натрия и доведенного до pH = 11,5–12,0 раствором натрия гидроксида с концентрацией 0,1 моль/л, и выдерживали при комнатной температуре в течение 3 ч при периодическом перемешивании. Полученную натриевую соль ФД выделяли фильтрацией, отмывали 50%-м этиловым спиртом до отрицательной реакции в промывных средах на хлорид-ионы и мочевину и лиофильно высушивали. Полученные образцы анализировали на содержание фосфора и азота, накопление которых связано протеканием основной реакции этерификации полисахарида ортофосфорной кислотой и побочной реакции образования карбаматных групп.

Содержание фосфора в ФД (C_p, ммоль/г) определяли ванадомолибденовым методом [11]. Точную навеску образца ФД (масса около 0,2 г) помещали в колбу Кьельдаля, добавляли 3 мл концентрированной серной кислоты и нагревали при температуре не выше 100 °С до образования гомогенного раствора. Раствор охлаждали, добавляли 3 мл 40%-го раствора перекиси водорода, выдерживали при 80 °С до его полного обесцвечивания, смывали стенки колбы водой, выдерживали 50 мин при 70 °С, охлаждали до комнатной температуры и количественно переносили в мерную колбу объемом 100 мл (раствор А).

5 мл раствора А помещали в мерную колбу объемом 50 мл, добавляли по 5 мл 6 М азотной кислоты, 0,25%-го ванадата аммония и 5%-го молибдата аммония, доводили водой до метки и перемешивали. Измеряли оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре (UV-VIS PB 2201, Беларусь) при длине волны 460 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно контрольного раствора, содержащего все те же компоненты, за исключением раствора А. Параллельно измеряли оптическую плотность раствора сравнения, для приготовления которого вместо раствора А использовали 5 мл раствора калия дигидрофосфата, полученного растворением 0,10 г (точная навеска) калия дигидрофосфата в 100 мл воды.

Содержание фосфора (C_p, %) в испытуемых образцах ФД рассчитывали по формуле:

$$C_p = \frac{A_1 \cdot m_0 \cdot 31 \cdot 100}{A_0 \cdot m_1 \cdot 136 \cdot (100\text{-}w)} \cdot 100\,\%, \quad (1)$$

где A_1 – оптическая плотность раствора испытуемого образца; A_0 – оптическая плотность раствора сравнения; m_0 – масса навески испытуемого образца (г); m_1 – масса навески калия дигидрофосфата для приготовления раствора сравнения (г); W – влажность образца ФД (%); 31 и 136 – молекулярные массы фосфора и дигидрофосфата калия соответственно.

Содержание азота (C_N, %) в образцах ФД определяли методом Кьельдаля [12]. Около 0,2 г образца (точная навеска) помещали в колбу Кьельдаля, прибавляли 10 мл концентрированной серной кислоты, катализатор, выдерживали в течение 2–3 ч при комнатной температуре, затем около 3 ч при температуре от 80 до 100 °С.

Дальнейшее определение содержания азота проводили на приборе Vapodest 50s (Gerhardt, Германия).

Содержание азота C_N, % в образцах ФД рассчитывали по формуле:

$$C_N = \frac{(V_x - V_n) \cdot C_{HCl} \cdot 14}{m} \cdot 100\,\%, \quad (2)$$

где V_x и V_n – объемы растворов хлористоводородной кислоты, пошедшие на титрование испытуемой и холостой проб соответственно (мл); C_{HCl} – концентрация раствора хлористоводородной кислоты (моль/л); m – масса навески ФД (г).

Для расчета степеней замещения (СЗ) по фосфорнокислым и карбаматным группам использовали формулы [10]:

$$СЗ_p = \frac{162 \cdot C_p}{3\,100 - 80C_p - \frac{43 \cdot 31}{14} \cdot C_N}, \quad (3)$$

$$СЗ_N \frac{162 \cdot C_N}{1\,400 - 43C_N - \frac{80 \cdot 14}{31} \cdot C_p}. \quad (4)$$

Для характеристики функциональных групп ФД применяли инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье на приборе Bruker Alpha II (Bruker, США). ИК-спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 400–4 000 $см^{-1}$ с разрешением 1 $см^{-1}$ с использованием таблеток бромистого калия.

Среднемассовую и среднечисловую молекулярные массы (M_w и M_n) декстрана и ФД определяли методом гельпроникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1200 (Agilent, США) с рефрактометрическим детектором. Для приготовления испытуемых растворов около 0,075 г испытуемого образца растворяли в 25 мл подвижной фазы, фильтровали через мембранный фильтр из регенерированной целлюлозы (0,45 мкм).

Условия хроматографирования: колонка PL aquagel-OH 408 мкм; температура – 25 °С; подвижная фаза – раствор 8,5 г нитрата натрия и 0,2 г азида натрия в 1 000 мл бидистиллированной воды; объем пробы – 50 мкл; скорость подвижной фазы – 0,5 мл/мин.

Молекулярные массы образцов декстрана и ФД рассчитывали по калибровочной кривой, для построения которой использовали стандартные образцы Д со средневесовыми молекуляр-

ными массами 5, 12, 25, 50, 80, 150, 270, 410 и 670 кДа. Калибровочные растворы готовили растворением 15 мг каждого стандартного образца в 5 мл подвижной фазы.

Рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометре Carl Zeiss (Carl Zeiss, Германия) (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, HZGb-4A). Диапазон сканирования составлял $2\theta = 5 \div 50$, величина шага 0,1. Для анализа использовали лиофилизированные образцы.

Морфологию исходного декстрана и ФД исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420 (Oxford Instrument, Англия). Исследуемые образцы предварительно сушили в вакуумном шкафу при температуре 50 °С.

Для получения НЧ селена применялся метод химического синтеза *in situ* в растворе полимера, а именно восстановление селенистой кислоты аскорбиновой кислотой. В качестве полимера-стабилизатора использовали образцы ФД, концентрации которых в системах варьировали от 0,5 до 5 мг/мл (0,5; 1; 2 и 5 мг/мл). К 18 мл 0,1–1%-го раствора ФД приливали по 2 мл 0,02 моль/л раствора селенистой кислоты и 20 мл 0,004 моль/л раствора аскорбиновой кислоты, перемешивали в течение 120 мин на шейкере со скоростью 320 об/мин (либо сочетали перемешивание на шейкере в течение 110 мин с 10-минутной обработкой в УЗ-ванне). Образовавшиеся НЧ селена отделяли от жидкой фазы центрифугированием, переносили в пробирку, добавляли 5 мл воды. Полученные коллоидные растворы НЧ селена хранили при температуре 4 ± 1 °С. Измерение размера НЧ проводили на анализаторе частиц Zetasizer Nano ZSP (Malvern Instruments Ltd, Великобритания).

НЧ селена, содержащие ДР, получали таким же способом, только в качестве растворителя использовали раствор ДР в интервале концентраций от 0,1 мг/мл до 1 мг/мл. Количество включенного цитостатика в НЧ селена рассчитывали по разнице концентраций ДР в исходном и равновесном растворах.

Изучение кинетики высвобождения ДР из НЧ селена в фосфатно-солевые буферные растворы с pH 5,5 и 7,4 проводили с использованием диализной целлофановой мембраны (Sigma-Aldrich, MWCO 12000 Да) при модуле ванны 1 : 10, температуре (37 ± 1) °С и постоянном перемешивании внешнего раствора (800 об/мин$^{-1}$). Концентрацию ДР в растворе определяли спектрофотометрически при длине волны 233 нм [5] и рассчитывали количество высвободившегося вещества в процентах по отношению к его исходному содержанию в НЧ.

Результаты и их обсуждение. Процесс этерификации декстрана ортофосфорной кислотой в присутствии мочевины протекает согласно схеме (рис. 1), из которой следует, что в данных системах кроме основной реакции фосфорилирования имеет место протекание побочной реакции образования карбаматных групп. В зависимости от состава фосфорилирующей смеси, температуры и времени проведения процесса могут быть получены как водорастворимые [5], так и гелеобразующие ФД [10]. В работе для применения в качестве стабилизаторов НЧ селена были получены водорастворимые образцы ФД, физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1.

Варьирование степеней замещения по фосфорнокислым и карбаматным группам, а также среднемассовой молекулярной массы получаемых ФД осуществляли изменением продолжительности процесса фосфорилирования. Увеличение среднемассовой и среднечисловой молекулярных масс образца ФД-3 по отношению к исходному декстрану (M_n = 60 кДа) может свиде-

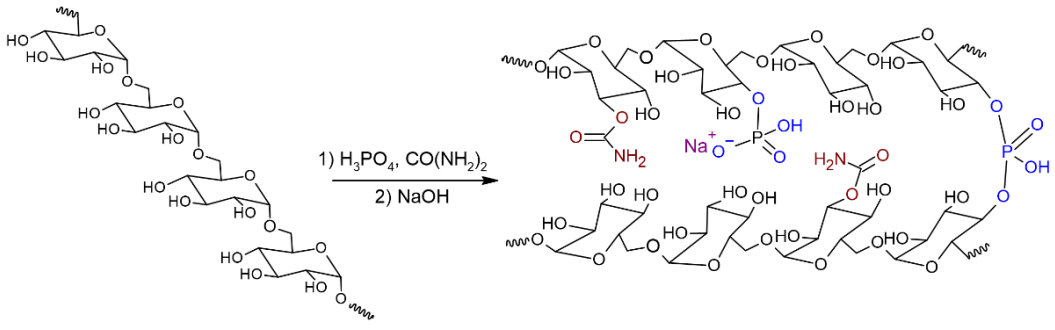


Рис. 1. Схема фосфорилирования декстрана

Fig. 1. Scheme of dextran phosphorylation

тельствовать о протекании как минимум двух разнонаправленных процессов. С одной стороны, гидролитический разрыв гликозидных связей под действием ортофосфорной кислоты и аморфизация структуры полисахарида, с другой – сшивка макромолекул полисахарида за счет образования вторичных фосфорнокислых групп.

Таблица 1. **Физико-химические показатели образцов ФД**

Table 1. **Physicochemical parameters of dextran phosphate (DP)**

Наименование	*t*, мин	M_w, кДа	M_n, кДа	Коэффициент полидисперсности	$СЗ_p$	$СЗ_N$
ФД-1	10	110	51	2,15	0,24	0,09
ФД-2	20	183	68	2,69	0,43	0,15
ФД-3	40	542	91	5,93	0,51	0,22

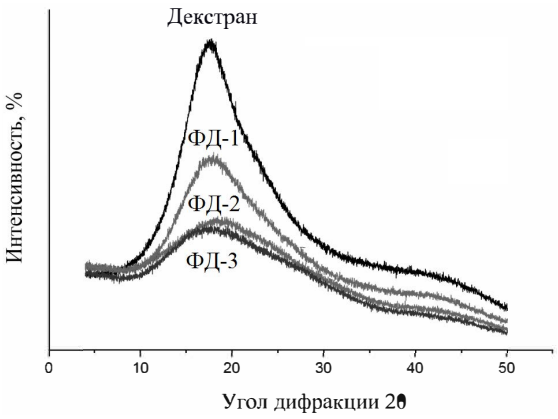


Рис. 2. Дифрактограммы образцов декстрана и ФД

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the dextran and DP

Об аморфизации структуры декстрана в процессе фосфорилирования свидетельствует уменьшение интенсивности рефлексов при 2 θ = 21° и увеличение доли аморфного гало на дифрактограммах ФД по сравнению с декстраном (рис. 2). Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждаются данными сканирующей электронной микроскопии, представленными на рис. 3. Видно, что в результате модификации частицы декстрана преобразуются в неоднородные рыхлые образцы неправильной формы с различным размером пор.

Наличие фосфорнокислых и карбаматных групп в образцах ФД подтверждено появлением в ИК-спектрах полос поглощения вблизи 790 $см^{-1}$ (неплоскостные деформационные колебания групп P-O-P), плеча вблизи 950 $см^{-1}$ и полосы поглощения вблизи 1 050 $см^{-1}$ (валентные колебания P-O), плеча в области 1 190–1 210 $см^{-1}$ (валентные колебания фосфорильной группы P=O), полосы поглощения вблизи 1 720 $см^{-1}$ (асимметричные валентные колебания связей C=O карбаматных групп) (рис. 4).

Образование НЧ селена при восстановлении селенистой кислоты аскорбиновой кислотой происходит по реакции [15] (рис. 5).

Образующийся в результате реакции коллоидный раствор элементарного селена характеризуется низкой агрегативной устойчивостью. По истечении суток происходит визуально видимая

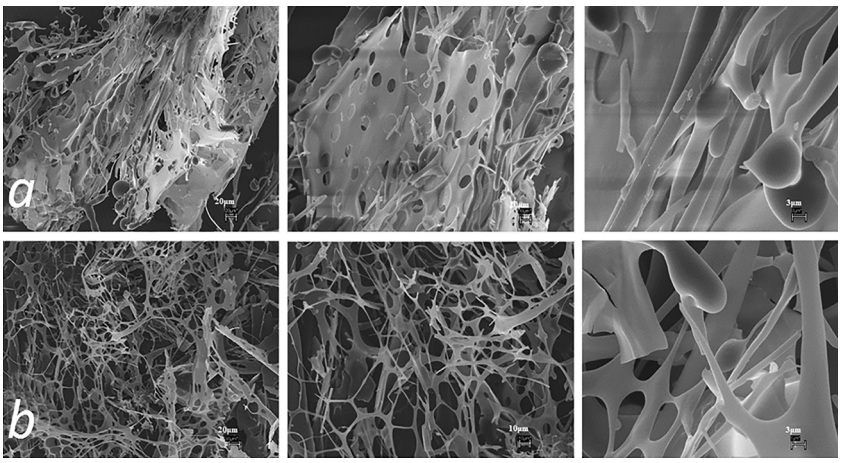


Рис. 3. Электронные микрофотографии ФД-1 (*a*) и ФД-2 (*b*)

Fig. 3. Scanning electron microscope images DP-1 (*a*) and DP-2 (*b*)

агрегация НЧ селена с образованием коричнево-красного осадка (рис. 6, *a*). При использовании всех образцов ФД в качестве стабилизаторов формируемые НЧ селена характеризовались более низким индексом полидисперсности и были стабильными в течение длительного времени (рис. 6, *b*).

Результаты изучения влияния физико-химических характеристик ФД и его концентрации на размеры и стабильность получаемых НЧ селена приведены на рис. 7 и в табл. 2. Видно, что с ростом концентрации ФД в системе наблюдается увеличение размеров образующихся НЧ селена. Так, при использовании ФД-2 в концентрации 5 мг/мл были получены крупные частицы селена с диаметром около 600 нм (рис. 7, *a*), система была агрегативно неустойчива и уже через 24 ч имело место формирование дополнительной фракции микроразмерных частиц с диаметром более 1 000 нм (рис. 7, *b*). Можно предположить, что при высоких концентрациях полисахарида в реакционной смеси имеет место ассоциация ионных групп, образование ионных областей, в которых формируются НЧ селена с большим количеством адсорбционных слоев, увеличивающих размер НЧ. Однако по мере удаления от центра сила взаимодействия между ядром и полимером ослабевает, что позволяет введением дополнительных манипуляций и процедур уменьшать размер НЧ селена.

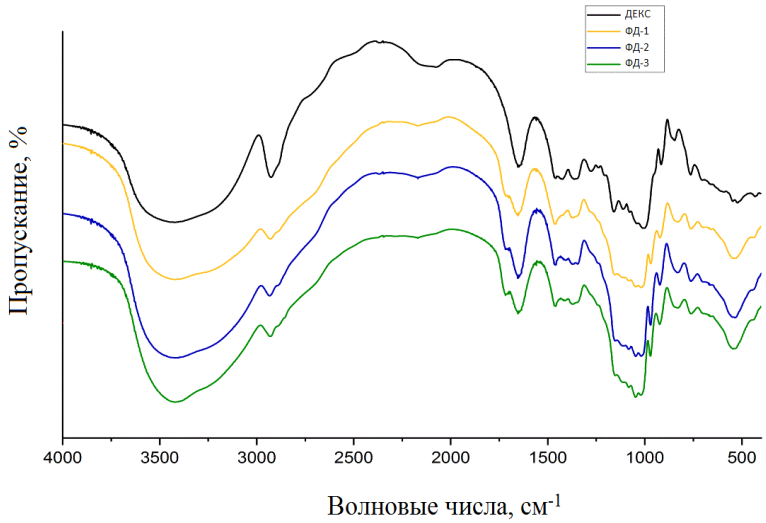


Рис. 4. ИК-спектры декстрана и образцов ФД

Fig. 4. IR spectra of dextran and DP

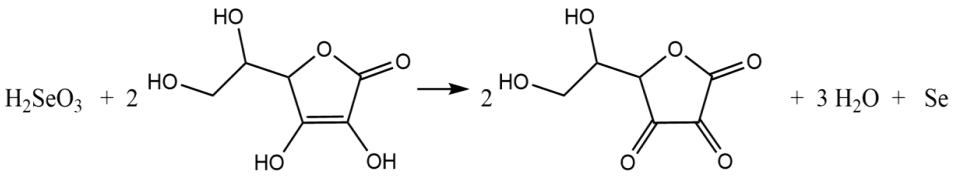


Рис. 5. Реакция восстановления селенистой кислоты

Fig. 5. The reaction of selenous acid reduction

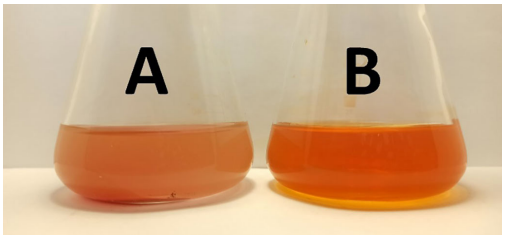


Рис. 6. Растворы НЧ селена, полученные в отсутствии (*a*) и присутствии (*b*) ФД

Fig. 6. Solutions of selenium NPs obtained with (*a*) and without (*b*) DP

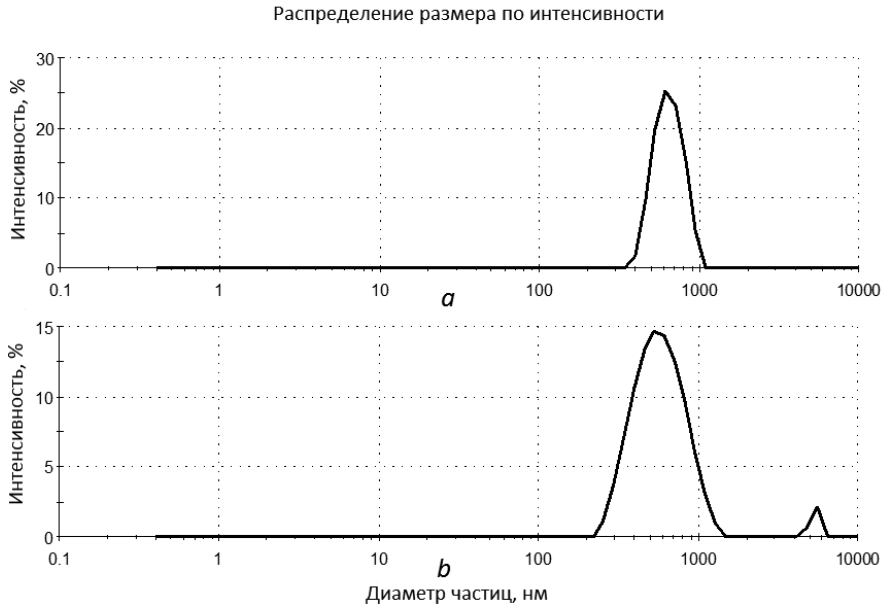


Рис. 7. Распределение по размерам НЧ селена, полученных с использованием в качестве стабилизатора ФД-2 в концентрации 2,25 мг/мл, через 2 (*a*) и 24 (*b*) часа

Fig. 7. Size distribution of selenium NPs obtained using DP-2 as a stabilizer at a concentration of 2.25 mg/ml, after 2 (*a*) and after 24 (*b*) hours

Таблица 2. **Средний диаметр НЧ селена в зависимости от концентрации и физико-химических характеристик образцов ФД**

Table 2. **Average size of selenium NPs depending on the concentration and physicochemical characteristics of DP**

Время, ч	Средний диаметр НЧ селена, полученных с применением образцов ФД в качестве стабилизатора, нм											
	Концентрация ФД-1, мг/мл			Концентрация ФД-2, мг/мл						Концентрация ФД-3, мг/мл		
	0,50	1,00	2,00	0,50*	1,00*	5,00*	0,50	1,00	2,00	0,5	1,00	2,00
2	100	140	120	110	430	630	110	230	230	110	360	290
24	110	140	120	130	230	600	120	140	160	130	390	180
48	90	–	130	120	190	–	120	120	170	130	–	260
72	120	–	120	120	200	–	120	120	180	110	–	–

Примечание. * – без УЗ-обработки.

Для подтверждения сделанного предположения нами при получении НЧ селена в присутствии ФД в концентрации 0,5 мг/мл была введена дополнительная стадия их отмывки от избытка полисахарида. Для ФД-3 было зафиксировано уменьшение среднего диаметра НЧ селена более чем на 50 % (с 390 до 150 нм).

Размер формирующихся НЧ селена увеличивался с ростом степени замещения по фосфорнокислым группам и среднемассовой и среднечисловой молекулярных масс образцов ФД, используемых в качестве стабилизаторов. Оценить влияние конкретного физико-химического параметра ФД на размер и стабильность НЧ селена не представилось возможным, так как используемые образцы отличались одновременно и содержанием ионогенных групп, и молекулярными массами.

10-минутная УЗ-обработка системы при проведении реакции восстановления селенистой кислоты аскорбиновой кислотой почти не влияла на размер формирующихся НЧ селена при использовании для стабилизации ФД-2 в минимальной концентрации (0,50 мг/мл). Диаметр получаемых НЧ селена в обоих экспериментах в промежутке времени от 2 до 72 ч составлял 110–130 нм.

С увеличением концентрации стабилизатора УЗ-обработка приводила к существенному уменьшению не только размеров формирующихся НЧ селена, но и индекса полидисперсности. Образующиеся коллоидные растворы были стабильными в течение длительного времени. Из-

вестно, что воздействие ультразвука на коллоидные системы обусловлено механизмом кавитации, который происходит в жидкости при прохождении акустической волны высокой интенсивности и приводит к местному понижению давления [16], а УЗ-обработка является эффективным методом не только для получения наноразмерных материалов, но и для повышения стабильности нанодисперсных систем за счет модификации поверхности НЧ. Так, обработка ультразвуком при формировании НЧ селена, стабилизированных за счет физической адсорбции полисахарида из тигрового молочного гриба (*Lignosus rhinocerotis*), приводила к уменьшению размера частиц и полидисперсности, увеличению стабильности [17].

Наблюдаемый эффект уменьшения размеров НЧ селена при применении УЗ-воздействия на реакционные системы с концентрациями ФД-2 0,5 и 1,0 мг/мл может быть связан и с влиянием ультразвука на молекулярную массу ФД. Известно [18], что УЗ-обработка водных растворов декстрана приводит к уменьшению молекулярной массы и индекса полидисперсности и является простым и контролируемым способом получения декстрана с низкой молекулярной массой для клинических целей. Можно предположить, что УЗ-обработка будет аналогичным образом влиять и на различные модификации Д, в том числе на водорастворимые фосфорнокислые эфиры.

Таким образом, УЗ-обработка является необходимым условием для получения более мелких НЧ селена с унимодальным распределением по размерам по реакции восстановления селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в присутствии в качестве стабилизатора водорастворимых ФД.

В связи с тем что одной из наиболее перспективных областей практического применения НЧ является создание на их основе наноразмерных систем избирательной доставки цитостатиков в опухолевые ткани, нами с использованием в качестве стабилизатора ФД-2 в концентрации 1 мг/мл были получены НЧ селена с включенным в их состав ДР со средним диаметром 160–180 нм. Содержание ДР в НЧ составило 1 мг. С применением метода равновесного диализа через целлофановую мембрану по Кравчинскому [19] была исследована кинетика высвобождения ДР из стабилизированных НЧ селена в фосфатные буферные растворы с pH 5,5 и 7,4. Для сравнения оценивали скорость перехода ДР из водных растворов через целлофановую мембрану в эти же диффузионные среды (рис. 8).

В основе перехода ДР из водного раствора через целлофановую мембрану в фосфатные буферные растворы лежит диффузионный процесс, реализуемый за счет градиентов химических потенциалов всех компонентов. При этом потоки диффундирующих веществ являются противоположно направленными. Количество ДР, перешедшего за 2 ч из водного раствора ДР в буферные растворы с pH 5,5 и 7,4, достигает 50 и 35 % от исходного количества цитостатика соответственно, а максимально за 50–70 ч из водного раствора ДР диффундирует в буферный раствор с pH 5,5 до 90 % цитостатика. Кривые высвобождения ДР из стабилизированных НЧ селена имеют существенные отличия. Так, за 2 ч количество ДР, перешедшего в фосфатные буферные растворы, составляет только 10–15 % от начального содержания, отсутствует эффект начального значительного выброса цитостатика, а максимально достигаемое высвобождение не превышает 30 %. Полученные результаты свидетельствуют, что диффузионные явления в случае ДР, включенного в состав стабилизированных НЧ селена, осложнены в первую очередь высвобождением цитостатика из этих частиц.

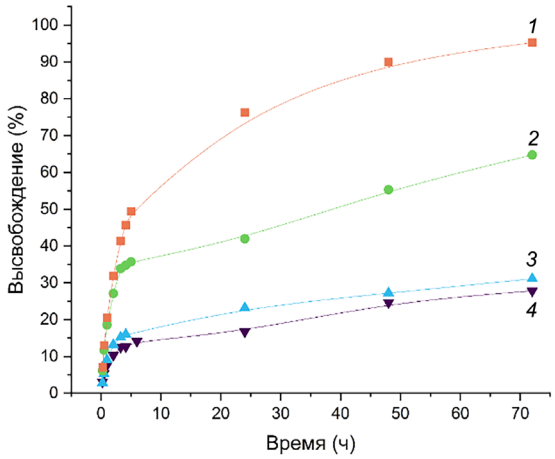


Рис. 8. Кинетические кривые высвобождения ДР через мембрану из водного раствора (кривые *1, 2*) и стабилизированные НЧ селена (кривые *3, 4*) в фосфатные буферные растворы с pH 5,5 (кривые *1, 3*) и 7,4 (кривые *2, 4*)

Fig. 8. Kinetic curves of doxorubicin release through the membrane from an aqueous solution (curves *1, 2*) and selenium NPs (curves *3, 4*) stabilized by DP into phosphate buffers with pH 5.5 (curves *1, 3*) and 7.4 (curves *2, 4*)

Наиболее вероятным механизмом включения ДР в состав стабилизированных НЧ селена

является электростатическое взаимодействие аминогрупп ДР, адсорбированного на поверхности частицы ФД, с фосфорнокислыми группами. Замедление скорости высвобождения ДР из таких систем свидетельствует, что в данном случае кинетика высвобождения контролируется уже двумя процессами: диффузией и ионным обменом. Полученные результаты позволяют предполагать, что включение ДР в состав стабилизированных ФД НЧ селена будет обеспечивать достижение эффекта пролонгирования действия цитостатика, что необходимо при использовании систем доставки лекарственных веществ на основе полиэлектролитов [20].

Заключение. В статье исследовано получение стабилизированных НЧ селена. Для стабилизации НЧ в данной работе применяли ФД, которые были получены в результате модификации декстрана фосфорилирующей смесью состава «декстран – H_3PO_4 – мочевина» при температуре 125 °С и давлении 0,2 атм. Полученные образцы были исследованы с помощью различных физико-химических методов, включая ИК-спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, сканирующую электронную микроскопию и динамическое рассеяние света. В результате исследования НЧ было определено, что с уменьшением молекулярной массы ФД наблюдается образование более мелких НЧ, а оптимальным диапазоном концентраций ФД является 0,05–0,2 %. Было показано, что при хранении в течении 72 ч размер стабилизированных частиц изменяется незначительно. При использовании полученных НЧ в качестве носителя ДР показано значительное пролонгирование высвобождения цитостатика и отсутствие начального выброса сорбированного вещества.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь и Министерства инновационного развития Республики Узбекистан (2021–2023 гг., Белорусско-Узбекский научно-технический проект, № Х21УЗБГ-020).

Acknowledgements. The work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research of the Republic of Belarus and the Ministry of Innovative Development of the Republic of Uzbekistan (2021–2023, Belarusian-Uzbek scientific and technical project, № X21UZBG-020).

Список использованных источников

1. Doxorubicin-loaded oligonucleotide conjugated gold nanoparticles: A promising in vivo drug delivery system for colorectal cancer therapy / C.-S. Lee, H. Kim, J. Yu, [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2017. – Vol. 142. – P. 416–423. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.08.063

2. Multifunctional selenium nanoparticles as carriers of HSP70 siRNA to induce apoptosis of HepG2 cells / B. Zhu, Z. Lin, M. Zhao [et al.] // International Journal of Nanomedicine. – 2016. – Vol. 11. – P. 3065–3076. https://doi.org/10.2147/ijn.s109822

3. Doxorubicin-loaded functionalized selenium nanoparticles for enhanced antitumor efficacy in cervical carcinoma therapy / Y. Xia, M. Xiao, M. Zhao [et al.] // Materials Science and Engineering: C. – 2020. – Vol. 106. – P. 110100. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110100

4. Green synthesis and characterization of selenium nanoparticles and its augmented cytotoxicity with doxorubicin on cancer cells / C. H. Ramamurthy, K. S. Sampath, P. Arunkumar [et al.] // Bioprocess and Biosystems Engineering. – 2013. – Vol. 36, № 8. – P. 1131–1139. https://doi.org/10.1007/s00449-012-0867-1

5. Chitosan – dextran phosphate carbamate hydrogels for locally controlled co-delivery of doxorubicin and indomethacin: From computation study to in vivo pharmacokinetics / S. O. Solomevich, U. E. Aharodnikau, E. I. Dmitruk [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – Vol. 228. – P. 273–285. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.243

6. Tacar, O. Doxorubicin: an update on anticancer molecular action, toxicity and novel drug delivery systems / O. Tacar, P. Sriamornsak, C. R. Dass // J Pharm Pharmacol. – 2013. – Vol. 65, № 2. – P. 157–170. https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.2012.01567.x

7. Ozben, T. Mechanisms and strategies to overcome multiple drug resistance in cancer / T. Ozben // FEBS Letters. – 2006. – Vol. 580, № 12. – P. 2903–2909. https://doi.org/10.1016/j.febslet.2006.02.020

8. Curcumin loaded selenium nanoparticles synergize the anticancer potential of doxorubicin contained in self-assembled, cell receptor targeted nanoparticles / M. Kumari, M. P. Purohit, S. Patnaik [et al.] // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2018. – Vol. 130. – P. 185–199. https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2018.06.030

9. Synthesis of Selenium Nanoparticles Stabilized with Sodium Carboxymethylcellulose for Preparation of a Long-Acting Form of Prospidine / K. E. Yunusov, A. A.Sarymsakov, F. M. Turakulov [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2021. – Vol. 94, № 9. – P. 1259–1266. https://doi.org/10.1134/s1070427221090081

10. Biodegradable pH-sensitive prospidine-loaded dextran phosphate based hydrogels for local tumor therapy / S. O. Solomevich, P. M. Bychkovsky, T. L. Yurkshtovich [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2019. – Vol. 226. – P. 115308. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115308

11. Millimeter-sized chitosan/dextran phosphate capsules and calcium/dextran phosphate beads for regulating prospidine release / S. O. Solomevich, A. V. Cherkasova, D. A. Salamevich [et al.] // Materials Letters. – 2021. – Vol. 293. – P. 129720. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129720

12. Biodegradable polyelectrolyte complexes of chitosan and partially crosslinked dextran phosphate with potential for biomedical applications / S. O. Solomevich, E. I. Dmitruk, P. M. Bychkovsky [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. – 2021. – Vol. 169. – P. 500–512. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.200

13. Development of new phosphated cellulose for application as an efficient biomaterial for the incorporation/release of amitriptyline / R. D. S. Bezerra, A. I. S. Morais, J. A. Osajima [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. – 2016. – Vol. 86. – P. 362–375. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.063

14. Characterization of H_3PO_4/HNO_3–$NANO_2$ oxidized bacterial cellulose and its usage as a carrier for the controlled release of cephalexin / S. O. Solomevich, E. I. Dmitruk, U. E. Aharodnikau [et al.] // Cellulose. – 2021. – Vol. 28, № 14. – P. 9425–9439. https://doi.org/10.1007/s10570-021-04130-z

15. Bisht, N. Selenium nanoparticles: a review on synthesis and biomedical applications / N. Bisht, P. Phalswal, P. K. Khanna // Materials Advances – 2022. – Vol. 3, № 3. – P. 1415–1431. https://doi.org/10.1039/D1MA00639H

16. Петров, А. В. Высокоинтенсивный ультразвук как инструмент воздействия на наноструктурные системы в биомедицинских технологиях / А. В. Петров // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2018. – Т. 24, № 4. – С. 727–738. https://doi.org/10.17277/vestnik.2018.04.p

17. Effect of ultrasound on size, morphology, stability and antioxidant activity of selenium nanoparticles dispersed by a hyperbranched polysaccharide from Lignosus rhinocerotis / W. Cai, T. Hu, A. M. Bakry [et al.] // Ultrasonics Sonochemistry. – 2018. – Vol. 42. – P. 823–831. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.022

18. Ultrasonic degradation of aqueous dextran: effect of initial molecular weight and concentration / Q. Zou, Y. Pu, Z. Han [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2012. – Vol. 90, № 1. – P. 447–451. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.064

19. Разработка состава и технологии мягкой лекарственной формы производного нитрофурана / А. В. Беляцкая, И. М. Кашликова, И. И. Краснюк [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2020. – № 1. – С. 50–58.

20. Fabrication of oxidized bacterial cellulose by nitrogen dioxide in chloroform/cyclohexane as a highly loaded drug carrier for sustained release of cisplatin / S. O. Solomevich, E. I. Dmitruk, P. M. Bychkovsky [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2020. – Vol. 248. – P. 116745. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116745

References

1. Lee C. S., Kim H., Yu J., Yu S. H., Ban S., Oh S., Jeong D., Im J., Baek M. J., Kim T. H. Doxorubicin-loaded oligonucleotide conjugated gold nanoparticles: A promising in vivo drug delivery system for colorectal cancer therapy. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2017, vol. 142, pp. 416–423. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.08.063

2. Li Y., Lin Z., Zhao M., Xu T., Wang C., Xia H., Wang H., Zhu B. Multifunctional selenium nanoparticles as carriers of HSP70 siRNA to induce apoptosis of HepG2 cells. *International Journal of Nanomedicine*, 2016, vol. 11, pp. 3065–3076. https://doi.org/10.2147/IJN.S109822

3. Xia Y., Xiao M., Zhao M., Xu T., Guo M., Wang C., Li Y., Zhu B., Liu H. Doxorubicin-loaded functionalized selenium nanoparticles for enhanced antitumor efficacy in cervical carcinoma therapy. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, vol. 106, p. 110100. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110100

4. Ramamurthy C. H., Sampath K. S., Arunkumar P., Kumar M. S., Sujatha V., Premkumar K., Thirunavukkarasu C. Green synthesis and characterization of selenium nanoparticles and its augmented cytotoxicity with doxorubicin on cancer cells. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2013, vol. 36, no. 8, pp. 1131–1139. https://doi.org/10.1007/s00449-012-0867-1

5. Solomevich S. O., Aharodnikau U. E., Dmitruk E. I., Nikishau P. A., Bychkovsky P. M., Salamevich D. A., Jiang G., Pavlov K. I., Sun Y., Yurkshtovich T. L. Chitosan – dextran phosphate carbamate hydrogels for locally controlled co-delivery of doxorubicin and indomethacin: From computation study to in vivo pharmacokinetics. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 228, pp. 273–285. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.243

6. Tacar O., Sriamornsak P., Dass C. R. Doxorubicin: an update on anticancer molecular action, toxicity and novel drug delivery systems. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2013, vol. 65, no. 2, pp. 157–170. https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.2012.01567.x

7. Ozben T. Mechanisms and strategies to overcome multiple drug resistance in cancer. *FEBS Letters*, vol. 580, no. 12, pp. 2903–2909. https://doi.org/10.1016/j.febslet.2006.02.020

8. Kumari M., Purohit M. P., Patnaik S., Shukla Y., Kumar P., Gupta K. C. Curcumin loaded selenium nanoparticles synergize the anticancer potential of doxorubicin contained in self-assembled, cell receptor targeted nanoparticles. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2018, vol. 130, pp. 185–199. https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2018.06.030

9. Yunusov K. E., Sarymsakov A. A., Turakulov F. M., Rashidova S. S., Yurkshtovich T. L., Kokhan A. V., Yurkshtovich N. K., Alinovskaya V. A., Bychkovskii P. M., Golub N. V., Solomevich S. O. Synthesis of selenium nanoparticles stabilized with sodium carboxymethylcellulose for preparation of a long-acting form of prospidine. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2021, vol. 94, no. 9, pp. 1259–1266. https://doi.org/10.1134/s1070427221090081

10. Solomevich S. O., Bychkovsky P. M., Yurkshtovich T. L., Golub N. V., Mirchuk P. Y., Revtovich M. Y., Shmak A. I. Biodegradable pH-sensitive prospidine-loaded dextran phosphate based hydrogels for local tumor therapy. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 226, p. 115308. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115308

11. Solomevich S. O., Cherkasova A. V., Salamevich D. A., Aharodnikau U. E., Bychkovsky P. M., Yurkshtovich T. L. Millimeter-sized chitosan/dextran phosphate capsules and calcium/dextran phosphate beads for regulating prospidine release. *Materials Letters*, 2021, vol. 293, p. 129720. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129720

12. Solomevich S. O., Dmitruk E. I., Bychkovsky P. M., Salamevich D. A., Kuchuk S. V., Yurkshtovich T. L. Biodegradable polyelectrolyte complexes of chitosan and partially crosslinked dextran phosphate with potential for biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 169, pp. 500–512. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.200

13. Bezerra R. D., Morais A. I., Osajima J. A., Nunes L. C., Silva Filho E. C. Development of new phosphated cellulose for application as an efficient biomaterial for the incorporation/release of amitriptyline. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 86, pp. 362–375. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.063

14. Solomevich S. O., Dmitruk E. I., Aharodnikau U. E., Salamevich D. A., Bychkovsky P. M., Golub N. V., Yurkshtovich T. L. Characterization of H_3PO_4/HNO_3–$NANO_2$ oxidized bacterial cellulose and its usage as a carrier for the controlled release of cephalexin. *Cellulose*, 2021, vol. 28, no. 14, pp. 9425–9439. https://doi.org/10.1007/s10570-021-04130-z

15. Bisht N., Phalswal P., Khanna P. K. Selenium nanoparticles: a review on synthesis and biomedical applications. *Materials Advances*, 2022, vol. 3, no. 3, pp. 1415–1431. https://doi.org/10.1039/D1MA00639H

16. Petrov A. V. High intensity ultrasound as a tool to influence nanostructure systems in biomedical technologies. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Transactions TSTU*, 2018, vol. 24, no. 4, pp. 727–738 (in Russian). https://doi.org/10.17277/vestnik.2018.04.p

17. Cai W., Hu T., Bakry A. M., Zheng Zh., Xiao Y., Huang Q. Effect of ultrasound on size, morphology, stability and antioxidant activity of selenium nanoparticles dispersed by a hyperbranched polysaccharide from Lignosus rhinocerotis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, vol. 42, pp. 823–831. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.022

18. Zou Q., Pu Y., Han Zh., Fu N., Li S., Liu M., Huang L., A. Lu, Mo J., Chen Sh. Ultrasonic degradation of aqueous dextran: effect of initial molecular weight and concentration. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 90, no. 1, pp. 447–451. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.064

19. Beliatskaya A. V., Kashlikova I. M., Krasnyuk (Jr.) I. I., Krasnyuk I. I., Stepanova O. I., Vorob`yev A. N. Development of composition and technologies of nitrofurane derivative gel. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya = Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2020, no. 1, pp. 50–58 (in Russian).

20. Solomevich S. O., Dmitruk E. I., Bychkovsky P. M., Nebytov A. E., Yurkshtovich T. L., Golub N. V. Fabrication of oxidized bacterial cellulose by nitrogen dioxide in chloroform/cyclohexane as a highly loaded drug carrier for sustained release of cisplatin. *Carbohydrate polymers*, 2020, vol. 248, p. 116745. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116745

Информация об авторах

Огородников Владислав Эдуардович – аспирант, младший научный сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aharodnikau.u@gmail.com

Едчик Александра Викторовна – техник. Унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ» (ул. Курчатова, 1, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sasha.edchik@gmail.com

Пристромова Юлия Игоревна – аспирант, младший научный сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь; ул. Курчатова, 1, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: prystromyi@gmail.com

Барановская Анастасия Викторовна – техник. Унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ» (ул. Курчатова, 1, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nastybaranowskaya@gmail.com

Корчевская Ангелина Григорьевна – техник. Унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ» (ул. Курчатова, 1, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: angelina.korchevskaja@gmail.com

Юнусов Хайдар Эргашович – доктор технических наук, старший научный сотрудник. Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан (ул. А. Кадыри, д. 7б, 100128, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: silver4727@yahoo.com

Сарымсаков Абдушкур Абдухалилович – доктор технических наук, профессор. Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан (ул. А. Кадыри, д. 7б, 100128, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: polymer@academy.uz

Рашидова Сайёра Шарафовна – академик Академии наук Республики Узбекистан, директор. Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан (ул. А. Кадыри, д. 7 «б», 100128, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: polymer@academy.uz

Алиновская Валентина Александровна – научный сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь).

Бычковский Павел Михайлович – кандидат химических наук, доцент, директор. Унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ» (ул. Курчатова, 1, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bychkovsky@tut.by

Юркштович Татьяна Лукинична – кандидат химических наук, доцент, заведующий лаборатории. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь).E-mail: Yurk@bsu.by

Information about the authors

Aharodnikau Uladzislau E. – Postgraduate Student, Junior Researcher. Research Institute of Physical and Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aharodnikau.u@gmail.com

Yedchyk Aliaksandra V. – Technician. Unitary Enterprise "UNITEHPROM BSU" (1, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sasha.edchik@gmail.com

Pristromova Yulia I. – Postgraduate Student, Junior Researcher. Research Institute of Physical and Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: prystromyi@gmail.com

Baranouskaya Anastasiya V. – Technician. Unitary Enterprise "UNITEHPROM BSU" (1, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastybaranowskaya@gmail.com

Karcheuskaya Anhelina G. – Technician. Unitary Enterprise "UNITEHPROM BSU" (1, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: angelina.korchevskaja@gmail.com

Yunusov Khaydar – D. Sc. (Engineering), Senior Researcher. Institute of Chemistry and Physics of Polymers of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan (A. Kadiry Str., 7b, 100128, Tashkent, Uzbekistan). E-mail: silver4727@yahoo.com

Sarymsakov Abdushkur – D. Sc. (Engineering), Professor. Institute of Chemistry and Physics of Polymers of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan (A. Kadiry Str., 7b, 100128, Tashkent, Uzbekistan). E-mail: polymer@academy.uz

Rashidova Saiora – Academician of The Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Director. Institute of Chemistry and Physics of Polymers of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan (A. Kadiry Str., 7b, 100128, Tashkent, Uzbekistan). E-mail: polymer@academy.uz

Alinovskaya Valentina A. – Researcher. Research Institute of Physical and Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus).

Bychkovsky Pavel M. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Director. Unitary Enterprise "UNITEHPROM BSU" (1, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bychkovsky@tut.by

Yurkshtovich Tatiana L. – Ph. D (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Research Institute of Physical and Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Yurk@bsu.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 678.043.53+532.582.7
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-41-45

Поступила в редакцию 03.05.2024
Received 03.05.2024

А. Е. Соломянский[1], В. М. Акулова[1], Г. Б. Мельникова[2], З. С. Гурина[1], Ю. В. Синькевич[3], В. Е. Агабеков[1]

[1]Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[3]Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ И ОЛЕОФОБНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ПОЛИЭТИЛЦИАНОАКРИЛАТА

Аннотация. Методом центрифугирования на стальных и кремниевых пластинах сформированы композиционные покрытия из наночастиц диоксида кремния, полиэтилцианоакрилата и олигомеров гептадекафтортетрагидродецилтриэтоксисилана. Наибольшие значения краевого угла смачивания водой составляют 150,8° ± 0,8° и 151,4° ± 0,5° при гистерезисе смачивания менее 2,0°, а гексадеканом 125,6° ± 1,5° и 126,0° ± 2,0° для покрытий, полученных на кремниевой и стальной поверхностях соответственно из суспензии, содержащей 6,6 мас.% наночастиц SiO_2 в этилцианоакрилате.

Ключевые слова: супергидрофобные покрытия, этилцианоакрилат, олеофобные покрытия, метод центрифугирования, оксид кремния, кремнийорганические соединения

Для цитирования. Супергидрофобные и олеофобные композиционные покрытия на основе наночастиц диоксида кремния и полиэтилцианоакрилата / А. Е. Соломянский, В. М. Акулова, Г. Б. Мельникова [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 1. – С. 41–45. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-41-45

A. E. Salamianski[1], V. M. Akulova[1], G. B. Melnikova[2], Z. S. Huryna[1], Yu. V. Sinkevich[3], V. E. Agabekov[1]

[1]Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[3]Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

SUPERHYDROPHOBIC AND OLEOPHOBIC COMPOSITE COATINGS BASED ON SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES AND POLYETHYL CYANOACRYLATE

Abstract. Composite coatings of silicon dioxide nanoparticles of polyethylcyanoacrylate and heptadecafluorotetra hydrodecyltriethoxysilane oligomers obtained on steel and silicon substrates by spin coating method. The highest values of the water contact angle are 150° and 151° with a wetting hysteresis less than 2.0° and hexadecane contact angle 125.6° ± 1.5° и 126.0° ± 2.0° for coatings obtained on silicon and steel surfaces, respectively, from a suspension containing 6.6 mass.% SiO_2 nanoparticles in ethylcyanoacrylate.

Keywords: superhydrophobic coatings, ethylcyanoacrylate, oleophobic coatings, spin coating method, silicon oxide, organosilicon compounds

For citation. Salamianski A. E., Akulova V. M., Melnikova G. B., Huryna Z. S., Sinkevich Yu. V., Agabekov V. E. Superhydrophobic and oleophobic composite coatings based on silicon dioxide nanoparticles and polyethyl cyanoacrylate. *Vestsi Natsyyanal'naiakademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2025, vol. 61, no. 1, pp. 41–45 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-41-45

Введение. В настоящее время существует разнообразный набор методов получения супергидрофобных (краевой угол смачивания водой ≥ 150° при его гистерезисе ≤ 10°) и олеофобных (краевой угол смачивания неполярными жидкостями, например гексадеканом, ≥ 90°) покрытий, которые могут быть использованы для защиты от коррозии, обледенения, биообрастания и органических загрязнений различных материалов [1–4]. Увеличение КУС твердой поверхности водой до 150° и выше может быть достигнуто за счет получения на ней микрорельефа с контролируемой шероховатостью поверхностного слоя и формирования на нем покрытия

из органогалоген- и алкоксисиланов [4–6], причем использование фторированных органоалкоксисиланов позволяет получать олеофобные покрытия, а предварительный гидролиз данных кремнийорганических соединений улучшает их гидрофобность [1, 2]. Создание специальных текстур на твердой поверхности для придания ей супергидрофобных и олеофобных свойств осуществляют различными методами: нанесение слоев алкилкетенов из расплавов; осаждение полимерных соединений из газовой фазы; плазменное травление подложек; электроосаждение оксида цинка, золота и кобальта; послойное осаждение противоположно заряженных полиэлектролитов и/или неорганических наночастиц; фотолитография [1–3]. Преимуществом метода осаждения из суспензий на поверхность подложки сферических микро- и/или наночастиц, например из оксидов кремния, является технологическая простота условий осаждения, отсутствие высоких температур и вакуума [1, 3]. Кроме того, использование композиционных составов, содержащих помимо неорганических частиц и цианоакрилаты, позволяет улучшить адгезию супергидрофобного и/или олеофобного покрытия к твердой поверхности [4–7].

Цель настоящей работы – создать супергидрофобные и олеофобные покрытия из наночастиц диоксида кремния, полиэтилцианоакрилата (ПЭЦА) и олигомеров гептадекафтортетрагидродецилтриэтоксисилана (о-ГФС).

Экспериментальная часть. Покрытия SiO_2–ПЭЦА/о-ГФС формировали на подложках из стали марки 12Х17 и кремния прямоугольной формы площадью 1,5 см^2 методом центрифугирования [8, 9], используя высокоскоростную центрифугу (НПО «Центр», Беларусь). Пластины кремния предварительно подвергали гидрофилизации в растворе «пираньи» (H_2O_2 и H_2SO_4 в соотношении 1 : 2,5 по объему) в течение 45 мин при температуре 50 °С. Стальные подложки (марка стали 12Х17) трижды промывали хлороформом. Для формирования слоев SiO_2 наночастицы диоксида кремния (диаметр частиц ~ 10 нм, Aldrich) диспергировали в этилцианоакрилате (ЭЦА, Navr 505, Беларусь). Затем на подложки наносили суспензию SiO_2 в ЭЦА и центрифугировали их со скоростью 3 000 об/мин в течение 2 мин. Для полимеризации ЭЦА и образования ПЭЦА полученные слои SiO_2 в ЭЦА обрабатывали парами триэтиламина в течение 1 мин. Для придания покрытиям SiO_2–ПЭЦА гидрофобных свойств на их поверхность наносили о-ГФС, которые получали гидролизом гептадекафтортетрагидродецилтриэтоксисилана (ГФС) в изопропиловом спирте в присутствии 25%-го водного раствора аммиака. Затем о-ГФС сушили при давлении 10 мм рт. ст. в течение 3 ч и растворяли фракцию димеров и тримеров ГФС в перфторбензоле. Полученный раствор о-ГФС наносили на слои SiO_2–ПЭЦА и центрифугировали их со скоростью 3 000 об/мин в течение 1 мин.

Краевой угол смачивания образцов измеряли методом «неподвижной» капли дистиллированной воды или гексадекана объемом 3 мкл на приборе DSA100E (Kruss, Германия) [9]. Гистерезис смачивания образцов дистиллированной водой оценивали по разности значений углов ее натекания и оттекания. Для измерения угла натекания на образец помещали каплю воды объемом 3 мкл, затем ее объем увеличивали до 5 мкм. Угол оттекания измеряли после уменьшения объема этой капли с 5 до 2 мкл [3, 9].

Морфологию образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM6000 (JEOL, Япония), их толщину оценивали с помощью микрометра ТТ220 («Техдиагностика», Россия). Шероховатость (R_a, R_z) покрытий определяли на профилометре М2 (Mahr, Германия) [9].

Результаты и их обсуждение. Композиционные покрытия SiO_2–ПЭЦА/о-ГФС имеют пористую структуру, образовавшуюся при полимеризации ЭЦА и воздействии паров триэтиламина (рис. 1). Причем количество и размер пор в покрытиях SiO_2–ПЭЦА/о-ГФС увеличивается при изменении содержания SiO_2 в суспензиях ЭЦА, используемых для их получения, с 2,3 до 6,6 мас.% (рис. 1, *а*, *с*). Покрытие SiO_2–ПЭЦА, сформированное из суспензии с массовой долей наночастиц SiO_2 более 8,6 мас.%, растрескивается, вероятно, из-за уменьшения адгезии между ПЭЦА и подложкой [5]. Толщина покрытий SiO_2–ПЭЦА/о-ГФС составляет 80,0 ± 20,0 мкм.

Значения краевого угла смачивания покрытий SiO_2–ПЭЦА водой изменяются от 110,0 до 127,2° в зависимости от массовой доли диоксида кремния в используемых для их получения суспензиях SiO_2 в ЭЦА и материала подложки (таблица), а их гидрофобность обусловлена нали-

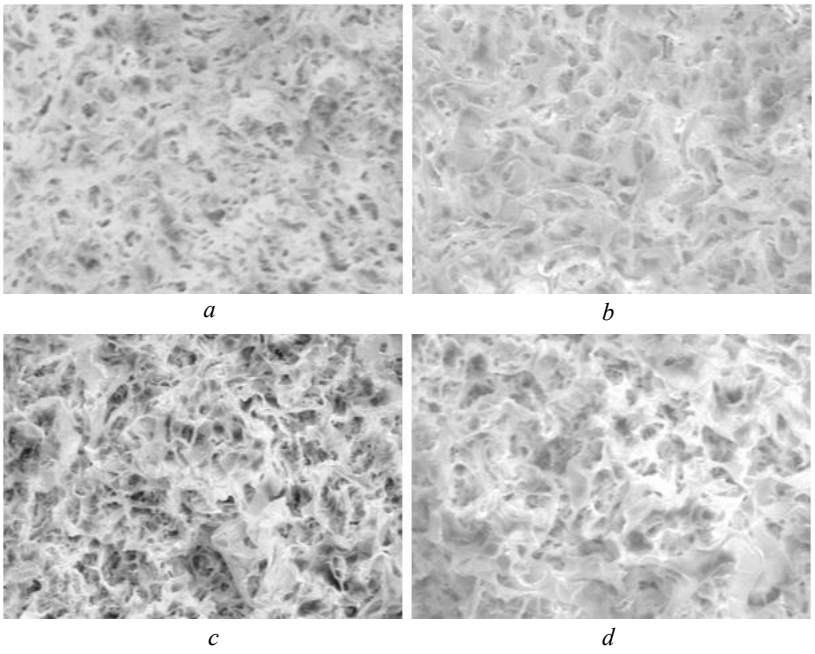


Рис. 1. СЭМ-изображения покрытий SiO_2–ПЭЦА/о-ГФС, сформированных на кремнии из суспензий наночастиц SiO_2 в ЭЦА 2,3 мас.% (*a*), 4,5 мас.% (*b*), 6,6 мас.% (*c*) и 8,6 мас.% (*d*)

Fig. 1. SEM images of SiO_2–polyethylcyanoacrylate / heptadecafluorotetrahydrodecyltriethoxysilane oligomers coatings formed on silicon from suspensions of SiO_2 nanoparticles in ethylcyanoacrylate 2.3 mass.% (*a*), 4.5 mass.% (*b*), 6.6 mass.% (*c*) and 8.6 mass.% (*d*)

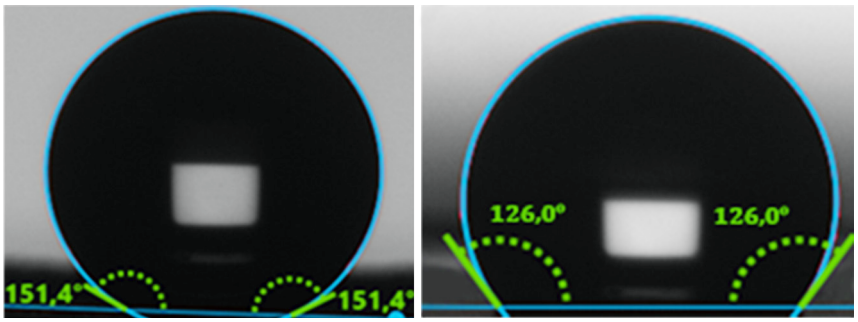
чием в ПЭЦА этильных групп и увеличением шероховатости за счет агрегатов наночастиц SiO_2 [1, 3]. При этом краевой угол смачивания покрытия из ПЭЦА водой не превышает 103,0°. Формирование слоя о-ГФС на поверхности покрытий SiO_2–ПЭЦА увеличивает значения краевого угла смачивания водой и гексадеканом. Это связано с относительно большой шероховатостью и уменьшением поверхностной энергии данных покрытий о-ГФС (см. таблицу).

Супергидрофобными свойствами обладают покрытия SiO_2–ПЭЦА/о-ГФС, полученные из суспензии, содержащей 6,6 мас.% наночастиц SiO_2 в ЭЦА, их олеофобные свойства обусловлены наличием в о-ГФС фторсодержащих радикалов [1–4]. Гистерезис смачивания водой таких покрытий не превышает 2,0°. Наибольшие значения краевого угла смачивания водой и гексадеканом составляют 151,4° ± 0,5° и 126,0° ± 2,0° для покрытий SiO_2–ПЭЦА/о-ГФС, сформированных на стали (рис. 2).

Шероховатость композиционных покрытий SiO_2–ПЭЦА/о-ГФС и значения их краевого угла смачивания водой и гексадеканом

Roughness of SiO_2–polyethylcyanoacrylate/heptadecafluorotetrahydrodecyltriethoxysilane oligomers composite coatings and the values of their water and hexadecane contact angles

Подложка	Массовая доля наночастиц SiO_2 в суспензии ЭЦА, мас.%	R_a, мкм	R_z, мкм	Краевой угол смачивания ° покрытий SiO_2–ПЭЦА		Краевой угол смачивания покрытий SiO_2–ПЭЦА/о-ГФС	
				водой	гексадеканом	водой	гексадеканом
Кремниевая	2,3	3,5	18,3	110,0 ± 0,3	< 5	147,9 ± 0,5	112,8 ± 3,0
	4,5	3,9	19,4	114,3 ± 0,1		148,2 ± 0,1	113,3 ± 3,0
	6,6	4,1	20,4	112,4 ± 0,3		150,8 ± 0,8	125,6 ± 1,5
	8,6	4,3	20,0	117,0 ± 0,2		150,1 ± 1,1	124,0 ± 2,0
Стальная	2,3	2,9	17,9	127,2 ± 0,4		142,1 ± 1,0	103,7 ± 3,0
	4,5	4,1	22,9	126,0 ± 0,8		147,0 ± 2,5	118,5 ± 1,5
	6,6	4,4	20,7	123,2 ± 0,3		151,4 ± 0,5	126,0 ± 2,0
	8,6	4,7	25,4	124,2 ± 0,6		149,6 ± 0,2	121,1 ± 3,0



a *b*

Рис. 2. Фото капель воды (*a*) и гексадекана (*b*) на поверхности покрытий SiO_2–ПЭЦА/о-ГФС, сформированных на стали 12Х17 из суспензии, содержащей 6,6 мас.% наночастиц SiO_2 в ЭЦА

Fig. 2. Photo of water (*a*) and hexadecane (*b*) drops on the surface of SiO_2 – polyethylcyanoacrylate / heptadecafluorotetrahydrodecyltriethoxysilane oligomers coatings formed on AISI 430 steel from a suspension containing 6.6 mass.% SiO_2 nanoparticles in ethylcyanoacrylate

Заключение. Установлено, что покрытия SiO– ПЭЦА, полученные на стали 12Х17 и кремнии методом центрифугирования, проявляют супергидро- и олеофобные свойства после формирования на их поверхности слоя о-ГФС. Наибольшие значения краевого угла смачивания водой и гексадеканом составляют 151,4° ± 0,5° и 126,0° ± 2,0° при гистерезисе смачивания водой менее 2,0° для покрытий SiO_2–ПЭЦА/о-ГФС, сформированных на стали из суспензии, содержащей 6,6 мас.% наночастиц SiO_2 в ЭЦА. Композиционные покрытия SiO_2–ПЭЦА/о-ГФС могут быть использованы для создания самоочищающихся поверхностей и защиты различных материалов от влаги и органических загрязнений.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Х23В-001).

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support from the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (contract № X23B-001).

Список использованных источников

1. Advances in bioinspired superhydrophobic surfaces made from silicones: fabrication and application / Z. Li, X. Wang, H. Bai, M. Cao // Polymers. – 2023. – Vol. 15, № 3. – P. 543. https://doi.org/10.3390/polym15030543

2. Antonov, D. V. Hydrophilic and hydrophobic surfaces: features of interaction with liquid drops / D. V. Antonov, A. G. Islamova, P. A. Strizhak // Materials. – 2023. – Vol. 16, № 17. – P. 5932. https://doi.org/10.3390/ma16175932

3. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 7 – С. 619–638. https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775

4. Designing re-entrant geometry: construction of a superamphiphobic surface with large-sized particles / T. Wang, C. Lv, L. Ji, X. He, S. Wang // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12, № 43. – P. 49155–49164. https://doi.org/10.1021/acsami.0c11398

5. Durable self-cleaning superhydrophobic coating of SiO_2–cyanoacrylate adhesive via facile dip coat technique / R. S. Sutar [et al.] // Macromolecular Symposia. – 2019. – Vol. 387, № 1. – P. 1800. https://doi.org/10.1002/masy.201800218

6. Asymmetric superhydrophobic/superhydrophilic cotton fabrics designed by spraying polymer and nanoparticles / K. Sasaki, M. Tenjimbayashi, K. Manabe, S. Shiratori // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8, № 1. – P. 651–659. https://doi.org/10.1021/acsami.5b09782

7. To read the full-text of this research, you can request a copy preparation techniques of thin cyanoacrylate adhesive films for interface analysis / P. Moritz, F. Bürger, L. Wegewitz, W. Maus-Friedrichs // Journal of Adhesion. – 2022. – Vol. 98, № 7. – P. 963–978. https://doi.org/ 10.1080/00218464.2020.1866557

8. Tyona, M. D. A theoritical study on spin coating technique / M. D. Tyona // Advances in Materials Research. – 2013. – Vol. 2, № 4. – P. 195–208. https://doi.org/ 10.12989/amr.2013.2.4.195

9. Гидро- и олеофобные покрытия на основе полистирола и наночастиц диоксида кремния / А. Е. Соломянский [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2020. – Т. 6, № 4. – С. 67–72. https://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-67-72

References

1. Li Z., Wang X., Bai H., Cao M. Advances in Bioinspired Superhydrophobic Surfaces Made from Silicones: Fabrication and Application. *Polymers*, 2023, vol. 15, iss. 3, pp. 543. https://doi.org/10.3390/polym15030543

2. Antonov D. V., Islamova A. G., Strizhak P. A. Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces: Features of Interaction with Liquid Drops. *Materials*, 2023, vol. 16, iss. 17, pp. 5932. https://doi.org/10.3390/ma16175932

3. Boinovich. L. B., Emel'yanenko A. M. Hydrophobic materials and coatings: principles of creation, properties and application. *Uspekhi khimii = Advances in chemistry*, 2008, vol. 77, iss. 7, pp. 619–638 (in Russian). https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775

4. Wang T., Lv Ch., Lvlv Ji, Xia He, Sheng Wang Designing Re-Entrant Geometry: Construction of a Superamphiphobic Surface with Large-Sized Particles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, vol. 12, iss. 43, pp. 49155–49164. https://doi.org/10.1021/acsami.0c11398

5. Sutar R. S., Latthe S. S., Latthe S. S., Bhosale A. K., Xing R., Liu Sh. Durable self-cleaning superhydrophobic coating of SiO_2–cyanoacrylate adhesive via facile dip coat technique. *Macromolecular Symposia*, 2019, vol. 387, iss. 1, pp. 1800. https://doi.org/10.1002/masy.201800218.

6. Sasaki K., Tenjimbayashi M., Manabe K., Shiratori S. Asymmetric superhydrophobic/superhydrophilic cotton fabrics designed by spraying polymer and nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, vol. 8, iss. 1, pp. 651–659. https://doi.org/10.1021/acsami.5b09782

7. Moritz P., Bürger F., Wegewitz L., Maus-Friedrichs W. To read the full-text of this research, you can request a copy preparation techniques of thin cyanoacrylate adhesive films for interface analysis. *Journal of Adhesion*, 2022, vol. 98, iss. 7, pp. 963–978. https://doi.org/ 10.1080/00218464.2020.1866557

8. Tyona M. D. A theoritical study on spin coating technique. *Advances in Materials Research*, 2013, vol. 2, iss. 4, pp. 195–208. https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195

9. Solomyanskii A. E., Chishankov I. G., Laznev K. V., Mel'nikova G. B., Agabekov V. E. Hydro- and oleophobic coatings based on polystyrene and silicon dioxide nanoparticles. *Polimernye materialy i tekhnologii = Polymer materials and technologies*, 2020, vol. 6, no. 4, pp. 67–72 (in Russian). https://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-67-72

Информация об авторах

Соломянский Александр Ефимович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Беларусь). E-mail: solasy@mail.ru

Акулова Виктория Максимовна – аспирант, младший научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Беларусь). E-mail: myfavoritecheese@mail.ru

Мельникова Галина Борисовна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: galachkax@gmail.com

Гурина Злата Сергеевна – младший научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Беларусь). E-mail: zlata_gurina@mail.ru

Синькевич Юрий Владимирович – доктор технических наук, профессор. Белорусский национальный технический университет (ул. Б. Хмельницкого, 9, 220013, Минск, Беларусь). E-mail: Sinkevich.u@bntu.by

Агабеков Владимир Енокович – доктор химических наук, профессор, академик, заведующий отделом. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Беларусь). E-mail: mixa@ichnm.by

Information about the authors

Salamianski Aliaksandr E. – Ph. D. (Chemistry), Leader Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: solasy@mail.ru

Akulova Viktoryia M. – Postgraduate Student, Junior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: myfavoritecheese@mail.ru

Melnikova Galina B. – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Belarus). E-mail: galachkax@gmail.com

Huryna Zlata S. – Junior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zlata_gurina@mail.ru

Sinkevitch Yuoury V. – D. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian National Technical University (9, B. Khmelnitsky Str., 220013, Minsk, Belarus). E-mail: Sinkevich.u@bntu.by

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

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК: 544.478.02+546.98+546.26
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-46-55

Поступила в редакцию 25.09.2024
Received 25.09.2024

С. Г. Хаминец, С. В. Матвейчук, Л. Ю. Тычинская

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

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННОГО ПАЛЛАДИЯ

Аннотация. Исследовано влияние углеродного носителя на электронные и структурные характеристики палладия в композитах Pd/C на основе волокнистых носителей карбопон и бусофит и гранулированного материала сибунит. С применением методов АЭС-ИСП (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой), РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия) и EXAFS/XANES-спектроскопии изучены физико-химические свойства как носителей, так и образцов Pd/C. В палладийсодержащих композитах металл обнаружен в виде двух нанофаз: поверхностная фаза PdO и высокодисперсная металлическая Pd^0 нанофаза со средним размером частиц 1,7, 1,9 и 2,2 нм соответственно для сибунита, бусофита и карбопона. Различия в поверхностных отношениях Pd^{2+}/Pd^0 для исследуемых систем связаны с различиями в количестве и типе функциональных групп на поверхности углеродных материалов, а также с их разной удельной поверхностью.

Ключевые слова: EXAFS/XANES-спектроскопия, РФЭС, СЭМ, Pd/углерод, нанофаза Pd^0–PdO

Для цитирования. Хаминец, С. Г. Влияние природы углеродного носителя на электронные и структурные свойства нанесенного палладия / С. Г. Хаминец, С. В. Матвейчук, Л. Ю. Тычинская // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 1. – С. 46–55. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-46-55

S. G. KHAMINETS, S. V. MATVEICHUK, L. Yu. TYCHINSKAYA

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

INFLUENCE OF CARBON SUPPORT ACTION ON THE DEPOSITED PALLADIUM ELECTRONIC AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS

Abstract. The structural characteristics and electronic state of palladium deposited on carbon fiber materials (Busofit, Carbopon) and the carbon composite Sibunit were studied. The study of supports and Pd/C composites by modern instrumental methods (AES-ICP, TEM, EXAFS- and X-ray photoelectron spectroscopy) showed two nanosized phases of the metal component in all the 1% Pd/C samples studied: the oxidized surface phase of PdO and the clusters of metallic palladium with average particle size of 1.7, 1.9 and 2.2 nm, for Sibunit, Busofit and Carbopon, respectively. Differences in the values of the Pd^{2+}/Pd^0 surface ratio for the systems under investigation can be related to the different quantity and type of functional groups on the surface of carbon materials, as well as to their different specific surface area.

Keywords: EXAFS/XANES spectroscopy, XPS, TEM, Pd/carbon, nanophase Pd^0–PdO

For citation. Khaminets S. G., Matveichuk S. V., Tychinskaya L. Yu. Influence of carbon support action on the deposited palladium electronic and structural characteristics. *Vestsi Natsyyanal'naiakademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2025, vol. 61, no. 1, pp. 46–55 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-46-55

Введение. Широкое применение активированных углеродных материалов в качестве носителя для катализаторов связано с двумя важными характеристиками: большой удельной поверхностью и химической инертностью, особенно в среде сильных кислот и оснований.

Углеродные носители обладают высокой механической прочностью, электрической и термической проводимостью. Они считаются экономичными и экологичными, так как для возврата благородного металла может быть использовано обычное сжигание материала, в результате которого образуется минимальное количество твердых отходов в виде золы [1, 2].

В качестве носителей катализаторов для процессов гетерогенного катализа известны разновидности гранулированных пористых углеродных материалов, выпускаемые под общим названием «сибунит» [3, 4]. Уникальные свойства сибунита способствовали разработке широкого

© Хаминец С. Г., Матвейчук С. В., Тычинская Л. Ю., 2025

спектра высокоселективных катализаторов гидрирования органических соединений типа «палладий на угле» [5, 6].

В последние годы опубликован ряд работ, в которых рассматривается использование волокнистых углеродных материалов в качестве носителей для приготовления эффективных нанесенных катализаторов окислительно-восстановительных реакций гидрирования-дегидрирования [7–9], низкотемпературного окисления CO [10–12].

Углеродные волокнистые материалы имеют ряд преимуществ перед традиционными неорганическими и углеродными гранулированными носителями. Для волокнистых материалов вследствие малого диаметра волокон (5–10 мкм, что примерно на два порядка меньше диаметра гранулы) характерна более высокая скорость процессов массопереноса и, как следствие, высокая скорость адсорбции-десорбции и химической реакции вплоть до установления термодинамического равновесия.

Оценка влияния углеродного носителя на электронное состояние металла и его структурные характеристики является сложной задачей прежде всего из-за разнообразия свойств (текстурные характеристики, элементный состав) активированного углерода, определяемых природой исходного материала и условиями синтеза. Кроме того, активированный углерод имеет различные кислотно-основные кислородсодержащие группы на поверхности, которые определяют многие из его химических свойств [13]. Традиционные методы малопригодны для применения в этих системах: ИК-спектроскопия адсорбированного CO ограничивается высокой спектральной поглощающей способностью углерода, в то время как температурно-программируемая десорбция H_2 и CO маскируется реакциями разложения углерода и газификации.

Для определения электронного состояния металла в образцах Me/C целесообразно использовать рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. В частности, электронные свойства палладия могут быть оценены энергией связи $3d_{5/2}$ уровня палладия, которая имеет тенденцию смещаться к более высоким значениям, когда металлический кластер электрондефицитный [14]. Методами XAFS (XANES/EXAFS) могут быть получены данные о параметрах локальной атомной структуры, межатомных расстояниях и координационных числах, определено состояние металла в активном компоненте. Так, с применением метода EXAFS показано, что взаимодействие металл–носитель для наночастиц палладия на поверхности углерода заключается в образовании связей Pd-C в месте контакта небольших (1,5 нм) частиц палладия с носителем. Отмечается, что такое взаимодействие способствует стабилизации наночастиц металла на поверхности углеродных волокон в высокодисперсном состоянии [15].

Целью данной работы являлось исследование влияния природы углеродных носителей – мезопористого гранулированного углеродного композита сибунит и активированных углеродных волокнистых материалов бусофит и карбопон – на структурные свойства и электронное состояние нанесенного металла в системах Pd/C. При характеристике природы углеродного носителя были рассмотрены текстурные параметры, элементный состав и кислотно-основные свойства. Для определения электронного состояния и локального окружения палладия использовались методы XAFS и РФЭС.

Экспериментальная часть. В качестве носителей использовали активированную углеродную ткань бусофит, активированный нетканый материал карбопон, а также углеродный композит сибунит (табл. 1, 2).

Таблица 1. **Текстурные характеристики углеродных носителей**

Table 1. **Textural characteristics of carbon supports**

Углеродный носитель	Удельная поверхность (БЭТ), $м^2/г$			Объем микропор, $см^3/г$	$d_{БЭТ}$, Å	Объем пор без микропор, $см^3/г$	Предельный объем сорбционного пространства по парам бензола, $см^3/г$
	$S_{БЭТ}$, общая	$S_{БЭТ}$, микропоры	$S_{БЭТ}$, без микропор				
Бусофит	1 202	989	213	0,494	15	0,156	0,650
Карбопон	853	651	202	0,324	15	0,196	0,520
Сибунит	325	0	325	–	67	0,542	–

Таблица 2. **Элементный состав и обменная емкость углеродных носителей**

Table 2. **Elemental composition and exchange capacity of carbon supports**

Углеродный носитель	Обменная емкость, ммоль/г				Элементный состав, мас.%					
	Основные группы	Кислотные группы			C	H	S	N	$O_{рассч}$	Мольное соотношение H/C
		Карбоксильные	Лактонные	Фенольные						
Бусофит	0,31	0,00	0,08	0,20	95,4	1,1	0,2	0,3	3,0	0,138
Карбопон	0,36	0,00	0,08	0,10	90,7	1,3	0,0	0,3	7,7	0,172
Сибунит	0,00	0,00	0,00	0,16	99,3	0,3	0,1	0,0	0,3	0,036

Сибунит был приготовлен путем пиролитического уплотнения гранулированного нанодисперсного глобулярного углерода с последующей парогазовой активацией [4]. Волокнистые углеродные материалы получены на ОАО «СветлогорскХимволокно» (Беларусь) посредством карбонизации вискозных волокон при 650–700 °С с последующей активацией паром при 750 °С. Сибунит (фракция 0,4–0,8 мм) и волокнистые углеродные материалы (диаметр волокон 5–10 мкм) предварительно отмывали дистиллированной водой и сушили 3 ч при 120 °С.

Для приготовления образцов Pd/C использовали водный раствор палладийхлористоводородной кислоты (H_2PdCl_4, C_{Pd} – 3,9 мг/мл), который был получен путем растворения твердого $PdCl_2$ в 0,5 М HCl. Композиты 1 % Pd/бусофит и 1 % Pd/карбопон были приготовлены методом ионного (анионного) обмена. Нанесение платиноидного прекурсора ионным обменом осуществлялось следующим образом: 4 г углеродного волокнистого материала, измельченного в виде кусочков диаметром примерно 0,5 см (для карбопона) или отрезков нитей длиной 5–7 см (для бусофита), загружали в 200 мл 0,1 н водного раствора HCl и выдерживали в течение 2 ч. Точный объем раствора H_2PdCl_4 в расчете на 1 мас.% Pd в образце, равный 10,3 мл, вводили в 100 мл 0,1 н водного раствора HCl. После тщательного перемешивания раствор переносили в бюретку и начинали медленно добавлять его к интенсивно перемешиваемой суспензии углеродного волокнистого материала со скоростью ~ 3 мл/мин. После завершения титрования оставляли суспензию на ночь. Затем отделяли маточный раствор от углеродного волокнистого материала фильтрованием на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса. Маточный раствор собирали для анализа. Углеродный волокнистый материал промывали 2 л дистиллированной воды до отсутствия следов Cl^- по $AgNO_3$. Далее отбирали аликвоту (300 мл) из промывных вод, упаривали до 30–40 мл, доводили до 50 мл и анализировали на содержание Pd^{2+}.

Углеродный волокнистый материал с нанесенным палладием сушили при 40 °С в шкафу с принудительной вентиляцией воздуха в течение 4 ч. Далее образцы помещали в кварцевый проточный реактор, продували током гелия в течение 15–20 мин при комнатной температуре, повышали температуру до 200 °С и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Затем охлаждали композитные материалы в токе гелия до 50 °С. Далее подключали водород, поднимали температуру до 300 °С и выдерживали образец 2 ч в токе H_2. Образцы отдували в токе гелия в течение 20–30 мин при 300 °С и охлаждали в инертной среде до комнатной температуры, после чего переносили в герметичные стеклянные емкости и хранили без доступа воздуха.

Образцы 1 % Pd/сибунит были синтезированы пропиткой носителя водными растворами H_2PdCl_4, поскольку ввести анионным обменом платиноид из H_2PdCl_4 не представляется возможным из-за отсутствия основных (анионообменных, определяемых по количеству адсорбированного 0,05 н HCl) центров (см. табл. 2). Навеску сибунита массой 4 г помещали в выпарительную чашку, смачивали дистиллированной водой и при интенсивном перемешивании углеродного носителя начинали добавлять по каплям точный объем раствора H_2PdCl_4, равный 10,3 мл, в расчете на 1 мас.% Pd в образце. После завершения титрования чашку с носителем выдерживали еще 1 ч при комнатной температуре, затем отбирали аликвоту объемом 0,1 мл для последующего анализа на остаточное содержание H_2PdCl_4 в пропиточном растворе. Далее избыточный раствор над сибунитом упаривали на кипящей водяной бане, сушили при 40 °С в шкафу с принудительной вентиляцией воздуха в течение 4 ч и активировали по описанной выше методике (для образцов на основе карбопона и бусофита).

Пористую структуру и определение удельной поверхности углеродных материалов исследовали методом низкотемпературной адсорбции N_2 на универсальном анализаторе NOVA 2200 (Quantachrome, США). Элементный состав углеродных носителей определяли на CHNS анализаторе Vario MICRO cube (ElementarGmbH, Германия). Перед анализом образцы сушили при 105 °С в течение 1 ч.

Для определения обменной емкости углеродных носителей использовалось титрование по Боэму [16, 17], при котором определяется количество кислот и оснований, затраченных на нейтрализацию соответствующих групп носителя. В качестве реагентов использовались водные растворы 0,05 М HCl, 0,05 М NaOH, 0,05 М $NaHCO_3$ и 0,05 М Na_2CO_3. Количество основных групп определяли по количеству HCl, адсорбированного носителем.

При расчете количества кислотных групп исходили из того [17], что при обработке углеродных материалов раствором гидроксида натрия раскрываются лактонные циклы (с образованием гидроксильных и карбоксильных групп), а также нейтрализуются карбоксильные и фенольные гидроксильные группы. При обработке раствором карбоната натрия нейтрализуются карбоксильные и лактонные группы, при обработке раствором гидрокарбоната натрия – карбоксильные группы; содержание фенольных гидроксигрупп рассчитывали по разнице между общим содержанием функциональных групп, полученным из результатов обработки навески пробы раствором гидроксида натрия, и суммарным содержанием карбоксильных и лактонных групп. Для того чтобы избежать влияния возможного растворения атмосферного CO_2 на результаты анализа, все растворы готовили непосредственно перед титрованием.

Содержание Pd (II) в свежеприготовленном растворе, растворах после ионного обмена, пропитки и в промывных водах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) Vista Pro (Varian).

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнены с использованием микроскопа JEM-2010 фирмы JEOL (Япония). Ускоряющее напряжение составляло 200 кэВ, разрешение – 0,14 нм.

Спектры XANES (Pd K-край) и EXAFS для всех образцов снимали на EXAFS-спектрометре по методике «на пропускание» при энергии электронов 2 ГэВ и среднем токе в накопителе во время измерения 80 mA. В качестве монохроматора использовали разрезной моноблочный кристалл-монохроматор Si (111). Для регистрации рентгеновского излучения применяли ионизационные камеры и флюоресцентный детектор (сцинтиллятор + ФЭУ). Образец готовили в виде таблеток так, чтобы скачок поглощения на краю составлял ~ 0,5 отн. ед. [18, 19].

Спектры РФЭС были записаны на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия), оборудованном полусферическим анализатором энергий PHOIBOS-150, с использованием немонохроматизированного излучения MgK_α (hn = 1253,6 эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней Au4$f_{7/2}$ (84,0 эВ) и Cu2$p_{3/2}$ (932,67 эВ). Образец наносили на двусторонний проводящий скотч. Для калибровки использовали линию Cl*s* (284,5 эВ) от углерода, присутствующего в образцах в качестве носителя. Кроме обзорных фотоэлектронных спектров дополнительно были записаны узкие спектральные регионы Cl*s*, Pd3*d* и Cl2*p*. Обзорные спектры записывали при энергии пропускания анализатора – 50 эВ, отдельные спектральные районы – 10 эВ. Поверхностное соотношение концентраций атомов рассчитывали из интегральных интенсивностей пиков, учитывая соответствующие атомные чувствительности [20].

Результаты и их обсуждение. Физико-химические характеристики выбранных углеродных носителей представлены в табл. 1 и 2. Бусофит и карбопон – углеволокнистые материалы с высокой удельной поверхностью и преобладанием микропор (~ 15 Å); сибунит – гранулированный мезопористый носитель со средним размером пор 67 Å. Сибунит содержит небольшое количество водорода (мольное соотношение H/C составляет 0,036) и состоит из нанодисперсного углерода и низкотемпературного пироуглерода [4]. Волокнистые углеродные материалы относятся к так называемым гидрогенизованным углеродам, которые содержат большие количества водорода и аморфного углерода (мольное соотношение H/C для бусофита и карбопона 0,138 и 0,172 соответственно). Карбопон и бусофит – это полиамфолитные макромолекулы, в которых больше

основе карбопона и бусофита, исходя из степени обмена, соответствует заданному и составляет ~ 1 мас.%. Степень осаждения палладия на сибуните составила 92,6 %. Поскольку при получении образцов методом пропитки стадии удаления маточного раствора и отмывки носителя отсутствуют, а избыточный раствор упаривается до сухого состояния, то содержание палладия в образце на основе сибунита также соответствует заданному, т. е. 1 мас.%.

Согласно данным ПЭМ (рис. 1) для всех трех синтезированных образцов наблюдается монодисперсное распределение частиц палладия по размерам в близких наноразмерных интервалах. При этом средние размеры частиц палладия для композитов на основе сибунита, бусофита и карбопона составляют 1,7, 1,9 и 2,2 нм. Дисперсность палладия, рассчитанная из среднего размера частиц Pd и их сферической формы, составляет 65,7, 58,5 и 50,8 % соответственно для образцов Pd/сибунит, Pd/бусофит и Pd/карбопон.

Близкий размер частиц палладия, нанесенного на углеродные волокнистые носители и мезопористый носитель сибунит, вероятнее всего, обусловлен одинаковыми условиями сушки (40 °С, принудительная вентиляция воздуха в течение 4 ч) и активации (прокаливание в токе гелия при 200 °С в течение 1 ч и восстановление в токе водорода при 300 °С в течение 2 ч) синтезированных образцов.

Кроме того, судя по ПЭМ-изображениям и гистограммам, наночастицы палладия не мигрируют в микропоры карбопона и бусофита с диаметром пор, равным 1,5 нм, а локализуются на поверхности вне микропор. Такое распределение палладия можно объяснить достаточно высокой поверхностью вне микропор (202,0 и 213,8 $м^2/г$) для карбопона и бусофита (см. табл. 1). Рассчитанный размер пор, составляющих эти довольно существенные поверхности, дает величины 39 Å (или 3,9 нм) и 29 Å (или 2,9 нм) соответственно для карбопона и бусофита и является границей распределения основного количества нанесенного палладия для образцов Pd/карбопон и Pd/бусофит.

Спектры XANES (Pd K-край, переход 1*s*–4*p*, отмечен символом *) для всех исследованных образцов и реперных соединений (образцы сравнения – Pd фольга и массивный порошок оксида палладия) представлены на рис. 2. Функции радиального распределения (РРА), описывающие локальное окружение палладия в исследованных Pd/C-образцах и реперных соединениях, приведены на рис. 3.

Спектры XANES (см. рис. 2) для исследованных образцов однотипны. Подробный анализ, учитывающий положение края, особенности (переход 1*s*–4*p* отмечен*) и форму спектров, обнаруживает присутствие как металлического Pd, так и электрон-дефицитных форм (возможно, в различных пропорциях).

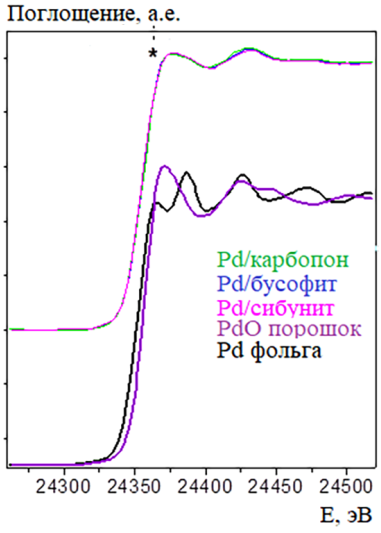


Рис. 2. XANES спектры Pd-содержащих образцов

Fig. 2. XANES spectra of Pd-containing samples

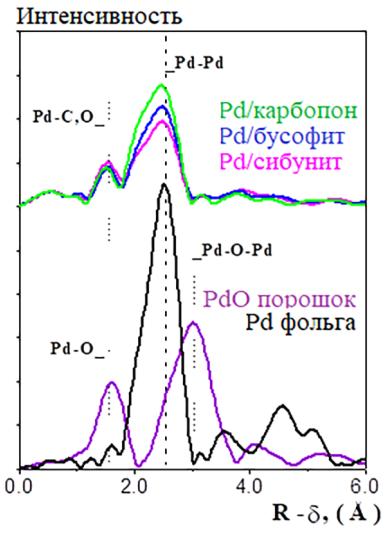


Рис. 3. Функция РРА, описывающая локальное окружение Pd в образцах

Fig. 3. PPA function describing the local environment of Pd in the samples

Из анализа РРА исследованных Pd/C-образцов (см. рис. 3) установлено наличие двух типов расстояний, одно из которых соответствует расстоянию между атомами в металле (первая координационная сфера Pd металлической структуры ГЦК) и второе (плечо слева на кривой РРА), отнесенное к расстоянию Pd-L (L=C, O) от атомов палладия до атомов углерода носителя и/или поверхностных атомов кислорода. Следует отметить, что для всех исследованных Pd/C-образцов все соответствующие значения координационных чисел (N) для первой координационной сферы металлического палладия, определенные из EXAFS данных, имеют очень небольшие значения (2,1, 2,6 и 3,1 для образцов Pd/сибунит, Pd/бусофит и Pd/карбопон соответственно) в сравнении с 12 для реперной Pd фольги (табл. 3). Кроме того, все полученные расстояния (2,70–2,72 Å) меньше, чем таковые для образца сравнения (2,78 Å). Данные факты доказывают присутствие дисперсных металлических наночастиц, имеющих значительные структурные искажения из-за взаимодействия с носителем, наноразмерных эффектов и, возможно, частичного окисления поверхности адсорбированным кислородом.

Таблица 3. **Структурные данные локального окружения в исследуемых образцах**

Table 3. **Structural data of the local environment in the studied samples**

Образцы	R, Å Pd-Pd	N Pd-Pd	R, Å Pd-C, O	N Pd-C, O
1 % Pd/сибунит	2,70	2,1	2,03	~ 1,0
1 % Pd/бусофит	2,72	2,6	2,03	~ 0,9
1 % Pd/карбопон	2,72	3,1	2,02	~ 0,9
Фольга Pd	2,78	12,0	–	–
Порошок PdO	–	–	2,05	4,0

Для уточнения электронного состояния активного компонента образцы Pd/C были изучены методом РФЭС. Данные РФЭС образцов косвенно подтверждают выводы, полученные по результатам EXAFS-исследований.

На рис. 4 представлены Pd3*d* РФЭ-спектры для образцов Pd/бусофит, Pd/карбопон, Pd/сибунит, Pd фольги и PdO. Пик Pd3$d_{5/2}$ при 335,2 эВ относится к металлическому Pd, т. е., Pd(0) [22–25]. Пик с энергией связи 336,8 ± 0,2 эВ характерен для палладия (II) [22, 24–27]. Это, вероятнее всего, высокодисперсный поверхностный оксид палладия PdO [28, 29]. В более ранней работе [30] мы показали, что наночастицы высокодисперсного палладия, нанесенные на углеродный гранулированный носитель, могут при хранении на воздухе при комнатной температуре окисляться. При этом в образце методом РФЭС мы наблюдали два состояния палладия: Pd^0 и Pd^{2+}. Результаты РФЭС, полученные в настоящей статье, согласуются с данными, приведенными в работе [30].

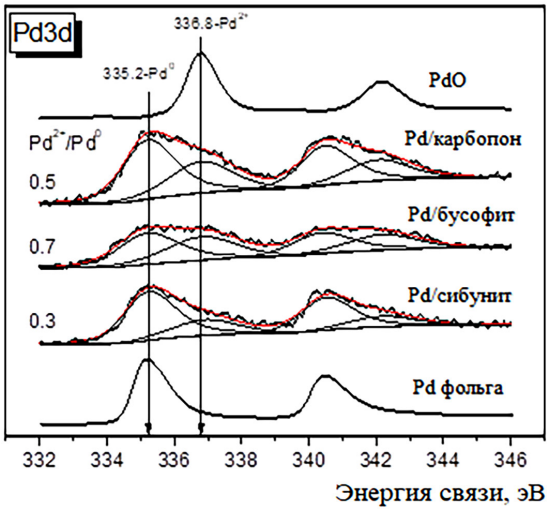


Рис. 4. Pd3*d* РФЭ-спектры для образцов Pd/бусофит, Pd/карбопон, Pd фольга и PdO

Fig. 4. Pd3*d* XPS spectra for Pd/Busofit, Pd/Carbopon, Pd foil and PdO samples

Из рис. 4 также видно, что отношения Pd^{2+}/Pd^0 для образцов 1 % Pd/карбопон и 1 % Pd/бусофит составляют ~ 0,5 и 0,7 соответственно. Для образца 1 % Pd/сибунит отношение Pd^{2+}/Pd^0 ниже и составляет 0,3. Из ранее опубликованных работ [31, 32] известно о содействии перераспределению электронной плотности функциональными группами на поверхности углеродного носителя, что приводит к появлению частичного положительного заряда на кластерах осажденного благородного металла. Можно предположить, что различия в наблюдаемых значениях Pd^{2+}/Pd^0 обусловлены более высокой концентрацией функциональных групп

на углеволокнистых носителях (см. табл. 2), а также более высокими значениями их удельной поверхности по сравнению с сибунитом (см. табл. 1).

Заключение. В ходе работы изучены структурные характеристики и электронное состояние активного компонента образцов 1 % Pd/бусофит, 1 % Pd/карбопон, приготовленных методом ионного обмена, и 1 % Pd/сибунит, синтезированного методом пропитки, с использованием в качестве прекурсора палладийхлористоводородной кислоты.

Методом XAFS (XANES/EXAFS) получены данные о параметрах локальной атомной структуры, межатомных расстояниях и координационных числах, определено состояние металла в активном компоненте. Установлено, что независимо от носителя во всех исследованных образцах Pd/C присутствуют две наноразмерные фазы: окисленная разупорядоченная (вследствие меньшего координационного числа по сравнению с объемным оксидом) поверхностная фаза PdO и высокодисперсная металлическая Pd^0 нанофаза со средним размером частиц 1,7, 1,9 и 2,2 нм соответственно для сибунита, бусофита и карбопона. Полученные методом EXAFS координационные числа для первой сферы металлического палладия коррелируют со средним размером частиц из данных ПЭМ.

Данные РФЭС исследованных образцов косвенно подтверждают выводы, полученные методом EXAFS, и свидетельствуют о присутствии в активированных образцах двух состояний палладия: металлического Pd (0) и окисленного Pd (II), вероятнее всего, высокодисперсного поверхностного оксида палладия PdO. Различия в значениях поверхностных отношений Pd^{2+}/Pd^0 для исследуемых систем связаны с различиями в количестве и типе функциональных групп на поверхности углеродных материалов, а также с их разной удельной поверхностью.

Список использованных источников

1. Toebes, M. L. Synthesis of supported palladium catalysts / M. L. Toebes, J. A. Dillen, K. P. van de Jong // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – Vol. 173, no. 1–2. – P. 75–98. https://doi.org/10.1016/s1381-1169(01)00146-7

2. Influence of textural properties of activated carbons on Pd/carbon catalysts synthesis for cinnamaldehyde hydrogenation / A. Cabiac, T. Cacciaguerra, P. Trens [et al.] // Applied Catalysis A. – 2008. – Vol. 340. – P. 229–235. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.018

3. Yermakov, Yu. I. New carbon material as support for catalysts / Yu. I. Yermakov, V. F. Surovikin, G. V. Plaksin // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1987. – Vol. 33, № 2. – P. 435–440. https://doi.org/10.1007/bf02128102

4. Суровикин, В. Ф. Новые направления в технологии получения углерод-углеродных материалов. Применение углерод-углеродных материалов / В. Ф. Суровикин, Ю. В. Суровикин, М. С. Цеханович // Российский химический журнал. – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 111–118.

5. Семиколенов, В. А. Конструирование высокодисперсных палладиевых катализаторов на углеродных носителях / В. А. Семиколенов // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70, № 5. – С. 785–796.

6. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов / А. С. Лисицын, В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 4. – С. 140–150.

7. Matatov-Meytal, U. The relation between surface composition of Pd-Cu/ACC catalysts prepared by selective deposition and their denitrification behavior / U. Matatov-Meytal, M. Sheintuch // Catalysis Communications. – 2009. – Vol. 10, № 8. – P. 1137–1141. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.10.038

8. Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol / E. Joannet, C. Horny, L. Kiwi-Minsker, A. Renken // Chemical Engineering Science. – 2002. – Vol. 57, № 16. – P. 3453–3460. https://doi.org/10.1016/s0009-2509(02)00215-4

9. Active carbons as catalysts for liquid phase reactions / M. Besson, P. Gallezot, A. Perrard, C. Pinel // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 102–103. – P. 160–165. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.037

10. Structured Au/Fe_2O_3/C catalysts for low-temperature CO oxidation / D. A. Bulushev, L. Kiwi, I. Yuranov [et al.] // Journal of Catalysis. – 2002. – Vol. 210, № 1. – P. 149–159. https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3632

11. Bulushev, D. A. Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation / D. A. Bulushev [et al.] // Journal of Catalysis. – 2004. – Vol. 224, № 1. – P. 8–17. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.014

12. Эффективные платиносодержащие катализаторы для низкотемпературного окисления CO / С. Г. Хаминец, Л. Л. Потапова, В. З. Радкевич [и др.] // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 4. – С. 641–646. https://doi.org/10.1134/s0036024410040072 2010

13. Modification of the surface chemistry of activated carbons / J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. Orfao // Carbon. – 1999. – Vol. 37. – P. 1379–1389. https://doi.org/10.1016/s0008-6223(98)00333-9

14. Effect of Pd/C dispersion on its catalytic properties in acetylene and vinylacetylene hydrogenation / A. Yu. Ryndin, M. V. Stenin, A. I. Boronin [et al.] // Applied Catalysis. – 1989. – Vol. 54, № 1. – P. 277–288. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82370-2

15. Coordination of palladium on carbon fibrils as determined by XAFS spectroscopy / B. L. Mojet, M. S. Hoogenraad, A. J. van Dillen [et al.] // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1997. – Vol. 93, № 24. – P. 4271–4280. https://doi.org/10.1039/a704989g

16. Boehm, H. P. Chemical Identification of Surface Groups / H. P. Boehm // Advances in Catalysis. – 1966. – Vol. 16. – P. 179–274. https://doi.org/10.1016/s0360-0564(08)60354-5

17. Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons / H. P. Boehm // Carbon. – 1994. – Vol. 32. – P. 759–769. https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0

18. Кочубей, Д. И. Катализ. Вопросы теории и практики / Д. И. Кочубей. – Новосибирск: Наука, 1992. – 145 с.

19. Klementev, K. V. Extraction of the fine structure from X-ray absorption spectra / K. V. Klementev // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2001. – Vol. 34. – P. 209–217. https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/2/309

20. Scofield, J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV / J. H. Scofield // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1976. – Vol. 8, iss. 2. – P. 129–137. https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1

21. Rodriguez-Reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis / F. Rodriguez-Reinoso // Carbon. – 1998. – Vol. 36, № 3. – P. 159–175. https://doi.org/10.1016/s0008-6223(97)00173-5

22. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / J. Moudler, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben. – Minnesota, Perkin-Elmer Corp.: Eden Priarie, 1992. – 260 p.

23. Militello, M. C. Elemental Palladium by XPS / M. C. Militello, S. Simko // Surface Science Spectra. – 1997. – Vol. 3. – P. 387–394. https://doi.org/10.1116/1.1247783

24. Brun, M. XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO / M. Brun, A. Berthet, J. C. Bertolini // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1999. – Vol. 104. – P. 55–60. https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00312-0

25. Peuckert, M. XPS study on surface and bulk palladium oxide, its thermal stability, and a comparison with other noble metal oxides / M. Peuckert // Journal of Physical Chemistry. – 1985. – Vol. 89, № 12. – P. 2481–2486. https://doi.org/10.1021/j100258a012

26. Militello, M. C. Palladium Oxide (PdO) by XPS / M. C. Militello, S. Simko // Surface Science Spectra. – 1997. – Vol. 3, № 4. – P. 395–401. https://doi.org/10.1116/1.1247784

27. The electronic structure of PdO found by photoemission (UPS and XPS) and inverse photoemission (BIS) / Th. Pillo, R. Zimmermann, P. Steiner, S. Hufner // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9. – P. 3987–3999. https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/19/018

28. Two-Dimensional Oxide on Pd (111) / E. Lundgren, G. Kresse, C. Klein [et al.] // Physical Review Letters. – 2002. – Vol. 88, iss. 24. – P. 246–258. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.246103

29. The Pd(100)-(5 × 5)R27-O surface oxide revisited / M. Todorova, E. Lundgren, V. Blum [et al.] // Surface Science. – 2003. – Vol. 541, iss. 1–3. – P. 101–112. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00873-2

30. The influence of surface functionalisation of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation / V. Z. Radkevich, T. L. Senko, K. Wilson [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol. 335, № 2. – P. 241–251. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.029

31. Liquid-Phase Hydrodechlorination of CCl_4 to $CHCl_3$ on Pd/Carbon Catalysts: Nature and Role of Pd Active Species / L. M. Gomez-Sainero, X. L. Seoane, J. L. G. Fierro, A. Arcoya // Journal of Catalysis. – 2002. – Vol. 209. – P. 279–288. https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3655

32. Effect of thermal and oxidative treatments of activated carbon on its surface structure and suitability as a support for barium-promoted ruthenium in ammonia synthesis catalysts / X. Zheng, S. Zhang, J. Xu, K. Wei // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 2597–2603. https://doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00167-7

Reference

1. Toebes M. L., Dillen J. A., van de Jong K. P. Synthesis of supported palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, vol. 173, no. 1–2, pp. 75–98. https://doi.org/10.1016/s1381-1169(01)00146-7

2. Cabiac A., Cacciaguerra T., Trens P., Durand R., Delhay G., Medevielle A., Plee D., Coq B. Influence of textural properties of activated carbons on Pd/carbon catalysts synthesis for cinnamaldehyde hydrogenation. *Applied Catalysis A*, 2008, vol. 340, pp. 229–235. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.018

3. Yermakov Yu. I., Surovikin V. F., Plaksin G. V. New carbon material as support for catalysts, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1987, vol. 33, no. 2, pp. 435–440. https://doi.org/10.1007/bf02128102

4. Surovikin V. F., Surovikin Yu. V., Zehanovitch M. C. New fields in the technology for manufacturing carbon-carbon materials. Application of carbon-carbon materials. *Russian Journal of General Chemistry,* 2007, vol. 77, no. 12, 2301–2310 (in Russian). https://doi.org/10.1134/s1070363207120353

5. Semikolenov V. A. Designing finely dispersed palladium catalysts on carbon supports. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1997, vol. 70, no. 5, pp. 748–758 (in Russian).

6. Lisicyn A. S., Parmon V. N. Duplyskin V. K., Liholobov V. A. Modern problems and prospects for the development of research in the field of supported palladium catalysts. *Russian Chemical Journal*, 2006, vol. 50, no. 4, pp. 140–150 (in Russian).

7. Matatov-Meytal U., Sheintuch M. The relation between surface composition of Pd-Cu/ACC catalysts prepared by selective deposition and their denitrification behavior. *Catalysis Communications*, 2009, vol. 10, no. 8, pp. 1137–1141. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.10.038

8. Joannet E., Horny C., Kiwi-Minsker L., Renken A. Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol. *Chemical Engineering Science*, 2002, vol. 57, no. 16, pp. 3453–3460. https://doi.org/10.1016/s0009-2509(02)00215-4

9. Besson M., Gallezot P., Perrard A., Pinel C. Active carbons as catalysts for liquid phase reactions. *Catalysis Today*, 2005, vol. 102–103, pp. 160–165. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.037

10. Bulushev D. A., Kiwi L., Yuranov I., Suvorova E. I., Buffat Ph., Renken A. Structured Au/Fe_2O_3/C catalysts for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 2002, vol. 210, no. 1, pp. 149–159. https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3632

11. Bulushev D. A., Yuranov I., Suvorova E. I., Buffat Ph. A., Kiwi-Minsker L. Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 2004, vol. 224, no. 1, pp. 8–17. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.014

12. Khaminets S. G., Potapova L. L., Radkevich V. Z., Kochubey D. I., Egiazarov Yu. G. Effective platinum catalysts for low-temperature oxidation of CO. *Russian Journal of Physical Chemistry A,* vol. 84, no. 4, pp. 561–565 (in Russian). https://doi.org/10.1134/s0036024410040072

13. Figueiredo J. L., Pereira M. F. R., Freitas M. M. A., Orfao J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 1379–1389. https://doi.org/10.1016/s0008-6223(98)00333-9

14. Ryndin A. Yu., Stenin M. V., Boronin A. I., Bukhtiyarov V. I., Zaikovskii V. I. Effect of Pd/C dispersion on its catalytic properties in acetylene and vinylacetylene hydrogenation. *Applied Catalysis*, 1989, vol. 54, no. 1, pp. 277–288. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82370-2

15. Mojet B. L., Hoogenraad M. S., van Dillen A. J., Geus J. W., Koningsberger D. C. Coordination of palladium on carbon fibrils as determined by XAFS spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997, vol. 93, no. 24, pp. 4271–4280. https://doi.org/10.1039/a704989g

16. Boehm H. P. Chemical identification of surface groups. *Advances in Catalysis*, 1966, vol. 16, pp. 179–274. https://doi.org/10.1016/s0360-0564(08)60354-5

17. Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 1994, vol. 32, pp. 759–769. https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0

18. Kochubey D. I. *Catalysis. Questions of theory and practice*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1992. 145 p. (in Russian).

19. Klementev K. V. Extraction of the fine structure from X-ray absorption spectra. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, vol. 34, pp. 209–217. https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/2/309

20. Scofield J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1976, vol. 8, iss. 2, pp. 129–137. https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1

21. Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 1998, vol. 36, no. 3, pp. 159–175. https://doi.org/ 10.1016/s0008-6223(97)00173-5

22. Moudler J., Stickle W., Sobol P., Bomben K. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy.* Minnesota, Perkin-Elmer Corp.: Eden Priarie, 1992. 260 p.

23. Militello M. C., Simko S. Elemental palladium by XPS. *Surface Science Spectra*, 1997, vol. 3, pp. 387–394. https://doi.org/10.1116/1.1247783

24. Brun M., Berthet A., Bertolini J.C., XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1999, vol. 104, pp. 55–60. https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00312-0

25. Peuckert M. XPS study on surface and bulk palladium oxide, its thermal stability, and a comparison with other noble metal oxides. *Journal of Physical Chemistry*, 1985, vol. 89, no. 12, pp. 2481–2486. https://doi.org/10.1021/j100258a012

26. Militello M. C., Simko S., Palladium Oxide (PdO) by XPS. *Surface Science Spectra*, 1997, vol. 3, iss. 4, pp. 395–401. https://doi.org/10.1116/1.1247784

27. Pillo Th., Zimmermann R., Steiner P., Hufner S., The electronic structure of PdO found by photoemission (UPS and XPS) and inverse photoemission (BIS). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997, vol. 9, pp. 3987–3999. https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/19/018

28. Lundgren E., Kresse G., Klein C., Borg M., Andersen J. N., De Santis M., Gauthier Y., Konvicka C., Schmid M., Varga P., Two-Dimensional Oxide on Pd (111). *Physical Review Letters*, 2002, vol. 88, iss. 24, pp. 246–258. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.246103

29. Todorova M., Lundgren E., Blum V., Mikkelsen A., Gray S., Gustafson J., Borg M., Rogal J., Reuter K., Andersen J. N., Scheffler M. The Pd (100)–(5 × 5) R27-O surface oxide revisited. *Surface Science*, 2003, vol. 541, iss. 1–3, pp. 101–112. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00873-2

30. Radkevich V. Z., Senko T. L., Wilson K., Grishenko L. M., Zaderko A. N., Diyuk V. Y., The influence of surface functionalisation of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 335, no. 2, pp. 241–251. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.029

31. Gomez-Sainero L.M., Seoane X.L., Fierro J.L.G., Arcoya A., Liquid-phase hydrodechlorination of CCl_4 to $CHCl_3$ on Pd/Carbon catalysts: nature and role of pd active species. *Journal of Catalysis*, 2002, vol. 209, pp. 279–288. https://doi.org/ 10.1006/JCAT.2002.3655

32. Zheng X., Zhang S., Xu J., Wei K. Effect of thermal and oxidative treatments of activated carbon on its surface structure and suitability as a support for barium-promoted ruthenium in ammonia synthesis catalysts. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 2597–2603. https://doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00167-7

Информация об авторах

Хаминец Сергей Георгиевич – кандидат химических наук, научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: holyfreezer@gmail.com

Матвейчук Сергей Васильевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: msv@ifoch.bas-net.by

Тычинская Людмила Юльевна – кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Khaminets Siarhei G. – Ph. D. (Chemistry), Researcher. Institute of physical organic chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Belarus). E-mail: holyfreezer@gmail.com.

Matveichuk Siarhei V. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of physical organic chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Belarus). E-mail: msv@ifoch.bas-net.by

Tychinskaya Lyudmila Yu. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of physical organic chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

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

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 661.183.1
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-56-64

Поступила в редакцию 22.11.2023
Received 22.11.2023

А. В. Лишай[1], Ли Мэнвэй[1], А. В. Мамаев[1,2], Н. А. Мелеховец[3], Т. Ф. Кузнецова[4], Н. Г. Цыганкова[3], Т. А. Савицкая[1], Д. Д. Гриншпан[3]

[1]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[2]Национальный детский технопарк, Минск, Беларусь
[3]Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь
[4]Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. Исследована термохимическая деструкция различных целлюлозосодержащих растительных материалов: сосновые кора и опилки, льняная пакля и солома злаковых. Определены условия получения из них активированных углей с использованием ортофосфорной кислоты в качестве активатора. Установлено, что концентрация ортофосфорной кислоты 68 % является наиболее оптимальной для получения активированных углей из растительных материалов методом термохимической активации. Показано, что при одинаковых условиях проведения термохимического синтеза характеристики активированных углей определяются химическим составом исходного сырья. По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что все полученные активированные угли имеют высокую удельную поверхность (1 290–1 380 м^2/г) и при этом содержат не менее 70 % мезопор с размерами более 2 нм и адсорбционную способность относительно метиленового голубого 420–610 мг/г. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что метод термохимической активации растительных материалов ортофосфорной кислотой позволяет получать мезопористые угли, которые по существу являются новыми сорбентами, проявляющими высокую эффективность в процессах адсорбции.

Ключевые слова: кора и опилки сосны, пакля льна, солома злаковых, ортофосфорная кислота, термохимическая активация, активированный уголь, адсорбция

Для цитирования. Получение активированных углей из различных видов целлюлозосодержащего сырья с использованием ортофосфорной кислоты / А. В. Лишай, Ли Мэнвэй, А. В. Мамаев [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 1. – С. 56–64. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-56-64

N. V. Lishai[1], Li Mengwei[1], A. V. Mamaev[2], N. A. Melekhovets[3], T. F. Kouznetsova[4], N. G. Tsyhankova[3], T. A. Savitskaya[1], D. D. Hrynshpan[3]

[1]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[2]National Children's Technopark, Minsk, Belarus
[3]Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus
[4]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBONS FROM DIFFERENT TYPES OF CELLULOSE-CONTAINING RAW MATERIALS USING ORTHOPHOSPHORIC ACID

Abstract. Currently, the search for relatively inexpensive raw materials from renewable plant resources to obtain activated carbons based on them remains relevant. The thermochemical destruction of various cellulose-containing plant materials has been studied: pine bark and sawdust, flax tow and cereal straw. The conditions for obtaining activated carbons from them using orthophosphoric acid as an activator have been determined. 68 % concentration of the orthophosphoric acid has been established to be the most optimal for obtaining activated carbons from plant materials by thermochemical activation. It has been shown that under the same conditions of thermochemical synthesis, the characteristics of activated carbons are determined by the chemical composition of the feedstock. According to low-temperature nitrogen adsorption-

desorption data, all the obtained activated carbons have a high specific surface area (1 290–1 380 m^2/g) and at the same time contain at least 70 % mesopores with sizes greater than 2 nm and the adsorption capacity relative to methylene blue of 420–610 mg/g. The results obtained allow us to conclude that the method of thermochemical activation of plant materials by orthophosphoric acid makes it possible to obtain mesoporous carbons, which are essentially new sorbents exhibiting high efficiency in adsorption processes.

Keywords: pine bark and sawdust, flax tow, cereal straw, phosphoric acid, thermochemical activation, activated carbon, adsorption

For citation. Lishai N. V., Mengwei Li, Mamaev A. V., Melekhovets N. A., Kouznetsova T. F., Tsyhankova N. G., Savitskaya T. A., Hrynshpan D. D. Production of activated carbons from different types of cellulose-containing raw materials using orthophosphoric acid. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2025, vol. 61, no. 1, pp. 56–64 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-56-64

Введение. Активированный (активный) уголь (АУ) – это пористый углеродный материал с высокой удельной поверхностью, который широко используется в качестве сорбента, а также в процессах очистки газов и сточных вод во многих областях промышленности: химической, медицинской, фармацевтической, пищевой и т. п.

В качестве исходного сырья при производстве АУ в мировой практике используют различное сырье: древесину, торф, торфяной полукокс, бурые угли, скорлупу орехов, косточки плодов, нефтяные остатки, отходы целлюлозно-бумажных производств и др. В Республике Беларусь, несмотря на наличие широкой сырьевой базы в виде древесины, гидролизного лигнина, отходов деревообработки, торфа, бурых углей, из-за высокой себестоимости АУ не выпускается и поэтому для удовлетворения растущего спроса в основных отраслях народного хозяйства он импортируется, но при этом сегодня продолжаются интенсивные поиски новых технологий получения АУ из целлюлозо- и лигнинсодержащих растительных материалов, которые позволили бы получить продукт, конкурентоспособный с импортными аналогами как по свойствам, так и по цене.

Известные технологии получения АУ из твердого органического сырья основаны на методах физической и химической активации [1, 2]. Процесс физической активации, как правило, осуществляется в два этапа: первоначальная карбонизация органических материалов в инертной атмосфере при температуре пиролиза 400–500 °С и последующая высокотемпературная активация газами – H_2O и CO_2 при 600–800 °С. Химическая активация основана на предварительной пропитке исходного сырья различными по природе химическими веществами с последующей термообработкой в среде инертных газов или воздушной атмосфере при значительно более низких температурах. В качестве активаторов используют неорганические соли, основания и кислоты [3]. В результате как физической, так и химической активации образуются АУ, содержащие преимущественно микропоры с диаметром менее 2 нм. Содержание мезопор, размер которых находится в диапазоне 2–50 нм, обычно не превышает 20 %. Но именно наличие мезопор делает микропористые АУ значительно более востребованными при применении в качестве сорбента, поскольку появляется возможность адсорбировать из газов и растворов не только маленькие, но и средние и даже крупные молекулы, например органические красители, антибиотики, ферменты, микотоксины, поверхностно-активные вещества, радионуклиды, пестициды и др. [4].

В учреждении БГУ НИИ ФХП методом термохимической активации с использованием ортофосфорной кислоты из многотоннажных отходов производства гидролизного лигнина были получены АУ с содержанием мезопор более 90 % и удельной поверхностью 1 000–1 500 $м^2/г$ [5]. Цель настоящей работы – разработать методики термохимического синтеза мезопористых активированных углей из других видов растительного сырья.

Методическая часть. Для получения АУ использовали следующие растительные материалы: сосновые опилки, кору, льняную паклю и солому злаковых. Сосновую кору, льняную паклю (отрезки волокна 1,5–2 см) и солому злаковых (отрезки 0,5–1 см) перед проведением экспериментальных работ очищали от механических примесей и измельчали на лабораторном блендере. Характеристики исходных материалов: влажность, зольность и адсорбционная активность по метиленовому голубому (МГ), приведенные в табл. 1, были определены по общепринятым методикам (пат. EA 039799 B1. Способ получения активированного мезопористого угля из лигнинсодержащего сырья : заявлено 15.12.2020 : опубл.15.03.2022 / Гриншпан Д. Д., Цыганкова Н. Г., Савицкая Т. А., Мелеховец Н. А., Макаревич С. Е., Сонец П. Н., Бакун С. Н., Иванец А. И.) [5].

Таблица 1. **Физико-химические свойства исходных растительных материалов**

Table 1. **Physico-chemical properties of source plant materials**

Образец	Массовая доля влаги, %	Зольность, %	Адсорбционная активность по МГ, мг/г
Льняная пакля	10,1 ± 0,5	2,6 ± 0,1	105 ± 2
Солома злаковых	11,9 ± 0,6	5,2 ± 0,3	95 ± 2
Сосновая кора	19,3 ± 0,9	2,0 ± 0,1	95 ± 2
Сосновые опилки (образец 1)	23,4 ± 1,2	0,9 ± 0,1	80 ± 2
Сосновые опилки (образец 2)	46,7 ± 2,3	0,9 ± 0,1	75 ± 2

Способ получения АУ включал активационную обработку растительных материалов растворами ортофосфорной кислоты с концентрацией 25–68 % при жидкостном модуле (количество мл жидкости на 1 г высушенного при 105 °С материала) от 0,5 до 2. Последующая термическая обработка образцов проводилась при двух температурных режимах (при 300 °С и 500 °С) в течение 2–5 ч. Полученные образцы АУ отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на фосфат-ионы, затем отфильтровывали, высушивали и растирали в ступке до образования однородного порошка.

Морфологию поверхностей лабораторных образцов АУ оценивали по микрофотографиям, сделанным на электронном микроскопе сканирующего типа LEO 1420-SEM 240. Поровую структуру полученных АУ и образца сравнения (промышленный АУ, изготовленный из древесины березы) изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на автоматизированной адсорбционной установке ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). На основании полученных изотерм с использованием программного обеспечения прибора были рассчитаны удельная поверхность АУ по БЭТ (S_{BET}), удельная поверхность микро- ($S_{микро}$) и мезопор ($S_{мезо}$), общий объем адсорбционного пространства ($V_{общий}$), объемы микро- ($V_{микро}$) и мезопор ($V_{мезо}$). Погрешность измерений составляла 2–5 %. Измерения были выполнены в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси.

Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию образцов исходных растительных материалов осуществляли на приборе STA 449 UPITER (NETZSCH, Германия). Масса образцов составляла 2,5–5,0 мг, температурный интервал – 20–600 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин. Термообработку проводили в атмосфере воздуха.

Фурье-ИК спектры в режиме МНПВО (на кристалле селенида цинка с фиксированным углом падения 45°) регистрировали на спектрометре Nicolet IS10 FT-IR (ThermoScientific, США) при 40-кратном сканировании и разрешении 2 $см^{-1}$ при комнатной температуре.

Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Origine 8.0. Расчет статистических величин осуществлялся по результатам трех параллельных измерений.

Результаты и их обсуждение. Как следует из данных табл. 2, растительные материалы, выбранные для термохимического синтеза АУ, различаются содержанием трех основных органических веществ: целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз. Так, в пакле льна, опилках и соломе преобладающим компонентом является целлюлоза. В коре сосны содержание целлюлозы и лигнина приблизительно одинаково [6].

Таблица 2. **Содержание целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы в растительном сырье**

Table 2. **The content of cellulose, lignin and hemicellulose in vegetable raw materials**

Сырье для АУ	Органические вещества			Источник
	Целлюлоза, %	Лигнин, %	Гемицеллюлоза, %	
Льняная пакля	52,4	11,5	9,2	[7]
Сосновая кора	50,0	20,0	19,0	[8]
Солома злаковых (пшеница)	83,0	7,3	6,4	[8]
Сосновая кора (корка)	26,0	20,6	5,0	[6]

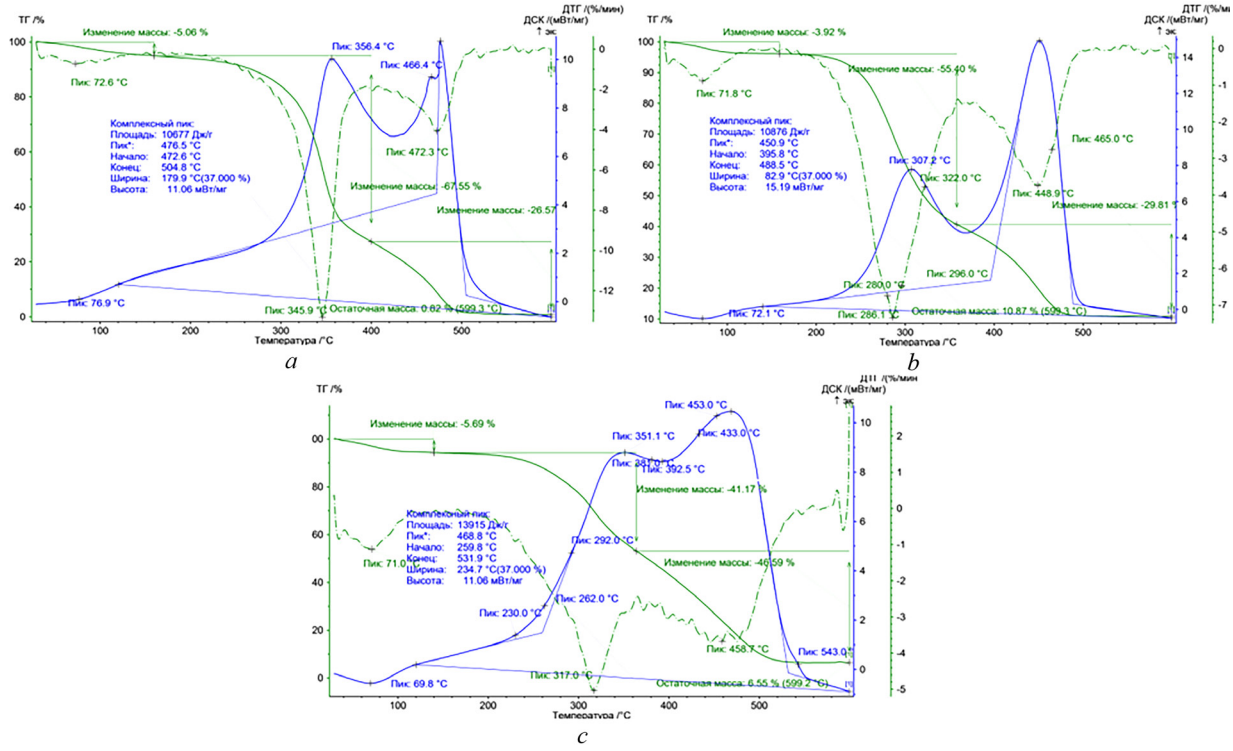


Рис. 1. Кривые ДТГ, ТГ и ДСК: *a* – льняная пакля, *b* – солома злаковых, *c* – сосновая кора

Fig. 1. DTG, TG, and DSC curves: *a* – linen tow, *b* – cereal straw, *c* – pine bark

Для установления температурных режимов карбонизации выбранных растительных материалов была изучена их термоокислительная деструкция при нагревании в атмосфере воздуха методом термогравиметрии (ТГ) и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные термограммы исходных образцов растительного сырья представлены на рис. 1.

Как следует из рис. 1, кривые термического разложения исходных материалов имеют три основные стадии потери массы. Первая обусловлена испарением физически адсорбированной воды, которое происходит в интервале температур от 35 до 115 °C с максимумом при 70–80 °C. При дальнейшем повышении температуры начинается процесс термоокислительной деструкции, который идет в направлении деполимеризации и дегидратации полимерного сырья путем разложения макромолекул исходного органического вещества с образованием летучих соединений. При этом одновременно протекают поликонденсационные процессы и происходит формирование карбонизованного материала, который частично сгорает в окислительной атмосфере. На кривых ДСК вышеперечисленные процессы характеризуются одним эндо- и двумя экзоэффектами [8].

В диапазоне температур 150–400 °C главные реакции термоокислительной деструкции идут с потерей массы 40–76 % и с максимальной скоростью при температурах 300–350 °C. Этому интервалу температур соответствует и максимум наблюдаемого экзотермического эффекта. На второй ступени термоокислительной деструкции в интервале температур 400–600 °C потеря массы составила более 20 %, что можно объяснить процессами окисления (выгорания) образовавшейся углеродной матрицы, отвечающей за формирование пористой структуры угля.

Из анализа термограмм исследуемых растительных материалов следует, что основные изменения в их структуре, происходящие при карбонизации и активации, интенсивно протекают при температурах 300 и 500 °C, поэтому для получения АУ из растительных материалов методом термохимической активации термическую обработку пропитанного ортофосфорной кислотой образца проводили в два этапа: при температуре 300 °C в течение 2 ч и при температуре 500 °C в течение 2–3 ч.

Для выбранного температурного режима термообработки было проведено определение оптимальных условий жидкостной активации исходного сырья: минимального жидкостного модуля

и продолжительности пропитки для достижения высоких выходов и адсорбционной активности. В частности, для опилок было выполнено две серии экспериментов. В первой серии при постоянном времени пропитки (1 ч) изменялся модуль пропитки от 0,5 до 2,0; а во второй – при том же модуле пропитки изменялось время химической обработки от 1 ч до 3 суток. Из представленных в табл. 3 результатов следует, что наибольший выход (более 30 %) и наибольшая адсорбционная активность по МГ (610 мг/г) достигаются при жидкостном модуле 2,0, при котором вся кислота поглощается растительным материалом и в объеме сосуда отсутствует свободная жидкость. Более низкий расход активатора (жидкостной модуль 0,5–1,0) уменьшает как выход, так и сорбционную способность АУ. Это обусловлено тем, что при жидкостном модуле 0,5–1,0 не достигается полнота пропитки опилок ортофосфорной кислотой, следовательно, термоокислительному воздействию подвергаются структурные элементы опилок, не контактировавших с активатором. Этот вывод основан на результатах исследования воздействия выбранного температурно-временного режима карбонизации (2 ч при 300 °С, а затем 2 ч при 500 °С) на исходные опилки, т. е. на опилки без их активационной обработки ортофосфорной кислотой. В этом случае был получен уголь, выход которого составил всего 6 % от исходной навески и который практически не обладал адсорбционной способностью (сорбция МГ составила менее 40 мг/г).

Можно предположить, что ортофосфорной кислотой создается барьерная пленка из полифосфорных кислот, которая ингибирует термоокислительную деструкцию и поэтому позволяет получать АУ в воздушной атмосфере. Увеличение продолжительности активационной обработки до 72 ч не привело к увеличению физико-химической активности АУ.

Таблица 3. **Влияние жидкостного модуля и продолжительности активационной обработки сосновых опилок 68 % H_3PO_4 на выход и адсорбционную способность АУ**

Table 3. **Influence of the liquid module and the duration of activation treatment of pine sawdust with 68% H_3PO_4 on the yield and adsorption capacity of AC**

Жидкостный модуль	Время химической обработки, ч	Выход, %	Адсорбционная активность по МГ, мг/г
0,5	1,0	5,8 ± 0,3	410 ± 8
1,0	1,0	13,5 ± 0,7	550 ± 11
2,0	1,0	30,0 ± 1,5	610 ± 12
1,0	24,0	11,8 ±0 ,6	540 ± 11
2,0	24,0	27,0 ± 1,4	610 ± 12
2,0	72,0	28,0 ± 1,4	600 ± 12

Следующий этап состоял в исследовании влияния концентрации ортофосфорной кислоты на сорбционные характеристики АУ. Активационную пропитку растительных материалов проводили растворами ортофосфорной кислоты с концентрацией от 25 до 75 мас.% в течение 1 ч при жидкостном модуле 2, а термическую обработку пропитанного ортофосфорной кислотой прекурсора осуществляли в муфельной печи последовательно при температурах 300 и 500 °С в течение 2 ч при каждой температуре. Отмывку полученных образцов вели дистиллированной водой, затем их высушивали при 105 °С и измельчали.

Результаты по исследованию влияния концентрации ортофосфорной кислоты на физико-химические характеристики АУ из льняной пакли, опилок, коры сосны и соломы злаковых представлены в табл. 4. Как следует из полученных данных, метод термохимической активации растительных материалов с использованием ортофосфорной кислоты в диапазоне ее концентраций 50–75 % позволяет получать угольные адсорбенты с выходом 20–40 % и высокой адсорбционной способностью 490–610 мг/г по отношению к красителю МГ.

СЭМ-изображение поверхности полученных АУ представлено на рис. 2.

Как видно из рис. 2, все АУ, полученные из различного растительного сырья, имеют слоистую поверхность и неоднородную морфологию.

Для определения наличия новых функциональных групп в АУ были сняты ИК-спектры исследуемых образцов. Установлено, что в спектрах присутствуют полосы поглощения при 1 740,

Таблица 5. **Основные характеристики пористой структуры АУ из растительных материалов**

Table 5. **Main characteristics of the pore structure of AC from plant materials**

Сырье для АУ	S_{BET}, м^2/г	Удельная поверхность пор, м^2/г		Объем пор, см^3/г			
		$S_{микро}$	$S_{мезо}$	$V_{общий}$	$V_{мезо}$	$V_{микро}$	$V_{мезо}/V_{общий, \%}$
Льняная пакля	1 380	288	606	1,14	0,84	0,12	74
Сосновая кора	1 290	185	478	1,10	0,78	0,21	71
Древесина березы (АУ марки ОУ-А)	750	460	235	0,56	0,26	0,24	46

Полученные нами АУ из различных растительных материалов обладают значительно более развитой пористой поверхностью, чем промышленный активированный уголь (ОУ-А), полученный из древесины березы. Объем их адсорбционного пространства, как следует из данных табл. 5, почти в два раза превышает объем пор промышленного образца, синтезированного методом физической активации. Основной вклад (около 70 %) в поровую структуру экспериментальных образцов вносят мезопоры. Распределение микро- и мезопор по размерам имеет две области: первая – до 20 нм и вторая – 20–50 нм. Данные результаты показывают, что химическая активация ортофосфорной кислотой целлюлозосодержащих материалов позволила получить АУ, в котором мезопор больше, чем микропор.

Заключение. Полученные результаты доказывают, что метод термохимической активации растительных материалов ортофосфорной кислотой позволяет производить микромезопористые угли с развитой удельной поверхностью и контролируемым соотношением микро- и мезопор, которые по существу являются новыми сорбентами, перспективными в процессах адсорбции молекул со средней и высокой молекулярной массой. Адсорбционная способность таких углей по отношению к красителю метиленовому голубому составляет 490–610 мг/г.

Список использованных источников

1. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons / C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, M. López-Ramón, M. Alvarez-Merino // Carbon. – 2001. – Vol. 39, № 9. – P. 1415–1420. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00268-2

2. Sütcü, H. Production and characterization of activated carbons from Rhododendron ponticum L. by physical and chemical activation / H. Sütcü // Biomass Conversion and Biorefinery. – 2021. – № 11. – P. 1335–1341. https://doi.org/10.1007/s13399-019-00485-3

3. Suhas, Carrott P.J.M. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review Lignin / P.J.M. C1arrott Suhas, Carrott M.M.L. Ribeiro // Bioresource Technology. – 2007. – Vol. 98, № 12. – P. 230–2312. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008

4. Hu, Z. Preparation of mesoporous high-surface-area activated carbon / Z. Hu, M. P. Srinivasan, Y. Ni // Advanced Materials. – 2000. – Vol. 12, № 1. – P. 62–65. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200001)12:13.0.CO;2-B

5. Адсорбция метиленового голубого энтеросорбентами различной природы / А. В. Лишай [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2021. – № 1. – С. 58–74.

6. Дейнеко И. Н. Исследование химического состава коры сосны / И. Н. Дейнеко, И. В. Дейнеко, Л. П. Белов // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 19–24.

7. Карпунин, И. И. Химия льна и перспективные технологии его углубленной переработки / И. И. Карпунин, И. А. Голуб, П. П. Казакевич. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 96 с.

8. Лоскутов, С. Р. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород средней Сибири / С. Р. Лоскутов, О. А. Шапченкова, А. А. Анискина // Сибирский лесной журнал. – 2015. –№ 6. – С. 17–30.

9. Guo Y. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose and Kraft lignin by H_3PO_4 activation / Y. Guo, D. Rockstraw // Carbon. – 2006. – Vol. 44, № 8. – P. 1464–1475. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.002

10. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87, № 9–10. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

References

1. Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F., López-Ramón M., Alvarez-Merino M. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*, 2001, vol. 39, no. 9, pp. 1415–1420. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00268-2

2. Sütcü H. Production and characterization of activated carbons from Rhododendron ponticum L. by physical and chemical activation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, no. 11, pp. 1335–1341. https://doi.org/10.1007/s13399-019-00485-3

1 590, 1 547, 1 518, 1 492, 1 458, 1 413, 1 383, 1 338, 1 265, 1 231, 1 178, 1 123, 1 101, 1 077, 992, 980, 775, 762, 693, 685, 670, 647. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1 017 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 80,66; H 4,84; N 5,14. $C_{68}H_{48}N_4O_6$. Вычислено, %: C 80,30; H 4,76; N 5,51. *M* 1 017,15.

(1,9-Диоксо-1,2,3,4,5,8,9,10,11,12,13,16-додекагидроакридино[4,3*c*]акридин-8,16-диил)-бис(3,1-фенилен)бис(2-фенилхинолин-4-карбоксилат) 20. Выход 50 %, т. пл. 192–194 °C. ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 330, 3 312 (NH), 3 059, 3 020, 2 927, 2 867, 1 740 (C=O), 1 591, 1 548, 1 516, 1 481, 1 445, 1 413, 1 382, 1 339, 1 264, 1 217, 1 180, 1 143, 1 127, 1 076, 993, 899, 790, 768, 690, 651. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1 017 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 80,72; H 4,80; N 5,25. $C_{68}H_{48}N_4O_6$. Вычислено, %: C 80,30; H 4,76; N 5,51. *M* 1 017,15.

(1,9-Диоксо-1,2,3,4,5,8,9,10,11,12,13,16-додекагидроакридино[4,3*c*]акридин-8,16-диил)-бис(2-фенилхинолин-4-карбоксилат) 21. Выход 58 %, т. пл. 216–218 °C. ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 300 (NH), 3 090, 3 050, 3 020, 2 926, 2 866, 1 738 (C=O), 1 590, 1 548, 1 514, 1 500, 1 485, 1 446, 1 412, 1 381, 1 342, 1 264, 1 241, 1 230, 1 182, 1 171, 1 164, 1 126, 1 075, 1 065, 1 029, 1 016, 989, 899, 791, 767, 689, 674, 652. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6 м. д.): 1,92 нм (2H), 2,00 нм (2H), 2,29 нм (4H), 2,72 нм (2H), 2,94 д (2H, ^2J 17 Гц), 5,36 с (2H, 12-H), 7,28 м (4H), 7,36 м (4H), 7,44 д (2H, ^3J 9 Гц), 7,55 м (6H), 7,69 м (4H), 7,85 т (2H, 2 ^3J 7,5 Гц), 8,11 дд (2H, ^3J 8,5 и 3 Гц), 8,19 т (2H, ^3J 9 Гц), 8,30 м (2H), 8,56 м (2H), 8,66 м (2H), 9,31 уш. с (2NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, м. д.): 21,0 (3 + 11 $2CH_2$), 34,6 (4 + 12 $2CH_2$), 36,7 (2 + 10 $2CH_2$), 116,2 ($2C_{четв.}$), 119,9 (2CH), 120,6 с ($2C_{четв.}$), 121,4 ($4C_{четв.}$), 121,5 (4CH), 123,1 (2CH), 124,9 ($2C_{четв.}$), 127,2 (4CH), 128,2 (2CH), 128,3 (2CH), 128,9 (4CH), 129,9 (2CH), 130,1 (2CH), 130,5 (2CH), 131,2 ($2C_{четв.}$), 135,2 ($2C_{четв.}$), 137,6 (2CH), 146,2 ($2C_{четв.}$), 148,4 (2CH), 153,8 ($2C_{четв.}$), 155,7 ($2C_{четв.}$), 164,4 ($2C_{четв.}$), 194,0 (2C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1 017 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 80,72; H 4,77; N 5,10. $C_{68}H_{48}N_4O_6$. Вычислено, %: C 80,30; H 4,76; N 5,51. *M* 1 017,15.

(1,9-Диоксо-1,2,3,4,5,8,9,10,11,12,13,16-додекагидроакридино[4,3*c*]акридин-8,16-диил)-бис(2-метокси-4,1-фенилен)бис(2-фенилхинолин-4-карбоксилат) 22. Выход 65 %, т. пл. 163–165 °C. ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 320, 3 240 (NH), 3 061, 3 030, 3 000, 2 950, 2 928, 2 867, 2 837, 1 743 (C=O), 1 592, 1 548, 1 507, 1 493, 1 432, 1 415, 1 383, 1 341, 1 263, 1 242, 1 230, 1 208, 1 176, 1 142, 1 127, 1 198, 1 075, 1 026, 993, 900, 810, 769, 692, 680, 650. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1 077 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 78,37; H 4,98; N 4,91. $C_{70}H_{52}N_4O_8$. Вычислено, %: C 78,05; H 4,87; N 5,20. *M* 1 077,21.

(1,9-Диоксо-1,2,3,4,5,8,9,10,11,12,13,16-додекагидроакридино[4,3*c*]акридин-8,16-диил)-бис(2-этокси-4,1-фенилен)бис(2-фенилхинолин-4-карбоксилат) 23. Выход 54 %, т. пл. 248–250 °C. ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 320 (NH), 3 110, 3 061, 3 030, 2 980, 2 950, 2 927, 2 870, 1 748 (C=O), 1 595, 1 548, 1 514, 1 489, 1 428, 1 417, 1 381, 1 342, 1 263, 1 242, 1 229, 1 175, 1 139, 1 120, 1 041, 992, 983, 895, 768, 766, 688, 645. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, м. д.): 1,28 2т (6H, ^3J 7,5 Гц, $2CH_3$), 1,94 нм (2H), 2,01 нм (2H), 2,22 нм (4H, 4+12 2 CH_2), 2,71 нм (2H, 2+10 2 H*a*'), 2,95 уш. д (2H, 2+10 2 H*e*'), 4,07 2к (4H, $2OCH_2$), 5,53 с (2H, 8+16 2 H), 7,21 м (4H), 7,56 м (10H), 7,72 т (2H, 2 ^3J 8,5 Гц), 7,88 м (2H), 8,11 д (2H, ^3J 9 Гц), 8,20 т (2H, 2 ^3J 9 Гц), 8,29 м (6H), 8,58 м (4H), 9,29 уш. с и 9,31 уш. с (2NH). Спектр ЯМР ^{13}C(ДМСО-d_6, м. д.): 14,9 (2C, CH_3), 21,4 (2C, 3 + 11 CH_2), 35,0 (2C, 4 + 12 CH_2), 37,1 (2C, 2 + 10 CH_2), 64,2 (2C, $2OCH_2$), 109,8 ($2C_{четв.}$), 112,9 (2CH), 113,3 ($2C_{четв.}$), 119,6 (2CH), 121,0 ($2C_{четв.}$), 122,8 (2CH), 123,2 (2CH), 125,2 ($2C_{четв.}$), 125,3 (2CH), 127,5 (4CH), 128,4 (2CH), 129,4 (4CH), 130,2 (2CH), 130,5 (2CH), 131,0 (2CH), 136,5 ($2C_{четв.}$), 137,5 ($2C_{четв.}$), 137,9 (2CH), 148,1 ($2C_{четв.}$), 148,6 (2CH), 149,6 ($2C_{четв.}$), 154,4 ($2C_{четв.}$

1 141, 1 126, 1 101, 1 067, 1 025, 988, 892, 805, 790, 771, 761, 743, 691, 670, 653, 630. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1 073 [*M*+H]$^+$ (100). Найдено, %: C 80,90; H 5,36; N 4,97. $C_{72}H_{56}N_4O_6$. Вычислено, %: C 80,58; H 5,26; N 5,22. *M* 1 073,26.

(3,3,11,11-Тетраметил-1,9-диоксо-1,2,3,4,5,8,9,10,11,12,13,16-додекагидроакридино[4,3*c*]-акридин-8,16-диил)бис(3,1-фенилен) бис(2-фенилхинолин-4-карбоксилат) 26. Выход 52 %, т. пл. > 310 °C. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 288, 3 246 (NH), 3 102, 3 066, 3 030, 2 995, 2 959, 2 928, 2 870, 1 730 (C=O), 1 593, 1 548, 1 521, 1 494, 1 444, 1 417, 1 383, 1 349, 1 271, 1 254, 1 207, 1 174, 1 148, 1 130, 1 076, 1 029, 998, 768, 697, 615. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1 073 [*M*+H]$^+$ (100). Найдено, %: C 80,81; H 5,30; N 4,91. $C_{72}H_{56}N_4O_6$. Вычислено, %: C 80,58; H 5,26; N 5,22. *M* 1 073,26.

(3,3,11,11-Тетраметил-1,9-диоксо-1,2,3,4,5,8,9,10,11,12,13,16-додекагидроакридино[4,3*c*]-акридин-8,16-диил)бис(4,1-фенилен) бис(2-фенилхинолин-4-карбоксилат) 27. Выход 50 %, т. пл. 246–248 °C. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 298 (NH), 3 095, 3 060, 3 030, 2 960, 2 928, 2 865, 1 743 (C=O), 1 591, 1 546, 1 516, 1 500, 1 485, 1 440, 1 415, 1 379, 1 339, 1 260, 1 241, 1 230, 1 197, 1 177, 1 160, 1 135, 1 125, 1 070, 1 016, 978, 899, 766, 691, 652. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1 073 [*M*+H]$^+$ (100). Найдено, %: C 80,85; H 5,33; N 4,97. $C_{72}H_{56}N_4O_6$. Вычислено, %: C 80,58; H 5,26; N 5.22. *M* 1 073,26.

(3,3,11,11-Тетраметил-1,9-диоксо-1,2,3,4,5,8,9,10,11,12,13,16-додекагидроакридино[4,3*c*]-акридин-8,16-диил)бис(2-метокси-4,1-фенилен) бис(2-фенилхинолин-4-карбоксилат) 28. Выход 60 %, т. пл. 245–247 °C. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 300 (NH), 3 061, 3 030, 3 000, 2 953, 2 929, 2 867, 1 746 (C=O), 1 592, 1 540, 1 514, 1 487, 1 440, 1 417, 1 379, 1 341, 1 268, 1 242, 1 230, 1 199, 1 178, 1 143, 1 122, 1 030, 981, 890, 768, 691, 650. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1 133 [*M*+H]$^+$ (100). Найдено, %: C 78,81; H 5,40; N 4,66. $C_{74}H_{60}N_4O_8$. Вычислено, %: C 78,43; H 5,34; N 4,94. *M* 1 133,31.

(3,3,11,11-Тетраметил-1,9-диоксо-1,2,3,4,5,8,9,10,11,12,13,16-додекагидроакридино[4,3*c*]-акридин-8,16-диил)бис(2-этокси-4,1-фенилен) бис(2-фенилхинолин-4-карбоксилат) 29. Выход 67 %, т. пл. 272–274 °C. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 297 (NH), 3 090, 3 060, 3 040, 2 980, 2 965, 2 927, 2 867, 1 746 (C=O), 1 590, 1 540, 1 511, 1 485, 1 427, 1 415, 1 381, 1 344, 1 266, 1 244, 1 197, 1 185, 1 144, 1 121, 1 042, 1 030, 990, 890, 780, 770, 683. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1 161 [*M*+H]$^+$ (100). Найдено, %: C 78,97; H 5,72; N 4,45. $C_{76}H_{64}N_4O_8$. Вычислено, %: C 78,60; H 5,55; N 4,82. *M* 1 161,37.

(3,3,11,11-Тетраметил-1,9-диоксо-1,2,3,4,5,8,9,10,11,12,13,16-додекагидроакридино[4,3*c*]-акридин-8,16-диил)бис(6-метокси-3,1-фенилен) бис(2-фенилхинолин-4-карбоксилат) 30. Выход 61 %, т. пл. 254–256 °C. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 295, 3 250 (NH), 3 100, 3 063, 3 020, 3 000, 2 955, 2 930, 2 869, 2 845, 1 746 (C=O), 1 612, 1 593, 1 548, 1 520, 1 509, 1 494, 1 442, 1 417, 1 381, 1 348, 1 261, 1 205, 1 176, 1 140, 1 126, 1 110, 1 028, 956, 810, 790, 770, 692. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 1 133 [*M*+H]$^+$ (100). Найдено, %: C 78,94; H 5,43; N 4,60. $C_{74}H_{60}N_4O_8$. Вычислено, %: C 78,43; H 5,34; N 4,94. *M* 1 133,31.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X22-038).

Acknowledgments. The work was carried out with financial support from the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant № X22-038).

Список использованных источников

1. Новые производные атофана (2-фенилхинолин-4-карбоновой кислоты) / Е. А. Дикусар, Е. А. Акишина, С. Г. Стёпин [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 27–35. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-27-35

2. Panchal, N. B. From molecules to medicine: the remarkable pharmacological odyssey of quinoline and its derivatives / N. B. Panchal, V. M. Vaghela // Oriental Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 39, № 3. – P. 546–567. https://doi.org/10.13005/ojc/390303

3. Afzal, O. A review on anticancer potential of bioactive heterocycle quinoline / O. Afzal // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2015. – Vol. 97. – P. 871–910. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.07.044

4. Ilakiyalakshmi, M. Review on Recent Development of Quinoline for Anticancer Activities / M. Ilakiyalakshmi, N. A. Arumugam // Arabian Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 15. – P. 11104168. https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2022.104168

5. Musiol, R. An overview of quinoline as a privileged scaffold in cancer drug discovery / R. Musiol // Expert Opinion on Drug Discowery. – 2017. – Vol. 12, № 6. – P. 1319357. https://doi.org/10.1080/17460441.2017.1319357

6. Ajani, O. O. Recent advances in chemistry and therapeutic potential of functionalized quinolone motifs – a review / O. O. Ajani, K. T. Iyaye, O. T. Ademosun // . RSC Advances. – 2022. – Vol. 12. – P. 18594. https://doi.org/10.1039/d2ra02896d

7. Recent Development of Quinoline Derivatives as Anticancer Agents: 2015–2022 / K. Kaur, N. Kumar, J. V. Singh [et al.] // Interdisciplinary Cancer Research. Springer, Cham., 2023. https://doi.org/10.1007/16833_2023_125

8. Snehi, V. An extensive review on biological interest of quinoline and its analogues / V. Snehi H. Verma, S. Saha // International Journal of Science and Healthcare Research. – 2023. – Vol. 8, № 1. – P. 45–66. https://doi.org/10.52403/ijshr.20230105

9. A review on synthetic investigation for quinolone – recent green approaches / A. Patel, S. Patel, M. Mehta [at al.] // Green Chemistry Letters and Reviews. − 2022. − Vol. 15, № 2. – P. 2064194. https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2064194

10. Recent progress in the development of quinoline derivatives for the exploitation of anti-cancer agents / R.-J. Man, N. Jeelani, C. Zhou, Y.-S. Yang // Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry. − 2020. − Vol. 21, № 7. − P. 825−838. https://doi.org/10.2174/1871520620666200516150345

11. Sharma, V. Synthetic Methods of Quinoline Derivatives as Potent Anticancer Agents / V. Sharma, D. K. Mehta, R. Das // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. − 2017. − Vol. 17, № 16. − P. 1557−1572. https://doi.org/10.2174/1389557517666170510104954

12. Бумагин, Н. А. Функционализированные изоксазольные и изотиазольные лиганды: дизайн, синтез, комплексы с палладием, гомогенный и гетерогенный катализ в водных средах / Н. А. Бумагин, В. И. Поткин // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. − 2016. − № 2. − С. 321−332.

References

1. Dikusar E. A., Akishina E. A., Stepin S. G., Filippovich L. N., Bogdanova N. V., Shahab S. N., Potkin V. I. Novel derivatives of atophan (2-phenylquinoline-4-carboxic acid). *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 27–35 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-27-35

2. Panchal N. B., Vaghela V. M. From Molecules to Medicine: The Remarkable Pharmacological Odyssey of Quinoline and Its Derivatives. *Oriental Journal of Chemistry*, 2023, vol. 39, no. 3, pp. 546−567. https://doi.org/10.13005/ojc/390303

3. Afzal O., Kumar S., Haider M. R., Ali M. R., Kumar R., Jaggi M., Bawa S. A review on anticancer potential of bioactive heterocycle quinoline. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, vol. 97, pp. 871–910. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.07.044

4. Ilakiyalakshmi M., Arumugam N. A. Review on Recent Development of Quinoline for Anticancer Activities. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, vol. 15, p. 11104168. https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2022.104168

5. Musiol, R. An overview of quinoline as a privileged scaffold in cancer drug discovery. *Expert Opinion on Drug Discowery*, 2017, vol. 12, no. 6, pp. 1319357. https://doi.org/10.1080/17460441.2017.1319357

6. Ajani O. O., Iyaye K. T., Ademosun O. T. Recent advances in chemistry and therapeutic potential of functionalized quinolone motifs – a review. *RSC Advances*, 2022, vol. 12, pp. 18594. https://doi.org/10.1039/d2ra02896d

7. Kaur, K., Kumar N., Singh J. V., Bedi P. M. S., Singh H. Recent Development of Quinoline Derivatives as Anticancer Agents: 2015–2022. *Interdisciplinary Cancer Research*. Springer, Cham., 2023. https://doi.org/10.1007/16833_2023_125

8. Snehi V., Verma H., Saha S., Kumar S., Pathak D. An Extensive Review on Biological Interest of Quinoline and Its Analogues. *International Journal of Science and Healthcare Research*, 2023, vol. 8, no. 1, pp. 45−66. https://doi.org/10.52403/ijshr.20230105

9. Patel A., Patel S., Mehta M., Patel Y., Patel R., Shan D., Patel D., Shan S., Patel M., Patel S., Solanki N., Bambharoliya T., Patel S., Nagani A., Patel H., Vaghasiya J., Shah H., Prajapati B., Rathod M., Bhimani B., Patel R., Bhavsar V., Rakholiya B., Patel M., Patel P. A review on synthetic investigation for quinolone – recent green approaches. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2022, vol. 15, no. 2, pp. 2064194. https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2064194

10. Man R.-J., Jeelani N., Zhou C., Yang Y.-S. Recent progress in the development of quinoline derivatives for the exploitation of anti-cancer agents. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 2020, vol. 21, no. 7, pp. 825−838. https://doi.org/10.2174/1871520620666200516150345

11. Sharma V., Mehta D. K., Das R. Synthetic Methods of Quinoline Derivatives as Potent Anticancer Agents. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 2017, vol. 17, no. 16, pp. 1557−1572. https://doi.org/10.2174/1389557517666170510104954

12. Bumagin N. A., Potkin V. I. Functionalized isoxazole and isothiazole ligands: design, synthesis, complexes with palladium, homogeneous and heterogeneous catalysis in aqueous media. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2016, no. 2, pp. 321−332 (in Russian).

Информация об авторах

Дикусар Евгений Анатольевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

Акишина Екатерина Александровна – научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: che.semenovaea@mail.ru

Ковальская Светлана Степановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kovalskaya_61@mail.ru

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

Поткин Владимир Иванович – академик, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь). E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

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

Akishina Ekaterina A. – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: che.semenovaea@mail.ru

Koval'skaya Svetlana S. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kovalskaya_61@mail.ru

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

Potkin Vladimir I. – Academician, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Institute of Physical Organic Chemistry of the 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)

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 667.622.1+546.723
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-73-79

Поступила в редакцию 18.04.2024
Received 18.04.2024

Л. С. Ещенко[1], Р. А. Воронцов[2], В. С. Блинов[3]

[1]Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
[2]ОАО «Белгорхимпром», Минск, Беларусь
[3]ООО «Компания БКМ», Минская область, Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТНОГО МАТЕРИАЛА КОНВЕРСИЕЙ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Аннотация. Исследован процесс получения пигментных материалов в системе $FeSO_4 – H_2SO_4 – CaCO_3 – M – O_{2(воздух)} – H_2O$, где *M* – неорганическая добавка ($Al_2(SO_4)_3$, H_3PO_4, H_3BO_3), с использованием микроволновой и термической обработки. Установлена зависимость степени конверсии соединений Fe (II) от условий проведения процесса и химического состава неорганической добавки. Показано, что степень конверсии соединений Fe (II) в присутствии $Al_2(SO_4)_3$ при заданных условиях в 1,5–2,0 раза выше по сравнению с H_3PO_4 и H_3BO_3. Отмечено различие фазового и дисперсного состава продуктов, полученных после микроволновой, затем термической обработки в зависимости от типа добавки. Установлено, что исследуемые железокальцийсодержащие продукты содержат преимущественно высокодисперсную фазу с размером частиц 0,1–10,0 мкм, обладают пигментными свойствами и характеризуются насыщенным красно-коричневым цветом, на оттенки которого влияет состав неорганической добавки.

Ключевые слова: железный купорос, мел, конверсия, пигментный материал, модифицирующие добавки, сульфат алюминия, фосфорная кислота, борная кислота, степень конверсии, дисперсность

Для цитирования: Ещенко, Л. С. Получение пигментного материала конверсией железного купороса в присутствии неорганических добавок / Л. С. Ещенко, Р. А. Воронцов, В. С. Блинов // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 1. – С. 73–79. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-73-79

L. S. Yeshanko[1], R. A. Vorontsov[2], V. S. Blinov[3]

[1]Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus
[2]OJSC «Belgorkhimprom», Minsk, Belarus
[3]LLC «Company BKM», Minsk Region, Belarus

OBTAINING PIGMENT MATERIAL BY CONVERSION OF GREEN VITRIOL IN THE PRESENCE OF INORGANIC ADDITIVES

Abstract. The process of obtaining pigment materials in the $FeSO_4 – H_2SO_4 – CaCO_3 – M – O_{2(air)} – H_2O$ system, where *M* is inorganic additive ($Al_2(SO_4)_3$, H_3PO_4, H_3BO_3), using microwave and heat treatment, has been studied. The dependence of the degree of conversion of Fe (II) compounds on the process conditions and chemical composition of inorganic additive has been established. It is shown that the degree of conversion of Fe (II) compounds in the presence of $Al_2(SO_4)_3$ under given conditions is 1.5–2.0 times higher than that for H_3PO_4 and H_3BO_3. The difference in the phase and dispersed composition of pigment materials obtained after microwave and heat treatment of the reaction mixture in the presence of $Al_2(SO_4)_3$, H_3PO_4, H_3BO_3 is noted. It was found that the studied iron–calcium-containing produkts mainly contain a highly dispersed phase with a particle size of 0.1–10.0 microns, have pigment properties and are characterized by a rich red-brown color, the shades of which are influenced by the composition of the inorganic additive.

Keywords: green vitriol, chalk, conversion, pigment material, modifying additives, aluminum sulfate, phosphoric acid, boric acid, conversion rate, dispersion

For citation. Yeshanko L. S., Vorontsov R. A., Blinov V. S. Obtaining pigment material by conversion of green vitriol in the presence of inorganic additives. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2025, vol. 61, no. 1, pp. 73–79 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-73-79

© Ещенко Л. С., Воронцов Р. А., Блинов В. С., 2025

Введение. Широкое использование пигментов на основе оксидов и оксигидроксидов железа (III) обусловлено их высокими малярно-техническими характеристиками, стойкостью к химическим и атмосферным воздействиям [1, 2]. В настоящее время актуальным является поиск путей производства железооксидных пигментов-наполнителей, одним из которых является смесь оксида железа (III) с сульфатом кальция (пат. RU 2451706 C1). Известно, что железокальцийсодержащий пигментный материал находит применение в производстве пластмассовых, резинотехнических изделий, а также в различных лакокрасочных покрытиях. Его использование особенно перспективно в производстве строительных материалов, в частности силикатного кирпича, механическая прочность которого при этом возрастает [3].

Ранее нами исследован [4–6] процесс конверсии железного купороса в системе $FeSO_4$ – H_2SO_4 – $CaCO_3$ – $O_{2\ (воздух)}$ – H_2O и показано влияние ряда факторов, в том числе микроволновой обработки, на образование и формирование пигментной фазы α-Fe_2O_3. Согласно экспериментальным данным железокальциевый пигмент содержит, мас.%: наполнитель в виде $CaSO_4$ – 58,0, α-Fe_2O_3 – 37,0. Преобладающий размер частиц составляет 5–20 мкм, укрывистость находится на уровне 20–23 г/м^2, пигмент обладает насыщенным красно-коричневым цветом.

Исходя из многочисленных исследований видно, что в ряде случаев модифицирующие добавки в виде химических соединений влияют как на состав и свойства, так и процесс получения пигментных материалов. Так, авторы [7] для регулирования гранулометрического состава и физических свойств пигментов предлагают модифицировать их нанопорошками, представляющими собой оксиды металлов (ZnO, ZrO_2, Al_2O_3, TiO_2, MgO, GeO_2). Согласно известным данным (пат. RU 2640550 C1) при получении красного железооксидного пигмента с целью снижения его полидисперсности перед стадией окислительного гидролиза в реакционную среду добавляли стабилизирующие добавки, такие как полифосфаты или силикаты натрия. В работе [8] показана эффективность поверхностного модифицирования мелкодисперсного красного железооксидного пигмента с использованием полиакрилата натрия, что позволяет повысить его стабильность и диспергируемость в водных системах. Отмечено (пат. RU 2767043 C1), что использование стабилизирующих добавок на стадии осаждения оксигидроксидов железа позволяет ускорить синтез красных пигментов на основе α-Fe_2O_3. Из анализа ряда данных, опубликованных в литературе, следует, что использование добавок в виде органических, неорганических веществ с целью поверхностного и химического модифицирования является эффективным методом для повышения светостойкости, диспергируемости, смачиваемости пигментных материалов и интенсификации процесса их получения.

Целью данной работы явилось исследование влияния добавок в виде неорганических веществ (M – $Al_2(SO_4)_3$, H_3PO_4, H_3BO_3) на процесс и продукты щелочной конверсии в системе $FeSO_4$ – H_2SO_4 – $CaCO_3$ – M – $O_{2\ (воздух)}$ – H_2O.

Экспериментальная часть. В качестве исходных компонентов использовали железный купорос (мас.%: $FeSO_4$ – 52,00; $H_2O_{общ}$ – 46,97; $H_2SO_{4\ своб}$ – 0,98; нерастворимый остаток – 0,05), мел (мас.%: $CaCO_3$ – 90,00; $MgCO_3$ – 1,68; H_2O – 7,83; нерастворимый остаток – 0,49), термическую фосфорную кислоту H_3PO_4 (ρ = 1,2970 г/см^3), кристаллогидрат сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (ГОСТ 3758-75) и борную кислоту H_3BO_3 (ГОСТ 18704-78). В таблице представлено массовое соотношение между компонентами в реакционной смеси при синтезе железокальцийсодержащего пигментного материала, который осуществляли по ранее описанной методике [4].

Условия щелочной конверсии железного купороса в присутствии модифицирующих добавок
Conditions for alkaline conversion of ferrous sulfate in the presence of modifying additives

Номер образца	Массовое соотношение компонентов			Общее содержание воды в реакционной системе, мас.%
	$CaCO_3 : FeSO_4$	$CaCO_3 : H_2O$	$M : FeSO_4$	
1	0,71 : 1	1,05 : 1	0,02 : 1	48,50
2	0,71 : 1	1,05 : 1	0,02 : 1	48,50
3	0,73 : 1	1 : 1	0,02 : 1	48,00
4	0,73 : 1	1 : 1	–	48,30

Примечание. Образцы: 1 – с добавкой фосфорной кислоты; 2 – с добавкой сульфата алюминия; 3 – с добавкой борной кислоты; 4 – без добавки.

Насыщенный раствор сульфата Fe (II) смешивали с мелом и неорганической добавкой в лабораторном блендере. Фосфорную кислоту вносили в виде раствора с содержанием H_3PO_4 45 мас.%, сульфат алюминия и борную кислоту – в виде порошка. Общее содержание H_2O в реакционной смеси составляло 48,0–48,5 мас.% (с учетом воды, вносимой с реагентами и добавками). Полученную при интенсивном смешении компонентов пастообразную смесь подвергали микроволновой обработке при 70 Вт в течение 2–3 ч до полного удаления свободной воды в результате нагревания реакционной смеси до температуры 70–80 °С. Образовавшийся при этом продукт представлял собой твердые конгломераты, которые измельчали до порошкообразного состояния и классифицировали на сите с размером отверстий 0,056 мм. Далее последовательно проводили микроволновую обработку при 350, 500 и 700 Вт.

Анализ исходных реагентов, полупродуктов и продуктов осуществляли химическими методами: содержание FeO – методом окислительно-восстановительного титрования, Fe_2O_3 – методом комплексонометрического титрования, SO_4^{2-} – гравиметрическим методом. Степень конверсии, характеризующая глубину протекания процесса окисления соединений Fe (II) в Fe (III), расчитывали как отношение содержания окислившегося FeO к его содержанию в исходной реакционной смеси. Мощность микроволновой обработки косвенно определяли как номинальную потребляемую электроприбором мощность без учета его энергоэффективности. Температуру измеряли ртутным термометром. Потерю массы исследуемыми образцами оценивали термогравиметрическим методом. Установление фазового состава образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа. Запись рентгенограмм проводили с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США) с медным анодом (Cu K_α = 1,5405 Å). Размер частиц и их распределение по размерам определяли на лазерном микроанализаторе Analysette 22 фирмы FRITSCH.

Результаты и их обсуждение. При интенсивном смешении компонентов в лабораторном блендере наблюдается заметное отличие в цвете образующихся пастообразных продуктов, полученных с использованием $Al_2(SO_4)_3$, H_3PO_4, H_3BO_3. Так, грязно-черный цвет характерен для реакционной смеси, в которую вносили фосфорную и борную кислоты. Грязно-серый цвет характерен и для алюмосодержащих продуктов. При этом независимо от типа добавки pH реакционной смеси составлял порядка 6,0, что обусловлено почти одинаковым содержанием щелочного

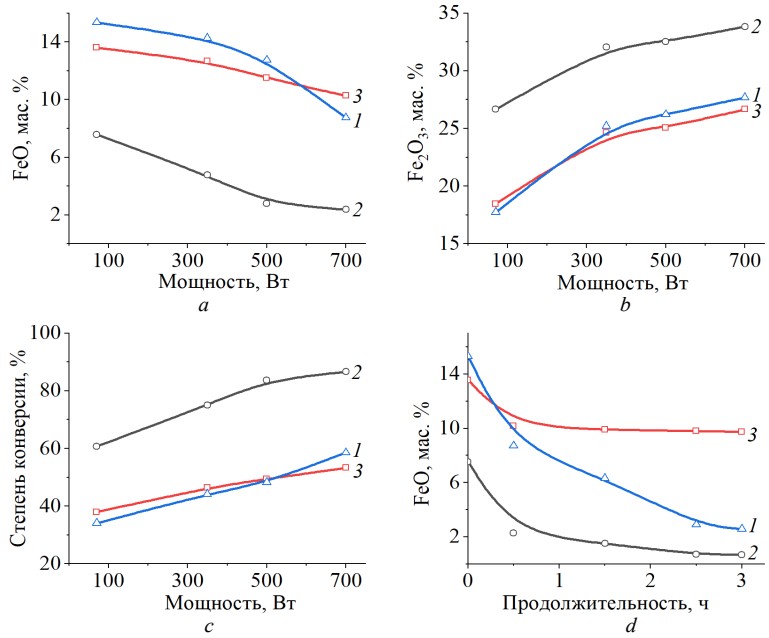


Рис. 1. Зависимость содержания FeO (*a*), Fe_2O_3 (*b*), степени конверсии (*c*) от мощности излучения, содержания FeO от продолжительности микроволновой обработки при 70 Вт (*d*): *1* – образцы с добавкой H_3PO_4, *2* – образцы с добавкой $Al_2(SO_4)_3$, *3* – образцы с добавкой H_3BO_3

Fig. 1. Dependence of the content of FeO (*a*), Fe_2O_3 (*b*), conversion rate (*c*) on the radiation power, FeO content on the duration of microwave treatment at 70 W (*d*): *1* – samples with the addition of H_3PO_4, *2* – $Al_2(SO_4)_3$, *3* – H_3BO_3

реагента (мела). На рис. 1 представлены данные по изменению содержания Fe (II) и Fe (III) (в пересчете на их оксиды) в исследуемых образцах, а также степени конверсии в зависимости от мощности микроволнового излучения и типа вносимой добавки.

Как видно из рис. 1, несмотря на одинаковые условия окисления (продолжительность обработки 60 мин), содержание соединений Fe (II) и Fe (III) в образцах заметно отличается уже после микроволновой обработки при 70 Вт. Особенно это характерно для образца, полученного с применением сульфата алюминия. Так, содержание FeO, Fe_2O_3 в образце 2 после микроволновой обработки при 70 Вт составляет 7,60 и 27,00 мас.% соответственно (рис. 1, *a*, *b*), что свидетельствует о высокой степени перехода (порядка 61 %) соединений Fe (II) в соединения Fe (III) (рис. 1, *c*). В то же время образцы 3 и 1 отличаются более высоким содержанием соединений Fe (II) (см. рис. 1, *a*) и низким содержанием Fe (III) (см. рис. 1, *b*). Отмечено также влияние продолжительности микроволновой обработки при 70 Вт на содержание FeO и Fe_2O_3 в исследуемых образцах (рис. 1, *d*). Для образца 3 содержание соединений Fe (II) почти не зависит от продолжительности обработки, в то время как в образце 1 содержание FeO уменьшается до 2,58, а в образце 2 – до 0,70 мас.% (см. рис. 1, *d*).

Повышение мощности излучения при микроволновой обработке образцов сопровождается ростом температуры реакционной массы и резким повышением содержания соединений Fe (III) в образце 2. Для остальных образцов данное изменение менее значимо (см. рис. 1).

Как отмечалось выше, в результате микроволновой обработки образцов при 70 Вт удаляется только свободная вода, так как температура не превышает 80 °С. Повышение температуры до 250–350 °С при увеличении мощности излучения в интервале 350–700 Вт и продолжительности обработки образцов до 3 ч сопровождается удалением до 90 мас.% воды за счет отщепления кристаллизационной H_2O, входящей в состав дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, и дегидратации гидроксоаквакомплексов железа, образующихся в процессе термощелочной конверсии сульфата Fe (II). При этом происходит образование безводного сульфата кальция и метастабильных железосодержащих фаз, состав которых зависит от условий микроволновой обработки и типа вводимой добавки.

Известно [9–11], что при pH ≥ 6 основной окисляемой формой Fe (II) является гидроксид Fe (II), причем процесс окисления, приводящий к образованию анизотропных частиц лепидокрокита γ-FeOOH или гетита α-FeOOH, протекает через образование промежуточных соединений – гидроксосолей Fe (II) – Fe (III) с общей формулой $[Fe^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+} \cdot [(x/n)A^{n-}(m/n)H_2O]^{x-}$ (так называемой зеленой ржавчины, или green rust [10, 12]). При этом на фазовый состав и размер образующихся частиц влияют способ окисления, содержание воды в системе, температура. В работах [13, 14, 15] показана возможность образования и формирования в зависимости от состава реакционной смеси метастабильных легкоокисляемых до оксидов и оксигидроксидов Fe (III) промежуточных комплексных соединений. Исходя из этого и согласно экспериментальным данным можно предположить, что более высокая степень конверсии соединений Fe (II) в присутствии добавки $Al_2(SO_4)_3$ по сравнению с добавками H_3PO_4, H_3BO_3 обусловлена наличием в системе $FeSO_4 – H_2SO_4 – CaCO_3 – M – O_{2\ (воздух)} – H_2O$ комплексообразующих гидратированных ионов алюминия, влияющих на состав и свойства образующихся смешанных гидроксосолей двух- и трехвалентного железа. Фосфорная и борная кислоты, скорее всего, вступают во взаимодействие с $CaCO_3$ на стадии их смешения с образованием труднорастворимых солей данных кислот.

Согласно [10] образование промежуточных железосодержащих фаз осуществляется по механизму «растворение – окисление – осаждение», а также путем роста частиц из агрегатов гидроксосолей Fe (II) – Fe (III) в результате твердофазного окисления. Исходя из этого, вероятнее всего, процесс окисления соединений Fe (II) кислородом воздуха, протекающий при микроволновой обработке образцов, носит преимущественно твердофазный характер, скорость которого лимитируется диффузией кислорода к поверхности твердой фазы.

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных при микроволновой обработке в течение 3 ч при 700 Вт, показал наличие в них безводного сульфата кальция (*d* – межплоскостное расстояние, Å: 3,5801; 2,9053; 2,3684; 2,2409), а также плохокристаллизованных железосодержащих фаз. На рентгенограммах образцов проявляются гематит (α-Fe_2O_3; *d*, Å: 2,6770; 1,8275; 1,4781; 1,4368), фиброферрит, состав которого $FeSO_4(OH)\cdot nH_2O$ (*d*, Å: 6,9731, 3,3460, 2,9890), лепидокрокит и гетит

(α, γ-FeOOH; *d*, Å: 6,7070, 2,4761, 1,8821, 1,7550), а также ряд малоинтенсивных пиков, которые, скорее всего, можно отнести к ряду сложных по анионному составу основных солей железа. При этом следует отметить, что наибольшая интенсивность дифракционных максимумов, характерных для фазы гематита, проявляется на рентгенограмме алюминийсодержащего образца 2 (*d*, Å: 2,6770; 1,8275; 1,4781), наименьшая интенсивность максимумов – на рентгенограмме фосфорсодержащего образца 1. Для борсодержащего образца 3 согласно рентгенофазовому анализу образование гематита при заданных условиях не характерно. Присутствие гематита в продуктах, полученных после микроволновой обработки смеси $FeSO_4$, $CaCO_3$, $Al_2(SO_4)_3$ и H_2O, можно объяснить высокой скоростью окисления промежуточных метастабильных гидроксосолей Fe (II), Fe (III) и формированием α-FeOOH, α-Fe_2O_3, что установлено рентгенографически.

Различный фазовый состав исследуемых образцов обусловливает и отличие их в цвете. Характерно, что образец 2, несмотря на проявление в нем фазы α-Fe_2O_3, имеет светло-желтый цвет, а образец 1 – коричнево-оранжевый с низкой яркостью. Относительно насыщенным желтым цветом обладают образцы 3 и 4 с добавкой H_3BO_3 и без добавок соответственно. Отличие в цветовой гамме данных образцов, видимо, связано с количественным распределением железосодержащих фаз, размером частиц, составом и структурой метастабильных соединений.

Дисперсность железокальцийсодержащих продуктов представлена на рис. 2. Определение размера частиц проводили для образцов, полученных после микроволновой обработки при 700 Вт в течение 3 ч и последующей термообработке при 700 °С в течение 10 мин. Несмотря на многокомпонентность состава исследуемых продуктов, что следует из условий их получения, они преимущественно содержат высокодисперсную фазу с размером частиц 0,1–10,0 мкм. При этом четко прослеживается влияние типа модификатора на размер частиц формирующихся фаз и распределение их по размерам. В фосфорсодержащем образце 1 количество крупных частиц, имеющих размер более 10 мкм, превышает по сравнению с алюминий- и борсодержащими образцами 2 и 3. В то же время в образце 1 отмечается максимальное содержание мелких частиц с размером 0,1–5,0 мкм (≈ 50 %). Алюминий- и борсодержащие образцы 2 и 3 близки по распределению частиц по размерам, хотя и имеются небольшие отличия по содержанию в них мелкой фракции от 0,1 до 0,5 мкм и более крупной от 10,0 до 50,0 мкм. Немодифицированный образец 4 содержит частицы с размером в интервале 0,1–100 мкм, при этом преобладают частицы с размером от 10 до 50 мкм. Для всех образцов характерен четко заметный полидисперсный состав, что может быть связано с особенностями фазообразования в исследуемой многокомпонентной системе.

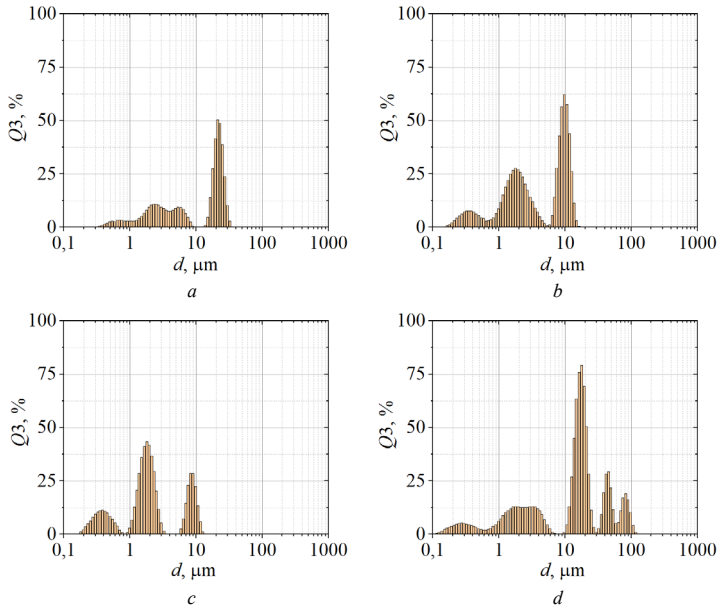


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по размерам термообработанных образцов:
a – образцы с добавкой H_3PO_4, *b* – образцы с добавкой $Al_2(SO_4)_3$, *c* – образцы с добавкой H_3BO_3; *d* – без добавки

Fig. 2. Histogram of particle size distribution of heat-treated samples:
a – samples with the addition of H_3PO_4, *b* – $Al_2(SO_4)_3$, *c* – H_3BO_3, *d* – without additive

О наличии метастабильных термически неустойчивых фаз в составе образцов 1–3, полученных после микроволновой обработки при 700 Вт, свидетельствуют данные по потере ими массы при термообработке в интервале 600–800 °С. Согласно экспериментальным данным максимальная потеря массы характерна для фосфорсодержащего образца 1 и составляет порядка 4,7 мас.%, для бор- и алюминийсодержащих образцов (3 и 2) – находится на уровне 2,4–2,9 мас.%. Это может быть связано как с термическим разложением промежуточных метастабильных сульфатсодержащих соединений, в частности ферригидрита, так и дегидратацией образующихся солей, например основных фосфатов железа и кальция.

Полученные в системе $FeSO_4 – H_2SO_4 – CaCO_3 – M – O_{2\ (воздух)} – H_2O$ с применением микроволновой и последующей термической обработки продукты обладают пигментными свойствами. Несмотря на содержание в составе исследуемых образцов наполнителя – сульфата кальция, доля которого составляет порядка 61 мас.%, они характеризуются насыщенным красно-коричневым цветом, оттенки которого определяются типом добавки. Как показывает визуальная оценка цвета исследуемых образцов, более чистый цвет со светлым оттенком наблюдается для алюминийсодержащего образца, для которого характерна и более высокая кроющая способность (укрывистость находится на уровне 20–23 г/м^2) по сравнению с фосфор- и борсодержащими образцами.

Заключение. Изучено влияние неорганических добавок (*M*) в виде $Al_2(SO_4)_3$, H_3PO_4, H_3BO_3 на процесс и продукты щелочной конверсии, протекающей в системе $FeSO_4 – H_2SO_4 – CaCO_3 – M – O_{2\ (воздух)} – H_2O$ при микроволновом воздействии (70–700 Вт) и последующей термообработке (500–750 °С). Установлено, что степень конверсии соединений Fe (II) при введении в реакционную смесь сульфата алюминия в 1,5–2,0 раза выше по сравнению с H_3PO_4, H_3BO_3 и достигает 80 % уже на стадии микроволновой обработки при 500 Вт. Показано, что полученные в присутствии добавок при 700 °С железокальцийсодержащие продукты содержат преимущественно высокодисперсную фазу с размером частиц 0,1–10,0 мкм, характеризуются насыщенным красно-коричневым цветом, оттенки которого зависят от химического состава вводимой добавки. Более чистым ярким цветом со светлым оттенком обладает алюминийсодержащий пигмент-наполнитель.

Список использованных источников

1. Pfaff, G. Inorganic pigments / G. Pfaff. – 2nd, Revised and Extended Edition. – Walter de Gruyter GmbH, 2023. – 389 p. https://doi.org/10.1515/9783110743920

2. Faivre, D. Iron oxides: from nature to applications / D. Faivre. – Wiley-VCH Verlag GmbH, 2016. – 598 p. https://doi.org/10.1002/9783527691395

3. Получение пигментного материала в системе $FeSO_4 – CaO – H_2O$ для окрашивания силикатного кирпича / Л. С. Ещенко, А. А. Мечай, Д. М. Новик, К. В. Бородина // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2018. – № 2 (211). – С. 113–117.

4. Влияние состава пигментных материалов на декоративные и физико-механические свойства силикатного кирпича / Е. И. Барановская, Л. С. Ещенко, А. А. Мечай [и др.] // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2021. – № 1 (241). – С. 120–125.

5. Ещенко, Л. С. Получение железокальцийсодержащего пигментного материала с использованием микроволнового излучения / Л. С. Ещенко, В. С. Блинов // Инновационные технологии в обеспечении качества и безопасности химических и пищевых продуктов: сб. тез. Междунар. науч.-техн. конф., Ташкент, 24–25 сент. 2021 г. – Ташкент, 2021. – С. 266–267.

6. Ещенко, Л. С. Влияние условий термощелочной конверсии сульфата железа (II) на состав и свойства образующихся продуктов / Л. С. Ещенко, Д. М. Новик, К. В. Бородина // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2018. – № 3. – С. 79–91. https://doi.org/10.15593/2224-9400/2018.3.07

7. Mikhailov, M. M. Effect of Al_2O_3 nanoparticle modification on increase in reflectivity of $BaSO_4$ pigment / M. M. Mikhailov, A. N. Sokolovskiy, S. A. Yuryev // Materials Chemistry and Physics. – Vol. 260. – P. 124099. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124099

8. Zheng, S. Surface-modification of fine red iron oxide pigment / S. Zheng, Q. Zhang // China Particuology. – 2003. – Vol. 1, № 4. – С. 176–180. https://doi.org/10.1016/s1672-2515(07)60137-7

9. Шабанова, Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учеб. пособие / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2006. – 309 с.

10. Попов, В. В. Закономерности образования нанокристаллических частиц оксигидроксидов железа (III) при окислении соединений железа (II) в нейтральной среде / В. В. Попов, А. И. Горбунов, Е. Ф. Левина // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 7. – С. 1063–1069.

11. Попов, В. В. Закономерности образования нанокристаллических оксидов и оксигидроксидов железа (III) при окислении соединений железа (II) в щелочной среде / В. В. Попов, А. И. Горбунов // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 10. – С. 1159–1603.

12. Cornell, R. M. Iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses / R. M. Cornell, U. Schwertmann. – Germany: John Wiley & Sons, 2003. – 664 p. https://doi.org/10.1002/3527602097

13. Fe (II)-induced transformations ferrihydrite to lepidocrocite and goethite / H. Liu, P. Li, M. Zhu [et al.] // Journal of Solid State. – 2007. – Vol. 180. – P. 2121–2128. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.03.022

14. Cudennec, Y. Study of the formation processes of iron oxy-hydroxides; hypotheses of topotactic transformations / Y. Cudennec, A. Lecerf // Comptes Rendus Chimie. – 2003. – Vol. 6. – P. 437–444. https://doi.org/10.1016/s1631-0748(03)00069-9

15. Effect of solution and solid-phase conditions on the Fe (II)-accelerated transformation of ferrihydrite to lepidocrocite and goethite / D. D. Boland, R. N. Collins, C. J. Miller [et al.] // Environmental Science and Technology. – 2014. – Т. 48, № 10. – С. 5477–5485. https://doi.org/10.1021/es4043275

References

1. Pfaff G. *Inorganic pigments.* 2nd Ed. Walter de Gruyter GmbH, 2023. 389 p. https://doi.org/10.1515/9783110743920

2. Faivre D. *Iron oxides: from nature to applications.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2016. 598 p. https://doi.org/10.1002/9783527691395

3. Eshchenko L. S., Mechai A. A., Novik D. M., Borodina K. V. Preparation of pigment material in the system $FeSO_4$ – CaO – H_2O for coloring sand-lime brick. *Trudy BGTU. Seriya 2: Himicheskie tehnologii, biotehnologiya, geoekologiya = Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical Technologies, Biotechnology, Geoecology*, 2018, no. 2 (211), pp. 113–117 (in Russian).

4. Baranovskaya Ye. I., Eshchenko L. S., Mechay A. A., Vorontsov R. A., Cheburakhina M. V. Influence of pigment materials composition on decorative, physical and mechanical properties of silicate brick. *Trudy BGTU. Seriya 2: Himicheskie tehnologii, biotehnologiya, geoekologiya = Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 120–125 (in Russian).

5. Eshchenko L. S., Blinov V. S. Obtaining iron-calcium-containing pigment material using microwave radiation. *Innovatsionnye tekhnologii v obespechenii kachestva i bezopasnosti khimicheskikh i pishchevykh produktov: sb. tez. Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., Tashkent, 24–25 sent. 2021 g.* [Innovative technologies in ensuring the quality and safety of chemical and food products. Collection of abstracts of the international scientific-technical conferences]. Tashkent, 2021, pp. 266–267 (in Russian).

6. Eshchenko L. S., Novik D. M., Borodina K. V. The effect of thermal-alkaline conversion of iron sulfate (ii) on the composition and properties of the products being generated. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya = Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Chemical technology and biotechnology*, 2018, no. 3, pp. 79–91 (in Russian). https://doi.org/10.15593/2224-9400/2018.3.07

7. Mikhailov M. M., Sokolovskiy A. N., Yuryev S. A. Effect of Al_2O_3 nanoparticle modification on increase in reflectivity of $BaSO_4$ pigment. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, vol. 260, pp. 124099. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124099

8. Zheng S., Zhang Q. Surface-modification of fine red iron oxide pigment. *China Particuology*, 2003, vol. 1, no. 4, pp. 176–180. https://doi.org/10.1016/s1672-2515(07)60137-7

9. Shabanova N. A., Popov V. V., Sarkisov P. D. *Chemistry and technology of nanodispersed oxides.* Moscow: Akademkniga Publ., 2006. 309 p. (in Russian).

10. Popov V. V., Gorbunov A. I., Levina E. F. Regularities of the formation of iron (III) nanocrystalline particles during the oxidation of iron (II) compounds in a neutral medium. *Russian Journal of Inorganic Chemistry,* 2010, vol. 55, no. 7, pp. 995–1001 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S0036023610070028

11. Popov V. V., Gorbunov A. I. Regularities of formation of iron (III) nanocrystalline oxides and oxyhydroxides during oxidation of iron (II) compounds in an alkaline mediumю. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 55, no. 10, pp. 1508–1514 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S0036023610100037

12. Cornell R. M., Schwertmann U. *Iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses.* Germany, John Wiley & Sons, 2003. 664 p. https://doi.org/10.1002/3527602097

13. Liu H., Li P., Zhu M., Wei Yu, Sun Yu. Fe (II)-induced transformations ferrihydrite to lepidocrocite and goethite. *Journal of Solid State*, 2007, vol. 180, pp. 2121–2128. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.03.022

14. Cudennec Y., Lecerf A. Study of the formation processes of iron oxy-hydroxides; hypotheses of topotactic transformations. *Comptes Rendus Chimie*, 2003, vol. 6, pp. 437–444. https://doi.org/10.1016/s1631-0748(03)00069-9

15. Boland D. D., Collins R. N., Miller Ch. J., Glover Ch. J., Waite T. D. Effect of solution and solid-phase conditions on the Fe (II)-accelerated transformation of ferrihydrite to lepidocrocite and goethite. *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, no. 10, pp. 5477–5485. https://doi.org/10.1021/es4043275

Информация об авторах

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Воронцов Роман Александрович – магистр, ведущий инженер. ОАО «Белгорхимпром» (ул. Киселева, 26А, 220029, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rvorontsov97@gmail.com

Блинов Валерий Сергеевич – инженер-технолог, ООО «Компания БКМ» (223710, здание ИООО «АйкхоффБел», ст. «Калий-1», Солигорский р-н, Минская обл., Республика Беларусь). E-mail: valeriusblinus@gmail.com

Information about the author

Eshchenko Lyudmila S. – D. Sc. (Engineering), Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Vorontsov Roman A. – M. Sc., Lead Engineer. OJSC «Belgorkhimprom» (26A, Kiselev Str., 220029, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rvorontsov97@gmail.com

Blinov Valery S.– Process Engineer, LLC «Company BKM» (223710, Building of IOOO «Eickhoffbel», Station «Kali-1», Soligorsk District, Minsk Region, Republic of Belarus). E-mail: valeriusblinus@gmail.com

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

НАВУКІ АБ ЗЯМЛІ
EARTH SCIENCES

УДК 504.05:504.5
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-80-88

Поступила в редакцию 29.03.2024
Received 29.03.2024

Т. И. Кухарчик[1], В. Д. Чернюк[1], М. И. Козыренко[1], В. С. Хомич[1], В. Н. Кулакович[2], А. В. Крылович[1], Е. Н. Басалай[3], Е. Н. Забродская[2]

[1]Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]ОАО «Испытания и сертификация бытовой и промышленной продукции «БЕЛЛИС», Минск, Беларусь
[3]Брестский государственный технический университет, Брест, Беларусь

СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИБРОМДИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ТЕХНОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ В БЕЛАРУСИ

Аннотация. Обсуждаются впервые полученные для Беларуси данные о содержании одной из групп стойких органических загрязнителей – полибромдифениловых эфиров (ПБДЭ) в различных типах техногенных субстратов. Объектами исследования выбраны зоны воздействия предприятий химического профиля, где использовались антипирены на основе ПБДЭ, предприятий по производству вычислительной и бытовой техники, машиностроения и других отраслей, на которых возможно применение материалов, содержащих ПБДЭ, места сбора и переработки отходов электрического и электронного оборудования, полигоны отходов, накопители осадков сточных вод (ОСВ). Отобрано и проанализировано 40 проб техногенных грунтов и 17 проб ОСВ. Химико-аналитические определения ПБДЭ выполнены с использованием метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Дополнительно методом рентгенофлюоресцентной спектроскопии определялось содержание брома и сурьмы как индикаторов применения бромированных антипиренов. Показано, что ПБДЭ обнаруживаются в 33,3 % проб с максимальным значением 5,11 мг/кг, бром – в 40,4 % (236 мг/кг), сурьма – в 15,8 % проб (максимальное значение 319 мг/кг). ПБДЭ зафиксированы в ОСВ, техногенных грунтах и наилках в зонах различных локальных источников воздействия. Обсуждаются основные пути поступления опасных веществ в окружающую среду и наиболее вероятные источники бромированных стойких органических загрязнителей (СОЗ). Показана необходимость развития эколого-геохимических исследований в Беларуси.

Ключевые слова: полибромдифениловые эфиры, бромированные антипирены, осадок сточных вод, техногенные субстраты, источники загрязнения

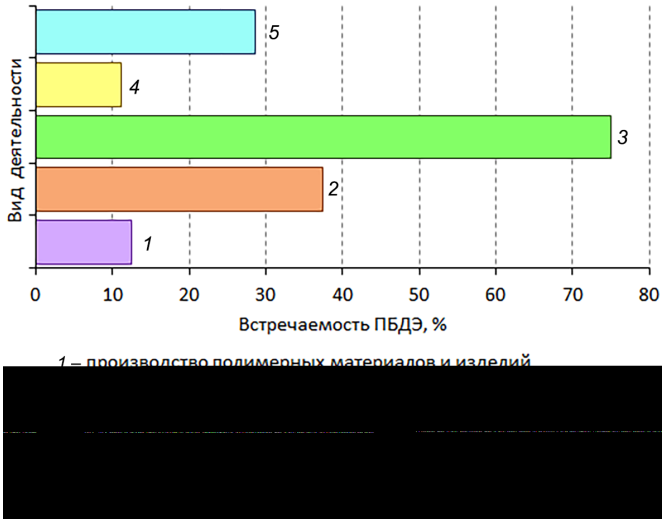
Для цитирования. Содержание полибромдифениловых эфиров в техногенных отложениях в Беларуси / Т. И. Кухарчик, В. Д. Чернюк, М. И. Козыренко [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 1. – С. 80–88. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-80-88

T. I. Kukharchyk[1], V. D. Chernyuk[1], M. I. Kazyrenka[1], V. S. Khomich[1], V. N. Kulakovich[2], A. V. Krylovich[1], E. N. Basalai[3], L. N. Zabrodskaya[2]

[1]Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]BELLIS Testing and Certification of Home Appliances and Industrial Products, Minsk, Belarus
[3] Brest State Technical University, Brest, Belarus

THE POLYBROMODIPHENYL ETHERS CONTENT IN TECHNOGENIC DEPOSITS IN BELARUS

Abstract. Data on the content of one of the groups of persistent organic pollutants – polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in various types of technogenic substrates obtained for the first time for Belarus are discussed. The objects of the study were chemical enterprises where PBDE-based flame retardants were used, enterprises for the production of computers and household equipment, mechanical engineering and other industries potentially using materials containing PBDEs, sites for collecting and processing waste electrical and electronic equipment, waste landfills, waste water sewage sludge (WWSS) storage sites. 40 samples of technogenic substrates and 17 samples of WWSS were taken and analyzed. Chemical-analytical determinations of PBDEs were performed using gas chromatography methods with mass spectrometric detection. Additionally, the content of bromine and antimony as indicators of the brominated flame retardants use was determined using X-ray fluorescence spectroscopy. It was shown that PBDEs were detected in 33.3 % of samples with maximum values of 5.11 mg/kg, bromine – in 40.4 % (236 mg/kg), antimony – in 15.8 % of samples (maximum value of 319 mg/kg). PBDEs were found in WWSS, technogenic substrates and silt deposits in impact zones of various local sources. The main routes



Встречаемость ПБДЭ в техногенных субстратах
(техногенные грунты, наносные грунты, наилки и ОСВ) в зонах воздействия различных источников

PBDEs occurrence in technogenic substrates
(technogenic soils, alluvial soils, silt deposits and WWSS) in impact zones of various sources

Наибольшая вариабельность концентраций ПБДЭ характерна для проб наилков, сформировавшихся вследствие смыва тонкодисперсных частиц с загрязненных участков и их переотложения в понижениях рельефа. Это свидетельствует о выносе ПБДЭ с загрязненных участков благодаря их свойству адсорбироваться на твердых частицах.

ПБДЭ обнаружены в зонах влияния различных источников (рисунок). Максимальная встречаемость проб, содержащих ПБДЭ (75 %), характерна для мест сбора и переработки отходов ЭЭО. В зоне влияния предприятий приборо- и машиностроения, производства бытовой техники, где потенциально могли использоваться материалы, содержащие ПБДЭ, доля загрязненных проб оценивается в 38 %. Достаточно высока доля проб ОСВ, содержащих ПБДЭ, отобранных на городских очистных сооружениях (29 %).

Максимальный уровень накопления ПБДЭ (5,11 мг/кг) выявлен в пробе техногенных отложений (проба 89), сформировавшихся вдоль бордюра у границы промплощадки одного из старейших предприятий Минска, специализирующегося в настоящее время на производстве автосветотехники и бытовой техники (табл. 2). Современное производство и деятельность предприятия в прошлом (приборостроение) связана с применением полимерных материалов различного назначения, вероятно, содержащих ПБДЭ. Отобранная проба характеризует достаточно мощный слой отложений (около 5 см) с хорошо развитым моховым покровом, что свидетельствует о длительном периоде их формирования.

ПБДЭ зафиксированы также в пробах смёта (проба 529) и техногенного грунта (проба 532) в зонах воздействия предприятий по производству телевизоров и электротехнических изделий, расположенных в Витебске. Содержание ПБДЭ в пластмассах ЭЭО, произведенных в СССР, в том числе пластмассовых корпусах телевизоров и мониторов «Витязь» и «Горизонт», отмечалось в 29 % случаев [12]. Это означает, что импортируемые для их производства АБС-пластик и другие типы полимеров содержали антипирены на основе ПБДЭ. Сырьем же для производства электротехнических изделий являлся композиционный материал под названием «Белтер», который производился в Беларуси с применением декаБДЭ.

Как указано выше, чаще всего ПБДЭ обнаруживаются в техногенных субстратах в местах сбора и переработки отходов ЭЭО. Например, в зоне воздействия всех обследованных объектов, расположенных в Минске, Вилейке и Полоцке, выявлены загрязненные грунты с содержанием ПБДЭ в диапазоне 0,11–0,99 мг/кг. Отобранные наилки возле обследованных объектов содержат ПБДЭ на уровнях, сопоставимых с техногенными грунтами на промплощадках, что указывает на рассеивание таких субстратов за пределы мест образования.

Источником ПБДЭ в данном случае выступают пластмассы ЭЭО, в которых уровни ПБДЭ могут достигать 12–17 % по массе [12]. При разборке оборудования, прессовании пластмасс или их дроблении неизбежно образование небольших фрагментов полимерных материалов (боя пластика), а также мелкой пластиковой крошки, которые рассеиваются на площадке, перемешиваясь с почвенными частицами. При попадании пластмасс в природную среду происходят процессы их деградации (хотя и медленные) и выщелачивания загрязняющих веществ вследствие перепадов температур, действия ультрафиолетового излучения, микробиологических процессов [2]. Возможна также эмиссия ПБДЭ с поверхности пластмасс, что приводит к обогащению пыли ПБДЭ: по оценкам [7], содержание декаБДЭ в пыли составляет 1,32 мг/кг (данные для Ванкувера, Канада).

Как показывает опыт исследований в других странах, содержание ПБДЭ в техногенных субстратах в зонах влияния мест сбора и переработки отходов ЭЭО может значительно варьировать, достигая высоких уровней. Так, в районе переработки электронных отходов в Южном Китае в дорожном грунте, собранном рядом с мастерскими по разборке ЭЭО, общие концентрации ПБДЭ колебались от 0,19 до 9,16 мг/кг сухого вещества [14]. Именно предприятия по сбору и переработке отходов ЭЭО являются приоритетным источником поступления ПБДЭ в компоненты окружающей среды, в первую очередь почвы, в которых содержание ПБДЭ достигало более 13 мг/кг [15].

ПБДЭ в техногенных субстратах в зонах воздействия предприятий по производству пенополистирольных материалов, полиэтиленовых изделий, полиамидных и полиэфирных нитей и волокон не обнаружены. Следует отметить, что максимальное содержание брома отмечено в субстрате, представляющем собой смесь почвы и шлама от производства пенополистирольных плит, что свидетельствует об использовании в производстве других бромсодержащих антипиреновых добавок.

В Могилеве на месте бывшего цеха по производству искусственных волокон содержание ПБДЭ в техногенном грунте составило 0,14 мг/кг. Вероятным источником поллютанта мог быть технический декаБДЭ. Исследования в Китае [16] подтверждают его рассеивание в окружающей среде и накопление в уличной пыли (до 0,45 мг/кг) и почве (0,17 мг/кг).

Таблица 2. **Содержание ПБДЭ, брома и сурьмы в техногенных субстратах, отобранных в зонах воздействия локальных источников на территории Беларуси, мг/кг сух. в-ва**

Table 2. **PBDEs, bromine and antimony content in technogenic substrates sampled in impact zones of local sources on the territory of Belarus, mg/kg dry matter**

№ пробы	Район исследований	Место отбора	Субстрат	Глубина отбора, см	Загрязняющее вещество		
					ПБДЭ	Бром	Сурьма
Производство полимерных материалов и изделий							
510	Могилев	Демонтированный цех	Техногенный грунт	0–5	0,14	5	н. о.[1]
Приборо-, машиностроение, производство бытовой техники							
89	Минск	Вдоль бордюра хозяйственного двора	Наилок	0–2	5,11	н. о.	н. о.
529	Витебск	По границе промплощадки	Смёт	0–5	0,16	н. о.	н. о.
532	Витебск	По границе промплощадки	Техногенный грунт	0–5	0,16	н. о.	н. о.
Места сбора и переработки отходов ЭЭО							
139	Минск	Промплощадка, на месте демонтажа холодильников	Техногенный грунт	0–2	0,99	н. о.	н. о.
377	Вилейка	Промплощадка, место хранения материнских плат	Наилок	0–2	0,32	18	н. о.
381		Промплощадка возле ангара, в котором осуществляется разбор ЭЭО	Техногенный грунт	0–2	0,51	15	н. о.
386		Промплощадка у места хранения термоизоляционных материалов из холодильников	Техногенный грунт	0–2	0,16	н. о.	н. о.

Окончание табл. 2

№ пробы	Район исследований	Место отбора	Субстрат	Глубина отбора, см	Загрязняющее вещество		
					ПБДЭ	Бром	Сурьма
525	Полоцк	На границе промплощадки, у транспортной проходной	Техногенный грунт	0–2	0,11	н. о.	н. о.
226	Минск	Промплощадка у ливневого коллектора	Наилок	0–2	0,23	н. о.	н. о.
Захоронение отходов							
468	Заславль	У полигона отходов	Наилок	0–5	0,42	н. о.	н. о.
Очистка сточных вод							
555	Могилев	Иловая площадка	ОСВ	0–10	0,24	32	29
500-2		Иловая площадка	ОСВ	30–40	0,2	57	319
504-3		Иловая площадка	Техногенный грунт	36–53	0,24	н. о.	н. о.
556-3		Иловая площадка	Техногенный грунт	30–40	0,11	н. о.	н. о.
502		Дно обводной канавы	Наносной грунт	0–20	0,31	34	299
503		Водоем	Наносной грунт	0–10	0,32	83	284
31-ОС	Кобрин	Водоем	ОСВ	0–10	0,19	8	н. о.
27-ОС	Лунинец	Водоем	ОСВ	0–10	0,27	н. о.	н. о.

Примечание. [1] – ниже предела обнаружения.

Из общего количества проб техногенных субстратов, отобранных на очистных сооружениях, 35 % содержат ПБДЭ (по одной пробе в Кобрине и Лунинце и 6 проб в Могилеве). В пробах ОСВ, отобранных на полях фильтрации в Ивацевичах и Пружанах, ПБДЭ не обнаружены. На данном этапе исследований основное внимание уделялось городским очистным сооружениям в Могилеве в связи с использованием здесь декаБДЭ в качестве антипирена. Согласно полученным данным ПБДЭ зафиксированы в ОСВ (0,20–0,24 мг/кг), наносных отложениях аквальных систем (0,31–0,32 мг/кг), а также в подстилающих насыпных грунтах (0,11–0,24 мг/кг) на полях фильтрации городских очистных сооружений.

Установлено, что ПБДЭ в осадке сточных вод и подстилающих грунтах на полях фильтрации в Могилеве почти в одинаковых концентрациях распределены на глубину до 50 см. Вероятно, это связано с их инфильтрацией с загрязненными водами. Кроме того, в четырех пробах, отобранных на очистных сооружениях (в двух пробах ОСВ, а также отложениях из обводной канавы и водоема на полях фильтрации), в высоких концентрациях содержится сурьма, которая в виде триоксида сурьмы применялась одновременного с антипиренами на основе ПБДЭ. Действуя как синергист, сурьма увеличивала огнезащитный эффект ПБДЭ [4]. Диапазон замеренных значений сурьмы составил 29–319 мг/кг, тогда как предельно-допустимая ее концентрация в почве равна 4,5 мг/кг. Для сравнения отметим, что диапазон содержания сурьмы в почвах мира оценивается в 0,2–10 мг/кг, брома – 5–40 мг/кг [13]. В других проанализированных субстратах содержание сурьмы оказалось ниже чувствительности метода.

Согласно опубликованным данным содержание ПБДЭ в ОСВ может варьировать от десятых до нескольких десятков мг/кг сухого вещества, что обусловлено составом сточных вод, специализацией города и другими факторами [10]. Принимая во внимание неравномерность отбора проб, можно тем не менее отметить, что для городских очистных сооружений Могилева проблема загрязнения ОСВ ПБДЭ и сурьмой наиболее очевидна.

Среди соединений ПБДЭ на долю декаБДЭ приходится 100 % суммарного их содержания, что перекликается со значениями и других стран. Так, в Латвии при исследовании ОСВ вклад БДЭ-209 составил до 93–98 % суммы ПБДЭ [17]. Доминирование БДЭ-209 отмечено также в Китае и других странах [10, 18]. Это связано с объемами производства и использования технических смесей на основе ПБДЭ, среди которых более 75 % приходится на долю декаБДЭ [19].

Следует подчеркнуть, что если производство и применение пента- и октаБДЭ запрещено Стокгольмской конвенцией с 2009 г., то декаБДЭ был включен в конвенцию лишь в 2019 г. При этом имеется ряд исключений, допускающих его производство и применение до сих пор [19]. Возможно, поэтому в ряде случаев в последние несколько десятков лет не обнаруживаются значимые тренды в изменении содержания ПБДЭ в техногенных субстратах [20]. Несомненно, устойчивость ПБДЭ к разложению также играет важную роль в их аккумуляции в депонирующих компонентах.

Заключение. Впервые выполненные для территории Беларуси исследования и полученные сведения о содержании ПБДЭ, брома и сурьмы в техногенных субстратах в целом подтверждают наличие источников данных групп химических веществ, а также указывают на рассеивание загрязняющих веществ в окружающей среде.

Максимальная встречаемость проб, содержащих ПБДЭ (75 %), характерна для мест сбора и переработки отходов ЭЭО, где источником поступления опасных веществ являются пластмассы различных видов устройств. В зоне влияния предприятий приборо- и машиностроения, производства бытовой техники, где потенциально могли использоваться материалы, содержащие ПБДЭ, доля загрязненных проб техногенных субстратов оценивается в 38 %. Достаточно высока доля проб, содержащих ПБДЭ, отобранных на очистных сооружениях (29 %).

Выявлено, что ПБДЭ фиксируются в ОСВ городских очистных сооружений различных городов, прежде всего Могилева, где использовались антипирены на основе ПБДЭ. Присутствие же ПБДЭ в ОСВ в Кобрине и Лунинце, источники которых пока не определены, свидетельствует о необходимости более пристального внимания к ОСВ при определении перспектив его применения в качестве удобрений.

Полученные данные подтверждают актуальность развития эколого-геохимических исследований в Беларуси и изучения содержания ПБДЭ в депонирующих компонентах природной среды для разработки природоохранных мер по предотвращению рассеивания опасных СОЗ и минимизации негативных последствий.

Список использованных источников

1. Polybrominated diphenyl ethers in the environmental systems: a review / C. R. Ohoro, A. O. Adeniji, A. I. Okoh, O. O. Okoh // Journal of Environmental Health Science and Engineering. – 2021. – Vol. 19. – P. 1229–1247. https://doi.org/10.1007/s40201-021-00656-3

2. A critical review of water contamination by polybrominated diphenyl ethers (PBDE) and main degradation techniques / M. Motamedi, L. Yerushalmi, F. Haghighat, Z. Chen // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 10, iss. 4. – P. 108196. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108196.

3. Text and Annexes // Stockholm Convention of Persistent Organic Pollutants (POPs). – URL: https://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx (date of access: 15.01.2020).

4. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): sources, pathways and environmental data. Environment Agency. 2019. – URL: http://www.gov.uk/government/publications (data of access: 10.01.2024).

5. Turner, A. PBDEs in the marine environment: Sources, pathways and the role of microplastics / A. Turner // Environmental Pollution. – 2022. – Vol. 301. – Arc. 118943. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118943

6. Concentrations of brominated flame retardants in dust from United Kingdom cars, homes, and offices: Causes of variability and implications for human exposure / S. Harrad, C. Ibarra, M. A.-E. Abdallah [et al.] // Environment International. – 2008. – Vol. 34, iss. 8. – P. 1170–1175. https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.05.001

7. Legacy and current-use flame retardants in house dust from Vancouver, Canada / M. Shoeib, T. Harner, G. M. Webster [et al.] // Environmental Pollution. – 2012. – Vol. 169. – P. 175–182. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.043

8. Characterizing the sorption of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) to cotton and polyester fabrics under controlled conditions / A. Saini, C. Rauert, M. J. Simpson [et al.] // Science of The Total Environment. – 2016. – Vol. 563–564. – P. 99–107. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.099

9. Waste dumping sites as a potential source of POPs and associated health risks in perspective of current waste management practices in Lahore city, Pakistan / S. Hafeez, A. Mahmood, J. H. Syed [et al.] // Science of The Total Environment. – 2016. – Vol. 562. – P. 953–961. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.120

10. Kryłów, M. Polybrominated flame retardants in sewage sludge and sediments (review) / M. Kryłów, P. Rezka // Technical Transactions. – 2017. – Vol. 3. – P. 153–166. https://doi.org/10.4467/2353737XCT.17.063.6414

11. Стойкие органические загрязнители в Беларуси: источники, запасы, регулирование / Т. И. Кухарчик, С. В. Какарека, М. И. Козыренко [и др.] // Природопользование. – 2022. – № 2. – С. 37–45.

12. Чернюк, В. Д. Геоэкологическая оценка отходов пластмасс электрического и электронного оборудования на территории Беларуси: автореф. дис. … канд. геогр. наук: 25.03.13 / Чернюк Владимир Дмитриевич; Физ.-техн. ин-т НАН Беларуси. – Минск, 2023. – 23 с.

13. Иванов, В. В. Экологическая геохимия элементов. Книга 3. Редкие *p*-элементы: справочник / В. В. Иванов. – М.: Недра, 1996. – 353 с.

14. Polybrominated diphenyl ethers in road and farmland soils from an e-waste recycling region in Southern China: Concentrations, source profiles, and potential dispersion and deposition / Y. Luo, X. Luo, Z. Lin [et al.] // Science of The Total Environment. – 2009. – Vol. 407, iss. 3. – P. 1105–1113. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.044

15. Distribution characteristics and risks assessment of brominated flame retardants in surface soil from both a legacy and a new e-waste dismantling site / S. Ling, C. Lu, M. Fu [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 373. – Art. 133970. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133970

16. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil and outdoor dust from a multi-functional area of Shanghai: Levels, compositional profiles and interrelationships / M.-H. Wu, J.-C. Pei, M. Zheng [et al.] // Chemosphere. – 2015. – Vol. 118. – P. 87–95. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.022

17. Aigars, J. Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sewage Sludge, Sediments, and Fish from Latvia / J. Aigars, N. Suhareva, R. Poikane // Environments. – 2017. – Vol. 4, iss. 1. – P. 12. https://doi.org/10.3390/environments4010012

18. Liu, L. Z. Characterization of Free and Bound PBDEs in Sewage Sludge from Waste Water Treatment Plants (WWTPs) of Shanghai / L. Z. Liu, Y. Li, J. Yang // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 864–867. – P. 1993–1996. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.864-867.1993

19. Technical guidelines: General technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants. UNEP/CHW.16/6/Add.1. – Geneva, 2023. – URL: https://www.basel.int/Portals/4/download.aspx?d=UNEP-CHW.16-6-Add.1-Rev.1.English.pdf (date of access: 05.01.2024).

20. Organic Contaminants in Chinese Sewage Sludge: A Meta-Analysis of the Literature of the Past 30 Years / X.-Z. Meng, A. K. Venkatesan, Y.-L. Ni [et al.] // Environmental Science and Technology. – 2016. – Vol. 50, iss. 11. – P. 5454–5466. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05583

References

1. Ohoro C. R., Adeniji A. O., Okoh A. I., Okoh O. O. Polybrominated diphenyl ethers in the environmental systems: a review. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2021, vol. 19, pp. 1229–1247. https://doi.org/10.1007/s40201-021-00656-3

2. Motamedi M., Yerushalmi L., Haghighat F., Chen Z. A critical review of water contamination by polybrominated diphenyl ethers (PBDE) and main degradation techniques. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, vol. 10, iss. 4, arc. 108196. https://doi.org/ 10.1016/j.jece.2022.108196

3. Text and Annexes. *Stockholm Convention of Persistent Organic Pollutants (POPs)*. Available at: https://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx (accessed 15 January 2020).

4. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): sources, pathways and environmental data. Environment Agency (2019). Available at: http://www.gov.uk/government/publications (accessed 10 January 2024).

5. Turner A. PBDEs in the marine environment: Sources, pathways and the role of microplastics. *Environmental Pollution*, 2022, vol. 301, arc. 118943. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118943

6. Harrad S., Ibarra C., Abdallah M. A-E., Boon R., Neels H., Covaci A. Concentrations of brominated flame retardants in dust from United Kingdom cars, homes, and offices: Causes of variability and implications for human exposure. *Environment International*, 2008, vol. 34, iss. 8, pp. 1170–1175. https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.05.001

7. Shoeib M., Harner T., Webster G. M., Sverko E., Cheng Y. Legacy and current-use flame retardants in house dust from Vancouver, Canada. *Environmental Pollution,* 2012, vol. 169, pp. 175–182. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.043

8. Saini A., Rauert C., Simpson M. J., Harrad S., Diamond M. L. Characterizing the sorption of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) to cotton and polyester fabrics under controlled conditions. *Science of The Total Environment*, 2016, vol. 563–564, pp. 99–107. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.099

9. Hafeez S., Mahmood A., Syed J. H., Li J., Ali U., Malik R. N., Zhang G. Waste dumping sites as a potential source of POPs and associated health risks in perspective of current waste management practices in Lahore city, Pakistan. *Science of The Total Environment,* 2016, vol. 562, pp. 953–961. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.120

10. Kryłów M., Rezka P. Polybrominated flame retardants in sewage sludge and sediments (review). *Technical Transactions*, 2017, vol. 3, pp. 153–166. https://doi.org/10.4467/2353737XCT.17.063.6414

11. Kukharchyk T. I., Kakareka S. V., Kozyrenko M. I., Chernyuk V. D., Krylovich A. V. Persistent organic pollutants in Belarus: sources, stocks, regulation. *Prirodopol'zovaniye = Nature management*, 2022, no. 2, pp. 34–45 (in Russian).

12. Chernyuk V. D. *Geoecological assessment of plastic waste from electrical and electronic equipment on the territory of Belarus*. Minsk, 2023. 23 p. (in Russian).

13. Ivanov V. V. *Ecological geochemistry of elements. Book 3. Rare p-elements. Directory.* Moscow, Nedra Publ., 1996. 353 p. (in Russian).

14. Luo Y., Luo X.-J., Lin Z., Chen S.-J., Liu J., Mai B.-X., Yang Z.-Y. Polybrominated diphenyl ethers in road and farmland soils from an e-waste recycling region in Southern China: Concentrations, source profiles, and potential dispersion and deposition. *Science of The Total Environment*, 2009, vol. 407, iss. 3, pp. 1105–1113. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.044

15. Ling S., Lu C., Fu M., Zhou S., Qiao Z., Peng C., Zhang W., Hu S., Lin K., Zhou B. Distribution characteristics and risks assessment of brominated flame retardants in surface soil from both a legacy and a new e-waste dismantling site. *Journal of Cleaner Production*, 2022, vol. 373, art. 133970. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133970

16. Wu M-H., Pei J-C., Zheng M., Tang L., Bao Y-Y., Xu B-T., Sun R., Sun Y-F., Xu G., Lei J-Q. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil and outdoor dust from a multi-functional area of Shanghai: Levels, compositional profiles and interrelationships. *Chemosphere*, 2015, vol. 118, pp. 87–95. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.022

17. Aigars J., Suhareva N., Poikane R. Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sewage Sludge, Sediments, and Fish from Latvia. *Environments*, 2017, vol. 4, iss. 1, p. 12. https://doi.org/10.3390/environments4010012

18. Liu L. Z., Li Y., Yang J. Characterization of Free and Bound PBDEs in Sewage Sludge from Waste Water Treatment Plants (WWTPs) of Shanghai. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 864–867, pp. 1993–1996. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.864-867.1993

19. Technical guidelines: General technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants. UNEP/CHW.16/6/Add.1. Geneva, 2023. Available at: https://www.brsmeas.org/2023COPs/Meetingsdocuments/-tabid/9373/language/en-US/Default.aspx (accessed 1 January 2024).

20. Meng X.-Z., Venkatesan A., Ni Y.-L., Steele J., Wu L., Bignert A., Bergman A., Halden R. Organic Contaminants in Chinese Sewage Sludge: A Meta-Analysis of the Literature of the Past 30 Years. *Environmental Science and Technology*, 2016, vol. 50, iss. 11, pp. 5454–5466. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05583

Информация об авторах

Кухарчик Тамара Иосифовна – доктор географических наук, главный научный сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tkukharchyk@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-3434-1244

Чернюк Владимир Дмитриевич – кандидат географических наук, старший научный сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Беларусь). E-mail: chernyuk.vladimir.m@mail.ru

Козыренко Маргарита Ивановна – кандидат географических наук, старший научный сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Беларусь). E-mail: margarita_kozyrenko@tut.by

Хомич Валерий Степанович – доктор географических наук, главный научный сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: valery_khomich@mail.ru

Кулакович Виктор Петрович – ведущий инженер. ОАО «Испытания и сертификация бытовой и промышленной продукции «БЕЛЛИС» (ул. Красная, 7Б, 220029, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bellis.rohs@gmail.com

Басалай Екатерина Николаевна – кандидат географических наук, заместитель декана. Брестский государственный технический университет. E-mail: basalaiekaterina@yandex.ru

Крылович Анастасия Вячеславовна – научный сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Беларусь). E-mail: krylovich_nastya@mail.ru

Забродская Елизавета Николаевна – инженер. ОАО «Испытания и сертификация бытовой и промышленной продукции «БЕЛЛИС» (ул. Красная, 7Б, 220029, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bellis.rohs@gmail.com

Information about the authors

Kukharchyk Tamara I. – D. Sc. (Geography), Chief researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skorina Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tkukharchyk@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-3434-1244

Chernyuk Vladimir D. – Ph. D. (Geography), Senior Researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skorina Str., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: chernyuk.vladimir.m@mail.ru

Kazyrenka Marharyta I. – Ph. D. (Geography), Senior Researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skorina Str., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: margarita_kozyrenko@tut.by

Khomich Valeriy S. – D. Sc. (Geography), Chief Researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skorina Str., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: valery_khomich@mail.ru

Kulakovich Viktor P. – Lead engineer. BELLIS Testing and Certification of Home Appliances and Industrial Products (7B, Krasnaya Str., 220029, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bellis.rohs@gmail.com

Basalai Ekaterina N. – Ph. D. (Geography), Deputy Dean. Brest State Technical University. E-mail: basalaiekaterina@yandex.ru

Krylovich Anastasia V. – Researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: krylovich_nastya@mail.ru

Zabrodskaya Lizaveta N. – Engineer. BELLIS Testing and Certification of Home Appliances and Industrial Products (7B, Krasnaya Str., 220029, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bellis.rohs@gmail.com