

ВЕСЦІ

НАЦЫЯНАЛЬНАЯ АКАДЭМІЯ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК 2009 № 1

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК 2009 № 1

ЗАСНАВАЛЬНІК – НАЦЫЯНАЛЬНАЯ АКАДЭМІЯ НАВУК БЕЛАРУСІ

Часопіс выдаецца са студзеня 1965 г.

Выходзіць чатыры разы ў год

ДА 80-ГОДДЗЯ 3 ДНЯ ЗАСНАВАННЯ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІЯ НАВУК БЕЛАРУСІ

ЗМЕСТ

Круцько Н. П. Об итогах научной, научно-технической и инновационной деятельности Отделения химии и наук о Земле НАН Беларуси	4
Лесникович А. И., Воробьева С. А., Селевич А. Ф. Инженерно-химический подход к получению и использованию некоторых солей и нанодисперсных материалов	12
Шутова Т. Г., Агабеков В. Е. Мультислойные пленочные структуры на основе полифенолов и их антиоксидантные свойства	28
Лиштван И. И., Фалюшин П. Л. Проблемы и перспективы энерготехнологического использования бурых углей и горючих сланцев месторождений Беларуси	41
Кудельский А. В. Глубинная вода и геофлюиды в земной коре и верхней мантии	55
Махнач Н. А., Матвеев А. В. Подземная химическая денудация на территории Беларуси	72
Тростянюк И. В., Долгопалец В. И., Кисель М. А., Лахвич Ф. А. Препаративные методы синтеза 5-аминолевулиновой кислоты	77
Капуцкий Ф. Н., Торгашов В. И., Зубец О. В., Герд Е. В., Джонс Д. Л., Финк Г. П. Дезактивация однолетнего растительного сырья в условиях азотнокислого-натронного способа получения целлюлозы	83
Комаров В. С., Леоненко Л. И., Ратько А. И. Структура гелей диоксида титана и кремниевой кислоты в зависимости от концентрации исходных растворов и температуры их получения	87

Куваева З. И., Водопьянова Л. А., Ковальчук И. В., Солдатов В. С. Экстракция аргинина из водно-солевых растворов	92
Кудина Е. Ф., Плескачевский Ю. М. Термодеструкция фенилона, модифицированного органосиликатными наполнителями	97
Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л., Козлов Н. Г., Поткин В. И. Функционально замещенные ацетилениды лития, меди, серебра и ртути	104

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

Юрий Артурович Ольдекоп (К 90-летию со дня рождения)	124
--	-----

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ 2009 № 1

Серия химических наук

на русском и белорусском языках

Компьютерная вёрстка Н. И. Кашуба

Здадзена ў набор 22.12.2008 г. Падпісана ў друк 04.02.2009 г. Выхад у свет 27.02.2009 г. Фармат 60×84¹/₈. Папера афсетная. Ум. друк. арк. 14,88. Ум. фарб.-адб. 15,58. Ул.-выд. арк. 16,4. Тыраж 95 экз. Заказ 53.

Кошт нумару: індывідуальная падпіска – 16450 руб., ведамасная падпіска – 40975 руб.

Рэспубліканскае ўнітарнае прадпрыемства «Выдавецкі дом «Беларуская навука». ЛІ № 02330/0131569 ад 11.05.2005 г. Вул. Ф. Скарыны, 40. 220141. Мінск. Пасведчанне 454.

Надрукавана ў РУП «Выдавецкі дом «Беларуская навука».

© Выдавецкі дом «Беларуская навука»
Весці НАН Беларусі, серыя хімічных навук, 2009

PROCEEDINGS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES 2009 N 1

FOUNDER IS THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

The Journal is published since January, 1965

The Journal is issued four times a year

TO THE 80th ANNIVERSARY OF THE NATIONAL ACADEMY
OF SCIENCES OF BELARUS

CONTENTS

Krut'ko N. P. Summarizing results of scientific, technology and innovation activity of National Academy Division of Chemistry and Earth Sciences	4
Lesnikovich A. I., Vorobyova S. A., Selevich A. F. Chemical engineering approach to preparation and use of some salts and nanodisperse materials	12
Shutava T. G., Agabekov V. E. Multilayer film structures based on polyphenols, and their antioxidant properties	28
Lishtvan I. I., Falushin P. L. Chemical composition and ways for energy technology use of brown coals and shale oils from Belarus fields	41
Kudelsky A. V. Deep water and geofluids in earth crust and upper mantle.	55
Makhnach N. A., Matveev A. V. Underground chemical denudation at the territory of Belarus	72
Trostyanko I. V., Dolgopalets V. I., Kisel M. A., Lakhvich F. A. Promising approaches towards preparative synthesis on 5-aminolevulinic acid	77
Kaputskii F. N., Torgashov V. I., Zubets O. V., Gert E. V., Jones D. L., Fink H. P. Deactivation of annual vegetable raw material under the conditions of nitrogen-acid-sodium method for making cellulose	83
Komarov V. S., Leonenko L. I., Raf'ko A. I. Relationship between initial solution concentration, preparation temperature and structure of obtained titanium dioxide and silicic acid gels	87
Kuvaeva Z. I., Vodopyanova L. A., Kovaltchuk I. V., Soldatov V. S. Extraction of arginine from water-salt solutions	92
Kudina E. F., Pleskachevsky Y. M. On thermodestruction of phenylon modified by organosilicate products.	97
Dikusar E. A., Yuvchenko A. P., Moiseichuk K. L., Kozlov N. G., Potkin V. I. Functionally substituted lithium, copper, silver and mercury acetylides	104

SCIENTISTS OF BELARUS

Yury Arturovich Ol'dekop (On the occasion of 90-th birthday)	124
---	-----

**ДА 80-ГОДДЗЯ 3 ДНЯ ЗАСНАВАННЯ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ**

УДК 541

Н. П. КРУТЬКО

**ОБ ИТОГАХ НАУЧНОЙ, НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ И ИННОВАЦИОННОЙ
ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ И НАУК О ЗЕМЛЕ НАН БЕЛАРУСІ**

Основные результаты научной деятельности



Ориентация науки на нужды страны, экспорт, формирование значительного научно-технологического потенциала на уровне мировых достижений в области химии и наук о Земле, обеспечивающего непрерывный прогресс производственной сферы, возможна только в результате единого комплексного подхода к развитию производства, системы образования и науки. В соответствии с требованиями Президента Республики Беларусь и правительства ученые области химии и природопользования должны решать задачи, направленные на обеспечение национальной безопасности страны, включая вопросы переработки местных сырьевых ресурсов, охраны окружающей среды, импортозамещения и расширения экспортных возможностей химической продукции, создания широкого ассортимента новых конкурентоспособных химических материалов и реагентов, а также осуществления синтеза и организации производства субстанций новых лекарственных средств, химических средств защиты растений.

Учреждениями Отделения в 2008 г. выполнялись научно-исследовательские работы по 161 заданию Государственных комплексных программ научных исследований: «Химические реагенты и материалы» (22), «Биологическая инженерия и биобезопасность» (8), «Наноматериалы и нанотехнологии» (7), «Тепловые процессы» (1), «Кристаллические и молекулярные структуры» (2), «Продовольственная безопасность» (1), «Энергобезопасность» (1), «ДСП» (1); Государственных программ ориентированных фундаментальных исследований: «Биорациональные пестициды» (25), Физиологически активные вещества» (26), «Недра Беларуси» (7), «Ресурсы растительного и животного мира» (1), «Природопользование» (11), «Селекция, семеноводство, генетика» (1); Государственным программам прикладных исследований: «Полимерные материалы и технологии» (20), «Новые биотехнологии» (12), «Животноводство и ветеринария» (1), «Снижение риска чрезвычайных ситуаций» (1), «Земледелие и механизация» (1), «Новые биотехнологии» (12), а также 81 проекту по грантам Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, в том числе с участием международных партнеров – 23.

Основной объем работ в области фундаментальных и прикладных исследований сконцентрирован в рамках государственных комплексных целевых научно-технических программ: «Химические продукты и технологии», «Здоровье», «Природопользование», «Биологические технологии и биобезопасность».

С целью оптимизации и актуализации научных исследований в соответствии с запросами реального сектора экономики проведена корректировка заданий государственных комплексных программ

научных исследований, программ ориентированных фундаментальных и прикладных исследований на 2008–2010 гг. В рамках указанных направлений получены следующие основные результаты.

В области биоорганической химии. Впервые выделены в высокоочищенном состоянии рекомбинантные изоформы цитохрома P450 человека (P4501A1; P4501A2; P4503A4; P4502E1, P4502D6 и др.), отвечающие за метаболизм лекарственных веществ и ксенобиотиков, включая пестициды, оценены их физико-химические и каталитические свойства (ГПОФИ «Биорациональные пестициды», Институт биоорганической химии).

В целях совершенствования средств борьбы с мельничной огневкой синтезированы новые 2-ацилциклогексан-1,3-дионы, на основе которых разработаны оригинальные как по составу, так и по рецептуре препаративные формы феромонных ловушек – аналогов разработанного ранее в Институте биоорганической химии препарата «Миррон». 10 образцов препаративных форм переданы Институту защиты растений НАН Беларуси для проведения исследований их биологической активности на предприятиях Минсельхозпрода РБ (ГПОФИ «Биорациональные пестициды», Институт биоорганической химии).

В области органической химии. С использованием универсального гликозилирующего агента на основе рибофуранозида синтезирован с высоким выходом L-тимидин – перспективный препарат для лечения гепатита В (ГПОФИ «Физиологически активные вещества», Институт биоорганической химии).

На основе арилбромтрихлораллилкетон и арилтрихлораллилкетон синтезированы соответственно амино (ациламино)- арилтрихлорвинилтиазолы и производные 3-арилизоксазол-5-карбоновой кислоты (нитрил, эфиры, амид и амидоксим). Исходя из 4,5-дихлоризотиазолкарбоновой кислоты, по различным вариантам реакции Курциуса получены 3-амино(ацетиламино)-4,5-дихлоризотиазолы и оптимизирован метод синтеза целевых продуктов. Ацилированием полученных аминотиазола и аминоизотиазола N-ацетилсульфанилхлоридом синтезированы сульфаниламиды, содержащие остатки соответствующих функционально замещенных азолов. Полученные соединения являются структурными аналогами субстанций сульфаниламидных препаратов (ГПОФИ «Физиологически активные вещества», Институт физико-органической химии).

С целью разработки носителя биоцидных препаратов на основе растворимых полимеров исследован процесс сульфирования поливинилового спирта (ПВС) и получены образцы полимера с содержанием сульфогрупп до 5%. Разработан метод получения ПВС с кислотными группами действием на полимер ангидрида янтарной кислоты в среде диметилформамида в оптимальных условиях: соотношение реагирующих веществ 1:1, их массовая доля в растворителе 25%, температура 95–100°C. Получены образцы модифицированных ПВС с кислотным числом 2,5 – 15,0 мг/г (ГППИ «Полимерные материалы и технологии», Институт химии новых материалов).

В области физической химии. Отработаны условия получения модифицированных штапельных анионообменных волокон ФИБАН, обладающих сорбционной способностью по очистке воздуха от диоксида серы при низких относительных влажностях газового потока (30–35%). Показана возможность их переработки в нетканые материалы и получены экспериментальные образцы нетканых материалов. Результат имеет важное значение для расширения области работоспособности анионообменных материалов ФИБАН для тонкой очистки воздуха в «чистых комнатах» предприятий различных отраслей промышленности: электронной, приборостроения, пищевой и др. (ГППИ «Полимерные материалы и технологии», Институт физико-органической химии).

Установлены закономерности поглощения аммиака из газовой фазы в модифицированном фильтре с плоскопараллельной насадкой: замена прямых параллельных пластин на фильтрующие элементы в виде параллельных S-образных пластин даже при больших скоростях потока (7–8 м/с), что приводит к увеличению эффективности очистки воздуха от аммиака (ГППИ «Полимерные материалы и технологии», Институт физико-органической химии).

В области коллоидной химии и физико-химической механики. В результате исследования реологических свойств водных и водно-солевых растворов сополимеров акриламида, катионных и анионных сополимеров акриламида и полиэлектролитных комплексов на их основе, изучения адсорбции указанных соединений на глинистых минералах выявлены особенности и предложен механизм флокуляции глины в насыщенном солевом растворе при последовательном введении противо-

положно заряженных полиэлектролитов. Научный подход позволяет целенаправленно регулировать процесс флокуляции глинисто-солевых дисперсий и интенсифицировать процесс сгущения и обезвоживания глинисто-солевых шламов РУП «ПО «Беларуськалий». Установлены закономерности процесса структурообразования хлористого калия в динамических условиях, что позволило обосновать целесообразность использования комплексных связующих реагентов на основе ПАВ, пленкообразующих полимеров и реакционно-способных олигомеров для регулирования процессов структурообразования и предложить новый подход к решению проблемы гранулирования хлористого калия (ГКПНИ «Химические реагенты и материалы», Институт общей и неорганической химии).

С целью разработки технологии переработки фосфоритных руд на минеральные удобрения изучено влияние гуминовых веществ окисленного лигнина на механизм механохимической активации фосфоритной муки Егорьевского месторождения и установлено, что применение этих модификаторов в механической активации фосфоритной муки способствует появлению в ней водорастворимых форм P_2O_5 , количество которых растет по мере увеличения содержания модификатора (до 5%). Установлено, что совместное присутствие окисленного гидролизного лигнина и кислых минеральных удобрений, особенно сульфата аммония, способствует повышению содержания в фосфоритной муке лимонно-растворимой формы P_2O_5 с 33 до 97% и снижает ее пылимость почти в 2,5 раза (ГКПНИ «Химические реагенты и материалы», Институт общей и неорганической химии).

В области биотехнологии. С использованием методов рекомбинантной ДНК создан новый генно-инженерный бактериальный штамм-суперпродуцент тимидинфосфорилазы, необходимой для синтеза субстанции лекарственного препарата Лейкладин. В неоптимизированных условиях экспрессии клонированного гена тимидинфосфорилазы полученный штамм в 15 раз превосходит по активности применяемый в настоящее время штамм-продуцент, который получен методами стандартной селекции. При оптимизации экспрессии рекомбинантных пуридиннуклеозидфосфорилазы и уридинфосфорилазы установлено, что для наработки биомассы с высокой активностью целевых ферментов целесообразно использовать метод аутоиндукции, при котором рост клеток и запуск экспрессии рекомбинантных белков происходит на средах, содержащих смесь глюкозы и лактозы, а уровень синтеза уридинфосфорилазы и пуридиннуклеозидфосфорилазы повышается в 1,3–1,5 раза (ГППИ «Новые биотехнологии», Институт микробиологии).

Методом последовательной адаптации к возрастающим концентрациям рифампицина получены генетически маркированные штаммы *Rhizobium galegae* (150 мкг/мл), *Sinorhizobium meliloti* (750 мкг/мл), *Rhizobium trifolii* (150 мкг/мл), *Rhizobium leguminosarum* bv. *viceae* 27П (150 мкг/мл), *Enterobacter* sp.10 яч. (150 мкг/мл), которые по своим основным физиолого-биохимическим характеристикам (вирулентная и нодулирующая способности, азотфиксирующая активность) соответствуют исходным родительским формам. Резистентным методом на популяционном и ценолитическом уровнях установлено интеграционное взаимодействие интродуцированных в почву моно- и микобактериальных инокулянтов с резидентными микроорганизмами. Сформированные ризосферные микробсообщества обладают нитрогеназной и фосфатмобилизующей активностями, высоким долевым участием конкурентоспособных интродуцентов, что является одним из существенных резервов повышения урожайности бобовых и зерновых культур (ГППИ «Новые биотехнологии» Институт микробиологии).

В области геологии. На основе анализа геохимических свойств нефтей, попутных газов и рассолов Припятского нефтегазоносного бассейна установлены РТ-условия распространения и корреляционные связи физико-химических свойств нефтей с пластовыми условиями залегания. Рассмотрены условия формирования и площадное распространение сероводорода, аммиака (аммония) и цианидов в нефтях, попутных газах и рассолах. Впервые высказано предположение о парагенетической связи этих соединений с нефтяными залежами, подвергавшимися в условиях Припятского прогиба неоднократному жесткому термометаморфизму с выходом H_2S , NH_3 (NH_4^+) и HCN (ГПОФИ «Недра Беларуси», Институт природопользования).

Разработана методика комплексного изучения тектонических и сейсмических процессов и разработки сейсмотектонических моделей, использованная для составления средне- и крупномасштабных сейсмотектонических карт и сейсмотектонической модели района расположения площадок возможного строительства АЭС. Разработан и подготовлен к изданию макет инже-

нерно-геологической карты г. Минска (масштаб 1:50000), выявлены площади распространения и основные характеристики преобладающих на территории города стратиграфо-генетических комплексов отложений: насыпных грунтов, лессовидных отложений поозерского горизонта, основных и конечных морен сожского горизонта, составлены геоморфологическая карта с элементами неотектоники, карта глубин уровня грунтовых вод, инженерно-геологические разрезы. Полученные результаты являются основой для планирования гражданского и промышленного строительства и разработки природоохранных мероприятий в столице (ГПОФИ «Недра Беларуси», Институт природопользования).

В области природопользования. Разработан компьютерный картографический метод исследования территориальной однородности/неоднородности страны на уровне административных районов по одному или комплексу признаков, позволяющий получать картограммы целевого оперативного районирования страны и регионов по перечню показателей с заданной детальностью. Выполнено районирование территории Беларуси по урожайности сельскохозяйственных культур, проведен анализ использования агроэкологического потенциала пахотных земель Беларуси для их возделывания. Полученные данные могут быть использованы в качестве информационной базы при обосновании и разработке предложений по изменению структуры посевных площадей с целью получения максимальных урожаев (ГПОФИ «Природопользование», Институт природопользования).

Впервые в Беларуси из растительных отходов (солома ржи, льнокостра) методом пиролиза в установке с подвижным слоем получен горючий газ с содержанием синтеза-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$), превышающем 80%, который может быть использован в качестве сырья для получения жидких моторных топлив либо химических продуктов (метанола, эфиров) (ГПОФИ «Природопользование», Институт природопользования).

Разработаны алгоритмы оценки рекреационного потенциала природного комплекса городов, регламенты освоения ландшафтно-рекреационных территорий в зависимости от их устойчивости, рекреационной емкости и значения в выполнении санитарно-гигиенических, защитных и рекреационных функций. Результаты использованы при разработке «Схемы охраны окружающей среды г. Минска и Минского района» и будут реализованы при разработке нормативно-методических документов по градостроительному проектированию (ГПОФИ «Природопользование», Институт природопользования).

Разработана рецептура биологически активной кормовой добавки Гумелан-1, включающая продукты химической переработки солодовенных ростков и торфа, а также природный антиоксидантный комплекс полифенолов. При испытании Гумелана-1 на высокопродуктивных коровах выявлена его способность активизировать гемопоэз с увеличением гемоглобина на 5,6% и щелочного резерва на 4,8 %, нормализовать обмен веществ и неспецифические факторы защиты организма за счет увеличения концентрации в крови низкомолекулярных антиоксидантов. При этом среднесуточные удои повышаются на 6,0–8,8% (ГППИ «Животноводство и ветеринария», Институт природопользования).

Разработки ученых Отделения химии и наук о Земле демонстрировались на выставках, которые проходили в Республике Беларусь и за ее границами: выставка, посвященная Дню белорусской науки (Минск, Национальная библиотека Беларуси, 26.01.2007); выставка НАН Беларуси «Достижения отечественной науки – производству»; выставка в рамках I съезда ученых Республики Беларусь (Минск, 1–2 ноября 2007), а также международные специализированные выставки «Здравоохранение 2007» (Минск, 2007); «Энергетика. Экология. Энергосбережение» в период проведения XII Белорусского энергетического экологического форума (БелЭкспо, Минск); «Химия. Нефть и газ» (Минск, 2008); Харбинская международная выставка научно-технических достижений (г. Харбин, КНР); Национальная выставка Республики Беларусь в Боливарианской Республике Венесуэла «Expo Feria «BELARUS-2007» (г. Каракас, Боливарианская Республика Венесуэла, 2007) (диплом).

Результаты научно-инновационной деятельности

Учреждения Отделения химии и наук о Земле осуществляют научное сопровождение 49 проектов, включенных в Государственную программу инновационного развития Республики Беларусь на 2006–2010 гг.:

ГНПО «Химические продукты и технологии» – 31 проект (ИОНХ -14, ИФОХ – 17);

ГНПО «Химический синтез и биотехнологии» – 9 проектов (ИБОХ – 7, ИнМи – 2);

ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси» – 10.

В их число входят: по разделу «Создание новых предприятий и важнейших производств» 6 проектов, в том числе 3 проекта НАН Беларуси, 2 – концерна «Белнефтехим», 1 проект Минприроды; по разделу «Модернизация действующих производств на основе внедрения новых и высоких технологий» – 8, в том числе Минздрав – 4 проекта, Минприроды – 4; по разделу «Технологическое перевооружение производств для освоения и выпуска новой продукции, технологий, изделий (по заданиям государственных научно-технических программ, выпуск которых начат в 2001–2005 гг.)» – 6; по разделу «Технологическое перевооружение производств для освоения и выпуска новой продукции, технологий, изделий (по заданиям государственных научно-технических программ, выпуск которых начат в 2006–2010 гг.)» – 29.

Выполняется научное обеспечение шести международных конвенций: Конвенция о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния; Рамсарская конвенция о водноболотных угодьях; Рамочная конвенция ООН об изменении климата; Стокгольмская конвенция по СО₂; Конвенция ООН по борьбе с опустыниванием/деградацией земель; Конвенция о биологическом разнообразии (Институт природопользования).

В 2008 г. Институтом микробиологии разработана концепция и начата разработка проекта Межгосударственной целевой программы Евразийского экономического сообщества «Инновационные биотехнологии».

Осуществляется выполнение и научное сопровождение ГП «Химические средства защиты растений» на 2008–2013 гг., ГП «Торф» на 2008–2010 гг. и на период до 2020 г., Государственной целевой программы «Мониторинг полярных районов Земли и обеспечение деятельности арктических и антарктических экспедиций на 2007–2010 годы и на период до 2015 года»; в График проведения научных разработок с участием белорусских ученых и специалистов в целях реализации отраслевых программ концерна «Белнефтехим», утвержденный первым заместителем премьера-министра Республики Беларусь В. И. Семашко, включены 6 разработок, в том числе ИОНХ НАН Беларуси – 5.

На предприятиях Беларуси внедрено 15 технологий, разработанных Институтом общей и неорганической химии. Максимальный эффект получен на РУП «ПО «Беларуськалий» – внедрено 5 технологий, по которым в 2007 г. получен экономический эффект в размере около 12 млрд руб. На опытном участке ИОНХ НАН Беларуси произведено продукции: средство отделочное для бумаги и специальной добавки – на сумму 2100 млн руб. (ООО «Линтер», Россия, Санкт-Петербург), специализированная добавка для документной бумаги – на сумму 52 млн руб. (Москва), изготовлены и переданы заказчикам фильтры для очистки воздуха производственных помещений от влаги, масла и пыли; установки для очистки воды, фильтроэлементы установок для очистки воды, аэраторы установок биологической очистки на сумму около 200 млн руб. (ИОНХ НАН Беларуси). НПВООО «Полихим» по разработкам (ИОНХ НАН Беларуси) за 9 месяцев 2008 г. выпущено продукции на сумму 1,6 млрд руб. в том числе: огнебиозащитный препарат «БАН» для обработки древесины и получения негорючего гипсокартона (800 т); окрашивающие огнезащитные средства для получения трудновоспламеняемых материалов (2,0 т) для строительства; гель медицинский для ультразвуковой диагностики – 15000 упаковок по 0,25 л; комплексопат микроэлементов «Поликом-Л» – 15 т для некорневой обработки посевов льна-долгунца; состав для предотвращения слеживаемости противогололедных материалов (39 т).

В Институте физико-органической химии организовано опытное производство ионообменных и сорбционных материалов. Смонтирована и введена в эксплуатацию опытно-промышленная установка получения волокнистых ионитов производительностью 10 т в год, на которой осуществляется отработка и масштабирование производства различных типов хемосорбентов, разработка и поставка в рамках хозяйственных договоров и контрактов ионообменных материалов потребителям. В 2006–2008 гг. осуществлен экспорт ионообменных волокон в Германию, Австрию, Южную Корею, ЮАР и другие страны ближнего и дальнего зарубежья на сумму более 500 тыс. дол. США. Организовано опытное производство полупроницаемых полимерных мембран и мембранных элементов на их основе. Осуществляется выпуск комплектного фильтрационного оборудования по заказам предприятий республики и стран СНГ. В 2006–2008 гг. изготовлено и по-

ставлено предприятиям Беларуси, Российской Федерации, Украины, Китая мембран и мембранной техники на сумму 250 тыс. дол. США. Опытнo-наработочным участком отдела лекарственных веществ организовано производство биологически активных и пищевых добавок: в 2006–2008 гг. поставлено потребителям 51,7 т добавок на сумму 450 млн руб. Начато выполнение контракта с Научно-технологическим городком им. Короля Абдулазиза (Королевство Саудовская Аравия) «Технология очистки воды с использованием половолоконных мембранных модулей» (сумма поступившего аванса 252 тыс. дол. США).

Унитарным предприятием «Хозрасчетное опытное производство Института биоорганической химии НАН Беларуси» (УП «ХОП ИБОХ НАН Беларуси») осуществлена постановка на производство и начат серийный выпуск набора для иммунорадиометрического определения в сыворотке крови человека аутоантител к тиропероксидазе (ИРМА-АНТИ-ТПО-СТ) по технологии, переданной в рамках лицензионного договора с ИБОХ НАН Беларуси. Разработаны проекты технических условий и инструкции по применению 9 иммуноферментных наборов для диагностики инфекционных заболеваний: токсоплазма, краснухи, цитомегаловирусной инфекции, простого герпеса, СПИДа. Согласованы и утверждены программы медицинских испытаний данных наборов. Осуществляется производство радиоиммунных наборов (18 наименований); иммунофлуоресцентных тест-систем и препаратов для диагностики соматических заболеваний (6 наименований); иммуноферментного набора для определения стельности коров (1 наименование); одноразовых полимерных изделий медицинского назначения (пробирок для быстрого получения сыворотки крови); субстанций лекарственных препаратов (3 наименования) и готовой лекарственной формы (1 наименование). Общий объем реализованной продукции за 9 месяцев 2008 г. 2160 млн руб.; объем экспортной продукции – 55,8 тыс. дол. США; балансовая прибыль – 225 млн руб. Рентабельность реализованной продукции – 11%.

ООО «Франдеса» производит выпуск двух видов продукции по технологиям, переданным по лицензионным соглашениям Институтом биоорганической химии НАН Беларуси: гербицид Шквал – 1092,9 тыс. л (27,67 млрд руб.), фунгицид Эхион – 68,9 тыс. л (3,55 млрд руб.). Объем реализованной продукции: 31,23 млрд руб.

Биотехнологическим центром Института микробиологии совместно с лабораторией взаимоотношений микроорганизмов почвы и высших растений института и ООО «АктивБиоТех» произведено микробных удобрений – 15360 га/порций на сумму 86,07 млн. руб. Экономический эффект в виде платежей в бюджет составил около 34,8 млн. руб. Совместно с лабораторией средств биологического контроля института и РУП «Новополоцкий завод БВК» наработано 60 л биопестицида Фрутин, 1230 л биопестицида Фитопротектин и 120 л биоинсектицида Бацитурин на общую сумму 22,01 млн. руб. Экономический эффект в виде платежей в бюджет составил около 10,2 млн. руб. В ходе освоения научно-технической продукции, созданной по результатам выполнения РНТП «Инновационное развитие Витебской области», на РУП «Новополоцкий завод БВК» на основе оптимизации процессов гидролиза и ферментации зерносырья выпущено 2 568,16 т провита 1-й группы по средней цене 570 дол. США/т. Объем реализации продукции составил 1 385 919 дол. США; платежи в бюджет – 255 214 дол. США. В рамках договора «Наработать опытно-промышленные партии инокулята молочнокислых бактерий для получения добавки кормовой кисломолочной (ДКМ) в производственных условиях» изготовлено 420 л инокулята на общую сумму 16,8 млн руб. и передано ООО «АктивБиоТех» для наработки ДКМ в производственных условиях РУП «Гродненский завод медицинских препаратов». За 9 месяцев 2008 г. произведено 45,160 т ДКМ. Объем реализации составил 307,2 млн руб. Экономический эффект в виде платежей в бюджет с учетом произведенного инокулята – 80,0 млн руб. В рамках прямого и лицензионного договоров с ООО «АктивБиоТех» изготовлено 2400 л инокулята Лаксила на сумму 84,0 млн руб., что обеспечило производство 394,810 т биоконсерванта. Объем реализации составил 2531,1 млн руб. при экономическом эффекте в виде платежей в бюджет 469,2 млн руб. Институт вносит вклад в развитие *социальной сферы* Республики Беларусь и России путем разработки и внедрения природоохранных биотехнологий, направленных на очистку сточных вод (ОАО «Могилевхимволокно») и воздуха производственных помещений (ОАО «Автомобильный завод «Урал» (РФ), ОАО «Чебоксарский агрегатный завод» (РФ) и РУП «Белцветмет» (РБ)) от ток-

сических органических соединений; наработки партий ферментного препарата Глюкозооксидаза (85 748 единиц ферментативной активности) для производства в УП «Минский НИИ радиоматериалов» датчиков «Глюкосен» (за 9 месяцев текущего года произведено 105 000 штук) для определения содержания глюкозы в крови людей больных диабетом.

По разработкам Института природопользования НАН Беларуси за 9 месяцев 2008 г. ЗАО «Белнефлесорб» выпущено 120 т регулятора роста растений «Гидрогумат» на сумму 108 млн руб., которые переданы ПО «Гродно-Азот» для использования в составе азотных удобрений в качестве биологически активной добавки; ПО «Гродно-Азот» – 44,4 тыс. т новой формы азотных удобрений – карбамида с биологически активной гуматсодержащей добавкой на сумму 13309,8 млн руб.; КЗАО «Юнатекс» – 448 т препарата «Оксидат торфа» для дачных, приусадебных и фермерских хозяйств на сумму 1170 млн руб.; ОАО «Минскоблагросервис» – 112 т препарата «Гидрогумат» на сумму 108,4 млн руб., а также 42 т комплексного гуматсодержащего микроудобрения МАГ-кукуруза для производственных испытаний в хозяйствах Минской области на сумму 41,3 млн руб.; СП ООО «ЭридГроу Продакшн», созданном на базе торфобрикетного завода «Житковичский», произведена партия гуминового мелиоранта песчаных почв водорастворимого на основе аммониевых солей гуминовых кислот торфа для департамента сельского хозяйства Катара и эмирата Шарджа ОАЭ на сумму 150 тыс. дол. США; ОАО «Завод горного воска» концерна «Белнефтехим» (Минская обл., Пуховичский р-н, г. п. Свислочь) выпущены и поставлены в Россию и Украину – 1768 т смазки канатной КС-У на сумму 1230 тыс. дол. США; на предприятия Беларуси – антиадгезионной смазки для формования изделий из бетона Бетол-01 на сумму 370 млн руб. Разработанные в Институте природопользования грунты и субстраты питательные, смеси органико-минеральные удобрительные, мелиоранты почв, используемые для озеленения и восстановления территорий, в том числе нарушенных, овощеводства и цветоводства, а также в качестве товаров массового спроса производятся на 6 предприятиях республики (ОАО «Ушачский райагросервис», ОАО «Житковичхимсервис», ОАО «Любанская райагропромтехника», УП «Жилкомплект», УЖХ Мингорисполкома, ПРУП «Зеленоборское» Смолевичского р-на). За 9 месяцев 2008 г. выпущено продукции на 250 млн. руб.

Выполняется договор по осуществлению подготовительного этапа освоения сапротелевых месторождений Воронежской области (ООО «Сапротекс», Россия). Совместно с представителями фирмы «НОРИТ» (Нидерланды) и РУП «Академэкспортинвест» НАН Беларуси проведены переговоры о создании в Республике Беларусь производства торфяных активированных углей. В рамках Программы научного сотрудничества между Национальной академией наук Беларуси и Национальной академией Азербайджана на 2007–2010 гг. проводится совместная работа с Институтом радиационных проблем НАН Азербайджана по проекту «Разработка и модернизация нефтепоглощающих сорбентов».

Конкретные задачи на перспективу

С целью обеспечения параметров, заложенных в программе социально-экономического развития Республики Беларусь на 2006–2010 гг., по инновационному развитию национальной экономики, энерго- и ресурсосбережению и наращиванию экспортного потенциала страны, повышения уровня исследований, усиления вклада химии и наук о Земле в инновационное развитие Республики Беларусь необходимо следующее.

1. Продолжить работу по актуализации исследований и концентрации финансовых ресурсов на решении приоритетных задач развития экономики страны, в том числе в рамках созданного на базе ГНУ «Институт проблем использования природных ресурсов и экологии НАН Беларуси» государственного научного учреждения «Институт природопользования НАН Беларуси» и государственных научно-производственных объединений:

– «Химические продукты и технологии», ориентированного на научно-технологическое сопровождение работы предприятий по производству минеральных удобрений, функциональных химических волокон, продуктов малотоннажной химии, тесное взаимодействие с организациями Минстройархитектуры, Минтранса по вопросам химизации гражданского и дорожного строительства;

– «Химический синтез и биотехнологии», обеспечивающего синтез и производство субстанций новых лекарственных средств, средств защиты растений, микробных препаратов различного назначения.

2. Усилить ориентацию научных исследований, проводимых в рамках государственных комплексных целевых научно-технических программ, на запросы реального сектора экономики.

Обеспечить выполнение и эффективное научное сопровождение заданий государственных программ:

- «Химические средства защиты растений на 2008–2013 годы» (ГП «Пестициды-2»);
- государственной программы «Торф» на 2008–2010 гг. и на период до 2020 г.;
- государственной программы геологоразведочных работ по развитию минерально-сырьевой базы Беларуси на 2006–2010 гг. и на период до 2020 г.;
- государственной целевой программы «Мониторинг полярных районов Земли».

Обеспечить в полном объеме выполнение программы инновационного развития Республики Беларусь:

а) создание дополнительных мощностей по производству гранулированных калийных удобрений, что позволит уже в 2009 г. осуществить поставку этой формы удобрений отечественным потребителям в объеме не менее 1 млн т, в 2010 г. получить удобрения с улучшенными физико-механическими и агрохимическими свойствами на основе новых энерго- и ресурсосберегающих технологий и полностью обеспечить сельское хозяйство Беларуси гранулированными удобрениями;

б) совершенствование производства на ИП «Франдеса» разработанных в ИБОХ НАН Беларуси отечественных пестицидов (шквал, витан, кербер, эхион, тайфун) путем расширения их ассортимента и увеличения выпуска;

в) расширение спектра новых отечественных фармацевтических субстанций противовирусных и противоопухолевых лекарственных средств, аналоги которых в СНГ отсутствуют (флударабел, аламин, цитосорбин, карбоплатин, гуаран, виразол и др.), планируемых к выпуску в реконструированных помещениях опытного производства ИБОХ НАН Беларуси.

3. Усилить взаимодействие с ведущими учебными центрами химического профиля Беларуси с целью участия ученых НАН Беларуси в процессе инновационного образования (целевая подготовка специалистов, проведение научно-исследовательских работ, организация внедрения результатов НИР на предприятиях страны).

С целью повышения эффективности научной, научно-технической и инновационной деятельности Отделения химии и наук о Земле и Национальной академии наук Беларуси необходимо проведение постоянной работы, обеспечивающей

- укрепление кадрового потенциала и материально-технической базы институтов;
- проведение фундаментальных и прикладных исследований в области разработки теоретических основ химической технологии и биотехнологии;
- создание новых направлений научной деятельности, ориентированных на решение актуальных задач отраслей промышленности Беларуси;

– синхронизация деятельности ГНПО «Химические продукты и технологии» с предприятиями концерна «Белнефтехим», ГНПО «Химический синтез и биотехнологии» с предприятиями Минсельхозпрода, концерна «Белбиофарм»;

– создание и расширение опытно-экспериментальной базы для выпуска химических продуктов и материалов. Организация технологических подразделений как в научных организациях, так и на производстве, которые должны обеспечивать переход от фундаментальных исследований к прикладным и от них к внедрению, включая создание и испытание опытных образцов, технологий, проектную, конструкторскую и маркетинговую проработку.

N. P. KRUT'KO

SUMMARIZING RESULTS OF SCIENTIFIC, TECHNOLOGY AND INNOVATION ACTIVITY OF NATIONAL ACADEMY DIVISION OF CHEMISTRY AND EARTH SCIENCES

Summary

A summary of scientific, technology and innovation activity for institutions of Division of Chemistry and Earth Sciences based on the results obtained in years 2006–2008, is presented. The main problems to be solved, according to the Program of Social and Economic Development of the Republic of Belarus for years 2006–2010, have been formulated. Solving them provides the opportunity for national economy development, saving of energy and resource, increase of the country's export potential and greater contribution of chemistry and earth sciences to innovative development of the Republic of Belarus.

УДК 546.59 + 546.185

А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, С. А. ВОРОБЬЕВА, А. Ф. СЕЛЕВИЧ

ИНЖЕНЕРНО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ И ИСПОЛЬЗОВАНИЮ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ И НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

НИИ физико-химических проблем БГУ, химический факультет БГУ

(Поступила в редакцию 11.11.2008)

В работе [1], приуроченной к 75-летию НАН Беларуси, на основании исследований белорусских ученых в области коллоидной химии, ультрадисперсных и наноструктурированных систем, материалов на их основе сделан вывод о необходимости развития подходов химического конструирования для дальнейшего совершенствования создаваемых материалов. В данном обзоре, преимущественно собственных работ, мы покажем некоторые итоги инженерно-химического подхода, основанного на управлении физико-химическими процессами, к получению материалов на основе наноразмерных компонентов и к синтезу индивидуальных веществ на примере фосфатов трехвалентных металлов.

Краткое описание методов получения. В работе [2] было показано, что в ходе получения ферромагнитных жидкостей (ФМЖ) с использованием олеиновой кислоты в качестве ПАВ в них протекают окислительные процессы, ухудшающие качество ФМЖ, а в [3] установлен полимодальный характер распределения частиц магнетита в ФМЖ с водной или углеводородной дисперсионной средой. Для направленного воздействия на характер распределения по размерам частиц дисперсной фазы ФМЖ с целью сужения и сдвига кривой распределения частиц в область их меньшего размера, было предложено не вводить ПАВ (олеиновую кислоту) в состав магнитной жидкости в виде индивидуального соединения, а получать ее в процессе осаждения оксида железа (II, III) в результате обменного взаимодействия олеата натрия и соляной кислоты. При этом предполагалось, что олеиновая кислота в момент образования обеспечит эффективную стабилизацию частиц Fe_3O_4 на стадии роста, создав тем самым предпосылки для получения высококачественной магнитной жидкости [4]. Получение ФМЖ осуществляли путем добавления к подкисленному HCl раствору $FeSO_4$ и $FeCl_3$ водного раствора олеата натрия и гидроксида натрия. Осадок отделяли декантацией, промывали и диспергировали в декане. Кривые распределения по размерам частиц оксида железа (II, III) для магнитных жидкостей, полученных традиционным и предложенным способами, имеют максимумы в области 9,6 и 4,3 нм соответственно. При этом дисперсная фаза магнитной жидкости, полученной вторым способом, характеризуется более узким распределением частиц по размерам. Учитывая положительный результат, в дальнейшем мы широко использовали способ стабилизации коллоидов за счет ПАВ, образующихся в процессе получения коллоидных частиц.

Большие возможности управления физико-химическими процессами дает метод химической самосборки на межфазной границе несмешивающихся жидкостей [1]. Регулируя условия проведения процесса восстановления металла, его можно получить в виде коллоида в одной из несмешивающихся жидких фаз в виде пленки на границе раздела фаз или стенках сосуда, добываясь покрытия пленкой определенной части сосуда. Обзор работ по межфазному получению и свойствам некоторых нанокристаллических металлов и их соединений проведен нами ранее [5]. Итоги, учитывающие и более поздние результаты, представлены в табл. 1 и прокомментированы ниже.

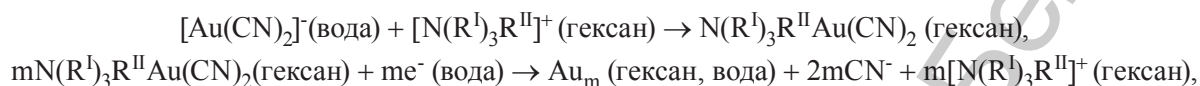
Т а б л и ц а 1. Результаты исследований металлов, оксидов, сульфидов и гидроксидов, полученных межфазным синтезом

Фазовый состав полученной дисперсной фазы	Двухфазная система	Результаты исследования					Литература
		ОКР, нм	Размер частиц, нм	Форма частиц	Состояние продукта реакции	Область локализации	
Ag _{мет} Ag _{мет} Ag _{мет}	декан/вода	30–50	20–110	сферические	коллоидный раствор	декан	[8,9]
	толуол/вода	–	5–25	сферические	коллоидный раствор	толуол	–
	толуольный раствор полистирола/вода	–	8–15	сферические	коллоидный раствор	толуольный раствор полистирола	[83]
Ag _{мет}	толуольный раствор ПЭПК/вода	–	2–7	сферические	коллоидный раствор	толуольный раствор ПЭПК	[84]
Au _{мет}	гексан/вода	–	1–7	сферические	пленка	гексан	[85]
Au _{мет}	гексан/вода	–	3–30	сферические	коллоидный раствор	водная фаза	[6,7]
Au _{мет}	толуол/вода	–	1–3	сферические	коллоидный раствор	толуол	–
Au _{мет}	толуол/вода с последующей стабилизацией 2-(4-меркапто-метилфенил)-5-фенилоксазолом-1,3	–	1–3 6–15	сферические	коллоидный раствор	толуол	–
Ag–Au _{мет}	толуол/вода	–	1.4–1.8	сферические	коллоидный раствор	толуол	[86]
Ag–Au _{мет}	толуольный раствор ПЭПК/вода	–	1.4–1.8 4–10	сферические	коллоидный раствор	толуольный раствор ПЭПК	[22]
Ag–Au _{мет}	толуол/вода с последующей стабилизацией 2-(4-меркапто-метилфенил)-5-фенилоксазолом-1,3	–	1–2.5	сферические	коллоидный раствор	толуол	–
Рентгеноаморфный палладий Ag, Pd	гексан/вода	–	0.8–2.8	сферические	коллоидный раствор	гексан	–
	гексан/вода	–	1.5–4.6	сферические	коллоидный раствор	гексан	–
Cu, Cu ₂ O	гексан/вода	5–15	агрегаты	–	коллоидный раствор или осадок в зависимости от условий восстановления	органическая или водная фаза в зависимости от условий восстановления	[87]
Cu, Cu ₂ O	гексан/этанол	5–7	агрегаты	–	коллоидный раствор или осадок в зависимости от условий восстановления	органическая или спиртовая фаза в зависимости от условий восстановления	[87]
Ni, Ni ₃ B	гексан/вода	4–6	2–6	сферические, объемные скопления	коллоидный раствор	водная фаза	[11]
	гексан/этанол	4–7	6–8	сферические, объемные скопления	коллоидный раствор	водная фаза	

α -Co	гексан/вода	4-5	5,9	сферические агрегаты частиц	коллоидный раствор	гексан, водная фаза	[12]
β -Co	толуол/вода	5-6	4,1		дисперсный осадок	толуол	
α -Co	гексан/этанол	6-8	5,9			этанол	
β -Co		6-8	8,9			гексан, водная фаза	[12]
Pd	гексан+хлороформ/вода	7-8	6-14	сферические агрегаты частиц	коллоидный раствор		
CuO, олеат меди	октан/вода	3,2	2-10	сферические	коллоидный раствор	октан	[17, 18]
ZnO	декан/вода, комн. темп., избыток гидроксида натрия	-	2-10	неправильной формы	на границе раздела фаз	-	[88]
ZnO	декан/вода, 90°C, избыток гидроксида натрия	13,5	длина – 200–600 нм, толщина – 90–150 нм	игольчатые	осадок	водная фаза	[88]
ZnO, олеат цинка	декан/вода, 90°C, стехиометрическое соотношение реагентов	45	100–230	сферические с признаками огранки	золь	декан	[88]
ZnO	декан/этанол, комн. темп., избыток гидроксида натрия	4,8	90–170	сферические	осадок	этанол	[88]
ZnO	осаждение из водных растворов	20	длина – 270–460 нм, толщина – 50–100 нм	игольчатые	осадок	-	[88]
Cu(OH) ₂	декан/вода	10	длина – 270–400 нм, толщина – 50–80 нм	игольчатые	осадок	водная фаза	[87]
CuO	декан/этанол	7	190–390	неправильной формы	осадок	этанол	[17, 18]
Cu(OH) ₂	осаждение из водных растворов	5	100–190	сферические	осадок	-	-
CuS	октан/этанол	8–17,5	агрегаты	-	осадок	водная фаза	-
CuS, Cu ₂ S	осаждение из водных растворов	5–7	агрегаты	-	осадок	-	-
	толуол/вода	3–5	2,7–3,0				
	гексан/вода	2–4	2,5		коллоидный раствор дисперсный осадок	толуол водная фаза гексан водная фаза	[21]
CdS	толуольный раствор полистирола/вода	4–6	4,2	сферические		толуол	
	толуольный раствор ПЭПК/вода	3–5	3,1			толуол	
	толуол/вода	6–8	-				
ZnS	толуольный раствор ПЭПК/вода	4–8	2–6	сферические	дисперсный осадок коллоидный раствор	толуол водная фаза толуол	[19]

Коллоидные растворы золота и серебра получали в результате окислительно-восстановительного взаимодействия борогидрида натрия и комплексного соединения золота N, N, N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммоний-дицианоаурата (I), растворенных соответственно в водной и органической фазах двухфазной системы гексан/вода (декан/вода в случае Ag). Для этого раствор, содержащий комплексное соединение золота в гексане и избыток аммониевой соли, приливали к водному раствору NaBH_4 и перемешивали, не нарушая границы раздела фаз, при комнатной температуре [6, 7].

На примере золота схему протекающих реакций при формировании таких структур, если не выделяется H_2 , можно представить следующим образом:



где $\text{R}^I \equiv \text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{R}^{II} \equiv (\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$.

Золото, образующееся в результате межфазного восстановления, локализуется одновременно в обеих фазах двухфазной системы: в органической – в виде коллоидного раствора золота малинового цвета, в водной – в виде фиолетовой пленки на поверхности стенок реакционного сосуда. Анализ микрофотографий и гистограмм частиц дисперсной фазы свежеприготовленного коллоидного раствора золота в гексане свидетельствует о том, что в результате межфазного синтеза золото кристаллизуется в среде гексана в виде сферических частиц. При этом d_{max} частиц золота составляет 2.6 нм ($\sigma = 0.47$).

В отличие от золота коллоидный раствор серебра коричнево-красного цвета формируется только в органической среде [8, 9]. По мере старения (спустя 3–4 ч) окраска раствора переходит в коричневую, а затем желтую, на дне сосуда появляется серый осадок металлического серебра. Полное обесцвечивание раствора, сопровождающееся выпадением осадка металлического серебра, наблюдается через 7 дней. Рентгенофазовый анализ показал, что дисперсная фаза свежеприготовленного коллоидного раствора образована кристаллическими частицами металлического серебра, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) которых составляет 30–50 нм. По мере старения, сопровождающегося укрупнением частиц, размер ОКР частиц дисперсной фазы коллоидного раствора не изменяется.

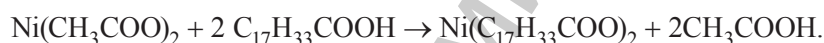
Сравнивая результаты по Ag и Au, отметим, что в отличие от Ag золото образует коллоидные частицы на порядок меньшего размера, которые осаждаются не путем срастания, а формируя фрактальные образования со средним значением фрактальной размерности 1,8, что соответствует механизму агрегации кластер-частица при броуновском движении. Возможная причина такого различия состоит в том, что в осадке, выделенном из коллоидного раствора, наряду с металлическим золотом содержится комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{N}(\text{R}^I)_3\text{R}^{II}$, использовавшийся в синтезе в качестве реагента и не полностью вступивший в реакцию. Это следует из рентгенофотоэлектронных спектров (РФЭС) полученных образцов. В спектре осадка, выделяющегося из коллоидного раствора золота в гексане при старении, наряду с дублетом, характеризующим золото в нулевой степени окисления ($\text{Au } f_{7/2}$ (83.7 эВ) и $\text{Au } f_{5/2}$ (87.4 эВ)), наблюдаются пики, соответствующие энергиям связи 84.7 и 88.8 эВ. Химический сдвиг в сторону больших значений энергии обусловлен, очевидно, присутствием в образце золота в окисленном состоянии [10]. Кроме того, в спектре наблюдается пик N1s при 399.0 эВ.

Пленка, осаждающаяся на стенках реакционного сосуда в водной фазе, согласно данным рентгенофазового анализа, образована кристаллическими частицами металлического золота. Данные рентгенофотоэлектронного анализа подтверждают образование золота в нулевой степени окисления: в спектре наблюдается дублет $\text{Au } f_{7/2}$ (83.7 эВ) и $\text{Au } f_{5/2}$ (87.4 эВ), характерный для металлического золота Au^0 [10]. Согласно электронно-микроскопическим наблюдениям, пленка золота, осаждающаяся на стекле в водной фазе, образована сферическими частицами, объединенными в более крупные агрегаты. Максимум кривой распределения частиц по размерам соответствует 8.2 нм ($\sigma = 0.57$). Комплексное соединение, играя роль ПАВ, способствует формированию более мелких и не склонных к срастанию коллоидных частиц. В то же время некоторая

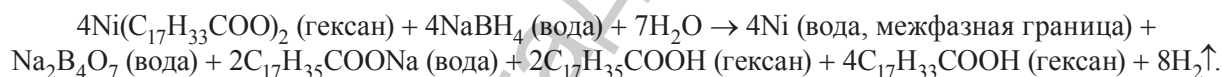
доля частиц Au, лишенная комплексного ПАВ, вырастает до больших размеров и осажается в водной части системы, образуя пленку на стенках сосуда.

Восстановлением борогидридом натрия смешанных N, N, N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийдйодоаргентата (I) и N, N, N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийдицианоурата (I), растворенных соответственно в водной (спиртовой) и гексановой фазах двухфазных систем гексан/вода и гексан/этиловый спирт, в присутствии эквимолярного количества N, N, N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийиодида получены коллоидные растворы совместно восстановленных серебра и золота в гексане. Их оптические спектры характеризуются поглощением в области 300–700 нм с максимумом при 480 нм, что в соответствии с литературными данными характерно для сплава Ag/Au. В РФЭС дисперсной фазы полученных биметаллических органо-золей наряду с дублетом, характеризующим золото в нулевой степени окисления Au 4f (83.7, 87.4 эВ), наблюдаются пики характерные для металлического серебра Ag 3d (368.1, 367.7 эВ). При этом, как следует из результатов количественного анализа фотоэлектронных спектров, поверхность частиц дисперсной фазы обогащена металлическим серебром. Наряду с формированием коллоидных растворов Ag/Au в фазе гексана, в процессе синтеза на стенках реакционного сосуда в водной фазе осажается фиолетовая пленка, образованная, согласно данным РФЭС, частицами металлического золота. Одновременно на границе раздела фаз выделяется осадок серебра.

Целенаправленный выбор реагентов и их концентраций для межфазного синтеза позволяет не только получать коллоидные растворы без специального введения посторонних ПАВ, но и регулировать ход процесса образования дисперсной фазы. В работе [11, 12] в качестве прекурсора для получения наночастиц никеля использовался олеат никеля. Этот выбор обусловлен тем, что олеиновая кислота обладает особыми поверхностно-активными свойствами, которые во многих случаях влияют на размер частиц и их форму. Реакцию получения олеата никеля можно описать следующим уравнением:



К раствору олеата никеля в гексане добавляли водный раствор борогидрида натрия. Соотношение олеата никеля и борогидрида натрия изменяли от 1:5 до 1:30. Реакцию проводили при температуре 20 °С, в результате чего образовались наночастицы никеля:

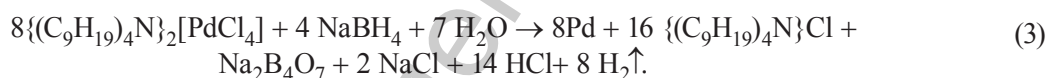


Вследствие межфазного взаимодействия олеата никеля и борогидрида натрия спустя 5÷15 мин после начала перемешивания в водной фазе начинает образовываться коллоидный раствор черного цвета, а на границе раздела фаз – гелеобразный продукт, частично окрашенный в черный цвет. В органической фазе видимых изменений не происходит. Результаты исследования влияния исходных концентраций и соотношений реагентов на состояние продуктов реакции и их локализацию показали, что при концентрации олеата никеля 10^{-2} м и 5÷20-кратном избытке восстановителя коллоидный раствор черного цвета образуется в водной фазе, увеличение избытка борогидрида натрия в 30 раз приводит к появлению гелеобразного продукта реакции. При постоянном соотношении реагентов (1:20) и увеличении концентрации раствора олеата никеля от 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-2}$ М продукт реакции образуется не только в водной, но и в органической фазе. Дальнейший рост концентрации раствора олеата никеля приводит к смешению фаз и появлению гелеобразной массы во всем объеме. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что оптимальными для получения никеля в виде водного коллоидного раствора – это концентрация раствора олеата никеля 10^{-2} М, соотношение олеат никеля/борогидрид натрия 1:20.

Наиболее интересным и нуждающимся в дополнительном исследовании является вопрос, касающийся низкотемпературного гидрирования двойной связи олеиновой кислоты (такое гидрирование наблюдалось нами и в случае с Cu [5]), так как известно, что гидрирование олефинов имеет место при комнатной температуре только в присутствии благородных металлов, в частности платины. Гидрирование олефиновых группировок переходными металлами, например никелем Ренея, происходит при повышенных температурах.

Подобным образом полученный кобальт [13, 14] в результате межфазного взаимодействия олеата кобальта и борогидрида натрия, растворенных соответственно в гексане (толуоле) и воде (этаноле), образует наночастицы в виде черной коллоидной дисперсии в неполярной или полярной фазе спустя 10–30 мин после начала перемешивания. В некоторых опытах наблюдается образование осадка или темного гелеобразного продукта на границе раздела фаз. На рентгенограмме полученных наночастиц кобальта наблюдаются рефлексы, характерные для кубической структуры кобальта, соответствующие кристаллографическим направлениям [100], [002] и [101]. Помимо упомянутых рефлексов, наблюдаются рефлексы, характерные для кристаллографических направлений [111] и [200], свойственные гексагональной структуре кобальта. Все дифракционные пики уширены, что свидетельствует о нанометровом размере частиц кобальта. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что фаза оксида в полученных наночастицах кобальта отсутствует. Это может быть обусловлено защитными свойствами ПАВ, образующегося *in situ*. При изменении концентрации прекурсора в области 0,01–0,06 М средний размер наночастиц кобальта (4–8 нм) изменяется незначительно. Кроме того, было найдено, что дальнейшее увеличение концентрации прекурсора приводит к взаимному смешению органической и неорганической фаз и образованию гелеобразного продукта во всем объеме.

Для получения биметаллических частиц нами разработан метод межфазного гетерогенного катализа на примере частиц Pd-Ni [15]. Синтез биметаллических нанодисперсных частиц Pd-Ni осуществляли в два этапа. Суть первого этапа состояла в получении наночастиц палладия в органической фазе, она отражена уравнениями (1)–(3). Реакция (3) восстановления палладия началась сразу же после сливания растворов и начала их перемешивания без нарушения границы раздела фаз. В результате рентгеноаморфный палладий образовывался в органической фазе (гексан, хлороформ) в виде коллоидного раствора черного цвета:



Второй этап заключался в межфазном восстановлении олеата никеля, раствор которого смешивался с коллоидным раствором палладия, не нарушая границу раздела фаз. Процесс межфазного восстановления олеата никеля в присутствии рентгеноаморфного палладия раствором борогидрида натрия начинается после сливания водной и органической фаз и начала их перемешивания. При этом видимые изменения наблюдаются в водной фазе, которая приобретает серый цвет, затем темно-серый, и спустя 1 ч после начала синтеза окрашивается в насыщенный черный цвет. На границе раздела фаз, как и в выше описанном случае, образуется гелеобразный продукт. Органическая фаза к окончанию процесса восстановления становится прозрачной.

Каталитическое действие частиц палладия четко проявляется в том, что межфазный синтез биметаллических частиц заканчивается через 1,2 ч, в то время как в отсутствие Pd центров время реакции составляет 6 ч. В целом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что присутствие палладиевых центров в органической фазе увеличивает скорость реакции межфазного получения частиц никеля. Причем последние, восстанавливаясь, переводят частицы палладия из органической фазы в водную.

Сходные результаты получены и для системы Pd/Co [16], т. е. частицы Pd ускоряют межфазное восстановление кобальта. Локализация Pd/Co частиц определяется соотношением реагентов, следовательно, это, как и в выше описанных случаях, управляемое свойство.

Межфазный синтез без применения посторонних ПАВ можно с успехом применить и для получения коллоидов соединений металлов, а также их частиц определенной формы. В частности, нами получены коллоиды CuO, ZnO, CuS, CdS, ZnS, Cu(OH)₂.

Коллоидный оксид меди (II) в октане получали межфазным взаимодействием олеата меди (II) и гидроксида натрия. В результате в фазе октана образуется коллоидный раствор CuO коричневого цвета с узким распределением частиц в пределах 5–9 нм [17, 18].

В качестве прекурсора для образования наночастиц ZnS использовали олеат цинка (ZnO_2), который получали вследствие обменной реакции между ацетатом цинка и олеиновой кислотой. Сульфид цинка получали в результате межфазного взаимодействия олеата цинка и сероводорода, растворенных соответственно в органической и водной фазах двухфазных систем толуол/вода, толуольный раствор полиэпоксипропилкарбазола (ПЕPC)/вода и толуольный раствор бифенилоксазолтиола/вода. В результате наночастицы ZnS образуются в толуольной фазе в виде седиментационно-устойчивого коллоидного раствора белого цвета [19].

Разумеется, межфазный синтез вряд ли можно рекомендовать для крупнотоннажного производства, однако в сфере нанотехнологий он может эффективно использоваться в тех случаях, когда необходимо получить продукты определенного свойства. В частности, мы показали, что очень простая модификация межфазного синтеза дает возможность его применения для получения пленочных систем, содержащих наноразмерные металлы или их соединения. Например, сульфид кадмия получали в результате межфазного взаимодействия олеата кадмия и сульфида натрия или сероводорода, которые растворяли соответственно в органической и водной фазах двухфазных систем гексан/вода, толуол/вода или толуольный раствор полимера/вода. Для получения тонких пленок, содержащих наночастицы сульфида кадмия, использовали полистирол (PS) и полиэпоксипропилкарбазол (ПЕPC). Методика получения заключалась в следующем. К олеату кадмия, растворенному в гексане, толуоле или толуольном растворе полимера, добавляли водный раствор сульфида натрия или сероводорода. Полученную двухфазную систему перемешивали при комнатной температуре, не нарушая границы раздела фаз. При использовании в качестве осадителя H_2S , продукт межфазного взаимодействия (CdS) образуется в фазе гексана или толуола в виде коллоидного раствора. Однако при использовании в качестве осадителя водного раствора Na_2S коллоидный раствор CdS образуется и в водной, и в органической фазах одновременно. Кроме того, CdS образуется в виде осадка на границе раздела фаз гексан (толуол)/вода. Эти различия обусловлены различиями в поверхностно-активных свойствах олеиновой кислоты и олеата натрия, образующихся в процессе межфазного взаимодействия. Мольное соотношение Cd^{2+}/S^{2-} не влияет на локализацию продуктов реакции. Для изучения влияния концентрации реагентов на дисперсность CdS изменялось мольное соотношение Cd^{2+}/S^{2-} . Показано, что для оптических спектров всех полученных коллоидных растворов CdS характерен гипсохромный сдвиг. Известно, что такой сдвиг обусловлен присутствием очень мелких частиц CdS [20] и квантоворазмерным эффектом. Действительно, полученные частицы величиной 2–3 нм, характеризуются узким распределением по размерам. Более широкое распределение частиц по размерам имеет место для коллоидных растворов, полученных осаждением CdS с использованием Na_2S . Смещение положения люминесцентного пика в направлении коротких длин волн с ~534 до ~311 нм характерно для коллоидных растворов в гексане, которые получены межфазным осаждением с использованием Na_2S и H_2S при мольном соотношении 0,3:1. Для объяснения этого эффекта необходимо проведение дополнительных исследований.

Для изготовления тонких пленок CdS в полимерной матрице полученные коллоидные дисперсии CdS в толуольных растворах полистирола и полиэпоксипропилкарбазола выливали на вращающуюся подложку и высушивали при комнатной температуре. Размер частиц CdS в полимерных пленках составлял ~ 3 нм [21]. Эти результаты демонстрируют возможность использования разработанной технологии для получения коллоидных растворов CdS с контролируемым размером частиц и тонких пленок на основе полистирола и полиэпоксипропилкарбазола.

Подобным образом были получены пленки Ag, Ag–Au [22, 23]. Толщина пленок, содержащих частицы Ag, составила 150 нм. Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о том, что серебро распределено в пленках полистирола в виде дискретных сферических частиц диаметром ~ 9 нм и характеризуются узким распределением по размерам ($\delta = 0.31$). Оптические спектры пленок полистирола с включенными в них наночастицами серебра, полученными межфазным синтезом, обладают четко выраженным максимумом при 420 нм, который соответствует плазмонному пику серебра. В спектрах люминесценции пленки, содержащие частицы металла, при длине возбуждения 350 нм проявляется интенсивный пик при 426 нм, не характерный для пленки полистирола. Очевидно, что использование вышеизложенных методик

позволяет формировать и многослойные пленки, в том числе содержащие в разных слоях разные наночастицы.

Следующим примером эффективности разрабатываемых нами подходов инженерного решения проблем управления физико-химическими процессами может служить управление кристаллизацией фосфатов трехвалентных металлов из расплавов фосфорных кислот.

Фосфаты трехвалентных металлов (ФТМ) – обширный класс соединений различного состава и строения аниона (моно-, ди-, три-, ..., поли-, цикло-, ультра-, смешанные по аниону фосфаты различной степени протонирования и гидратированности), обладающий широким спектром функциональных свойств. Они могут быть использованы (и применяются) в качестве антикоррозионных и износостойких пигментов, люминофоров, сорбентов, катализаторов, твердых электролитов, высокотемпературных клеев, аптипиренов, материалов с различными электрофизическими свойствами и др. Существенным фактором, сдерживающим практическое использование многих соединений этого класса, является сложность их синтеза. Как известно, в большинстве случаев ФТМ получают в ходе взаимодействия соединений металлов с фосфорной кислотой. При этом монофосфаты кристаллизуются (осаждаются) из водных фосфорно-кислотных растворов. Основным способом получения конденсированных ФТМ является кристаллизация из расплавов фосфорных кислот, образующихся в ходе термической конденсации «ортофосфорной» кислоты. Как в случае получения монофосфатов, так и при кристаллизации конденсированных ФТМ определяющим параметром является температура, при которой осуществляется процесс. При этом соотношение реагентов (избыток фосфорной кислоты) играет второстепенную роль. На практике в ходе получения ФТМ вышеуказанными способами далеко не всегда удается добиться требуемой чистоты и выхода целевого продукта. Это обусловлено в первую очередь кристаллизацией сопутствующих метастабильных фаз в процессе концентрирования (упаривания) растворов, а также протеканием трудноуправляемых реакций конденсации фосфорной кислоты при нагревании, склонностью систем $M_2O_3-P_2O_5-H_2O$ к образованию вязких, медленно кристаллизующихся растворов-расплавов. Вероятно также, что именно вышеперечисленные особенности поведения растворов и расплавов фосфорных кислот являются причиной отсутствия систематических исследований взаимодействия в указанных системах. Так, фазовые равновесия в системах $M_2O_3-P_2O_5-H_2O$ детально исследованы лишь для некоторых трехвалентных металлов (Ga, Yb, Eu, Bi, La) и только в области составов с большим избытком фосфорной кислоты. Значительная же часть систем $M_2O_3-P_2O_5-H_2O$ изучена препаративными методами, что не позволяет получить достаточно полное представление о закономерностях взаимодействия в системах, влиянии соотношения реагентов, температуры, природы трехвалентного металла. Отсутствие указанных данных затрудняет целенаправленную разработку надежных методик синтеза ФТМ, а также поиск новых соединений с заданными функциональными свойствами.

Учитывая, что лимитирующим фактором в большинстве известных методик синтеза фосфатов является скорость дегидратации исходных растворов и расплавов. Для устранения вышеперечисленных проблем, возникающих при получении ФТМ, нами предложено новое решение инженерного характера – метод тонкого слоя (МТС) [24]. Согласно МТС, взаимодействие соединений металлов с фосфорной кислотой проводят в слое раствора или расплава толщиной несколько миллиметров, что облегчает испарение летучего компонента (в нашем случае H_2O) и позволяет эффективно влиять на процесс кристаллизации (влагосодержание смесей) путем изменения температуры, регулирования относительной влажности и давления воздушной атмосферы. МТС весьма эффективен также при изучении фазовых равновесий в вязких трудно кристаллизующихся системах, так как в этом случае существенно сокращается время достижения равновесного состояния и устраняется необходимость постоянного перемешивания растворов-расплавов.

К настоящему времени с применением МТС нами изучено взаимодействие в системах $M_2O_3-P_2O_5-H_2O$ для большинства трехвалентных металлов Периодической системы [24–39]: металлы главной подгруппы III группы (Al, Ga, In, Tl), переходные металлы IV периода (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe), лантаноиды (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), а также Y, Bi.

Таблица 2. Фосфаты, кристаллизующиеся в системах $M_2O_3-P_2O_5-H_2O$ по мере повышения температуры и/или снижения влагосодержания

M ^{III}	Ряд последовательно кристаллизующихся фосфатов*	Лит-ра
Al	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$, $Al_3H_{15}(PO_4)_8 \cdot 5H_2O$, $Al(H_2PO_4)_3-C$; $AlH_9(PO_4)_4-I$, $AlH_9(PO_4)_4-II$; $AlH_2P_3O_{10}-I$, $AlH_2P_3O_{10}-II$, $Al(PO_3)_3-C$, $Al_4(P_4O_{12})_3-A$	[27]
Ga	$GaPO_4 \cdot 2H_2O$, $GaH_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Ga_3H_9(PO_4)_6 \cdot 7H_2O$, $Ga_3H_{15}(PO_4)_8 \cdot 5H_2O$, $Ga(H_2PO_4)_3-C$; $GaH_4(PO_4)(P_2O_7)$, $GaH_2P_3O_{10}-I$, $GaH_2P_3O_{10}-II$, $Ga(PO_3)_3-C$	[26]
In	$InPO_4 \cdot 2H_2O$, $InH_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $In_3H_{15}(PO_4)_8 \cdot 5H_2O$, $In(H_2PO_4)_3-B$; $In_3H_7(P_2O_7)_4$, $In_2(H_2P_2O_7)_3$, $InH_2P_3O_{10}-II$, $In_2H_2(P_2O_7)(P_4O_{12})$, $In(PO_3)_3-C$	[29]
Tl	$TlPO_4 \cdot 2H_2O$, $TlH_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $TlH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $TlH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Tl(H_2PO_4)_3$, $TlHP_2O_7$, $Tl(PO_3)_3-C$	[27]
Sc	$ScPO_4 \cdot 2H_2O$, $Sc_3H_{15}(PO_4)_8 \cdot 5H_2O$, $Sc(H_2PO_4)_3-A$, $Sc_3H_7(P_2O_7)_4$, $Sc_2(H_2P_2O_7)_3$, $Sc_3H_3(P_4O_{12})_2$, $Sc(PO_3)_3-C$, $Sc_4(P_4O_{12})_3-A$	[33]
Ti	$Ti(H_2PO_4)_3-A$, $Ti(H_2PO_4)_3-B$, $Ti_4(P_4O_{12})_3-A$, $Ti(PO_3)_3-C$	[37]
V	$V_3H_{15}(PO_4)_8 \cdot 5H_2O$, $V(H_2PO_4)_3-A$, $VH_2P_3O_{10}-III$, $VH_2P_3O_{10}-I$, $VH_2P_3O_{10}-II$, $V_4(P_4O_{12})_3-A$, $V(PO_3)_3-C$	[31]
Cr	$CrPO_4 \cdot 6H_2O$, $CrH_2P_3O_{10}-III$, $CrH_2P_3O_{10}-I$, $CrH_2P_3O_{10}-II$, $Cr_4(P_4O_{12})_3-A$, $Cr(PO_3)_3-C$, $Cr(PO_3)_3-G$	[30]
Mn	$MnPO_4 \cdot 1,5H_2O$, $Mn_2(H_2P_2O_7)_3$, $\alpha-MnHP_2O_7$, $\beta-MnHP_2O_7$, $\gamma-MnHP_2O_7$, $MnH_2P_3O_{10}-I$, $Mn(PO_3)_3$	[24]
Fe	$FePO_4 \cdot 2H_2O$, $FeH_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Fe_3H_{15}(PO_4)_8 \cdot 5H_2O$, $Fe(H_2PO_4)_3-A$; $Fe(H_2PO_4)_3-B$, $FeH_9(PO_4)_4-I$, $FeH_4(PO_4)(P_2O_7)$, $\beta-FeHP_2O_7$, $FeH_2P_3O_{10}-I$, $FeH_2P_3O_{10}-II$, $Fe(PO_3)_3-C$	[25]
La	$LaPO_4 \cdot nH_2O$, $LaPO_4$, $La(PO_3)_3-I$, $LaP_5O_{14}-I$	[28]
Ce	$CePO_4 \cdot nH_2O$, $CePO_4$, $Ce(PO_3)_3-I$, $CeP_5O_{14}-I$	[28]
Pr	$PrPO_4 \cdot nH_2O$, $PrPO_4$, $Pr(PO_3)_3-I$, $PrP_5O_{14}-I$	[34]
Nd	$NdPO_4 \cdot nH_2O$, $Nd(H_2PO_4)_3$, $NdPO_4$, $Nd(PO_3)_3-I$, $NdP_5O_{14}-I$	[35]
Sm	$SmHPO_4(NO_3) \cdot 3H_2O$, $SmPO_4 \cdot nH_2O$, $SmH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Sm(H_2PO_4)_3$, $SmPO_4$, $Sm(PO_3)_3-I$, $SmH(PO_3)_4-I$, $SmP_5O_{14}-I$	[28]
Eu	$EuHPO_4(NO_3) \cdot 3H_2O$, $EuPO_4 \cdot nH_2O$, $EuH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Eu(H_2PO_4)_3$, $EuPO_4$, $Eu_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$, $Eu(PO_3)_3-I$, $EuH(PO_3)_4-II$, $EuH(PO_3)_4-I$, $EuP_5O_{14}-I$	[28]
Gd	$GdHPO_4(NO_3) \cdot 3H_2O$, $GdH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Gd(H_2PO_4)_3$, $Gd_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$, $Gd(PO_3)_3-C$, $Gd(PO_3)_3-I$, $GdH(PO_3)_4-II$, $GdH(PO_3)_4-I$, $GdP_5O_{14}-I$	[28]
Tb	$TbHPO_4(NO_3) \cdot 3H_2O$, $TbH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Tb(H_2PO_4)_3$, $TbH_3(PO_4)_2$, $Tb_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$, $Tb(PO_3)_3-C$, $Tb(PO_3)_3-II$, $TbH(PO_3)_4-II$, $TbP_5O_{14}-II$	[28]
Dy	$DyHPO_4(NO_3) \cdot 3H_2O$, $DyH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Dy(H_2PO_4)_3$, $DyH_3(PO_4)_2$, $Dy_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$, $Dy(PO_3)_3-C$, $Dy(PO_3)_3-II$, $DyH(PO_3)_4-II$, $DyP_5O_{14}-II$	[28]
Ho	$HoHPO_4(NO_3) \cdot 3H_2O$, $HoH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $HoH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, $HoH_3(PO_4)_2$, $Ho_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$, $HoHP_2O_7$, $Ho(PO_3)_3-C$, $Ho(PO_3)_3-II$, $HoH(PO_3)_4-II$, $HoP_5O_{14}-II$	[28]
Er	$ErHPO_4(NO_3) \cdot 3H_2O$, $ErH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $ErH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, $ErH_3(PO_4)_2$, $Er_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$, $ErHP_2O_7$, $Er(PO_3)_3-C$, $Er(PO_3)_3-II$, $ErH(PO_3)_4-II$, $ErP_5O_{14}-II$	[28]
Tm	$TmHPO_4(NO_3) \cdot 3H_2O$, $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, $TmH_3(PO_4)_2$, $Tm_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$, $TmHP_2O_7$, $Tm(PO_3)_3-C$, $Tm_4(P_4O_{12})_3-A$, $Tm(PO_3)_3-II$, $TmP_5O_{14}-II$	[28]
Yb	$YbHPO_4(NO_3) \cdot 3H_2O$, $YbH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $YbH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, $YbH_3(PO_4)_2$, $Yb_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$, $YbHP_2O_7$, $Yb(PO_3)_3-C$, $Yb_4(P_4O_{12})_3-A$, $Yb(PO_3)_3-II$, $YbP_5O_{14}-II$	[32]
Lu	$LuHPO_4(NO_3) \cdot 3H_2O$, $LuH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $LuH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, $LuH_3(PO_4)_2$, $Lu_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$, $LuHP_2O_7$, $Lu(PO_3)_3-C$, $Lu_4(P_4O_{12})_3-A$, $Lu(PO_3)_3-II$, $LuP_5O_{14}-II$	[36]
Y	$YHPO_4(NO_3) \cdot 3H_2O$, $YH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $YH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, $YH_3(PO_4)_2$, $Y_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$, YHP_2O_7, $Y(PO_3)_3-C$, $Y(PO_3)_3-II$, $YH(PO_3)_4-II$, $YP_5O_{14}-II$	[28]
Bi	$BiPO_4 \cdot 2H_2O$, $BiPO_4$, $Bi_2P_4O_{13}$, $Bi(PO_3)_3$, $BiH(PO_3)_4-I$, $BiP_5O_{14}-I$	[38]

* Жирным шрифтом выделены впервые синтезированные соединения.

Основные результаты исследований взаимодействия в системах $M_2O_3-P_2O_5-H_2O$ в интервале температур 20–300 °С, отражающие последовательность кристаллизации ФТМ с повышением температуры и/или снижением влагосодержания исходных композиций ($P_2O_5: M_2O_3 = (3-10) : 1$), приведены в табл. 2. Как следует из данных табл. 2, в ходе исследования синтезировано более 200 соединений, среди которых более 80 фосфатов получены впервые. Все новые соединения охарактеризованы и идентифицированы с применением РФА, ИК-спектроскопии, химического анализа, тонкослойной и бумажной хроматографии. Исследовано их термическое поведение при нагревании до 1000 °С. В табл. 3 приведены соединения, для которых методом рентгенострук-

турного анализа установлено их кристаллическое строение. Кроме того, для более половины количества синтезированных соединений определены и/или уточнены основные кристаллографические характеристики: пространственная группа (пр. гр.), параметры элементарной ячейки (a , b , c , β) и Z – количество формульных единиц в элементарной ячейке [50].

Таблица 3. ФТМ, кристаллическое строение которых изучено методом рентгеноструктурного анализа

ФТМ	Пр. гр.	a , Å; α , град	b , Å; β , град	c , Å; γ , град	Z	Лит-ра
GaH ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	$P2_1/c$	7,483(1)	7,521(1); 105,82(1)	8,431(1)	2	[40]
In ₂ H ₂ (P ₂ O ₇)(P ₄ O ₁₂)	$Pm\bar{m}n$	12,9398(2)	11,3725(3)	5,0385(1)	2	[41]
SmH(PO ₃) ₃ -I	$P\bar{1}$	7,127(2); 98,83(3)	8,596(3); 112,46(3)	8,890(3); 107,36(3)	2	[42]
EuH(PO ₃) ₃ -I	$P\bar{1}$	7,108(3); 98,93(2)	8,855(3); 112,46(3)	8,852(3); 107,26(3)	2	[42]
In ₃ H ₁₅ (PO ₄) ₈ ·5H ₂ O	$C2/c$	17,0835(5)	9,6795(3); 90,301(2)	17,8776(4)	4	[43]
Ga ₃ H ₉ (PO ₄) ₆ ·7H ₂ O	$P31c$	9,0227(1)	–	16,6389(3)	2	[44]
α -MnHP ₂ O ₇	$P2_1/a$	6,7547(6)	8,3160(7); 113,179(18)	4,8769(5)	2	[45]
TiHP ₂ O ₇	$P2_1/n$	8,78516(15)	9,09283(17); 105,8725(9)	7,24420(12)	4	[46]
β -FeHP ₂ O ₇	$P2_1/n$	7,9756(1)	12,8260(2); 98,6404(8)	4,86642(6)	4	[47]
CrH ₂ P ₃ O ₁₀ -II	$P2_1/n$	7,3225(4)	8,6835(6); 102,388(3)	11,6599(7)	4	[48]
InH ₂ P ₃ O ₁₀ -II	$P2_1/n$	7,5332(1)	9,0841(1); 103,9596(7)	11,8600(1)	4	[48]
ErHPO ₄ (NO ₃)·3H ₂ O	Pbcm или Pbc2 ₁	10,1653(4)	11,9178(5)	6,8533(3)	4	[49]

Характеристика и перспективы применения полученных веществ и материалов. Важнейшие особенности полученных веществ и материалов суммированы в табл. 1 и 4. В дополнение к данным таблиц отметим, что методика исследования свойств веществ и материалов изложена в цитируемых статьях и подробно здесь не приводится. Поскольку выяснение состава и свойств дисперсных фракций низкоразмерных систем, как правило, сложная задача, то методы исследования выбирались с учетом специфики исследуемых объектов. В частности, в исследовании ФМЖ использовался метод мессбауэровской спектроскопии при температуре – 100 и – 196 °С, ИК-спектроскопии [4, 51], а также определялись электрофизические характеристики: относительная диэлектрическая проницаемость ξ , удельное сопротивление ρ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ [52, 53].

Было установлено, что мессбауэровские и ИК-спектры образцов ФМЖ, полученных традиционным и предложенным способами, существенно отличаются наличием в последнем случае интенсивного парамагнитного дублета линий спектра на фоне разрешенного секстета магнитной сверхтонкой структуры (МСТС), что можно объяснить как трансформацией МСТС в парамагнитный дублет за счет релаксационного эффекта для ультрадисперсных частиц, так и наличием парамагнитных соединений железа. В ИК-спектре различия обоих препаратов проявляются в области антисимметричных колебаний COO-групп (1500–1700 см⁻¹). Для образцов, полученных первым способом, наблюдаются две полосы поглощения, обусловленные хемосорбированными и химически связанными карбоксилат-ионами, а вторым способом – одна широкая полоса с максимумами при 1540 см⁻¹. Смещение максимума в сторону более низких частот соответствует образованию более прочных связей. С учетом данных мессбауэровской спектроскопии можно сделать вывод, что более прочные связи соответствуют образованию примесного олеата железа, образующегося в параллельной реакции с реакцией, приводящей к формированию магнетита. Во избежание появления примесной фазы в работах по межфазному синтезу мы сохранили принцип невведения посторонних ПАВ, но получали их не по параллельной реакции, а в ходе образования целевого продукта, как ее следствие.

Очевидно, что определенность состава любого материала – важнейшее требование при его практическом использовании. Что касается ФМЖ, способных и к редокс-превращениям, в том числе с участием ПАВ, то воспроизводимость состава важна еще и в связи с тем, что к настоящему времени разработаны математическая модель [54, 55] и методы импедансной спектроскопии [56–60], позволяющие контролировать изменения структуры и свойств технически важных ФМЖ по их электрофизическим характеристикам (ξ , ρ , $\text{tg}\delta$).

Т а б л и ц а 4. Сравнительные характеристики условий получения некоторых ФТМ с помощью МТС и традиционных способов, их практическая значимость

ФТМ	Традиционный способ получения	Получение по МТС	Применение, перспективы использования	
LnPO_4	прокаливание $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 800–1000 °С [69]	кристаллизация при 75–150 °С [35]	компоненты для получения стекол специального назначения, катализаторы органического синтеза, матрицы для получения нелинейных оптических материалов [68–70]	
$\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$	кристаллизация при 250–400 °С, 1–5 сут [69, 72]	кристаллизация при 200–250 °С, 3–10 ч [28]		
$\text{LnP}_5\text{O}_{14}$	кристаллизация при 350–400 °С, 3–5 сут [69, 72]	кристаллизация при 275–325 °С, 5–10 ч [28]		
$\text{Lu}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	–	кристаллизация при 175–200 °С [28]		
$\text{MnPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	взаимодействие $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с H_3PO_4 в присутствии HNO_3 при 100–120 °С 1–3 ч [73]	взаимодействие смеси нитрата и хлорида $\text{Mn}(\text{II})$ с H_3PO_4 при 80–100 °С 10–20 мин [74]	износо- и коррозионно-стойкий пигмент [74]	
$\alpha\text{-MnHP}_2\text{O}_7$	взаимодействие $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с H_3PO_4 в присутствии HNO_3 с выдерживанием при 150–170 °С в течение 2–3 сут [73]	реакция $\text{MnPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ с H_3PO_4 при 240–260 °С в течение 5–10 мин [76]	высокотемпературный протоник, селективный сорбент ионов лития из расплавов солей, реагент для получения художественных пигментов [76]	
$\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-I}$	кристаллизация при 210–260 °С 1–2 сут [78]	кристаллизация при 150–200 °С 2–5 ч [27]	неорганические ионообменники, сорбенты газообразных продуктов основного характера (аммиак, гидразин, гидроксилламин, амины различного состава и др.), протоники, компоненты электрореологических жидкостей, катализаторы органического синтеза, антикоррозионные пигменты в красках и покрытиях для металлических поверхностей, отверждающие агенты в составах на основе жидких стекол, компоненты огнеупорных материалов и др. [78]	
$\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-I}$	кристаллизация при 220–260 °С 1–2 сут [78], продукт загрязнен $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$	кристаллизация при 190–210 °С и пониженном давлении 8–10 ч [80]		
$\text{CrH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-I}$	кристаллизация при 250–270 °С 4 ч [81]	кристаллизация при 200–250 °С 2–4 ч [30]		
$\text{VH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-I}$	кристаллизация при 230–250 °С 1–3 сут [82], продукт загрязнен $\text{VH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$	кристаллизация при 250–270 °С и пониженном давлении 8–10 ч [80]		
$\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-I}$	кристаллизация при 210–240 °С сут [73]	кристаллизация при 175–225 °С 4–6 ч [24]		
$\text{CrH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-III}$	кристаллизация при 230–270 °С 8 ч, продукт загрязнен $\text{CrH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-I}$ [81]	кристаллизация при 150–175 °С 8–10 ч [30]		
$\text{VH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-III}$	–	кристаллизация при 125–175 °С 8–10 ч [31]		
$\text{LnH}_3(\text{PO}_4)_2$	–	кристаллизация при 50–100 °С [28]		перспективные высокотемпературные протоники, ионообменники в расплавах солей, катализаторы органического синтеза, реагенты для получения двойных фосфатов с катионной проводимостью
$\text{Ln}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	–	кристаллизация при 125–150 °С [28]		
LnHP_2O_7	–	кристаллизация при 150–175 °С [28]		
$\text{LnH}(\text{PO}_3)_4$	–	кристаллизация при 225–275 °С [28]		

Вышесказанное относится и к системам на основе наноразмерных металлов, поскольку при их получении тоже могут образовываться примесные фазы. Так, при межфазном формировании частиц никеля образуется примесь Ni_3B [11,12]. Правда, с практической точки зрения, в случае водных коллоидов никеля, обычно неустойчивых вследствие окисления никеля водой, наличие примеси, как и ПАВ, может повысить химическую устойчивость частиц никеля. Действительно, полученные нами водные коллоиды никеля химически и седиментационно устойчивы. Частицы никеля в зависимости от соотношения реагентов могут локализоваться не только в водной, но и в органической фазах, образовывать гель и, что особенно важно, их размеры можно целенаправленно изменять в диапазоне 5 ± 30 нм [12] и соответственно регулировать их магнитные свойства.

Частицы кобальта, не имеющие примесной фазы, исследовались в качестве присадки к смазочным материалам, в частности, на предмет их влияния на противоизносные и антифрикционные свойства индустриального масла [14]. Данные триботехнических испытаний показали, что модифицированное наночастицами кобальта размером 2–12 нм ($d_{cp} = 4$ нм), полученными в результате межфазной реакции, масло И-40А улучшает свои противоизносные свойства и может использоваться в механизмах, работающих при нагрузках до 1000Н.

Весьма перспективным видится применение нанокластеров металлов в мишенной терапии онкологических заболеваний. В настоящее время успешно развивается новое научное направление, связанное с введением нанокластеров тяжелых металлов в клетки опухолевых тканей с последующим их локальным нагревом как лазерным, так и стационарным ВЧ-излучениями [61, 62]. В основе первого подхода используется лазерное излучение определенной длины волны, соответствующее частоте плазмонного резонанса в кластерах металла. В этом случае при определенной мощности излучения происходит разогрев кластера до температуры, приводящей к деструкции раковой клетки. Однако данный метод имеет существенные недостатки. Прежде всего это малая зона облучения и небольшая глубина проникновения в ткани. В совместной с Объединенным институтом ядерных исследований (г. Дубна) работе [63] формулируется новый подход к локальному разогреву кластеров металлов в биологических средах на основе использования импульсного СВЧ излучения [64], глубина проникновения которого составляет 15–20 см. Разрабатываемые подходы могут быть использованы для дальнейшего развития методов мишенной терапии пигментной меланомы. В случае подходящего инкорпорирования нанокластеров тяжелых металлов, как и при использовании комплексов «метилтионин хлорид – ^{131}I » и «метилтионин хлорид – ^{241}At », комплекс типа «метилтионин хлорид – нанокластеры золота» будет селективно накапливаться клетками пигментной меланомы и связываться с меланином. При воздействии СВЧ-излучения определенной длины волны, которое не поглощается нормальными клетками, не содержащими меланин и комплекс типа «метилтионин хлорид – нанокластеры золота», излучение будет поглощаться только раковыми клетками, содержащими нанокластеры металла, нагревая их до высокой температуры и приводя к разрушению. Развиваемые подходы могут оказаться весьма перспективными при совершенствовании методов мишенной терапии раковых заболеваний. Они во многих отношениях выгодно отличаются от традиционных подходов с использованием различных радионуклидов. В связи с этим наиболее перспективными являются дальнейшие исследования с моноклональными антителами, содержащими инкорпорированные нанокластеры тяжелых металлов и обладающими повышенной способностью связывания с раковыми клетками.

Большой интерес представляет использование наноразмерных частиц в различных пленочных системах. В работе [65] с помощью метода углового мультиплексирования осуществлена запись высококачественных наложенных объемных голограмм в толстослойной (~0,11 см) самопроявляющейся светочувствительной среде – активированном красителем желатиновом геле. Показана возможность улучшения эксплуатационных характеристик получаемых мультиплексных голограмм за счет допирования такой среды наночастицами серебра с диаметром 2–5 нм.

Частицы серебра также существенно влияют на электропроводящие и электролюминесцентные пленочные системы [66] на основе органических электролюминесцентных материалов, вызывая металлическую проводимость уже при 50–70 °С [67]. Они позволяют уменьшить электролюминесцентный порог и существенно увеличить свечение. Оптимальные условия получения предлагаемых структур определяются оболочками наночастиц и их концентрациями. Сильные локальные электри-

ческие поля, создаваемые наночастицами, очевидно, улучшают условия инъекции. Частицы металла, изменяя форму потенциального барьера, улучшают условия туннелирования электронов [68].

Были разработаны высоколюминесцентные нанокпозиционные пленки на основе полифлуорена с включенными наночастицами CdS [23]. Под воздействием излучения электронов высокой энергии наблюдалась сильная катодоллюминесценция. Спектры люминесценции обусловлены эмиссией как полифлуорена, так и наночастиц CdS, образуя в результате белое свечение. Показано, что введение CdS увеличивает радиационную стабильность пленок полифлуорена при нормальных условиях, что позволяет использовать полученные нанокпозиционные материалы для получения жидкокристаллических экранов.

В целом полимеры и другие π -конъюгированные соединения, содержащие наночастицы металлов, широко применяются в различных областях науки и техники. Присутствие наночастиц металлов делает проводящими даже диэлектрические органические материалы, обеспечивая электронный тип проводимости. Наличие органической оболочки на поверхности наночастиц металлов может изменять проводимость нанокпозитивов и рабочие функции. Оптические и электрофизические свойства как полимера, так и наночастиц также существенно изменяются. Такие материалы могут найти применение в качестве проводников, проводящих покрытий, клейких паст, уплотнителей, материалов для катодов в органических электронных устройствах, электродов для батарей, защитных электростатических фильтров, антистатических упаковок, сенсоров, сцинтилляторов и др. Полимеры, содержащие наночастицы полупроводников, обладающие хорошими люминесцентными свойствами, могут также быть перспективными материалами для фосфоресцирующих сцинтилляторов люминесцентных экранов и электролюминесцентных устройств. Более подробно вопросы физики пленочных систем, разработанных совместно с Институтом физики НАН Беларуси, рассмотрены в работах [23, 68].

В табл. 4 приведен ряд наиболее характерных примеров, демонстрирующих преимущества МТС в сравнении с традиционными способами получения ФТМ, наиболее интересных с точки зрения их практического использования.

В результате проведенных исследований выявлены закономерности кристаллизации фосфатов трехвалентных металлов из растворов и растворов-расплавов фосфорных кислот; разработаны надежные методики синтеза большого количества известных и более 80 новых соединений (табл. 2). Полученные данные наряду с изучением строения и физико-химических свойств синтезированных фосфатов являются основой для разработки подходов к целенаправленному поиску и синтезу фосфатов трехвалентных металлов с заданными функциональными свойствами.

В заключение отметим, что приведенные в статье данные, объединенные общим «инженерным» подходом к модифицированию обычных химических процессов путем проведения их в тонком слое на границе раздела фаз полярная/неполярная жидкости или реакционная среда/атмосфера, позволяют в соответствующих случаях получать вещества в наноразмерном диапазоне величины их частиц, целенаправленно изменять распределение получаемых частиц по размерам, избежать применения посторонних ПАВ, получать частицы (пленки) на границе раздела фаз, включая поверхность твердой фазы, локализовать выделение наночастиц в полярной или неполярной жидкой фазе, повысить устойчивость коллоидных частиц к окислению, путем несложной модификации получать системы, способные к формированию тонких пленок, а также сократить время синтеза, снизить температуру процесса, повысить чистоту синтезируемого ФТМ (фосфата трехвалентного металла), получать новые соединения, которые другими способами не удастся синтезировать, стандартизировать условия кристаллизации и, как результат, выявить общие закономерности формирования ФТМ в растворах и расплавах фосфорных кислот (влияние состава исходных смесей, температуры, природы катиона на состав, строение, свойства кристаллизующихся фосфатов), разрабатывать эффективные надежные способы получения ФТМ, обладающих важными практически значимыми свойствами.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИИ физико-химических проблем, химического и физического факультетов БГУ, Института физики НАН Беларуси, Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна) за участие в экспериментальной работе и теоретических обобщениях.

Литература

1. Лесникович А. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2003. № 4. С. 5–25.
2. Lesnikovich F. I., Shunkevich T. M., Naumenko V. N., Vorobyova S. A. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1990. Vol. 85. P. 14–16.
3. Шункевич Т. М., Лесникович А. И., Байков М. В., Воробьева С. А. // *Коллоид журн.* 1983. № 5. С. 1030–1032.
4. Мушинский В. В., Собаль Н. С., Холмецкий А. Л., Воробьева С. А., Лесникович А. И. // *Вестн. БГУ. Сер. 2.* 1999. № 1. С. 16–20.
5. Лесникович А. И., Воробьева С. А. // *Избр. науч. тр. БГУ. Т. 5. Мн.: БГУ, 2001. С. 60–72.*
6. Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И., Тявловская Е. А. // *Докл. НАН Беларусі.* 2000. Т. 44, № 1. С. 57–60.
7. Vorobyova S. A., Sobal N. S., Lesnikovich A. I. // *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. and Eng. Asp.*, 2000. Vol. 176, N 2–3. P. 271–275.
8. Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И. // *Докл. НАН Беларусі.* 1998. Т. 42, № 4. С. 74–78.
9. Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Sobal N. S. // *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. and Eng. Asp.* 1999. Vol. 152, N 3. P. 375–379.
10. Нефедов В. И. *Рентгенофотоэлектронная спектроскопия химических соединений.* М., 1984.
11. Кудлаш А. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И. // *Вестн. БГУ. Сер. 2.* 2006. № 2. С. 7–12.
12. Kudlash A. N., Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2008. Vol. 69, N 7. P. 1652–1656.
13. Кудлаш А. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И., Янушкевич К. И. // *Вестн. БГУ. Сер. 2.* 2008. № 1. С. 22–32.
14. Kudlash A. N., Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I. // *Magnetohydrodynamics.* 2008. Vol. 44, N 1. P. 11–18.
15. Кудлаш А. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И., Тявловская Е. А. // *Вестн. БГУ. Сер. 2.* 2007. № 2. С. 37–43.
16. Кудлаш А. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И. // *Физика и химия высокоэнергетических систем: Сб. материалов Всерос. конф. молодых ученых. 22–25 апреля 2008 г., г. Томск.* С. 419–423.
17. Воробьева С. А., Мушинский В. В., Лесникович А. И. // *Докл. АН Беларусі.* 1997. Т. 41, № 4. С. 62–65.
18. Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Mushinskii V. V. // *Colloid and Surfaces, A: Physicochem. and Eng. Asp.* 1999. Vol. 150. N 1–3. P. 297–300.
19. Kudlash A. N., Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Kukhta A. V., Kolesnik E. E. // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures.* 2007. P. 320–323.
20. Weller H., Schmidt H. M., Koch U., Fojtik A., Baral S., Henglein A., Kunath W., Weiss K., Dieman E. // *Chem. Phys. Lett.* 1986. N 6. P. 557.
21. Kudlash A. N., Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Kukhta A. V., Kolesnik E. E. // *Optical materials.* 2008. Vol. 30. P. 1304–309.
22. Nichik M. N., Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Kukhta A. V., Kolesnik E. E. // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures.* 2007. P. 336–339.
23. Kukhta A. V., Kolesnik E. E., Lesnikovich A. I., Nichik M. N., Kudlash A. N., Vorobyova S. A. // *Synth. & Reactivity Inorg. Metal-Org. Nano-Metal Chem.* 2007. N 37. P. 333–339.
24. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // *Журн. неорган. химии.* 1994. Т. 39, № 8. С. 1386–1390.
25. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // *Журн. неорган. химии.* 1995. Т. 40, № 5. С. 849–852.
26. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // *Журн. неорган. химии.* 1995. Т. 40, № 11. С. 1907–1913.
27. Selevich A. F., Lesnikovich A. I. // *Phosphorus Res. Bull.* 1996. Vol. 6. P. 277–280.
28. Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // *Phosphorus Res. Bull.* 1999. Vol. 10. P. 171–176.
29. Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И. // *Журн. неорган. химии.* 2000. Т. 45, № 2. С. 305–313.
30. Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // *Phosphorus Res. Bull.* 2001. Vol. 12. P. 91–98.
31. Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // *Phosphorus Res. Bull.* 2002. Vol. 13. P. 231–234.
32. Selevich A. F., Khurs K. I., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // *Phosphorus Res. Bull.* 2005. Vol. 19. P. 234–239.
33. Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И. // *Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2.* С. 51–56.
34. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // *Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2006. Вып. 3. С. 98–102.*
35. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // *Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Сб. науч. тр. Материалы XX Междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 2–4 октября 2007 г.). Мн., 2008. С. 148–154.*
36. Selevich A. F., Lesnikovich A. I. // *4th International Conference on Chemistry and Chemical Education «Sviridov Readings 2008»: Book of Abstracts.* Minsk: Krasico-Print, 2008. P. 11.

37. Селевич А. Ф., Люцко В. А., Ляхов А. С. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34, № 5. С. 1185–1187.
38. Levchik G. F., Levchik S. V., Selevich A. F., Lesnikovich A. I., Lutsko A. V., Costa L. // Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence. Cambridge (UK): Royal Chem. Soc. 1998. P. 280–289.
39. Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Kovaleva T. B., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 2002. Vol. 13. P. 221–226.
40. Ляхов А. С., Селевич А. Ф., Ивашкевич Л. С. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42, № 1. С. 5–8.
41. Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Selevich A. F., Lesnikovich A. I. // Z. Kristallogr. 2003. Vol. 218. P. 32–36.
42. Палкина К. К., Кузьмина Н. Е., Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48, № 2. С. 208–212.
43. Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Selevich A. F., Lesnikovich A. I. // Z. Kristallogr. 2004. Vol. 219. P. 543–547.
44. Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Selevich A. F., Lesnikovich A. I. // Z. Kristallogr. 2004. Vol. 219. P. 267–271.
45. Ivashkevich L. S., Selevich K. A., Lesnikovich A. I., Selevich A. F., Lyakhov A. S. // Z. Kristallogr. 2006. Vol. 221. P. 115–121.
46. Ivashkevich L. S., Selevich K. A., Lyakhov A. S., Selevich A. F. // Acta Cryst. 2007. Vol. E63. P. i39–i40.
47. Селевич К. А., Ивашкевич Л. С., Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 7. С. 1203–1208.
48. Селевич К. А., Ивашкевич Л. С., Селевич А. Ф. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51, № 10. С. 1665–1670.
49. Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Selevich A. F., Petrusevich Yu. I. // Z. Kristallogr. 2003. Vol. 218. P. 475–579.
50. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., 1971.
51. Kholmetskii A. L., Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Mushinskii V. V., Sobal N. S. // Materials Letters. 2005. Vol. 59. Issue 16. P. 1993–1996.
52. Зубко В. И., Лесникович А. И., Воробьева С. А., Холмецкий А. Л., Сицко Г. Н., Зубко Д. В., Собаль Н. С. // Сб. науч. тр. Низкоразмерные системы. Мн., 2000. С. 27–31.
53. Зубко В. И., Лесникович А. И., Воробьева С. А., Зубко Д. В., Сицко Г. Н. // Сб. науч. тр. Низкоразмерные системы / Под ред. С. А. Маскевича, Ф. Стельмаха, А. К. Федотова. Гродно, ГрГУ, 2003. С. 165–171.
54. Зубко Д. В., Лесникович А. И., Зубко В. И., Сицко Г. Н., Воробьева С. А. // Сб. науч. тр. 11-й Междунар. Плесской конф. по магнитным жидкостям, сентябрь, 2004. Плес (Россия). С. 81–84.
55. Зубко В. И., Лесникович А. И., Зубко Д. В., Романчик В. С., Воробьева С. А., Сицко Г. Н. // Сб. науч. тр. 13-й Междунар. Плесской конф. по нанодисперсным магнитным жидкостям, 9–12 сентября 2008 г. Плес (Россия). С. 107–112.
56. Zubko V., Lesnikovich A., Zubko D., Vorobyova S. A., Sitsko G. // Magnetohydrodynamics 2007. Vol. 43, N 4. P. 459–466.
57. Зубко Д. В., Лесникович А. И., Воробьева С. А., Зубко В. И., Сицко Г. Н. // Сб. науч. тр. 10-й юбилейной Междунар. конф. по магнитным жидкостям, сентябрь, 2002. Плес (Россия). С. 135–141.
58. Зубко В. И., Воробьева С. А., Лесникович А. И., Мушинский В. В., Собаль Н. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. физ.-техн. наук. № 4. 1998. С. 68–72.
59. Zubko D., Zubko V., Lesnikovich A., Vorobyova S., Sitsko G. // Abstracts of the 10th International Conference on Magnetic Fluids, Guarujá-Sao Paulo, Brasil, August 02–06. 2004. P. 168–169.
60. Зубко Д. В., Лесникович А. И., Зубко В. И., Воробьева С. А., Сицко Г. Н. // Сб. тр. 12-й Междунар. Плесской конф. по магнитным жидкостям. Плес (Россия). 2006. С. 107–111.
61. Govogov A. O., Hugh H. // Nanotoday. 2007. Vol. 2, N 1. P. 30–38.
62. Hamad-Schifferli Kimberty, Schwartz John Y., Aaron T. et al. // Nature. 2002. Vol. 415, N 10. P. 152.
63. Лесникович А. И., Воробьева С. А., Ивашкевич О. А., Красавин Е. А., Тютюнников С. И., Каминский А. К., Перельштейн Э. А., Седых С. Н., Шаляпин В. Н., Шмакова Н. // Ядерная физика и нанотехнологии. Дубна, 2008. С. 249–261.
64. Elzhov A. V., Ginzburg N. S., Kaminsky A. K. et al. // Status of 30 GHz facility for experimental investigation of the copper cavity lifetime (CLIC collider project).– Proceedings of 26th Free-Electron Laser Conference (FEL'2004), Trieste, Italy, August 29 – September 3, 2004. P. 318–321.
65. Эфендиев Т. Ш., Катаркевич В. М., Рубинов А. Н., Лесникович А. И., Воробьева С. А., Семенова Е. М. // Сб. науч. тр. VII Междунар. науч. конф. «Лазерная физика и оптические технологии», 17–19 июня 2008 г. Мн., 2008. Т. III. С. 241–244.
66. Kukhta A. V., Kolesnik E. E., Taoubi M. I., Vorobyova S. A., Gartsueva E. M., Lesnikovich A. I. // Proc. of the 11 International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2002 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting, September 23–26, 2002, Ghent, Belgium. P. 457–460.
67. Nichick M. N., Kukhta A. V., Kolesnik E. E., Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Luvovskii A. P. // Proceedings of E-MRS 2006 Spring Meeting, Nice, France, May 29 – June 2, 2006, RPII 34.

68. Kukhta A. V., Kolesnik E. E., Ritchik D. V., Lesnikovich A. I., Nichik M. N., Vorobyova S. A. // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures/ Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2005, 24–27 May 2005, Minsk*. P. 96–99.
69. Литвин Б. Н., Маслобоев В. А. Редкоземельные фосфаты. Л., 1989.
70. Ковчур С. Г., Федорова В. А., Гайдук А. П. Использование редкоземельных элементов для производства цветного стекла. Мн., 1982.
71. Onoda H., Nariai H., Moriwaki A., Maki H., Motooka I. // *J. Mater. Chem.* 2002. Vol. 12, N 6. P. 1754–1760.
72. Чудинова Н. Н. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1979. Т. 15, № 6. 1979. С. 931–941.
73. Селевич А. Ф., Люцко В. А. // *Журн. неорган. химии.* 1984. Т. 29, № 3. С. 629–636.
74. А. с. 1504217 СССР, 1989 / Селевич А. Ф., Люцко В. А., Данильченко Е. П., Нежвицкая Г. Б.
75. А. с. 1526193 СССР, 1989 / Нежвицкая Г. Б., Данильченко Е. П., Люцко В. А., Селевич А. Ф.
76. Пат. 10730 Республика Беларусь, 2008 / Селевич К. А., Лесникович А. И., Селевич А. Ф., Ивашкевич Л. С.
77. Ivashkevich L. S., Selevich K. A., Lesnikovich A. I., Selevich A. F., Lyakhov A. S. // *Z. Kristallogr.* 2006. Vol. 221. P. 115–121.
78. d'Yvoire F. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962. N 6. P. 1224–1236.
79. Селевич К. А., Ивашкевич Л. С., Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // *Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Сб. науч. тр.: Материалы XX Междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 2–4 октября 2007 г.)*. Мн., 2008. С. 174–181.
80. А. с. 1271009 СССР, 1986 / Люцко В. А., Селевич А. Ф.
81. Remy P., Bouille A. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972. N 6. P. 2213–2221.
82. Люцко В. А., Селевич А. Ф. // *Журн. неорган. химии.* 1983. Т. 28. С. 923–926.
83. Ничик М. Н., Воробьева С. А., Кухто А. В., Лесникович А. И. // *Физика и химия наноматериалов: Сб. материалов. Томск (Россия), 2005*. С. 715–717.
84. Kukhta A. V., Kolesnik E. E., Lesnikovich A. I., Nichik M. N., Ritchik D. V., Vorobyova S. A. // *Mat. Sci. Eng. C.* 2006. Vol. 26. P. 1012–1016.
85. Ничик М. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И., Кухто А. В. // *Тез. докл. Третья Всерос. конф. Санкт-Петербург–Хилово, 2006*. С. 120–121.
86. Ничик М. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И., Кухто А. В. // *Свиридовские чтения. Мн., 2006*. С. 58–63.
87. Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И. // *Тез. докл. Первой Всерос. конф. «Химия поверхности и нанотехнология». Россия, 27 сентября–1 октября 1999 г.* С. 23.
88. Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Mushinskii V. V. // *Materials Letters.* 2008. Vol. 58. P. 863–866.

A. I. LESNIKOVICH, S. A. VOROBYOVA, A. F. SELEVICH

CHEMICAL ENGINEERING APPROACH TO PREPARATION AND USE OF SOME SALTS AND NANODISPERSE MATERIALS

Summary

The review of the investigations performed by engineering-modified chemical methods for the purpose of obtaining nano-sized components of various materials and synthesis of trivalent metal phosphates, with the common idea of performing reactions in a thin layer including interphase border, is presented. Data on synthesis, properties and application of nano-sized Au, Ag, Pd, Ni, Co, Cu, Pd/Ni, Pd/Co, CuO, ZnO, CdS, Cu(OH)₂ etc. are presented.

Results of studying reactions in M₂O₃–P₂O₅–H₂O systems (M is trivalent metal) using the developed task-specific thin layer technique are considered. Orders of consecutive crystallization of metal phosphates in each system at increasing temperature and/or decreasing water content have been determined. Reliable techniques for preparation of several hundreds of known and more than eighty new compounds, characterized and identified by XRD, IR-spectroscopy, chemical and thermal analysis, paper chromatography, have been developed. Application and prospects of use for prepared materials and synthesized phosphates are discussed.

УДК 544.43:541.515:544.023.2

Т. Г. ШУТОВА, В. Е. АГАБЕКОВ

МУЛЬТИСЛОЙНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНОЛОВ И ИХ АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА

Институт химии новых материалов НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 18.11.2008)

В настоящее время при разработке новых тонкопленочных материалов и микроустройств широко используются биополимеры, которые могут существенно изменить свои физико-химические свойства под воздействием различных факторов, в том числе свободных радикалов [1–4]. Эта проблема может быть решена путем добавления в систему низкомолекулярных ингибиторов или созданием дополнительного непроницаемого защитного слоя полимера на поверхности материала, что, однако, не всегда возможно, а иногда и нежелательно, особенно в гетерогенных системах, принцип действия которых основан на реакции активного компонента, иммобилизованного в пленке, с реагентом в окружающей среде, например в биосенсорах, каталитических нанореакторах и др. Очевидно, что создание тонкопленочных покрытий с селективной проницаемостью, способных защитить микро/наноструктуры на основе биомолекул от повреждений, весьма актуально.

Моно- и мультислои, формируемые методом послойного осаждения (*layer-by-layer assembly*) путем чередующейся адсорбции компонентов из растворов [5–7], обладают комплексом свойств, позволяющих использовать их для контролируемого создания покрытий толщиной до нескольких сотен нанометров на основе синтетических и природных полимеров, белков, ДНК, наночастиц, а также некоторых низкомолекулярных веществ [5–15]. В основе метода лежит интермолекулярное взаимодействие высокомолекулярных соединений или наночастиц, позволяющее многократно повторять адсорбцию компонентов и получать покрытия с заданными свойствами, адсорбируя необходимое число слоев [5–7]. Формирование полиэлектролитных слоев на поверхности органических или неорганических микрочастиц с последующим растворением ядра позволяет получать микрокапсулы, пригодные для капсулирования высокомолекулярных соединений, белков и наночастиц, в том числе с лекарственными свойствами [7–13].

Проницаемость полиэлектролитных мультислоев и микрокапсул, полученных методом послойного осаждения, зависит от pH среды, температуры и молекулярного веса диффундирующего вещества [8–11], что позволяет селективно регулировать взаимодействие инкапсулированных веществ с высокомолекулярными агентами, например ферментами, в окружающей среде. В то же время, немодифицированные полиэлектролитные капсулы и мультислои проницаемы для соединений с молекулярным весом менее 5000 [8–11]. В таких системах может быть использован иной подход, заключающийся в нанесении на поверхность покрытий слоя активного катализатора, быстро разлагающего диффундирующее вещество [12–15]. Например, уже монослой катализатора или оксида железа, адсорбированный на поверхностях мультислоев гемоглобин/полиэлектролит [12] или полиэлектролитных капсул, содержащих бычий сывороточный альбумин [13], значительно снижает их окисление под действием пероксида водорода.

Недавно была показана возможность формирования мультислойных покрытий и пленок на основе ряда полифенолов сложного строения [16–20]. Фенолы и их производные обладают выраженной способностью тормозить реакцию окисления органических соединений в растворе,

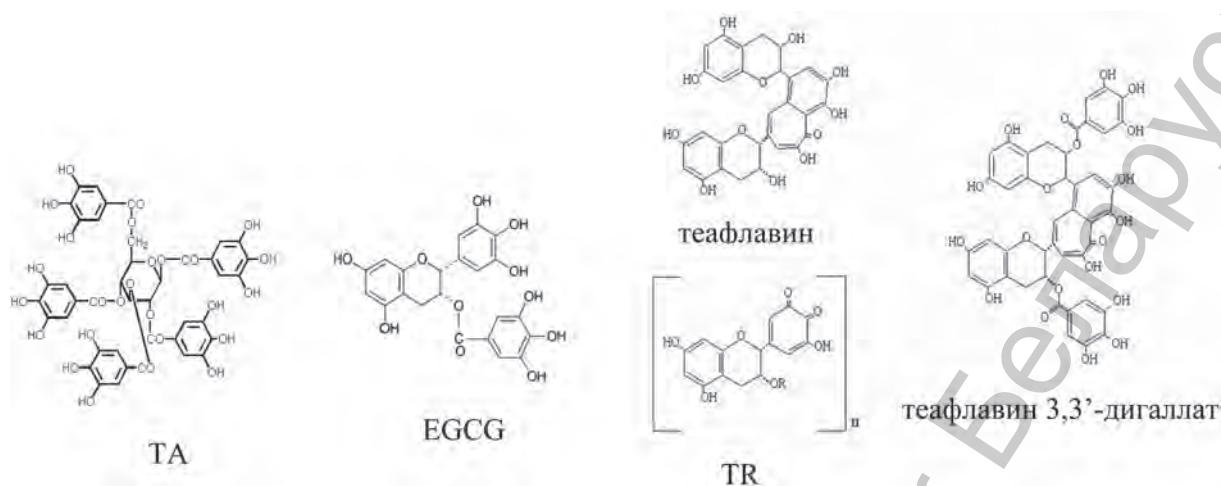


Рис. 1. Химические структуры исследованных полифенолов

реагируя со свободными радикалами [21–23]. Формирование из них активного поверхностного слоя с антиоксидантными свойствами может значительно уменьшить повреждения пленок от воздействия свободных радикалов.

В настоящее время закономерности взаимодействия полифенолов с белками и аминами, а также факторы, влияющие на стабильность, растворимость и другие характеристики комплексов, хорошо исследованы в работах [24–32], однако закономерности взаимодействия окисляющих агентов с наноструктурированными материалами на основе полифенолов практически не изучены, что ограничивает их использование. Сообщалось только о разработке наночастиц желатин/танниновая кислота и казеин /(-)-эпигаллокатехин галлат, сформированных путем прямого комплексообразования [30–32], и исследованы кинетические закономерности адсорбции (-)-эпигаллокатехин галлата (EGCG), танниновой кислоты (ТА), пигмента черного чая теарубигина (TR) на иммобилизованном слое бычьего сывороточного альбумина [33–35].

Недавно была показана возможность использования сформированных методом послойного осаждения мультислоев на основе танниновой кислоты (рис. 1) или пентагаллоилглюкозы с типичными полимерными электролитами такими, как поли(аллиламин гидрохлорид) (РАН), полидиаллилдиметиламмоний хлорид (PDDA) [16], поли(N-винилпиридин) [36], получаемый из природного сырья хитозан [17], а также рядом нейтральных полимеров, а именно поли(N-винилкапролактамом), поли(N-винилпирролидоном), поли(этилен оксидом), поли(N-изопропил акриламидом) [36], как потенциальных материалов с рН контролируемой растворимостью, пригодных для создания препаратов пролонгированного действия. Впервые была показана возможность конструирования тонкопленочных покрытий и полых капсул на основе желатина и природных полифенольных соединений (-)-эпигаллокатехин галлата [20] и теарубигина [37]. Полученные ранее экспериментальные данные позволяют сформулировать некоторые закономерности формирования мультислоев на основе полифенолов.

1. На основе природных полифенольных соединений формируются мультислои с полимерами, содержащими в своей структуре аминогруппы [16,36], полисахаридами [17] и белками [20, 37].

2. В основе взаимодействия между полифенолами и полимерными компонентами в пленках лежат электростатические и гидрофобные связи, причем их нельзя отнести к определенной структуре из-за многообразия реагирующих групп макромолекул. Например, при комплексообразовании с сильным поликатионом PDDA танниновая кислота ведет себя как типичный полианион с $pK_a = 2,3-3,2$, а свойства формируемых со слабыми полиэлектролитами РАН и хитозаном мультислоевых структур указывают на наличие как электростатического взаимодействия между компонентами, так и водородных связей [16, 17]. Для нейтральных полимеров с ТА в работе [36] предложена модель полностью базирующая на гидрофобном взаимодействии. В то же время для мультислоев EGCG (кажущаяся $pK_a = 3-4$ [38]) и TR с белками вклад электростатических сил в преимущественно гидрофобное взаимодействие компонентов незначителен [20].

3. Скорость растворения мультислоев на основе природных полифенолов зависит от рН среды, а также типа полиэлектролита и определяется равновесием отрицательных и положительных зарядов компонентов [16, 17, 36]. Минимальная растворимость комплексов ТА/поликатион наблюдается в области, близкой к нейтральным значениям рН [16, 17].

4. Формирование в одном цикле адсорбции слоев полифенолов по толщине превосходящих линейные размеры соответствующих молекул, что свидетельствует об адсорбции ассоциатов молекул, связанных водородными связями. Толщина бислоев полифенол/поликатион, полифенол/белок (табл. 1) также несколько выше, чем бислоев поликатион/полианион [6–15].

Т а б л и ц а 1. Толщина бислоев полифенол/поликатион и полифенол/протенин (метод кварцевого микровзвешивания)

Полифенол	Поликатион или протенин	рН	Толщина бислоя, нм	Примечание	Лит-ра
ТА	РАН	3	2,0±0,7	Избыточная адсорбция полифенола, толщина слоя ТА на подслое РАН от 2 до 6 нм	[16]
		5,5	2,3±0,8		
		7	2,7±0,7		
		8	1,6±0,5		
	PDDA	4	5,8±0,8	Линейный рост пленки	[16]
		7	5,4±1,0		
		9	3,8±0,9		
EGCG	Хитозан	5	3,3±0,7	< 2 бислоев	[17]
		6,5	5,0–7,0		[20]
	Желатин А	~10	3–4 бислоев		[20]
		>30	> 4 бислоев		
Желатин В	2–4	< 3 бислоев	[20]		
	6–8	> 4 бислоев			
TR	Желатин А	6,5	12,0	Среднее для 10 бислоев	[37]

5. Возможность формирования мультислоев на планарной поверхности и в виде оболочек вокруг растворимых органических или неорганических ядер, что позволяет получать микрокапсулы с диаметром, зависящим от размеров ядер, и толщиной стенок 20–30 нм (рис. 2). Для устойчивости таких капсул в растворе необходимо наличие электростатического взаимодействия между компонентами слоев [20].

6. Проницаемость микрокапсул на основе полифенолов селективно зависит от рН и молекулярного веса диффундирующего вещества, что позволяет использовать их для капсулирования высокомолекулярных соединений [16, 17, 20].

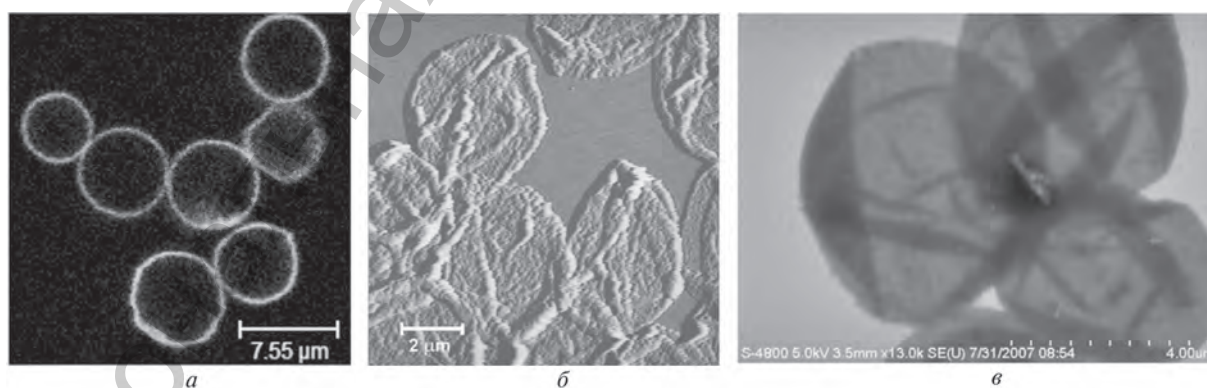


Рис. 2. Микрокапсулы: а – (РАН/ТА)₄, в воде, окрашены флуоресцеином, конфокальный лазерный сканирующий микроскоп *Leica DMI RE2*; б – (хитозан/ТА)₄, после высушивания, атомно-силовой микроскоп *Q-Scope™ 250 Quesant*; в – (GelA/EGCG)₄, после высушивания, сканирующий электронный микроскоп *Hitachi S-4800*

В связи с этим исследование антиоксидантных свойств полифенолов в мультислойных структурах, полученных методом послойного осаждения, несомненно актуально. В данной работе изучены кинетические закономерности взаимодействия стабильных катион-радикалов диаммониевой соли 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) (ABTS⁺) с моно- и мультислоями танниновой кислоты (ТА), (-)-эпигаллокатехин галлата (EGCG) и теарубигина (TR), сформированными методом послойного осаждения, и специфика проявления полифенолами антиоксидантных свойств в мультислоях по сравнению с гомогенными системами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и материалы. Танниновая кислота (ТА), (-)-эпигаллокатехин-3-галлат (EGCG), поли(стирол сульфонат) натрия (PSS, $M_w = 70000$), поли(аллиламин гидрохлорид) (ПАН, $M_w = 70000$), полидиаллилдиметиламмоний хлорид (PDDA, $M_w = 200000$), желатин (тип А, GelA, 300 Блум и тип В, GelB, 225 Блум), пероксидаза хрена (HRP), диаммониевая соль 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) (ABTS), 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота (Trolox), персульфат калия ($K_2S_2O_8$), реактив Фолина–Чокальтеу, карбонат натрия фирмы «Sigma-Aldrich» использованы без дополнительной очистки.

Фракция теарубигинов (TR) выделена из листа черного чая последовательной экстракцией горячей водой, хлороформом, этилацетатом и н-бутиловым спиртом [39]. Выход TR составил 65 мг/100 г исходного сырья. Общее количество полифенолов фракции теарубигинов, определенное методом Фолина–Чокальтеу [21, 22], в пересчете на танниновую кислоту равно $0,87 \pm 0,06$ г/г сухого вещества. Структура теарубигина подтверждена УФ и ИК спектроскопией.

Методика формирования мультислоев. Мультислои на основе полифенолов формировали на обеих сторонах стеклянных подложек с размерами (см) $0,8 \times 2,5 \times 0,1$ путем последовательной чередующейся адсорбции компонентов из их водных растворов с концентрацией 1–3 мг/мл при pH 7,0 для (ПАН/ТА)_n, (ПАН/PSS)_n и (PDDA/PSS)_n или pH 6,0–6,5 для (EGCG/GelA)_n и (TR/GelA)_n. После адсорбции каждого слоя в течение 10–15 мин подложку с пленкой дважды промывали в дистиллированной воде. Для получения мультислоев заданной толщины процесс повторяли необходимое число раз. Готовые пленки хранили в воде и использовали не позднее, чем через 24 ч после формирования.

Мультислои (HRP/PSS)₅/ПАН получали последовательно адсорбируя компоненты, пероксидазу хрена, PSS и ПАН при pH 6,5. Затем на поверхности пленок создавали слой PSS или ТА. Для нанесения слоя ТА использовали раствор с меньшей концентрацией (0,1 мг/мл), чтобы предотвратить изменения структуры ранее сформированных слоев. Тем не менее, данной концентрации достаточно, чтобы сформировать монослой ТА [7].

Количественное определение полифенолов. Количество полифенола в образце пленки оценивали с использованием модифицированного метода Фолина–Чокальтеу [21, 22]. Стеклянные подложки с мультислоями, содержащими полифенол, помещали в 6 мл дистиллированной воды и добавляли 1 мл реагента Фолина–Чокальтеу. Содержимое тщательно перемешивали и оставляли на 7–8 мин при комнатной температуре, после чего добавляли 10 мл 7%-ного раствора Na_2CO_3 . Объем смеси доводили до 20 мл водой и оставляли на 2 ч. Концентрацию полифенола определяли по поглощению при $\lambda = 765$ нм (спектрофотометр *Solar CM2203*). Для калибровки использовали раствор индивидуального соединения. Предварительно было показано, что влияние ПАН и желатина на определение полифенолов незначительно. Полученные данные усредняли по трем независимым измерениям.

Приготовление сток-раствора катион-радикала ABTS⁺. Сток-раствор катион-радикала ABTS (ABTS⁺) готовили по методу [23]. К 5 мл водного раствора ABTS с концентрацией $7 \cdot 10^{-3}$ М добавляли 88 мкл 0,14 М раствора $K_2S_2O_8$ и оставляли на сутки в темноте при комнатной температуре. Полученный раствор реагента, имеющего насыщенный сине-зеленый цвет, хранили в темноте при + 2 °С и перед использованием разбавляли дистиллированной водой (pH 7,0) таким образом, чтобы его поглощение (A_0) при 734 нм было менее 1,4 ($l = 1,0$ см, $\epsilon = 1,4 \cdot 10^4$ М⁻¹ см⁻¹ [23]). Различия значений A_0 в сериях не превышало $\pm 0,05$.

Реакция ABTS⁺ с растворами компонентов пленок. К 2 мл водного раствора ABTS⁺ (рН 7,0), находящегося в ячейке спектрофотометра при постоянном перемешивании, добавляли 5–25 мкл раствора, содержащего 0,5 мг/мл исследуемого полифенола, полиэлектролита или желатина, и фиксировали изменение оптической плотности (A_t) при 734 нм во времени. Для исследования взаимодействия полиэлектролитов с ABTS⁺ к 2 мл раствора катион-радикала добавляли 5 мкл раствора полиэлектролита с концентрацией 3 мг/мл. Trolox был использован в качестве стандартного соединения. В отсутствие в системе полифенолов происходит очень медленное обесцвечивание раствора катион-радикала ABTS⁺ в результате протекания побочных реакций распада катион-радикала. Добавление таких полиэлектролитов, как PSS, PАН и PDDA практически не влияет на скорость этой реакции. Желатин в количестве 0,03–1,9 мг на 1 мг EGCG не оказывает существенного влияния на определение EGCG в растворе после 20 мин реакции.

Обесцвечивание ABTS⁺ мультислоями, содержащими полифенол. Подложка с нанесенными на нее мультислоями (PАН/полифенол)_n или (желатин/полифенол)_n, (PАН/PSS)₄ или (PDDA/PSS)₄ помещалась в 2,0 мл постоянно перемешиваемого раствора ABTS⁺ и фиксировалось уменьшение значения A_t во времени. Момент погружения подложки был принят за начало реакции t_0 .

Методика ингибирования пероксидазного окисления ABTS в растворе (HRP метод) и ее модификация HRP метода для мультислоев. К раствору, содержащему $1,2 \cdot 10^{-3}$ М ABTS и $2,0 \cdot 10^{-5}$ М H₂O₂ при рН 6,5, добавляли ТА таким образом, чтобы его конечная концентрация в растворе составляла $(0,5–17,0) \cdot 10^{-6}$ М, затем реакцию инициировали, добавляя $5 \cdot 10^{-4}$ мг/мл HRP, и регистрировали кинетику накопления катион-радикала ABTS⁺.

Метод основан на торможении появления катион-радикалов ABTS⁺ в системе «мультислой (HRP/PSS)_n – раствор H₂O₂ – ABTS» слоем ТА, адсорбированным на поверхности пленки. Подложку с предварительно сформированными на ней мультислоями, содержащими пероксидазу хрена, помещали в раствор $1,0 \cdot 10^{-3}$ М ABTS и 0,1 М H₂O₂ при постоянном перемешивании и следили за появлением катион-радикала ABTS⁺ в растворе. Более высокая концентрация H₂O₂ в данной системе связана с особенностями протекания реакций в мультислоях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кинетика реакции ABTS⁺ с полифенолами в растворе. На рис. 3 приведено изменение оптической плотности раствора ABTS⁺ после добавления растворов различных фенольных соединений. На начальных участках кинетических кривых в течение 0,5–3,0 мин наблюдается быстрое уменьшение интенсивности максимума поглощения с $\lambda = 734$ нм, сменяющееся продолжительной стадией медленного распада ABTS⁺, который с незначительной скоростью происходит даже после 2–3 ч реакции. Такой вид кинетических кривых свидетельствует о сложном механизме реакции ABTS⁺ и полифенолов в растворе. Подобные кинетические кривые ранее наблюдались для ТА и других антиоксидантов, например сложных соединений класса флавоноидов, и были объяснены участием в реакции продуктов окисления полифенолов, образовавшихся на начальных стадиях реакции [40].

Для Trolox, часто используемого как стандарт при оценке антиоксидантных свойств соединений [41–42], медленный период на кривых распада ABTS⁺ не наблюдается (рис. 3, а). Оцененная из зависимости изменения абсорбции на длине волны 734 нм через 6 мин от концентрации ингибитора в растворе способность улавливать радикалы (RSA) для Trolox равна $1,8 \pm 0,4$. Этот параметр показывает количество катион-радикалов ABTS⁺, реагирующих с одной молекулой ингибитора, при их избытке в системе. Его величина хорошо согласуется с литературными данными [41, 43], согласно которым для Trolox $RSA = 2$. Для полифенолов трудно достичь полного протекания реакции, поэтому для оценки RSA в системах, содержащих полифенолы, использовали величины A_0 – A_t , полученные через 20 мин после начала реакции. Рассчитанные величины RSA равны $23,2 \pm 3,2$ и $11,5 \pm 1,9$ для ТА и EGCG соответственно. Через 24 ч величина RSA для EGCG достигает $13,8 \pm 0,7$. Для многих полифенолов, включая галловую кислоту, около 1,92 катион-радикала ABTS⁺ реагирует с одной –ОН группой при достаточно большом времени протекания

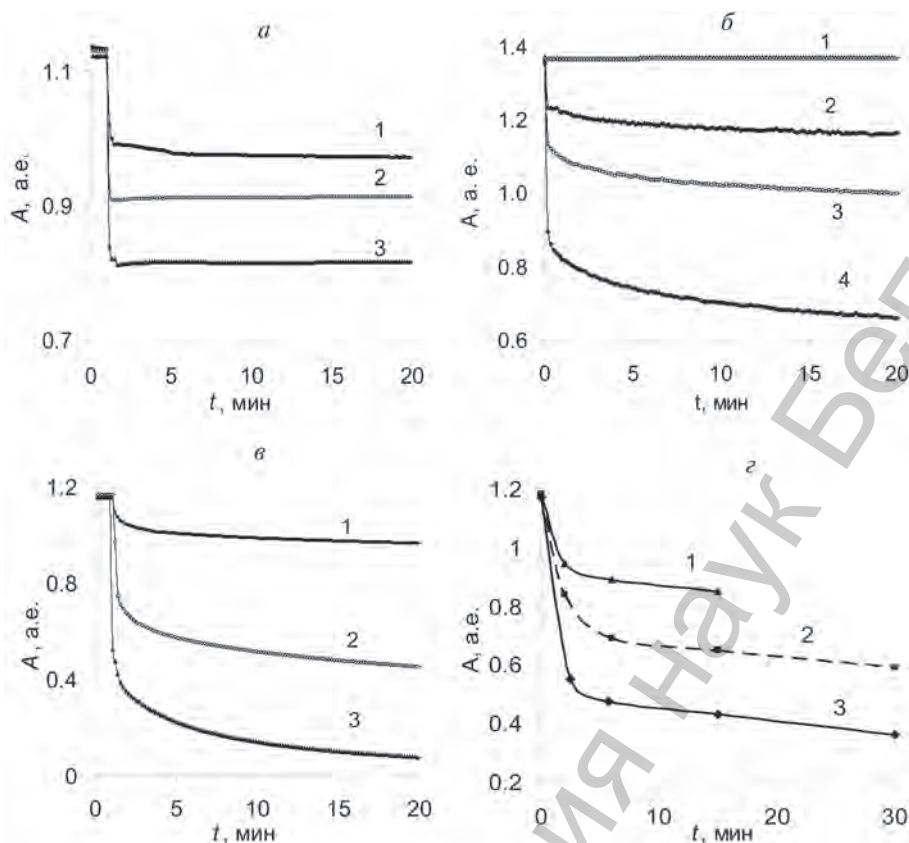


Рис. 3. Изменение оптической плотности раствора $ABTS^{+\bullet}$ во времени при добавках полифенолов: *a* – Trolox (C_{Trolox} , мг/мл: 1–1.25; 2–2.5; 3–3.75); *б* – EGCG ($C_{EGCG} \cdot 10^3$, мг/мл: 1–0; 2–0.5; 3–1.0, 4–2.0), *в* – ТА ($C_{ТА} \cdot 10^3$, мг/мл: 1–1.25; 2–3.75; 3–5.0); *г* – TR ($C_{TR} \cdot 10^3$, мг/мл: 1–1.0; 2–3.0, 3–5.0)

реакции [41]. Учитывая это и структуру молекул исследованных полифенолов (рис. 1) можно подсчитать, что за 20 мин прореагировало около 80 и 75% –ОН групп для ТА и EGCG соответственно. Для TR, точная структурная формула которого неизвестна [39], за 30 мин реакции с $ABTS^{+\bullet}$ реагирует около 80% –ОН групп, что соответствует RSA , равному $12,7 \pm 3,5$ ммоль/г.

Для ТА и EGCG начальная скорость обесцвечивания раствора $ABTS^{+\bullet}$ (W) прямо пропорциональна концентрации полифенола в растворе. Тангенс угла наклона этой зависимости ($W/C_{ТА}$), соответствующий количеству молей $ABTS^{+\bullet}$, реагирующих с 1 молем полифенола за 1 с, равен $0,76 \pm 0,10$ для ТА и $0,78 \pm 0,01$ для EGCG. Рассчитанная по уравнению реакции второго порядка константа скорости реакции $ABTS^{+\bullet}$ с ТА равна $(9,7 \pm 0,8) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, а с EGCG – $(8,1 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Следует отметить, что для многих фенольных соединений константы скорости реакции находятся в пределах $10^2 - 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [43–45].

Кинетика реакции $ABTS^{+\bullet}$ с мультислоями полиэлектролит/ТА. При внесении подложки с мультислоями полиэлектролитов, не содержащих фенольных соединений, в раствор катион-радикала количество распавшихся катион-радикалов $ABTS^{+\bullet}$, отнесенное к 1 cm^2 поверхности пленки, мало изменяется по сравнению с пустой подложкой (табл. 2). Это позволяет отнести изменения A_t раствора, находящегося в контакте с мультислоями $(\text{РАН/ТА})_n$ (желатин/EGCG) $_n$ или (желатин/TR) $_n$, с реакцией катион-радикала $ABTS^{+\bullet}$ с полифенолами.

Определенное методом Фолина–Чокальтеу количество танниновой кислоты, адсорбированной в бислоях ТА/РАН и ТА/PDDA, равно $7,1 \cdot 10^{-11}$ и $8,8 \cdot 10^{-11}$ моль/ cm^2 , что соответствует 59 и 68% содержанию ТА в мультислоях в пересчете на сухое вещество. Для пленок поликатион/полифенол, также как и для растворов соответствующих соединений, на кинетических кривых обесцвечивания $ABTS^{+\bullet}$ наблюдаются два периода быстрой и медленной стадий реакции (рис. 4, *a*), но начальная стадия распада катион-радикала более медленная по сравнению с раствором.

Т а б л и ц а 2. Количество катион-радикалов $ABTS^{+\bullet}$, реагирующих с различными мультислоями (время – 15 мин)

Мультислои	$Q(ABTS^{+\bullet}) \cdot 10^9 \cdot \text{моль/см}^2$		
	$C_{\text{рад}}^0 \cdot 10^5, \text{M}$		
	2,1	5,0	8,6
Подложка (стекло)	0,10	0,18	0,19
РАН	–	–	0,21
(PDDA/PSS) ₄	–	0,30	–
(РАН/PSS) ₄	0,23	0,23	–
(PDDA/ТА) ₄	–	3,61	–
(PDDA/ТА) ₄ /PDDA	–	2,84	–
(РАН/ТА) ₄	4,69	5,50	6,90
(РАН/ТА) ₄ /РАН	3,80	4,46	5,13
(GelA/EGCG) ₄	–	–	19,96
(GelB/EGCG) ₄	–	–	9,45
(GelA/TR) ₁₂	–	22,75	–

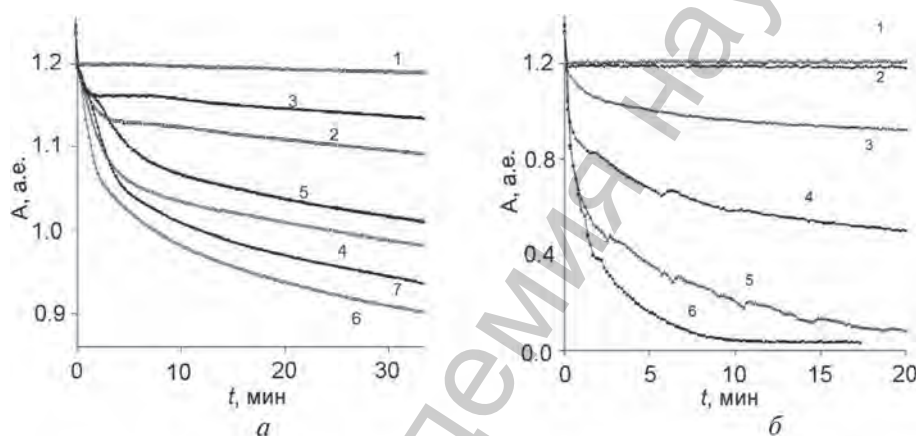


Рис. 4. Кинетические кривые распада катион-радикалов $ABTS^{+\bullet}$ при контакте с пленками с различным числом бислоев: *a* – РАН/ТА (1 – РАН; 2 – РАН/ТА; 3 – РАН/ТА/РАН; 4 – (РАН/ТА)₃; 5 – (РАН/ТА)₃/РАН; 6 – (РАН/ТА)₅; 7 – (РАН/ТА)₅/РАН); *б* – GelA/EGCG (1 – подложка, 2 – GelA, 3 – (GelA/EGCG)₃, 4 – (GelA/EGCG)₅, 5 – (GelA/EGCG)₇, 6 – (GelA/EGCG)₉)

Для мультислоев РАН/ТА значения W , рассчитанные из начальных участков кинетических кривых, уменьшаются с увеличением числа ТА слоев (рис. 5, *a*), а количество молей $ABTS^{+\bullet}$, реагирующих с 1 молем полифенола за 1 с, в 3 раза меньше, чем в растворе. В то же время величина RS_A равна $26,1 \pm 0,6$ после 30 мин реакции и не зависит от числа бислоев. По-видимому, на начальных стадиях реакции приповерхностные слои ТА реагируют с катион-радикалами, препятствуя их проникновению в глубь пленки. Последние участвуют в реакции только после того, как ТА в верхних слоях пленки практически израсходован.

Тот факт, что количество катион-радикалов, реагирующих с единицей поверхности пленки за определенный промежуток времени (15 мин), зависит от начальной концентрации $ABTS^{+\bullet}$ в растворе (табл. 2), говорит о том, что скорость процесса лимитируется диффузией $ABTS^{+\bullet}$ в глубину пленки. Следует отметить, что количество катион-радикалов $ABTS^{+\bullet}$, реагирующих с единицей поверхности пленки с поверхностным слоем ТА, несколько выше, чем для мультислоев, внешняя поверхность которых сформирована РАН или PDDA (табл. 2), а соответствующие кривые имеют больший наклон (рис. 4, *a*). Природа внешнего слоя в мультислоях, сформированных чередующейся адсорбцией компонентов, обычно влияет на свойства, которые проявляют мультислои как целое [6, 7]. Ранее было показано, что адсорбция слоя РАН увеличивает локальное значение pH в приповерхностных и внутренних слоях пленки, что приводит к росту степени диссоциации ТА [16, 17].

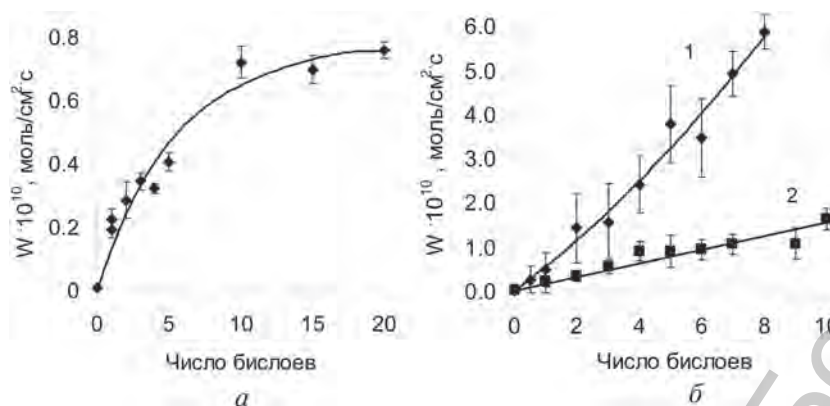


Рис. 5. Зависимость начальной скорости распада $ABTS^{+\bullet}$ при контакте с пленками ПАН/ТА (а) и желатин/EGCG (б, 1 – GelA, 2 – GelB) в зависимости от числа бислоев

Однако при более высоких рН полифенолы, такие как пентагаллоилглюкоза, процианидин и др., характеризуются более высокими величинами RSA и реагируют быстрее с катион-радикалами $ABTS^{+\bullet}$ [44, 45]. Кинетика расходования $ABTS^{+\bullet}$ на мультислоях ТА/ПАН с различным поверхностным слоем не согласуется с данными литературы [44, 45]. Это объясняется присутствием в системе поликатиона, который образует комплекс с танниновой кислотой. Дополнительный слой ПАН сдвигает равновесие в сторону образования комплекса. Эта реакция конкурирует с реакцией молекул ТА с $ABTS^{+\bullet}$, в результате чего скорость последней уменьшается. Образование прочных комплексов фенольных соединений, например с протеинами, может привести к значительному ингибированию реакции обесцвечивания $ABTS^{+\bullet}$ [40].

Кинетика реакции $ABTS^{+\bullet}$ с мультислоями EGCG/желатин и TR/желатин. Реакция катион-радикалов $ABTS$ с EGCG в пленках желатин/полифенол, как и в растворе имеет двухстадийный характер (рис. 3, в). Однако начальные скорости улавливания радикалов $ABTS^{+\bullet}$ для пленок (рис. 4, б) в несколько раз ниже, чем соответствующие им величины в растворе ($W_{p-p} \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ М/с). По-видимому, этот факт связан с ингибированием реакции $ABTS^{+\bullet}$ с EGCG желатином, образующим прочные комплексы с полифенолами, на начальных стадиях [24, 25]. Для пленок желатин/EGCG даже после 60 мин реакции интенсивность полосы поглощения катион-радикалов медленно уменьшается.

Количество EGCG, адсорбированное в пленках EGCG/желатин, оценили по изменению поглощения раствора $ABTS^{+\bullet}$ после 20 мин взаимодействия с соответствующей пленкой, предполагая, что RSA полифенолов в пленке равно значению в растворе. Мультислои на основе желатина А и В содержат около 272 и 89 нг/см² полифенола в пересчете на бислой, что соответствует содержанию EGCG в мате-

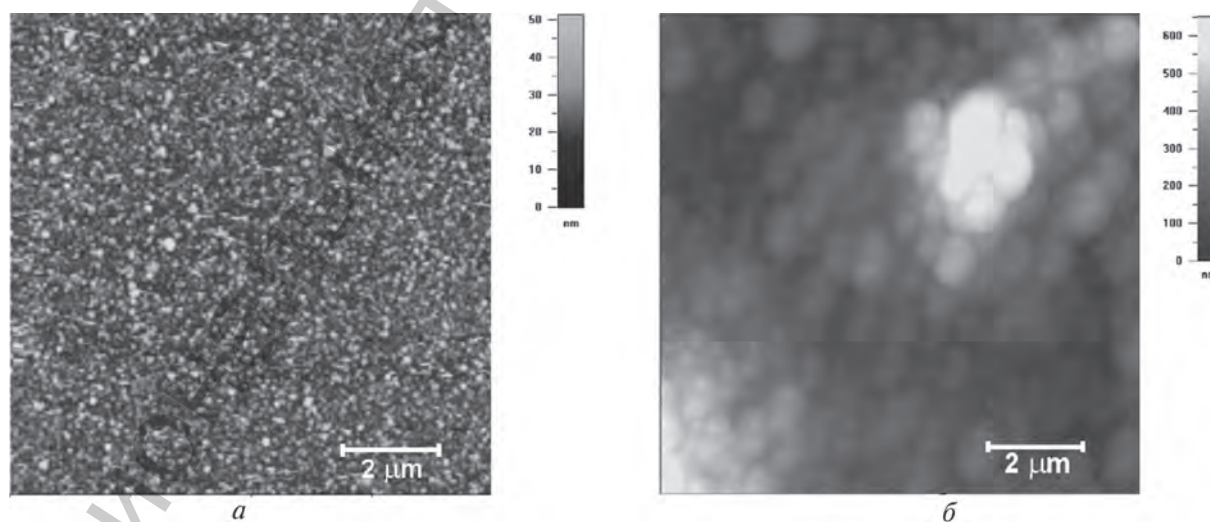


Рис. 6. АСМ изображение поверхности пленок: а – (ПАН/ТА)_{8,5} и б – (GelA/EGCG)_{8,5}

риале пленок в количестве более 30 мас.%. Высокое содержание EGCG в бислоях на основе желатина А коррелирует с образованием более толстых мультислоев в случае GelA/EGCG (табл. 1).

Для пленок желатин/EGCG в отличие от мультислоев танниновой кислоты с полиаллиламином [18,19] значения W увеличиваются с ростом числа бислоев в пленке, а на графике не наблюдается за-пределывания (рис. 4, б). Возможными причинами могут быть экспоненциальный рост пленок желатин/EGCG, подтвержденный результатами измерения толщины пленок, полученными методом кварцевого микровзвешивания (табл. 1), и большая дефектность структуры пленок (рис. 6).

RSA теарубигина в пленке (желатин/TR)₁₂ после 100 ч реакции равна 7,14 ммоль/г, что составляет 56% от величины RSA в растворе. Значительное замедление реакции хорошо согласуется с кинетическими закономерностями реакции ABTS^{•+} с другими полифенолами в мультислоях и растворе. Согласно [40], комплексообразование между процианидином (полифенолом) и бычьим сывороточным альбумином или желатином может конкурировать с реакцией процианидина с ABTS^{•+}.

Структура поверхности мультислоев EGCG/желатин и ТА/ПАН. Согласно данным, полученным методом ACM (рис. 6, а), пленки (ПАН/ТА)_{8,5} имеют однородную поверхность, состоящую из зерен высотой не более 6 нм и диаметром около 80 нм, являющихся, по-видимому, комплексами танниновая кислота/поликатин.

В то же время поверхность пленки (желатин А/EGCG)_{8,5} после высушивания состоит из многочисленных агрегатов диаметром от 100 до 600 нм и перепадом высот в структуре пленки 150–200 нм (рис. 6, б). Такая структура поверхности характерна и для мультислоев на основе желатина В и практически не зависит от того, какой из компонентов адсорбирован последним. Гидрофобные комплексы образуются в процессе получения пленок чередующейся адсорбцией желатина и EGCG, но на их размеры и форму влияет коллапс пленки при высушивании. Исходные мультислои, по-видимому, имеют пористую структуру, состоящую из островков гидрофобного материала и многочисленными насыщенными водой сквозными порами, которые способствуют диффузии ABTS^{•+} в материал пленки (EGCG/желатин).

Ингибирование образования ABTS^{•+} в растворе HRP–ABTS–H₂O₂. При добавлении HRP к раствору, содержащему ABTS и H₂O₂ и не содержащему ТА, накопление ABTS^{•+} на начальных стадиях реакции происходит практически линейно (рис. 7, а, кривая 1) со скоростью 7,0·10⁻⁷ М·с⁻¹. На более поздних стадиях становится заметным замедление образования катион-радикалов. Известно [46, 47], что механизм ферментативных реакций в системе пероксидаза–ABTS–H₂O₂ носит сложный характер. Активные кислородсодержащие радикалы, образующиеся при распаде пероксидных комплексов ферментов, атакуют аминокислотные остатки активных центров и снижают активность пероксидаз [48].

В присутствии ТА на кинетических кривых накопления ABTS^{•+} после добавления HRP наблюдается период ингибирования (рис. 7, а), а затем скорость реакции увеличивается, но не достигает значения, характерного для неингибированного процесса, что может быть связано с влиянием полифенольных продуктов реакции [40].

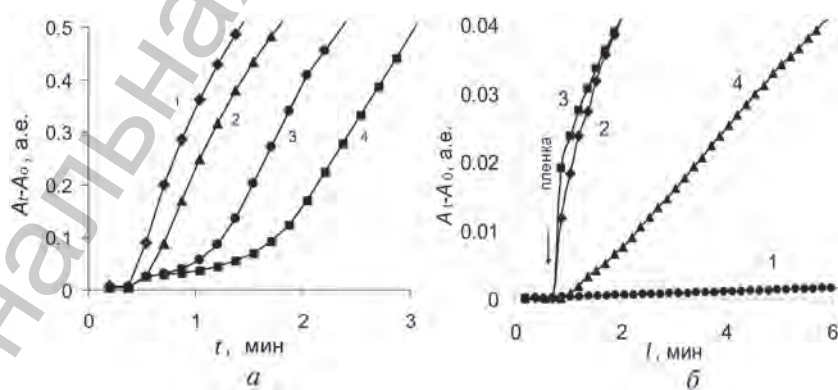


Рис. 7. Кривые накопления катион-радикала ABTS^{•+}: а – в растворе ABTS – H₂O₂ – HRP при различных концентрациях ТА ($C_{ТА} \cdot 10^2$, мг/мл: 1 – 0, 2 – 0,2, 3 – 2,3, 4 – 3,0); б – в растворе ABTS–H₂O₂–ТА в после погружения пленок, содержащих HRP (1 – подложка, 2 – (HRP/PSS)₃ПАН, 3 – (HRP/PSS)₃ПАН/PSS, 4 – (HRP/PSS)₅ПАН/ТА)

Величина периода ингибирования пропорциональна концентрации ТА в растворе (рис. 3, б). Коэффициент ингибирования f , рассчитанный согласно теории ингибиторов [49] из тангенса угла наклона периода ингибирования от концентрации ТА и начальной скорости ингибирования, равен 3,0. В данной системе ТА не является эффективным ингибитором образования радикалов; молекула ТА реагирует только с тремя катион-радикалами ABTS⁺, что обусловлено смешанным механизмом ингибирования [50–52]. С одной стороны, как полифенол, ТА является субстратом HRP, конкурируя на этой стадии с ABTS и уменьшая скорость образования катион-радикалов. Такой механизм хорошо известен для фенолов различного строения [50–52]. Радикалы, образовавшиеся из ТА, вступают во вторичные реакции, в том числе с исходными молекулами танниновой кислоты, давая сложные полимерные продукты [53, 54], в результате чего эффективность ТА как ингибитора в данной системе может снижаться. Однако, часть ТА и ее продуктов может реагировать с образующимися катион-радикалами ABTS⁺, ингибируя реакцию. Для более достоверной оценки механизма ингибирования необходимо детальное изучение продуктов и кинетики протекания реакции в растворе, что является предметом дальнейших исследований.

Ингибирование образования ABTS⁺ в мультислоях (HRP/PSS)_n/ПАН/ТА. Изoeлектрическая точка HRP равна 7,0 [7]. При pH 6,5 пероксидаза заряжена положительно и может быть включена в мультислои путем чередующейся адсорбции с сильным полианионом PSS (pK_a = 1,0 [7]).

По данным кварцевого микровзвешивания [11,12], толщина бислоя HRP/PSS для пленки, сформированной при pH 5,0 и 6,0, равна 3,4±0,3 и 2,8±0,2 нм, а бислоя HRP/ПАН, сформированного при pH 7,4, – 2,5±0,2 нм. При адсорбции HRP на слое PSS количество фермента превышает необходимое для заполнения монослоя и при нанесении следующего слоя PSS часть HRP смывается и переходит в раствор [12]. Такие закономерности роста мультислоев часто наблюдаются для белков и связаны с увеличением гидрофобных взаимодействий между компонентами [7]. Это, однако, затрудняет количественную оценку содержания HRP в материале пленки. Если предположить, что HRP в пленке около 50%, то можно оценить ее массу в пленке, содержащей 5 бислоев фермент/полиэлектролит, как 4,4·10⁻⁶ г (плотность пленки принята 1,1 мг/см³ [7]). Тогда соотношение количества HRP и объема раствора ABTS–H₂O₂ приблизительно в 4 раза превышает концентрацию HRP, использованную в растворе. Тем не менее, при такой концентрации H₂O₂ скорость накопления катион-радикала слишком мала для исследования кинетики реакции. Возможной причиной этого могут быть диффузионные затруднения в полиэлектролитных слоях [12], поскольку реагенты должны продиффундировать в глубь пленки, чтобы достичь фермента. Кроме того, HRP в пленке окружены молекулами сильного полиэлектролита PSS, что может существенно изменять степень ионизации HRP в мультислоях по сравнению с раствором [7,16,17] и привести к изменению кинетических параметров реакции. Не исключена также частичная дезактивация HRP в пленках из-за взаимодействия положительно заряженных аминокислотных остатков, играющих решающую роль в активации H₂O₂ пероксидазой [46, 47], с отрицательно заряженным PSS. Взаимодействие с полиэлектролитами может приводить к изменению вторичной структуры фермента, что влияет на его активность [48, 50].

Экспериментально установлено, для того чтобы реакция образования ABTS⁺ протекала со скоростью, достаточной для изучения кинетики реакции, необходимо значительно повысить концентрацию H₂O₂ в окружающем пленку растворе. Из кинетики накопления ABTS⁺ в растворе, содержащем ABTS и H₂O₂, после внесения в него пленки (HRP/PSS)₅/ПАН (рис. 7, б, кривая 1) видно, что на начальных стадиях процесса катион-радикал накапливается быстро, однако скорость реакции значительно уступает наблюдаемой в растворе. Более того, образование ABTS⁺ замедляется уже после 1–2 мин реакции, возможно, из-за дезактивации HRP продуктами реакции [48]. Слой ТА на поверхности пленки (HRP/PSS)₅/ПАН значительно уменьшает начальную скорость появления окраски в растворе (рис. 7, б кривая 3). Поскольку слой PSS практически не изменяет скорость образования ABTS⁺ в мультислоях (кривая 2), влияние танниновой кислоты, скорее, связано с ее активностью как антиоксиданта, а не с ограничением диффузии реагентов в глубь пленки дополнительным адсорбированным слоем.

В отличие от гомогенной системы, для пленок в растворе ABTS–H₂O₂ не наблюдается выраженного периода ингибирования (рис. 7). Начальные скорости образования ABTS⁺ равны 0,4·10⁻¹¹

и $1,9 \cdot 10^{-11}$ моль/с см^2 для пленок с поверхностным слоем танниновой кислоты и без него. Если количество адсорбированного ТА в одном слое полифенола составляет около $1 \cdot 10^{-10}$ моль/см², то начальная скорость поглощения катион-радикалов молекулами ТА ($W/C_{\text{ТА}}$) приблизительно равна 0,2 моль(ABTS⁺)/моль(ТА)·с. Эта величина сравнима с $W/C_{\text{ТА}}$, рассчитанным для мультислоев PSS/ТА при избытке ABTS⁺ в растворе, т. е. в данной системе ТА является эффективной ловушкой катион-радикалов.

Иммобилизация пероксидазы и танниновой кислоты в мультислоях, в которых они пространственно разделены, например, как в случае использованной архитектуры слоев, бислоем полиэлектролитов PSS/ПАН, изменяет направление реакции, исключая те реакционные пути, в которых ТА выступает как субстрат для HRP, и увеличивает вклад реакций ТА с катион-радикалами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адаптация известных аналитических методик к исследованию количественных закономерностей реакций в мультислойных поверхностных структурах требует учета ряда факторов, связанных с ограничением диффузии реагентов и особенностями структуры слоев.

Для характеристики кинетических закономерностей реакции мультислоев, содержащих ингибитор, со свободными радикалами были использованы две модельные системы. В первом случае в растворе имеется избыток одного из реагентов, а именно катион-радикала ABTS⁺, который реагирует с мультислоями, содержащими полифенол. Во второй системе катион-радикалы ABTS⁺ первоначально в системе отсутствуют и генерируются в мультислоях HRP/PSS с определенной скоростью, а затем диффундируют через слой полифенола (танниновой кислоты) в раствор, где и детектируются.

Экспериментальные результаты, полученные в обеих системах, указывают на то, что в мультислоях исследованные полифенолы сохраняют способность реагировать со свободными радикалами. Реакция ABTS⁺ с полифенолами как в растворе, так и в мультислоях носит сложный характер. Сохранение механизма реакций было ранее подтверждено для различных мультислойных систем, полученных чередующейся адсорбцией компонентов [6, 11, 12]. Предельное количество катион-радикалов ABTS⁺, реагирующее с одной молекулой полифенола в пленке и в растворе за неограниченное время, по-видимому, одинаково, на что указывают практически равные значения RSA для ТА в растворе и мультислоях с ПАН после 20 мин реакции. Для мультислоев полифенол/желатин EGCG и TR такая оценка затруднена из-за существенного торможения реакции в мультислоях образованием прочных комплексов этих полифенолов с желатином.

Кинетические закономерности реакции ABTS⁺ с полифенолами в мультислоях и в растворе различны. Во всех исследованных мультислойных системах скорость реакции обесцвечивания ABTS⁺ полифенолами на начальных участках кинетических кривых замедляется по сравнению с раствором и зависит от числа слоев. Реакцию ABTS⁺ с танниновой кислотой в мультислоях ТА/ПАН на начальных стадиях можно, по-видимому, рассматривать как процесс с лимитированной диффузией катион-радикала ABTS по глубине пленки. Для одного бислоя ПАН/ТА диффузионные затруднения минимальны и кажущаяся константа скорости реакции лишь в два раза меньше, чем в растворе (рис. 5). Однако один бислой ПАН/ТА реагирует лишь с небольшой долей ABTS⁺ радикалов, диффундирующих сквозь него. Об этом свидетельствует выраженная зависимость значений W от числа слоев ТА/ПАН (рис. 5, а) при избытке катион-радикалов в окружающем пленку растворе (первая система). Можно предположить, что в данных условиях ($C_{\text{rad}}^0 = 8,6 \cdot 10^{-5}$ М) с ABTS⁺ на начальных стадиях реагируют молекулы ТА, адсорбированные в приповерхностных 5–6 слоях, а слои пленки, расположенные ближе к поверхности подложки, не участвуют в реакции. Уменьшение скорости появления ABTS⁺ в растворе H₂O₂–ABTS, окружающем пленку (HRP/PSS)₅ с адсорбированным на ее поверхности бислоем ПАН/ТА (вторая система), и отсутствие выраженного периода ингибирования на кинетических кривых накопления катион-радикала указывают на то, что и при диффузии в обратном направлении (из пленки в раствор) не все катион-радикалы ABTS⁺ улавливаются слоем ТА. Дефекты структуры и более низкая плотность поверхностных слоев полиэлектролитных пленок, сформированных чередую-

щейся адсорбцией компонентов, по-видимому, способствуют диффузии катион-радикалов [6, 12, 55]. Последнее подтверждается результатами, полученными для мультислоев желатин/EGCG. Многочисленные дефекты в пористой структуре пленки (рис. 6) способствуют быстрому распределению ABTS⁺ по глубине пленки и несмотря на большую толщину и количество полифенола в них скорость реакции обесцвечивания катион-радикалов растет с ростом числа адсорбированных бислоев (рис. 5, б).

Таким образом, чередуя адсорбцию природных полифенолов и катионных полиэлектролитов или белков, на поверхности биополимерных материалов можно сформировать покрытия с антиоксидантными свойствами и заданным количеством ингибирующего соединения, что позволяет защитить капсулированные вещества от свободнорадикального окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПОФИ Республики Беларусь «Физиологически активные вещества», задание 1.15.

Литература

1. Shacter E. // *Drug Metabolism Reviews*. 2000. Vol. 32. N 3–4. P. 307.
2. Sanchez C., Shane R. A., Paul T., Ingold K. U // *Chem. Res. Toxicol.* 2003. Vol. 16. N 9. P. 1118.
3. Zaidi A., Barron L., Sharov V. S., Schöneich C., Michaelis E. K., Michaelis M. L. // *Biochemistry*. 2003. Vol. 42. N 41. P. 12001.
4. Baynes J. W., Thorpe S. R. // *Free Radic. Biol. Med.* 2000. Vol. 28. N 12. P. 1708.
5. Decher G. // *Science*. 1997. Vol. 227. N 5330. P. 1232.
6. Lvov Y. *Handbook for Surfaces and Interfaces, Volume 3: Nanostructured Materials*; Edited by Nalwa, H., Academic Press: New York, 2001. P. 170.
7. Shchukin D. G., Sukhorukov G. B. // *Adv. Materials*. 2004. Vol. 16. N 8. P. 671.
8. Antipov A., Sukhorukov G., Leporatti S., Radchenko I., Donath E., Möhwald H. // *Colloids Surf., A*. 2002. Vol. 198–200. P. 535.
9. Antipov A. A., Sukhorukov G. B. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 111. N 1–3. P. 49.
10. Sukhorukov G. B., Brumen M., Donath E., Möhwald H. // *J. Phys. Chem. B*. 1999, Vol. 103, N 31. P. 6434.
11. Shutava T., Zheng Z., John V., Lvov Y. // *Biomacromolecules*. 2005. Vol. 5. N 3. P. 914.
12. Shutava T., Kommirredy D., Lvov Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. N 30. P. 9926.
13. Shchukin D. G., Shutava T., Shchukina E., Sukhorukov G. B., Lvov Y. M. // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16. N 18. P. 3446.
14. Disawal S., Qiu J., Elmore B., Lvov Y. // *Colloids Surf., B*. 2003. Vol. 32. N 2. P. 145.
15. Anzai J., Takashita H., Kobayashi Y., Osa T., Hoshi T. // *Anal. Chem.* 1998. Vol. 70. N 5. P. 811
16. Shutava T., Prouty M., Kommirredy D., Lvov Y. // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38. N 7. P. 2850.
17. Shutava T. G., Lvov Y. M. // *J. Nanosc. Nanotech.* 2006. Vol. 6. N 6. P. 1655.
18. Shutava T. G., Prouty M. D., Agabekov V. E., Lvov Y. M. // *Chem Letters*. 2006. Vol. 35. N 10. P. 1144.
19. Шутова Т. Г., Агабеков В. Е., Львов Ю. М. // *Журн. общей химии*. 2007. Т. 77, № 9. С. 1419–1426.
20. Shutava T. G., Balkundi S. S., Lvov Y. M. // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 330. N 2. P. 276.
21. Wang M., Simon J. E., Aviles I. F., He K., Zheng Q.-Y., Tadmor Y. // *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51. N 3. P. 601.
22. Nakamura Y., Tsuji S., Tonogai Y. // *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51. N 1. P. 331.
23. Re R., Pellegrini A., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. // *Free Radical Biol. Med.* 1999. Vol. 26. N 9/10. P. 1231.
24. Haslam E. // *J. Nat. Prod.* 59 (1996), 205.
25. Bennick A. // *Critical reviews in oral biology and medicine*. 2002. Vol. 13. N 2. P. 184.
26. Charlton A. J., Baxter N. J., Khan M. L., Moir A. J. G., Haslam E., Davies A. P., Williamson M. P. // *J. Agric. Food Chem.* 2002. Vol. 50. P. 1593.
27. Baxter N. J., Lilley T. H., Haslam E., Williamson M. P. // *Biochemistry*. 1997. Vol. 36. P. 5566.
28. Naurato N., Wong P., Lu Y., Wroblewski K., Bennick A. // *J. Agric. Food Chem.* 1999. Vol. 47. P. 2229.
29. Pascal C., Poncet-Legrand C. L., Imberty A., Gautier C., Sarni-Manchado P., Chenynier V. R., Vernhet A. // *J. Agric. Food Chem.* 2007. Vol. 55. P. 4895.
30. Yi K., Cheng G., Xing F. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2006. Vol. 101. P. 3125.
31. Jöbstl E., O'Connell J., Fairclough J. P. A., Williamson M. P. // *Biomacromolecules*. 2004. Vol. 5. P. 942.
32. Jöbstl E., Howse J. R., Fairclough J. P. A., Williamson M. P. // *J. Agric. Food Chem.* 2006. Vol. 54. P. 4077.
33. Wang X., Ho C.-T., Huang Q. // *J. Agric. Food Chem.* 2007. Vol. 55. P. 4987.
34. Liu M., Zhang Y., Yang Q., Xie Q., Yao S. // *J. Agric. Food Chem.* 2006. Vol. 54. P. 4087.

35. Chitpan M., Wang X., Ho C.-T., Huang Q. // *J. Agric. Food Chem.* 2007. Vol. 55. P. 10110.
36. Erel-Unal I., Sukhishvili S. A. // *Macromolecules.* 2008. Vol. 41. P. 3962.
37. Ш у т о в а Т. Г. // *Республ. науч. конф. «Молекулярная медицина и биохимическая фармакология»*. Сб. Гродно, 2007. С. 224–230.
38. Fang J.-Y., Hung C.-F., Hwang T.-L., Wong W.-W. // *Skin Pharmacol. Physiol.* 2006. Vol. 19. P. 28.
39. Satoh E., Ishii T., Shimizu Y., Sawamura S., Nishimura M. // *British J. Pharmacology.* 2001. Vol. 132. N4. P. 797.
40. Riedl K. M., Hagerman A. E. // *J. Agric. Food Chem.* 2001. Vol. 49. N 10. P. 4917.
41. Campos A. M., Sotomayor C. P., Pino E., Lissi E. A. // *Biol. Res.* 2004. Vol. 37. N 2. P. 287.
42. Perez D., Leighton F., Aspee A., Aliaga C., Lissi E. // *Biol. Res.* 2000. Vol. 33. N 2. P. 71.
43. Хушпульян Д. М., Фечина В. А., Казаков С. В., Сахаров И. Ю., Газарян И. Г. // *Биохимия.* 2003. Т. 68. N 9. С. 1231.
44. Takebayashi J., Tai A., Yamamoto I. // *Biol. Pharm. Bull.* 2003. Vol. 26. N 9. P. 1368.
45. Jonson K. S. // *J. Agric. Food Chem.* 2005. Vol. 53. N 26. P. 10120.
46. Rodriguez-Lopez J. N., Lowe D. J., Hernandez-Ruiz J., Hiner A. N. P., Garcia-Canoas F., Thorneley R. N. F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. N 48. P. 11838.
47. Abelskov A. K., Smith A. T., Rasmussen C. B., Dunford H. B., Welinder K. G. // *Biochemistry.* 1997. Vol. 36. N 31. P. 9453.
48. Метелица Д. И., Еремин А. Н. // *Прикладная биохимия и микробиология.* 2002. Т. 38. № 3. С. 312.
49. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. *Химическая физика старения и стабилизации полимеров.* М.: Наука, 1982. С. 239–308.
50. Наумчик И. В., Карасева Е. И., Метелица Д. И. // *Прикладная биохимия и микробиология.* 2005. Т. 41. № 4. С. 376.
51. Наумчик И. В., Карасева Е. И., Метелица Д. И., Полозов Г. И., Шадыро О. И. // *Биоорганическая химия.* 2004. Т. 30. № 5. P. 537.
52. Карасева Е. И., Никифорова Т. В., Метелица Д. И. // *Прикладная биохимия и микробиология.* 2001. Т. 37. № 4. С. 472.
53. Sang S., Lambert J. D., Tian S., Hong J., Hou Zh., Ryu J.-H., Stark R. E., Rosen R. T., Huang M.-T., Yang C. S., Ho C.-T. // *Bioorg. Med. Chem.* 2004. Vol. 12. N 2. P. 459.
54. Kobayashi S., Uyama H., Kimura S. // *Chem. Rev.* 2001. Vol. 101. N 12. P. 3793.
55. Gopinadhan M., Ahrens H., Gunther J.-U., Steitz R., Helm C. A. // *Macromolecules.* 2005. Vol. 38. N 12. P. 5228.

T. G. SHUTAVA, V. E. AGABEKOV

**MULTILAYER FILM STRUCTURES BASED ON POLYPHENOLS
AND THEIR ANTIOXIDANT PROPERTIES**

Summary

Kinetics of 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid diammonium salt stable cation-radical (ABTS^{•+}) interaction with mono- and multilayers of tannic acid, (-)-epigallocatechin gallate and tearubigins formed by the layer-by-layer assembly method with poly(allylamine hydrochloride) and gelatins, as well as antioxidant properties of phenols in multilayers, as compared with homogeneous systems, have been investigated.

УДК 662.642.2:662.732

И. И. ЛИШТВАН, П. Л. ФАЛЮШИН

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ И ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕЛАРУСИ

Институт природопользования НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 11.11.2008)

В настоящее время, когда потребление топлива за счет собственных ресурсов составляет около 17%, а импортируемое углеводородное топливо имеет высокую стоимость, поиск новых решений его частичной замены местными топливными ресурсами, разработка и внедрение энерго- и ресурсосберегающих технологий их добычи и переработки для производства тепловой и электрической энергии и снижения доли импортируемых энергоносителей особенно актуальны.

Правительством республики поставлена задача по увеличению использования местных энергоресурсов на 2,8 млн т условного топлива (у. т.), чтобы к 2012 г. довести их долю в обеспеченности собственными энергоносителями до 25% в основном за счет древесины, торфа и горючих отходов [1]. Кроме прямого сжигания этих видов топлива их можно превращать в высококалорийные энергоносители путем термохимической переработки.

Среди местных видов топлива в республике потенциальными возможностями в качестве сырья для такой переработки обладают также **бурые угли**, энергопотенциал которых составляет 0,8–1,0 млн т условного топлива в год. Это твердые горючие полезные ископаемые гумусовой природы невысокой степени углефикации, сформировавшиеся в результате физико-химических и биохимических превращений растительных материалов под воздействием разнообразных геологических факторов [2]. Свое название они получили от обычного для них бурого цвета (хотя имеются и черные), характеризуются внешне практически отсутствием неразложившихся остатков растений и того аморфного состояния, которое присуще свежедобытому торфу.

В ходе поисковых работ в Беларуси, периодически проводившихся в течение весьма длительного периода [3–5], обусловленных острой потребностью страны в топливе как для промышленности, так и для бытовых нужд, выявлены запасы бурых углей в количестве около 1,5 млрд т, разведанные (балансовые экономически целесообразные) ~ 160 млн т; в перспективе ~ 250 млн т; детально разведанные к настоящему времени – 100 млн т. Наиболее перспективными для промышленного освоения по горнотехническим условиям, степени разведанности и величине запасов являются месторождения бурых углей в неогеновых отложениях Припятской впадины, расположенные в западной части Гомельской области, – Житковичское, Бриневское и Тонежское. Средняя мощность пластов составляет 3–4 м, максимальная – 19,9 м, вскрыши – от 21 до 81 м. Ряд более мелких месторождений обнаружен в других областях республики. Первоочередной задачей в настоящее время является подготовка промышленных запасов угля для разработки открытым способом, а также их достоверная с учетом всех возможных факторов геолого-экономическая оценка [5, 6]. Планируемый в перспективе объем добычи бурых углей может достигнуть 4 млн т (1,0 млн т у. т.), что составит около 3,7% от общего потребления котельно-печного топлива в республике в настоящее время.

Соизмеримая с ценой импортируемого из России, Польши и Украины каменного угля цена тонны бурого угля, имеющиеся его запасы на территории республики, благоприятные горно-геологические условия залегания, позволяющие осуществлять добычу наиболее экономичным

открытым способом, и, наконец, уникальность физико-химических и технологических свойств делают использование этих твердых горючих ископаемых весьма своевременным.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы является исследование химического состава и свойств бурых углей и горючих сланцев месторождений Беларуси и определение возможных направлений использования этих видов местного топлива как для прямого сжигания, так и в качестве сырья для получения энергоносителей методами термохимической переработки.

Обзор имеющихся литературных источников по составу, свойствам и использованию бурых углей различных месторождений в энергетике, а также результаты собственных экспериментальных исследований термохимической конверсии углей Бриневского месторождения убедительно показали возможность и перспективность энерготехнологического использования бурых углей месторождений Беларуси.

Для проведения данных исследований сформирована технологическая проба из 86 образцов бурого угля Бриневского месторождения. Проба отобрана филиалом РУП «Белгеология» Департамента по геологии Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь – Белорусской геологоразведочной экспедицией на глубине залегания в пределах 66,1–81,6 м. Основными характеристиками, определяющими возможность использования бурых углей Бриневского месторождения в качестве исходного сырья для получения тепловой и электрической энергии, высококалорийных энергоносителей методами термохимической переработки, являются влажность, зольность, выход летучих веществ, элементный состав горючей массы, содержание серы, теплота сгорания, температура плавления золы, гранулометрический состав, реакционная способность, термическая устойчивость, свойства коксового остатка, спекаемость углей [2].

Влажность исследованных образцов технологической пробы бурых углей колеблется в пределах 38–68%, зольность – 6–42% (в среднем 15). На воздухе угли легко теряют воду и механическую прочность. Согласно действующей классификации [6], бурые угли в зависимости от содержания в них влаги разделяют на три группы: Б 1 – с содержанием влаги более 40%; Б 2 – от 30 до 40% включительно; Б 3 – до 30%. Таким образом, угли Бриневского месторождения по этому показателю относятся к категории Б 1.

В бурых углях как твердом ископаемом топливе содержится значительно больше минеральных веществ, чем в древесине. Это главным образом глины ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), свободный кремнезем (SiO_2), карбонаты ($CaCO_3$, $MgCO_3$ и $FeCO_3$), сульфаты ($CaSO_4$ и $MgSO_4$), закиси и окиси металлов, хлориды и т. д. Кроме минеральных веществ исходного растительного материала источниками таких примесей в бурых углях являются минеральные наносы в процессе углеобразования и попадание пустой породы при добыче. В табл. 1 приведен химический состав золы бурых углей Бриневского месторождения.

Таблица 1. Химический состав золы бурых углей Бриневского месторождения

Компонент	Зольность исследованного образца, А°, %					
	9,5	14,8	16,8	32,4	35,1	41,6
K ₂ O	0,40	0,04	0,25	1,12	0,24	0,31
Fe ₂ O ₃	4,54	3,60	4,31	2,51	2,19	4,31
SiO ₂	55,17	69,74	61,35	67,34	68,56	54,74
P ₂ O ₅	0,23	0,13	0,25	0,20	0,23	0,58
MgO	2,08	1,56	2,08	1,23	0,97	1,23
CaO	10,54	9,29	10,19	4,35	4,88	10,95
Al ₂ O ₃	16,99	6,97	12,53	15,59	15,50	17,26
TiO ₂	2,10	3,87	2,26	3,21	3,65	2,91
SO ₃	5,57	2,43	3,82	2,93	2,06	4,92
Cl	0,03	0,04	0,05	0,02	0,02	0,02
MnO	0,13	0,11	0,13	0,06	0,07	0,14
Na ₂ O	0,17	<0,1	<0,1	0,30	<0,1	0,17

Т а б л и ц а 2. Состав органической массы бурых углей Бриневского месторождения

Зольность, % на сухое вещество	Содержание, % на органическое вещество	
	битумы	гуминовые кислоты
Спиртобензолная смесь		
16,8	7,5	51
19,2	7,9	52
10,6	8,2	63
15,2	8,9	53
Бензол		
10,6	7,4	63
11,4	2,6	66
14,0	2,8	64
14,8	7,0	53
25,4	1,3	57
35,1	1,9	56
Бензин		
15,8	4,1	66
16,7	4,2	61
14,4	6,8	–
18,2	3,2	–

Важным свойством золы является ее плавкость, имеющая существенное значение для выбора метода удаления золы из печей и топок в сухом или расплавленном состоянии. Чем выше температура плавления золы, тем лучше будет протекать процесс газификации. Практика показывает, что при газификации твердого топлива с удалением золы в твердом состоянии как в стационарном, так и в псевдооживленном слое можно использовать топлива с зольностью до 20%, а при жидком шлакоудалении допустима зольность 50–60%.

Температура плавления золы исследуемых углей находится в пределах от 1 130 до 1 250 °С, что позволяет с учетом других теплотехнических характеристик рекомендовать их для сжигания в качестве котельно-печного топлива с целью получения тепловой и электрической энергии, а также сырья для получения горючих газов методами газификации и пиролиза.

В табл. 2 приведены результаты определения содержания битумов и гуминовых кислот в составе органической массы отдельных образцов бурых углей Бриневского месторождения.

Таким образом, в составе органической массы бурые угли содержат 61–66% гуминовых кислот и до 9% битумов, что свидетельствует о возможности их использования не только для энерготехнологической переработки, но и в качестве ценного природного сырья для получения удобрений, мелиорантов, сорбционных материалов, биологически активных веществ, торфощелочных реагентов, буроугольного воска и др. [7]. Для этой цели пригодны также высокзолные (выше 30%) бурые угли.

Одной из физико-химических характеристик, определяющих технологическую ценность топлива, является его химическая активность, или реакционная способность. Активность топлива по отношению к кислороду воздуха определяют путем установления максимального содержания СО в газе при вдувании в опытный газогенератор воздуха. В зависимости от этого показателя определяют целесообразность их газификации тем или иным способом: молодые топлива, к которым относятся бурые угли, имеющие высокую активность по отношению к газифицирующим агентам, наиболее пригодны для газификации в мелкозернистом виде (в псевдооживленном слое и пылеугольном факеле) и при повышенном давлении [8].

После удаления летучих веществ из угля образуется так называемый коксовый (или полукоксовый – в зависимости от температуры процесса) остаток, свойства которого определяются составом органических соединений горючей массы топлива и содержанием в нем летучих веществ. Способность топлива при термическом разложении образовывать более или менее прочный кокс называется спекаемостью. Это явление зависит от содержания в топливе летучих веществ и их состава и характеризуется показателем (С^r + Н^r): О^r, отражающим соотношение количеств углеводородных и кислородсодержащих соединений в летучих продуктах. Чем выше этот показатель, тем интенсивнее спекается топливо [6]. Исследуемые бурые угли наряду с торфом, антрацитами, тощими и длиннопламенными каменными углями относятся к неспекающимся топливам и при термохимической переработке дают порошкообразный кокс.

В табл. 3 приведены основные теплотехнические характеристики – выход летучих веществ, теплота сгорания и элементный состав горючей массы отдельных образцов исследуемых бурых углей Бриневского месторождения.

Т а б л и ц а 3. Теплотехнические характеристики бурых углей Бриневского месторождения

Глубина отбора пробы, м	Влажность, %	Зольность (аналитич.), %	Выход летучих веществ, %	Содержание, % на горючую массу / % на рабочую массу					Теплота сгорания, $Q_{п}^p$, ккал/кг
				C	H	N	S	O	
66,1–81,6	56,7	11,4	56,3	<u>64,3</u>	<u>5,8</u>	<u>0,60</u>	<u>0,64</u>	<u>28,7</u>	2056,8
				24,7	2,6	0,26	0,24	9,2	
66,1–81,6	56,1	14,0	54,6	<u>62,5</u>	<u>5,6</u>	<u>0,62</u>	<u>1,02</u>	<u>30,3</u>	1866,0
				23,6	2,1	0,23	0,38	9,1	
66,1–70,0	58,8	14,8	55,6	<u>65,7</u>	<u>5,8</u>	<u>0,75</u>	<u>0,60</u>	<u>27,2</u>	1828,3
				23,1	2,0	0,26	0,20	7,2	
74,0–78,0	53,8	25,4	55,2	<u>63,1</u>	<u>5,6</u>	<u>0,97</u>	<u>1,55</u>	<u>28,8</u>	1740,4
				21,7	1,8	0,34	0,53	6,0	
66,1–81,6	63,2	35,1	62,4	<u>54,5</u>	<u>6,0</u>	<u>1,00</u>	<u>1,30</u>	<u>37,2</u>	1019,7
				13,0	1,4	0,24	0,31	0,63	

Как видно из представленных данных, содержание летучих веществ в бурых углях Бриневского месторождения составляет 54–62%. Это молекулярный водород, окислы углерода, метан и другие углеводороды, пары смолы и воды, выделяющиеся из разрушающейся горючей массы при нагревании твердого топлива без доступа воздуха. Их выход зависит от состава горючей массы топлива, температуры и продолжительности нагрева топлива. Чем выше содержание кислорода и водорода в горючей массе, тем выше выход летучих веществ: для дров он составляет 85%, сланцев (керогена) – 80–90, торфа – 70, бурых углей – 40–60, каменных углей – 30–50% горючей массы. По мере увеличения возраста топлива содержание летучих веществ уменьшается, а температура их выхода увеличивается. Поэтому содержание летучих веществ и их состав могут быть приняты в качестве признака степени углефикации топлива, его химического возраста.

Выход летучих веществ в количестве 54–62% характеризует исследуемые бурые угли как твердые горючие ископаемые с относительно малой термической устойчивостью. Зависимости выхода летучих веществ от содержания минеральных примесей не обнаружено. Содержание основных горючих элементов – углерода и водорода – в составе горючей массы углей колеблется в пределах 54,5–65,7 и 5,6–6,0% соответственно. Несколько пониженное содержание углерода в одном из образцов (54,5%) связано по всей видимости с находящимися в его массе остатками разложившейся древесины, для которой, как известно, величина этого показателя достигает 50%.

По содержанию серы (0,6–1,5%) исследуемые бурые угли выгодно отличаются от челябинского (2,0%) и подмосковного (6,0%) углей. Это обстоятельство позволяет отнести угли Бриневского месторождения к категории малосернистых и имеет существенное значение для их экологомалоопасной термохимической переработки, в том числе для сжигания.

Низшая рабочая теплота сгорания углей в зависимости от их влажности и содержания золы находится в пределах 1020–2057 ккал/кг, на сухое вещество – около 5 000 ккал/кг.

Для топливной оценки бурого угля важна также характеристика размера его кусков – ситовой анализ. Устанавливают следующие размеры кусков: больше 50 мм, 25–50 мм, 12–25 мм, 5–12 мм и меньше 5 мм. В зависимости от технологии термохимической переработки угля, применяемого оборудования, состава и качества получаемых продуктов выбирают тот или иной размер куска. Так, в газогенераторах типа Пинча мощностью до 500 кВт используют в основном мелкозернистое топливо размером 13–100 мм, свыше 500 кВт – крупнокусковое топливо. В топках, работающих на кусковом топливе, целесообразно использовать куски угля размером 100–150 мм; для получения синтеза-газа в газогенераторах с парокислородным дутьем под давлением и в топках при пылевидном методе сжигания – сильно измельченную фракцию угля. При слоевом способе сжигания угля в топках оптимальный размер кусков – 20–30 мм и т. д. Но независимо от способа осуществления процесса газогенерации во всех случаях желательно подвергать переработке частицы, максимально однородные по размерам, хотя в реальных условиях это не всегда удается.

При нагревании каждого вещества в его химических соединениях, а также между отдельными соединениями, особенно в таких многокомпонентных системах, как бурые угли, обязательно

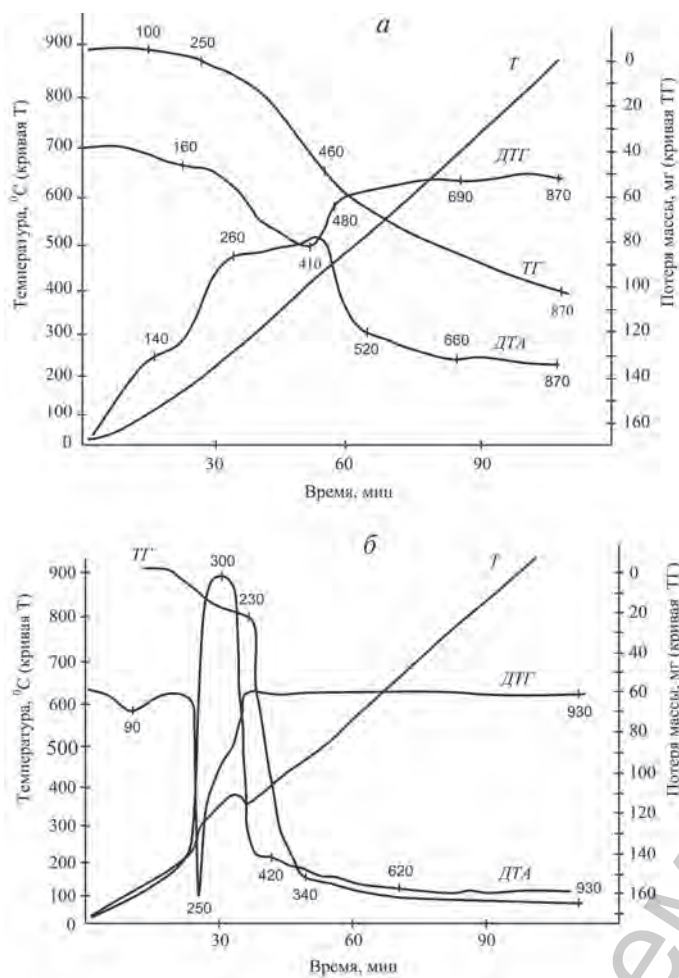


Рис. 1. Дериватограмма бурого угля ($A^c = 9,5\%$) в режимах пиролиза (а) и горения (б)

Термическое разложение органического вещества угля начинается одновременно с удалением воды, о чем свидетельствует наличие на кривой ДТА эндотермического эффекта, а на ДТГ – пика с максимумом при 150–170 °С. Интенсивное разложение органического вещества начинается при температуре выше 220 °С. Наибольшая потеря массы (до 50%), судя по кривым ДТГ и ТГ, наблюдается в интервале температур 300–500 °С. На кривой ДТА зафиксирован значительный экзотермический эффект с максимумом при 380–400 °С, а на кривой изменения скорости потери массы (ДТГ) ему соответствует пик при 420–450 °С, указывающий на термическое разложение органического вещества угля. Величина экзотермического эффекта зависит от количества органического вещества в угле. Экспериментально нами установлено, что для образца с зольностью 35,1 % этот эффект проявляется значительно слабее, чем для малозольных углей. По-видимому, это обусловлено деструкцией кислородсодержащих соединений с последующей конденсацией продуктов их распада [10]. На кривой ДТА после экзотермического эффекта (300–400 °С) зафиксирован эндотермический эффект при температуре около 480 °С, обусловленный процессами деструкции боковых цепей макромолекул органического вещества угля. Для образца угля с высокой (35,1%) зольностью эндотермический эффект отмечен при 560 °С, что связано, по-видимому, с термическим распадом органоминеральных соединений.

Деструкция органического вещества угля в основном заканчивается до 600 °С. Выше этой температуры протекают дальнейшие термохимические превращения, происходящие в твердой фазе и соответствующие переходу полукоксовой структуры в коксовую.

Потери массы до температуры 200 °С сравнительно невелики (9,5–12,4% на сухое вещество), в интервале температур 200–500 °С они составляют уже 20,7–29,3%. Наибольшая скорость поте-

протекает несколько параллельных реакций. Одновременно происходят и физические превращения – плавление, испарение, возгонка и др. Эти процессы всегда сопровождаются изменением внутреннего теплосодержания системы и протекают либо с поглощением, либо с выделением тепла и могут быть обнаружены методом дифференциально-термического анализа. Помимо тепловых эффектов во многих случаях происходящие превращения сопровождаются изменением массы исследуемого образца, что с большой точностью определяют с помощью термогравиметрического метода.

Нами исследована термическая устойчивость образцов углей с различной зольностью (9,5 и 35,1 % на сухое вещество) в режимах пиролиза (без доступа воздуха) и горения (в токе кислорода) в интервале температур до 900 °С методом термогравиметрического анализа на дериватографе ОД-103 системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (Венгрия) [9]. Дериватограммы представлены на рис. 1 и 2.

Как следует из полученных данных, при нагревании углей в результате протекающих реакций распада и конденсации их органическое вещество претерпевает сложные превращения с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов.

ри массы отмечается при 400 °С за счет выделения летучих органических соединений (у образцов углей с зольностью выше 20% выход летучих соединений снижается), продолжаясь с дальнейшим повышением температуры до 900 °С, но уже за счет разложения термоустойчивых органоминеральных комплексов с выделением горючего газа. В составе газа с повышением температуры процесса до 900 °С увеличивается содержание водорода и оксида углерода в связи с течением реакций конденсации ароматических соединений твердого продукта пиролиза – кокса и восстановления диоксида углерода до оксида углерода. Для образцов угля с высоким содержанием золы дополнительным источником диоксида углерода могут быть карбонаты, термическая деструкция которых происходит при 800–900 °С. Общая потеря массы углей в процессе термического разложения достигает 52–58 %.

Горение бурого угля сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 300 °С и потерей массы в области температур 230–340 °С (пики на кривой ДТГ, кривая ТГ). Общая потеря массы бурого угля при горении составляет 88–92 %.

Следует отметить, что характер кривых термического разложения исследованных образцов бурых углей как при пиролизе, так и при горении близок к аналогичным кривым, иллюстрирующим процесс термической деструкции торфа высокой степени разложения в данных условиях. Результаты исследования свойств и химического состава бурых углей Бриневского месторождения позволяют предложить следующие направления их топливного использования.

Брикетирование угля с получением топливных брикетов, в том числе совместно с торфом. Бурые угли марки Б 1, используемые в качестве бытового топлива, перед сжиганием подвергают сушке или брикетированию по технологии, аналогичной применяемой для фрезерного торфа.

Буроугольные брикеты как топливо характеризуются низкой температурой воспламенения, высокой реакционной способностью, высоким к. п. д. процесса сжигания. Совмещение в брикетах свойств бурого угля и торфа позволяет создать улучшенное бытовое топливо. Торфоугольные брикеты имеют высокие качественные показатели: однородную форму кусков, что делает их удобными при использовании, легкую загораемость (не требуется большого расхода растопки), высокую реакционную способность, отсутствие копти при горении, теплоту сгорания до 3700 ккал/кг.

Учитывая практический опыт предприятий концерна «Белтопгаз», наличие в республике указанных запасов данного вида твердых горючих ископаемых, а также результаты научных исследований, целесообразно в качестве одного из основных направлений применения бурых углей рекомендовать производство торфоугольных брикетов на действующих торфобрикетных заводах. Процессы подготовки, сушки и прессования смеси торфа и угля реализуются по существующей технологической схеме. В случае организации промышленной добычи углей повысится

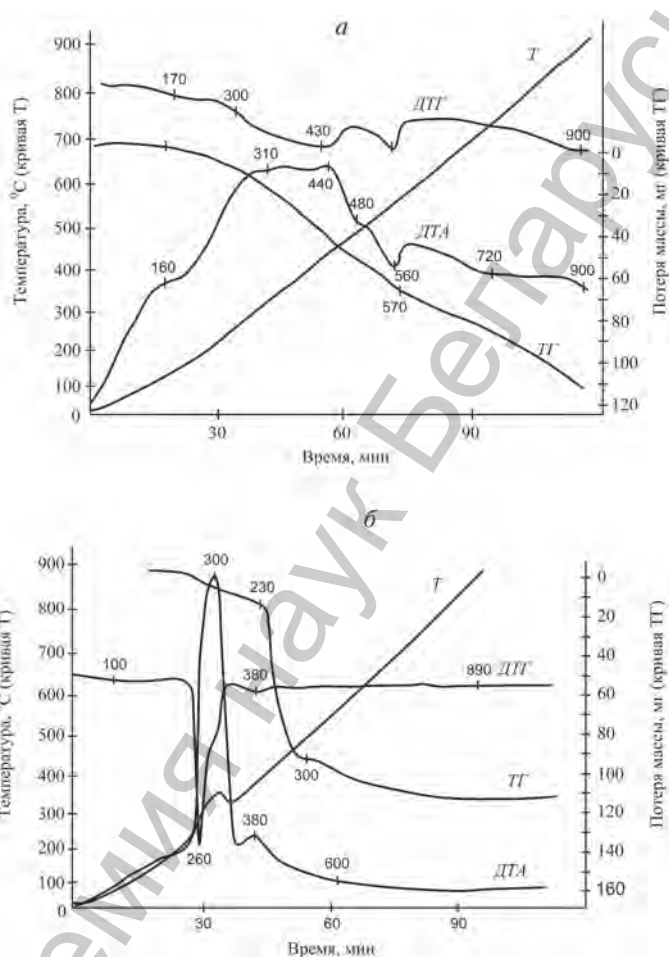


Рис. 2. Дериватограмма бурого угля ($A^c = 35,1\%$) в режимах пиролиза (а) и горения (б)

надежность функционирования торфобрикетных заводов за счет поставки этого сырья, так как добыча торфа зависит от погодных условий и не всегда намеченные планы по его заготовке выполняются.

Мелкокусковое топливо, полученное в результате сушки исходного бурого угля, и торфугольные брикеты пригодны для прямого сжигания в бытовых топках и топочных устройствах, приспособленных для сжигания твердого топлива с влажностью не более 40 %.

Технологии термохимической переработки бурых углей. Бурые угли целесообразно сжигать в котлах с кипящим слоем [11], а также в котлах, работающих на мелкозернистом топливе, в виде смесей углей с низкосольными горючими отходами (опилками, щепой и др.). Технологии сжигания, разработанные ранее для торфа, пригодны и для бурых углей месторождений Беларуси.

Кроме прямого сжигания бурых углей их можно превращать путем термохимической переработки различными способами в твердые, жидкие и газообразные энергоносители. Так как среди постоянно увеличивающихся цен на нефть, природный газ, угли, ядерное топливо, мировые цены на угли, в том числе бурые, самые низкие. Этот подход к повышению их удельного веса в топливно-энергетическом комплексе является наиболее перспективным. Такие работы в настоящее время проводят в Южно-Африканской республике, Германии, США, России, Чехии, Китае и других промышленно развитых странах.

Одним из наиболее важных и традиционных способов получения газообразного топлива является газификация – горение и неполное окисление топлива, часть которого сгорает для обеспечения процесса теплом, а часть реагирует с окислителями с образованием водорода, окиси углерода и других горючих газов, состав которых зависит в основном от природы используемого топлива, состава дутья и скорости его подачи, температуры процесса и его аппаратного оформления. В газогенераторных установках возможно получение горючих газов с теплотой сгорания от 900 до 8 000 ккал/м³, что позволяет эффективно использовать их в различных высокотемпературных технологических процессах и энергетике. Газификации может быть подвергнуто большинство известных видов твердых топлив, в том числе и бурые угли.

При сжигании низкосортного твердого топлива, особенно с высоким содержанием влаги, невозможно достижение высокой температуры, тогда как при сжигании газа, полученного из этого же топлива, такая температура достижима. В современных топочных устройствах реализован, как правило, двухстадийный процесс сжигания твердого топлива – газогенерация и дожигание газа. В газогенераторах типа Пинча (смешанный процесс в тонком слое топлива) газ, полученный на колосниковой решетке в камере газификации, без охлаждения поступает в жаровой канал на дожигание. При этом достигается температура 1000–1300 °С в зависимости от состава и теплоты сгорания генераторного газа [12].

Из всего многообразия способов газификации, отработанных в промышленных условиях, двухстадийный процесс (газификация в неподвижном тонком слое топлива на воздушном дутье и дожигание образующегося газа в жаровом канале) наиболее предпочтителен для переработки бурых углей на малых энергоустановках с получением тепловой энергии.

На воздушном дутье теплота сгорания газа при газификации бурого угля составляет 800–900 ккал/м³. Обычно этот газ частично сгорает уже на колосниковой решетке и в жаровой канал поступает с теплотой сгорания 500–750 ккал/м³, где и дожигается, создавая температуру, превышающую температуру горения исходного топлива на колосниковой решетке примерно на 100–300 °С.

На серийно выпускаемом газогенераторе мощностью 70 кВт (УГВ-Т-70), конструкция которого разработана в ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси», нами испытана технология газификации бурых углей в двух режимах: газификации с коэффициентом избытка воздуха меньше единицы и в режиме полного горения угля на колосниковой решетке с коэффициентом избытка воздуха больше единицы. Благодаря реализации двухстадийного процесса сжигания газогенератор позволяет перерабатывать бурый уголь и другие виды местных топлив (торфа, горючих органических отходов) с высокой тепловой эффективностью и существенно снижать количество вредных выбросов по сравнению с существующими устройствами по их прямому

сжиганию. В жаровой трубе, куда поступает вторичный воздух, реализуется турбулентное диффузионное горение газа, которое при сжигании твердых топлив или их смесей с горючими органическими отходами при температуре свыше 1000 °С позволяет обезвреживать экологоопасные летучие соединения – разлагать их на простейшие малоопасные вещества путем выдержки в жаровом канале в течение 2–3 с [13]. При горении топлива на колосниковой решетке с избытком воздуха газогенератор выполняет функции обычного топочного устройства.

Существенное влияние на газификацию бурых углей оказывают их влажность и гранулометрический состав. Независимо от способа газификации во всех случаях желательна переработка сырья, максимально однородное по размерам частиц и с низкой влажностью (< 35%).

Перспективна комплексная переработка углей, когда высокозольные (более 30%) угли используют для переработки с получением продуктов нетопливного назначения [9], а низкозольные – в энергетике путем двухстадийного сжигания. При этом исключается контакт зольной части с элементами котла, так как она остается в газогенераторе, а котлоагрегат работает на полностью очищенном газовом топливе. Повышается надежность работы оборудования в результате исключения абразивного действия золы и коррозии. При этом себестоимость тепловой энергии будет на уровне или ниже стоимости энергии от сжигания импортируемых каменных углей.

Наиболее эффективным способом конверсии твердых топлив в горючие газы является газификация на паровоздушном и парокислородном дутье. При газификации кускового (брикета) бурого угля на паровоздушном дутье получается дешевый газ с теплотой сгорания 1 500 ккал/м³ с выходом около 2 000 м³ из одной тонны сухого угля. Температура горения такого газа составляет 1 700–1 800 °С.

Заметным сдвигом в технике получения газов явилось использование парокислородного дутья, что позволило отказаться от периодических процессов газификации твердого топлива и дало возможность регулировать соотношение компонентов в синтез-газе (CO : H₂) при получении из него высококалорийного жидкого топлива. Теплота сгорания получаемого в этом случае газа – 2 600–2 800 ккал/м³ [14]. Такой газ характеризуется лучшими теплотехническими показателями, большей экономичностью при транспортировке и универсальностью применения, что упрощает организацию общего газоснабжения. Синтез-газ может быть использован в качестве горючего в двигателях внутреннего сгорания.

Значительный эффект дает применение высоких давлений при парокислородной газификации твердого топлива. Изменением давления, концентрации кислорода и расхода пара можно получать газ различного качества. При газификации на парокислородном дутье под высоким давлением резко увеличивается содержание в газе метана [15]. При этом можно получать газ с теплотой сгорания 3 000–4 000 ккал/м³. Разработаны технологии газификации угля в виде пыли с получением газа с высоким содержанием (CO + H₂).

По составу, свойствам и теплотехническим характеристикам бурые угли Бриневского месторождения могут быть использованы в качестве полноценного сырья для получения газообразного котельного и технологического топлива (а также синтеза-газа с последующей его конверсией в жидкое топливо) путем газификации на парокислородном дутье как при атмосферном давлении, так и с применением высоких давлений.

Перспективна схема совместного использования в большой энергетике природного и генераторного газов: в газопровод природного газа, питающий энергоисточник (ТЭЦ), подмешивается генераторный газ, получаемый из бурого угля, в наиболее оптимальном объеме, который может составить около 30%. Это позволит экономить природный газ и диверсифицировать поступление энергоносителя.

Наряду с названными направлениями топливного использования бурых углей перспективным методом их термохимической переработки является пиролиз, представляющий собой процесс термического разложения органических соединений топлива без доступа кислорода. При пиролизе образуется значительно меньшее (в 2–5 раз) количество дымовых газов и меньше выбросов вредных веществ в окружающую среду. В качестве сырья для таких процессов подходят и бурые угли с большим выходом летучих веществ и относительно малой термической устойчивостью.

В зависимости от конечной температуры процесса пиролиз может быть низкотемпературным (500–800 °С) и высокотемпературным (800–1100 °С), а в зависимости от скорости нагрева топлива – медленным (от 1 до 10 °С/мин) и скоростным (до нескольких десятков или сотен °С/с). В настоящее время скоростной пиролиз утвердился как технология термохимической конверсии твердых топлив и растительной биомассы со значительным потенциалом. По типу применяемого оборудования это может быть процесс в потоке, абляционный и наиболее перспективный – в кипящем слое, осуществляемый в одном или двух реакторах [16].

Первичными продуктами деструкции перерабатываемого сырья (например, древесной биомассы) могут быть газ, обычно среднекалорийный – 3 600–5 250 ккал/нм³ с выходом до 80% массы сухого угля при высокотемпературном скоростном пиролизе; жидкость (смола) с теплотой сгорания 8 000–9 000 ккал/кг и твердое углистое вещество (кокс или полукокс – в зависимости от температуры процесса) с теплотой сгорания 6 000–8 000 ккал/кг, выход которого может достигать 30% массы сухого сырья при медленном пиролизе; вторичными – энергия, топливо и химические продукты.

Выход и качество продуктов пиролиза зависят от состава перерабатываемого сырья, способа обогрева, скорости подвода тепла, конечной температуры процесса, типа применяемого оборудования. При медленном пиролизе за счет вторичных термохимических превращений уменьшается выход первичной смолы и увеличивается выход твердого продукта. В условиях медленного нагрева топлива смола обогащается углеродом и водородом, при более высоких температурах основным продуктом является газ. Характерной особенностью полукоксосых смол является высокое содержание низкомолекулярных алифатических углеводородов, из которых получают моторное топливо. Полукоксосый газ содержит большое количество метана и других углеводородов и является высококачественным бытовым топливом. Буроугольный полукокс – эффективное бытовое и энергетическое топливо и восстановитель в металлургических процессах. Он легко воспламеняется, горит бездымно, без образования смолы, имеет относительно высокую теплоту сгорания даже при большой зольности за счет значительного уменьшения органического балласта (кислорода, азота) по сравнению с углем. Такие из его характеристик, как элементный состав, высокая реакционная способность, пористость структуры и другие, в значительной мере определяющиеся режимом термообработки – конечной температурой пиролиза и скоростью подъема температуры, представляют несомненный интерес для расширения области применения этого продукта пиролиза.

Применяя предварительное брикетирование подсушенного бурого угля, можно получить прочный кусковой полукокс с более высокой реакционной способностью, чем полукокс из каменного угля. Как высокорекреационное топливо он находит применение в металлургических и химических процессах, например, в производстве карбида кальция, ферромарганца, в стекольной промышленности в качестве раскислителя стекла, в машиностроении для закалки стали, а также в качестве компонента шихты при получении каменноугольного кокса.

Нами разработана и испытана на лабораторной установке с горизонтальным пиролизером, внешним электрическим обогревом и шнековой подачей топлива технология получения среднекалорийного горючего газа и порошкообразного полукокса методом пиролиза бурых углей Бриневского месторождения. В сравнении с пиролизом в неподвижном слое процесс осуществляется в непрерывном режиме, имеется возможность регулировать скорость процесса, что позволяет направленно изменять количественный выход и состав продуктов пиролиза в зависимости от поставленной цели.

В ходе испытаний, кроме технологических параметров, определены производительность установки по углю (расход сырья), выход продуктов пиролиза: полукокса (или кокса) – в зависимости от температуры процесса, жидких продуктов – смолы и воды, состоящей из свободной и пирогенетической воды, и газа пиролиза, а также качественные показатели продуктов пиролиза: зольность, элементный состав и теплоту сгорания полукокса (или кокса); влажность, зольность, элементный состав и теплоту сгорания смолы; состав и теплоту сгорания газа.

Результаты испытаний технологии пиролиза бурых углей, проведенных на крупнолабораторной установке производительностью по сырью 30 кг/ч, подтвердили возможность получения га-

зообразных, твердых и жидких продуктов пиролиза, по выходам и качественным характеристикам не отличающихся от полученных на лабораторной установке. Кроме того, показано, что изменяя время нахождения сырья в зоне реакции скоростью вращения шнека и температуру пиролиза, можно получать пиролизный газ с высоким содержанием в его составе синтеза-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$). Такой газ может быть использован для получения жидкого моторного топлива или синтеза других ценных химических продуктов, а также в качестве моторного топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Существующая в настоящее время технология получения на основе бурых углей моторных топлив, цены на которые в несколько раз превосходят исходное сырье, представляют собой комбинацию двух процессов – газификации угля с получением синтеза-газа с регулируемым отношением H_2 : CO и его каталитической конверсии в процессе Фишера–Тропша, ведущем к селективному образованию углеводородов с оптимальным для жидкого топлива составом. Синтез углеводородов из CO и H_2 , являющийся наиболее развивающимся топливным направлением в мире, представляет собой сложный каталитический экзотермический процесс, состоящий из ряда последовательных и параллельных реакций, на ход которых влияют давление, температура, состав исходного газа, продолжительность контакта, тип катализатора. В зависимости от этого конечными продуктами могут быть углеводороды, спирты, альдегиды.

Из 1 т угля влажностью 10% можно получить до 200 кг жидкого моторного топлива, себестоимость которого составит около 700 у. е./т. Однако такая технология переработки бурых углей сопряжена со значительными капиталовложениями, окупаемость которых затруднительна при освоении месторождений бурых углей с относительно небольшими запасами, какими являются месторождения Беларуси. В промышленном масштабе производство моторного топлива из бурых углей освоено в Южно-Африканской республике.

В ряде стран проводят исследования бурых углей, направленные на разработку технологий получения жидкого топлива методами их гидрогенизации и термического растворения. Процесс гидрогенизации представляет собой совокупность химических реакций между органическим веществом перерабатываемого твердого топлива и водородом – гидрирования (присоединения водорода), деструктивной гидрогенизации и восстановления, протекающих при повышенной температуре, высоком давлении и в присутствии катализаторов [17]. В настоящее время такая переработка бурых углей осуществляется пока в опытно-промышленном масштабе. Однако в ряде стран с ограниченными запасами углеводородного сырья явно просматривается тенденция к интенсификации этих разработок уже в самые ближайшие годы.

Метод термического растворения является перспективным для получения жидкого топлива на основе бурых углей. Сущность метода термического растворения заключается в воздействии на уголь органических растворителей (антраценового масла, фракций первичных смол, нефтяных продуктов, фенолов, углеводородов, спиртов и др. и их смесей) при высоких значениях температуры (350–450 °C) и давления (до 25 атмосфер). При этом органическая масса топлива на 70–90% переходит в жидкое состояние – экстракт (топливо типа мазута марки М-200), горючий газ и нерастворимый органоминеральный остаток. Экстракт можно использовать в качестве котельного топлива или перерабатывать в моторное, горючий газ – для технологических целей; органоминеральный остаток, по-видимому, целесообразно применять в дорожном строительстве. Из одной тонны сухого угля (влажность до 10%) можно получить 500–600 кг котельного топлива с теплотой сгорания 7 000–8 000 ккал/кг, 100–150 кг твердого остатка и около 50 кг горючего газа.

Основные недостатки технологий каталитического ожижения угля обусловлены невысокой производительностью процесса, применением высоких давлений водорода, необходимостью выделения катализатора для повторного использования в процессе. Однако в случае решения части этих проблем (например, подбором дешевых катализаторов, заменой молекулярного водорода синтезом-газом, что исключит ряд технологических стадий, связанных с получением водорода, – очистку синтеза-газа, конверсию, выделение из газовой смеси), использование термического растворения бурых углей в высококипящих фракциях нефти или в буроугольных смолах может явиться весьма перспективным направлением их переработки для производства жидких топлив.

Таким образом, анализ научных исследований и промышленного использования в энергетике бурых углей различных месторождений, результаты изучения состава, свойств и теплотехнических характеристик бурых углей Бриневского месторождения, разработка и испытание отдельных технологий получения на их основе газообразных и высококалорийных твердых и жидких энергоносителей позволяет рекомендовать следующие технологии их подготовки и энерготехнологического использования:

- сушку топлива и брикетирование угля (измельчение, прессование), предпочтительно совместно с торфом, с получением топливных брикетов с высокими качественными показателями;
- прямое сжигание мелкокускового топлива, полученного в результате сушки исходного бурого угля до влажности менее 40%, и торфоугольных брикетов в бытовых топках и серийно выпускаемых топочных устройствах; сжигание в котлах в кипящем слое, а также прямое сжигание в котлах, работающих на мелкозернистом топливе, как в исходном виде, так и в виде смесей углей с низкосольными горючими отходами (опилками, щепой и другими);
- газификацию угля в выпускаемых в настоящее время промышленных газогенераторах типа Пинча, в которых процесс газификации осуществляется в неподвижном слое угля на колосниковой решетке на воздушном дутье с дожиганием образующегося газа в жаровом канале. В республике выпускают газогенераторы мощностью до 3 МВт, которые используют для получения тепловой энергии на основе местных видов топлива;
- газификацию на паровоздушном и парокислородном дутье как при атмосферном давлении, так и с применением высоких давлений для получения газообразного котельного и технологического топлива (а также синтеза-газа с последующей его конверсией в жидкое топливо);
- пиролиз, позволяющий получать газообразные, высококалорийные твердые и жидкие энергоносители и обладающий значительным потенциалом благодаря возможности регулировать набор, выход и качественные показатели получаемых продуктов, в том числе газ с высоким содержанием в его составе синтеза-газа, и твердый высокоуглеродистый продукт – полукокс или кокс;
- комплексную переработку углей, когда высокосольные (более 30%) угли используют для переработки с получением продуктов нетопливного назначения, а низкосольные – в энергетике для термохимической переработки с получением газообразных и жидких энергоносителей, получения тепловой и электрической энергии с себестоимостью на уровне сжигания импортруемых каменных углей.

В качестве перспективных методов переработки бурых углей в республике можно рекомендовать эффективные, но сложные в осуществлении технологии получения моторных топлив – газификацию углей с каталитической конверсией образующегося синтеза-газа в процессе Фишера-Тропша, ведущем к селективному образованию углеводородов с оптимальным для жидкого топлива составом; гидрогенизацию и термическое растворение.

Горючие сланцы – осадочные тонкозернистые породы коричневатого-серого цвета, содержащие 15–40% органического вещества (керогена), впервые выявлены в Беларуси в 1963 г. К числу крупных сырьевых баз горючих сланцев относится Припятский сланцевый бассейн, расположенный в южной части Беларуси и занимающий площадь свыше 20 тыс. км². Общие прогнозные запасы горючих сланцев по бассейну оценены в 11 млрд т с учетом пластов мощностью не менее 0,5 м с теплотой сгорания не ниже 5 000 КДж/кг, залегающих на глубине не более 600 м. В пределах бассейна известны два месторождения – Любанское (0,9 млрд т) и Туровское (2,7 млрд т). Последнее представляет более существенный интерес из-за большей мощности основного пласта и меньших глубин залегания. Средняя калорийность – 4 190–6 700 КДж/кг; зольность 61–82%; содержание органического вещества 10–30%, выход смолы – 5–14%; содержание серы – 2,5%.

Горючие сланцы являются нетрадиционным источником энергии и химическим сырьем. В процессе термической переработки (полукоксования, газификации, гидрогенизации) из сланцев получают синтетические жидкие топлива, успешно заменяющие нефть и нефтепродукты, а также энергетический газ. Химическая ценность горючих сланцев, т. е. выход, состав и свойства органического вещества, определяется методом переработки и режимом технологического процесса.

Зола сжигания и термическая переработка сланцев являются резервом сырья для производства разнообразного комплекса строительных материалов, прежде всего вяжущих веществ.

В сельском хозяйстве зола может найти применение для известкования кислых почв и в качестве минерального удобрения, содержащего микроэлементы.

В настоящее время сланцевая промышленность имеется в Эстонии, России и Китае. Проекты по осуществлению добычи горючих сланцев существуют в США, Бразилии, Австралии, Марокко, Израиле, Румынии и ряде других стран.

Как показывает мировой промышленный опыт, использование горючих сланцев может осуществляться по следующим основным направлениям:

- прямое сжигание в котельных установках для выработки тепловой и электрической энергии;
- полукоксование с целью получения сланцевой смолы, из которой при дальнейшей переработке могут быть получены топливные и химические продукты;
- высокотемпературная переработка для получения сланцевого газа и попутных жидких смоляных продуктов;
- комплексная энерготехнологическая схема.

Горючие сланцы с высоким содержанием органического вещества в качестве твердого топлива сжигаются в топках энергоустановок. Использование сланцев в качестве топлива в электроэнергетике разных стран до сих пор не находило применения, за исключением Эстонии и России, где были созданы электростанции на среднекалорийных (теплота сгорания 8–9 МДж/кг) сланцах Прибалтики (Эстонская и Прибалтийская ГРЭС, ТЭЦ Ахтме, ТЭЦ Кохтла-Ярве). Проектная электрическая мощность энергоблоков с двухкорпусными котлами на самых мощных электростанциях – Прибалтийской и Эстонской ГРЭС – составляет 200 МВт.

Исследования горючих сланцев в Институте торфа АН БССР (ныне – ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси») начаты в 1978 г. Изучены особенности состава, свойств и структуры органического и минерального вещества горючих сланцев Припятского сланцевого бассейна, отдельных образцов Туровского и Любанского месторождений, а также почти по каждому пластопересечению отдельными образцами охарактеризованы верхняя – более глинистая и нижняя – более карбонатная части. Разработана технологическая схема переработки сланцев с их предварительным обогащением воздействием ультразвуком, магнитным полем и радиацией. Это позволило получить концентрат с содержанием органического вещества до 35% и теплотой сгорания 14 500 КДж/кг, который может быть использован в качестве высококалорийного твердого топлива или исходного сырья для получения сланцевой смолы с выходом до 18%.

Предложены пути интенсификации термического разложения сланцев, обеспечивающие более полное превращение органического вещества в смолу и газ, путем использования органогенных веществ (торфа, гидролизного лигнина) и каталитических добавок (оксидов, гидроксидов, солей – хлоридов, сульфатов, карбонатов, силикатов), что позволило увеличить выход смолы до 25% [18].

Анализ фактического материала показал, что горючие сланцы как в целом бассейна, так и его перспективных участков по своим показателям относятся к низкокалорийному твердому топливу, непосредственное использование которого в качестве энергетического сырья неэффективно. В связи с этим проводились исследования по поиску наиболее совершенных технологических схем их комплексной переработки и рациональных путей использования получаемых продуктов [19].

В 1975 г. в Институте сланцев выполнены исследования на опытном газогенераторе производительностью по сланцу 1 000 кг/сут. Всего переработано 4 т сланца Старобинского участка, расположенного к западу от Любанского месторождения. Однако полученный газ отличался низкой теплотой сгорания (1 650 КДж/кг), большим содержанием азота (70,2%), низким содержанием предельных и непредельных углеводородов по сравнению с газом, полученным при переработке горючих сланцев по методу с твердым теплоносителем. Смола была с более низким (в 2 раза) содержанием бензиновой и более высоким выходом дизельной фракции. Образующиеся зольные отходы (газогенераторный шлак) могли применяться для получения сланцешлаковых портландцементов и сланцешлаковых цементов средних марок, а на их основе – песчаных бетонов.

В 1970–1990 гг. Энергетическим институтом им. Г. М. Кржижановского (ЭНИИ) создана и освоена в промышленном масштабе пиролитическая технология переработки горючих сланцев Прибалтийского бассейна. Получаемая дизельная фракция сланцевой смолы пригодна для использования в качестве газотурбинного топлива, а остальная ее часть – в качестве котельного то-

плива. Неконденсирующийся полукоксовый газ имеет теплоту сгорания от 25 до 48 МДж/м³ (определяется качеством сланца) и пригоден в качестве газотурбинного либо котельного топлива.

Технология реализована в промышленных установках типа УТТ (установка с твердым теплоносителем). В настоящее время это самые мощные в мире и наиболее эффективные промышленные установки, пригодные для переработки сланца любой крупности. Две наиболее крупные установки типа УТТ-3 000 производительностью по сланцу 139 т/ч сооружены на Эстонской ГРЭС. Преимущества переработки горючих сланцев Прибалтийского бассейна с твердым теплоносителем подтвердились на примере переработки сланцев Любанского и Туровского месторождений Беларуси.

Результаты исследований, полученные на стендовых установках, показали, что переработка горючих сланцев белорусских месторождений по схеме с твердым теплоносителем вполне возможна и достаточно эффективна. Эта схема обеспечивает получение из низкокалорийных горючих сланцев высококалорийного жидкого (сланцевого масла, газового бензина) и газообразного (полукоксового газа) топлив. КПД процесса по Q_H составил 80,8, по Q_B – 75,5%.

Основными целевыми продуктами термической переработки технологической пробы сланцев явились смола, газовый бензин, полукоксовый газ и коксозольный остаток. Смола характеризуется невысокой плотностью и молекулярной массой. Теплота сгорания ее – 39 100–42 110 КДж/кг, содержание серы – менее 1%.

Газ полукоксования характеризуется высокой теплотворной способностью (до 7 900 Ккал/м³), невысоким содержанием сернистых соединений (3,2 г/м³) и довольно большим количеством углекислого газа, который легко удаляется, и тем самым увеличивается доля горючих компонентов в газе полукоксования и возрастает его ценность. Применение такого газа для удовлетворения энергетических нужд добычи и переработки сланцев после извлечения компонентов, представляющих интерес для химической промышленности, может покрыть значительную часть потребности в энергоресурсах.

Таким образом, получаемые из горючих сланцев жидкие и газообразные продукты представляют собой высококалорийное синтетическое топливо, которое можно использовать в исходном виде, а также успешно подвергать дальнейшей переработке с целью получения сырья для химической промышленности. Такая комплексная энергохимическая схема переработки горючих сланцев более прогрессивна. Ее отличие от энерготехнологической схемы состоит в том, что газовый бензин, легкое сланцевое масло (фракция до 200 °С) и полукоксовый газ передаются на химическую переработку, а средняя и тяжелая фракция смолы после извлечения фенолов и олефинов, являющихся сырьем для синтеза смол и поверхностно-активных веществ, используются в качестве топливных продуктов. Согласно этой схеме, газовый бензин вместе с легким маслом и полукоксовым газом подвергается пиролизу для получения олефинсодержащих газов и ароматизированного пироконденсата, при дальнейшей переработке которых извлекаются простейшие олефины, парафины и ароматические соединения, представляющие ценное химическое сырье. Кроме того, при пиролизе получают отопительный газ и мазут.

Полученные результаты были положены в основу оценки технико-экономических показателей термической переработки горючих сланцев Туровского месторождения в промышленных масштабах с использованием агрегатов УТТ. Проблема утилизации зольных отходов от переработки горючих сланцев в наиболее полном объеме является главным сдерживающим фактором в развитии их добычи и промышленного освоения.

На основании лабораторных исследований образцов золы горючих сланцев Туровского месторождения сделано заключение о возможном ее применении для получения аглопорита, плотного и ячеистого бетонов, каменного литья, стеклокристаллических изделий и другой продукции. Показана принципиальная возможность использования золы от слоевого сжигания горючих сланцев Любанского месторождения для производства вяжущих материалов, в качестве компонента для получения сланцезольных цементов, как добавка к бетонам и как наполнитель асфальтобетонных смесей в дорожном строительстве. На основании изучения минерального состава и температуры плавления золы сделано заключение о пригодности ее для производства керамических изделий (облицовочной и тугоплавкой керамики).

При изучении пригодности золы горючих сланцев для использования ее в сельском хозяйстве обращено внимание на повышенное содержание в ней оксида калия. Для выяснения возможностей использования растениями содержащегося в золе калия проведены многолетние вегетационные и вегетационно-полевые опыты, результаты которых показали положительное действие золы горючих сланцев на сельскохозяйственные культуры.

При переработке горючих сланцев Туровского месторождения на агрегате УТТ-3 000 производительностью 1 млн т сланцев в год возможные масштабы годового производства смолы (так называемой «сланцевой нефти») составят 52 тыс. т, горючего газа – 36 млн м³. При переработке сланцев с добавкой 20% торфа или гидролизного лигнина выход этих высококалорийных энергоносителей увеличивается до 67 тыс. т и 58 млн м³ соответственно.

С 1996 г. работы по исследованию сланцев в Республике Беларусь не проводили. В настоящее время эти работы возобновлены в направлении повышения эффективности переработки сланцев, разработки конкретных технологий с одновременным решением экологических проблем, главной из которых является утилизация образующихся отходов.

Литература

1. Мясникович М. В., Михалевич А. А. Энергетическая безопасность Республики Беларусь: состояние и пути решения проблемы // Наука и инновации. 2005. № 8(30). С. 3–11.
2. Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: Харьковский гос. ун-т им. А. М. Горького, 1960. – 372 с.
3. Ажгиревич Л. Ф., Манькин С. С., Невмержицкая З. М. Буроугольная формация Житковичского месторождения // ДАН БССР. 1971. Т. 15. – № 10. С. 29–35.
4. Горький Ю. И., Брусенцов А. Н., Зингерман А. Я. Ресурсы бурых углей Белорусской ССР и направления дальнейших геологоразведочных работ // Ресурсы бурых и длиннопламенных углей СССР. Комплексное рациональное использование их в народном хозяйстве: Тр. Бел. НИГРИ. Минск, 1980. С. 14–22.
5. Полезные ископаемые Беларуси: К 75-летию БелНИГРИ / Редкол.: Ц. З. Хомич и др. Минск: Адукацыя і выхаванне, 2002.
6. Равич М. Б. Топливо и эффективность его использования. М.: Наука, 1971.
7. Лиштван И. И. Твердые горючие ископаемые Беларуси и их использование // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. Спецвыпуск. 2007. С. 55–70.
8. Печуро Н. С., Капкин В. Д., Песин О. Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. М.: Химия, 1986.
9. Лиштван И. И., Фалюшин П. Л., Братишко Р. Ф., Смолячкова Е. А. Теплотехнические характеристики бурых углей Бринеvского месторождения // Природопользование. 2008. № 14. С. 167–173.
10. Фалюшин П. Л., Зайцева Н. В., Пунтус Ф. А. Термический анализ бурых углей Житковичского месторождения БССР (Северная линза) // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1975. № 6. С. 105–110.
11. Фалюшин П. Л. Исследования в области переработки горючих сланцев и бурых углей Беларуси // Твердые горючие отложения Беларуси и проблемы охраны окружающей среды: Тр. / ИПИПРЭ АН Беларуси. Минск, 1992. С. 154–160.
12. Фалюшин П. Л., Куликов И. С., Бохан Н. И., Ловкис В. Б. Использование газогенераторов для сжигания горючих органических отходов // Торф в решении проблем энергетики, сельского хозяйства и экологии: Материалы Междунар. конф. Мн., С. 74–76.
13. Марцуль В. Н., Липик В. Т. Роль диоксинов в загрязнении окружающей среды и пути решения проблемы их обезвреживания // Информационный бюллетень. № 5 (37). Бел. НИЦ «Экология»: Минск, 2002.
14. Альтшулер В. С. Новые процессы газификации твердого топлива. М.: Недра, 1976.
15. Святец И. Е., Агроскин А. А. Бурые угли как технологическое сырье. М.: Недра, 1976.
16. Бородуля В. А., Пальченко Г. И. Эффективность использования топливно-энергетических ресурсов. Использование угля и других видов твердых топлив // Изв. Белорус. инженер. акад. 2003. № 1(15). С. 4–10.
17. Кричко А. А. Гидрогенизация твердого топлива // Сб. науч. тр. ИГИ. М., 1983. С. 3–21.
18. Лиштван И. И., Мартинович К. Б., Фалюшин П. Л., Морзак Г. И., Рутковская Н. В. Пути совершенствования термической переработки высокозольных горючих сланцев // Химия твердого топлива. 1992. № 1. С. 55–61.
19. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Стельмах Г. П., Яременко И. А. Проблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР. Мн.: Наука и техника, 1983.

I. I. LISHTVAN, P. L. FALUSHIN

CHEMICAL COMPOSITION AND WAYS FOR ENERGY TECHNOLOGY USE OF BROWN COALS AND SHALE OILS FROM BELARUS FIELDS

Summary

Properties and chemical composition of technological brown coals sample of the Brinevskoye deposit have been studied. Ways for their energy-technological use both to produce heat and power through direct combustion and as a raw material for thermal-chemical processing to obtain high-calorie energy carrier were proposed.

УДК 551.14; 539.49

А. В. КУДЕЛЬСКИЙ

ГЛУБИННАЯ ВОДА И ГЕОФЛЮИДЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ И ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Институт природопользования НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 24.10.2008)

Введение. Проблема глубинной воды (и гидросферы вообще) стоит в основе более общих проблем формирования и эволюции Земли как планетарного образования, ее структуры и вещественного состава (петрология, геохимия, гидрогеология). От состояния представлений о генезисе и физико-химическом облике глубинной воды и формирующихся с ее участием суб- и надкритических геофлюидов зависит, кроме того, уровень развития многих естественно-научных направлений и разработок, в том числе в области поисков, разведки и эксплуатации практически всех видов полезных ископаемых, используемых человечеством, – от воды и специфических природных водных растворов (поликомпонентные рассолы, минеральные воды и др.), рудных и нерудных ископаемых до энергоносителей различного вида и происхождения (радиоактивные вещества, нефть и газ, термальные воды и др.).

Генезис и физико-химическое состояние глубинной воды. Первоисточником воды полагают верхнюю мантию [1–3 и др.], в разрезе которой формирование молекулярной воды связано с окислением водорода трансмантийных флюидов при его взаимодействии с кислородсодержащими породами (силикаты и др.). Допуская, что содержание воды в породах мантии (0,21–0,48 %) соизмеримо с ее содержанием в каменных метеоритах (около 0,5%), А. П. Виноградов [3] определяет количество H_2O в мантийном веществе (вес $4 \cdot 10^{27}$ г) величиной $2 \cdot 10^{25}$ г. По мнению Ф. А. Макаренко (цит. по [4]), в верхней и нижней мантии содержится $3 \cdot 10^{25}$ г воды, причем с верхней 400-километровой частью мантии связано столько же воды, сколько ее содержится в остальной 2500-километровой толще. Приняв вес воды в мантии равным $3 \cdot 10^{25}$ г, а количество воды в гидросфере $1,5 \cdot 10^{24}$ г, можно определить обводненность первичного вещества мантии, участвовавшего в формировании земной коры и гидросферы (~5%).

Существуют другие оценки количества воды в мантии. С учетом некоторых характерных петрологических соотношений (H_2O/K_2O , CO_2/H_2O и др.) для вулканитов примитивной мантии, И. Д. Рябчиков [5] определяет концентрацию воды в мантии равной 0,014–0,034 мас.%, что с учетом массы мантийного материала $4068 \cdot 10^{21}$ г составляет $0,57 \cdot 10^{21}$ – $1,38 \cdot 10^{21}$ г. В деплетированной мантии (т. е. потерявшей некоторое количество расплава в процессе ее мантийного магмообразования в геологическом прошлом) содержание воды, как полагает И. Д. Рябчиков, может быть еще ниже. По данным В. А. Ильина, В. И. Кононова и Б. Г. Поляка [6], объем свободных и связанных вод в земной коре достигает $0,86 \cdot 10^{24}$ г.

При этом есть основания полагать безводными (вернее, только потенциально водосодержащими, имея в виду наличие водорода и кислорода) всю мантию глубже изотермы 1500 °С из-за доминирования процесса диссоциации гидроксила ($2OH^- = O^{2-} + 2H^+$), а также крупные блоки недифференцированного или слабо дифференцированного мантийного вещества ниже и выше волновода Гутенберга (астеносферы), не затронутые процессами глубинного тектогенеза (неактивированная мантия). Несколько ниже температуры 1500 °С, соответствующей максимальной

температуре базальтовой магмы, можно говорить о преимущественно ионном состоянии воды ($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$). Вместе с тем в соответствии с интерпретациями В. А. Ильина и др. [6], полная диссоциация воды может иметь место примерно на границе ядра и мантии при температуре 3700 °С и давлении 120 ГПа.

Формирование субмолекулярных частиц (H^+ , OH^- , H_3O^+ и др.) и молекулярной воды в условиях температур ниже 1500 °С и давлений ниже 10 ГПа предполагает источники первичных (ювенильных) вод в подастеносферной мантии, в собственно астеносфере и выше в «коромантийном слое» аномальной или «склеротической мантии». Генетически близкими семейству ювенильных вод представляются метаморфогенные водно-газовые флюиды и реституционные (остаточные) постметаморфические водные растворы. Множественность источников ювенильной и кваиювенильной (метаморфогенной) воды позволяет ожидать и разнообразия ее физико-химических свойств в зависимости от состава и РТ-условий дифференциации мантийного или коромантийного вещества, состава и термодинамики процессов метаморфизма вулканитов и (или) первично-осадочных пород [7].

В гидрофизической зоне мономерных молекул воды ($T = 700\text{--}1100$ °С; $5 < P < 10$ ГПа) вода не имеет водородных связей (величина энтропии 22,8–21,0), что свидетельствует о ее близгазообразном флюидальном состоянии, обеспечивающем перенос ионов с положительной гидратацией (Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Sr^{2+} , SO_4^{2-} , F^- и др.) в форме гидридов, двойных хлоридов, комплексных соединений и полимеров, например кремния, при их неограниченной смесимости в плотном ($\sim 1,72$ г/см³) флюиде (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Свойства воды в различных гидрофизических зонах

Свойства воды	Зона твердых вод со структурой льда	Зона жидких структурированных вод	Зона уплотненного флюида с субтаксической структурой	Зона мономерных молекул воды	Зона диссоциированных вод
	Температура (°С) и давление (ГПа)				
Показатели	$T < 0$	$0 < T < 450$; $P < 0,3$	$T = 450\text{--}700$; $0,3 < P < 5$	$T = 700\text{--}1100$; $5 < P < 10$	$T > 1100$; $10 < P \leq 120$
Диэлектрическая проницаемость	88,2	81–20	20–12,5	12,5–5	5–1,25
Энтропия, кал/г·град	10–9	28–23,2	23,2–22,8	22,8–21,0	–
Плотность, г/см ³	1–0,9	1,5–1,0	1,0–0,3	1,72	–
Вязкость, мПа·с	3,0	1,79–0,076	0,076–0,057	0,057–0,055	–
Диссоциация	$3,8 \cdot 10^{-22}$	$10^{-9}\text{--}10^{-13}$	$10^{-7}\text{--}10^{-9}$	$10^{-4}\text{--}10^{-7}$	10^{-2}
Водородные связи, %	99	99–25	25–0	0	0

П р и м е ч а н и е. Таблица составлена по данным [8] с дополнением автора.

Попадая в область более низких температур и давлений ($T = 450\text{--}700$ °С; $0,3 < P < 5$ ГПа), подобный флюид расслаивается с появлением некоторого количества ассоциатов воды с установившимися водородными связями. Появление последних приводит к частичному разрушению ранее созданных группировок летучих и выпадению ряда соединений и элементов (кремний и др.). В связи с уменьшением степени диссоциации (до $6 \cdot 10^{-8}$) и увеличением структурной упорядоченности вода приобретает свойства химического реагента (химически активная вода) и входит в решетки некоторых минералов (слюда и др.).

Наметившаяся тенденция участия ассоциированной воды в реакциях метаморфизма эклогитовой и гранулитовой фаций усиливается в РТ-условиях амфиболитовой фации метаморфизма (около 500 °С) и широко представлена в РТ-условиях формирования фации зеленых сланцев (250–450 °С; 0,15–0,35 ГПа). Судя по величине коэффициента диссоциации ($1,2 \cdot 10^{-10}\text{--}1,9 \cdot 10^{-9}$) и энтропии (117–142 кДж/кмоль·К), вода здесь выступает в качестве активного химического реагента, приобретает черты растворителя (диэлектрическая проницаемость $\sim 20\text{--}12,5$) и, благодаря незначительной вязкости ($(0,076\text{--}0,057) \cdot 10^{-3}$ Па·с), способна обеспечить перемещение значительного количества вещества. Здесь, по мнению В. А. Ильина [8], принципиально возможно существование элементов «ажурности» в структуре воды и переход в раствор ионов с отрицательной

гидратацией (K^+ , Pb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Vg^- , J^-). При понижении давления и частичном распаде структуры воды проявляется тенденция к переходу в раствор ионов с положительной гидратацией.

Таким образом, представляется очевидным, что только в докритической области состояние воды соответствует жидкоподобному [8–10 и др.], в надкритических условиях ($374 < T < 700$ °С и $P > 0,25–0,3$ ГПа) – состоянию относительно высокодиссоциированной ($1,2 \cdot 10^{-10}–1,9 \cdot 10^{-9}$) жидкости со свойствами активного химического реагента и, в меньшей мере, растворителя, способного, тем не менее, обеспечить весьма значительную «летучесть» (Glemser, 1961. Цит. по [10, 11 и др.]) и перемещение вещества в составе флюидальной фазы [9 и др.]. В надкритических условиях литосферы возможны «существенно жидкоподобные, газоподобные и промежуточные между ними состояния» воды [9, с. 207]. Подобному флюидальному состоянию свойственны неограниченная смесимость воды, газов, разнообразных минеральных соединений, элементов и ионных ассоциаций [10], а также фазовая неустойчивость при даже незначительных вариациях в системе P-V-T.

В соответствии с экспериментами (Holzapfel, Frank, 1966 и Hamann, Linton, 1966. Цит. по [10]), при температурах 1000–1250 °С и давлении до 20 ГПа собственная удельная электропроводность чистой воды оказывается более чем на пять порядков выше, чем при нормальных условиях ($\sigma_{t=18\text{ }^\circ\text{C}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\sigma_{t>400\text{ }^\circ\text{C}} = 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), соответствуя, таким образом, электропроводности концентрированного солевого раствора [11 и др.]. При этом следует иметь в виду, что указанный уровень электропроводности сверхкритической воды при сверхвысоких давлениях близок удельной электропроводности вмещающих горных пород литосферы [12], что позволяет контрастную для этих пород удельную электропроводность, фиксируемую по данным магнитотеллурических исследований, связывать с солевой нагрузкой сверхкритических флюидов.

Разновидности, состав и происхождение геофлюидов. Однако было бы ошибочным полагать, что геофлюидальные системы имеют место только на глубинах существования сверхкритических (для воды и рассолов) температур. Исследованиями проблем миграции нефтяных углеводородов и генезиса нефти [13, 14 и др.] установлено, что в разрезе осадочных нефтегазоносных бассейнов (НГБ) со свойственными им высокими температурами (до 300–600 °С) в основании осадочных толщ на этапах максимальной тепловой активности бассейнов [15–17] формируются флюидоподобные гомогенные газожидкостные смеси (ГГС) как следствие интенсивной термодеструкции рассеянного в осадочных породах органического вещества (РОВ) с выходом газообразных и легколетучих продуктов термолитиза, в том числе углеводородов (метан и более тяжелые) и испарения пластовых вод в атмосферу газовых глобул. В результате субвертикального перемещения подобных ГГС и их расслоения в местах пониженных давлений и температур разломных и приразломных зон формируются газоконденсатные и нефтегазовые месторождения [13, 14] с пресноводными конденсатами в их подошвенных частях [18]. Таким образом, можно говорить о существовании по меньшей мере двух групп геофлюидальных систем: относительно «сухих» надкритических и существенно «водных» субкритических.

Помимо различий в глубинах и температурах образования в составе флюидных масс (мантийно-нижнекоровых и осадочно-породных), к другим принципиальным различиям относятся различия в составе водных растворов, формирующихся (выпадающих) при конденсационном расслоении сверх- и субкритических геофлюидов: высококонцентрированные воды и рассолы в первом случае и маломинерализованные (пресные и слабоминерализованные) водные конденсаты во втором.

Надкритические геофлюиды и их конденсаты. Формирование и фазовое обособление надкритических флюидов имеет место преимущественно в верхней мантии. Первичный недифференцированный субстрат верхней мантии ассоциируется с пиrolитом (гипотетическое вещество мантии), соответствующим смеси $\frac{1}{4}$ базальта и $\frac{3}{4}$ перидотита. Гипотетически минеральный состав пиrolита представляется смесью оливина ($(Mg, Fe)_2SiO_4$ (57%), ромбического пироксена ($(Mg, Fe)SiO_2$ (17%), моноклинного пироксена ($(Ca, Mg, Fe)_2Si_2O_5-NaAlSi_2O_6$ (12%) и граната ($(Mg, Fe, Ca)_3(Al, Cr)_2Si_3O_{12}$ (14%).

Полагают, что парциальное плавление пиrolита приводит к формированию только легкоплавкого дифференциата – базальтовой магмы, остаточный более плотный материал представ-

лен дунитом или перидотитом. Плавление пиролита с последующим вертикальным перемещением базальтовых магм и связанных с ними трансмагматических восстановленных флюидов (H_2 , C, N, S и др.), трансформирующихся при подъеме в сложные газодонные флюидалные системы (H_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O , SiO_2 , NH_3 , CN, CNS, галогены и другие летучие) при варьирующих РТ-условиях, представляет собой важнейший механизм дифференциации и дегазации мантийного вещества. В результате формируются физико-химические неоднородности в мантийном субстрате, осуществляется вынос легколетучих дифференциатов, а также CaO, Al_2O_3 , Na_2O , K_2O и множества других из низов верхней мантии и накопление их в подкоровом субстрате верхней мантии (волновод Гутенберга или астеносфера) и в литосфере.

Дифференциация мантийного вещества имеет место в районах РТ-нестабильности верхней мантии и, как следствие, высокой тектонической активности, провоцирующей прорывы находящихся под сверхгеостатическим давлением глубинных (> 400 км) геофлюидов, часто с ксенолитами глубинных пород, формирование магматических расплавов и вулканических извержений с сопутствующей разгрузкой разнотипных суб- и надкритических флюидоподобных продуктов дифференциации магм и метаморфизма вмещающих магматические камеры пород земной коры.

Представляя собой преимущественно силикатные расплавы на основе окислов кремния, кальция, магния, железа, алюминия, натрия и калия, магмы насыщены легколетучими «парами» воды, галогенами, водородом и другими субгазовыми компонентами и ассоциациями (до 4–5 мас.%). По содержанию SiO_2 магмы и образованные на их основе интрузивные и эффузивные породы (вулканыты) подразделяются на ультраосновные ($SiO_2 < 44\%$), основные (44–53%), средние (53–64%) и кислые ($SiO_2 > 64\%$), причем средние (андезитовые) и кислые (дацитовые) магмы во многих случаях формируются за счет основных (базальтовых) в промежуточных коровых резервуарах вследствие плавления коровых пород, богатых кремнием, а также вследствие контаминации основных магм компонентами преимущественно коровых флюидов на основе кремнекислоты, воды и других легколетучих. В свою очередь среди базальтовых магм различают нормальные известково-щелочные ($CaO+K_2O+Na_2O > Al_2O_3 > K_2O+Na_2O$), глиноземистые ($Al_2O_3 > 16,5\%$), щелочные ($K_2O+Na_2O > Al_2O_3$) и толеитовые (насыщенные или пересыщенные по SiO_2 с повышенным относительно пиролита содержанием Fe, Al, Ti, Ca). Полагают, что толеитовые магмы выплавляются на глубинах 15–30 км, глиноземистые – на глубинах 40–70 км, щелочные – в пределах 70–150 км и, наконец, ультраосновные магмы – на глубинах 300–400 км.

Материалы структурно-геологического изучения проявлений и петрологии вулканических рифтовых зон Восточной Африки позволили Н. А. Логачеву [19] заключить, что вся совокупность подкоровых магм материков в виде вертикального ряда глубинности выглядит следующим образом (без промежуточных условий и магм): кимберлитовая $>$ щелочно-ультраосновная (с карбонатами) $>$ оливин-базальтовая $>$ толеитовая. Подобный ряд глубинности прослеживается по простиранию Восточной ветви внутриконтинентальной системы Восточно-Африканских рифтов с юга на север, которым свойственно уменьшение глубин магнообразования с соответствующей сменой вулканических высокощелочной нефелинит-фонолит-квазикарбонатитовой ассоциации Кенийской зоны (рифт Грегори и др.) щелочной оливин-базальтовой формацией Эфиопского свода и далее вулканическими толеитовыми ассоциациями Аденской и Красноморской межконтинентальных рифтовых зон. В этом же направлении прослеживается прямая корреляция между формационным типом вулканоплутонических ассоциаций, величиной тепловых потоков, наиболее плотных в районах проявления толеитовых ассоциаций, и, что чрезвычайно важно, постепенным ростом концентраций хлора в составе магматических и метаморфических сверхкритических флюидов и дочерних к ним глубокозалегающих подземных вод Эфиопской рифтовой зоны, впадины Афар, Красноморско-Западно-Аравийской ветви Восточно-Африканского рифтового пояса, рифтовых зон Красного моря и Леванта (Мертвое море).

Для нас особый интерес представляет Кенийская рифтовая зона, в южной части которой (рифт Грегори), начиная с плейстоцена, отмечены извержения преимущественно кальциевых карбонатитовых лав и пеплов вулканами Мосоник и Керимаси, а позднее (голоцен–настоящее время) – извержения вулкана Ол-Доиньо-Ленгаи, имеющего общий с Керимаси глубинный магматический резервуар. По составу продуктов извержения вулкана Ленгаи выделяются [19] две

стадии его развития, причем на ранней стадии извергались только щелочные лавы и пирокласты с обломками гипабиссальных щелочных ультраосновных пород (ийолиты, уртиты, якупирангиты, биотитовые пироксениты) и фенитов, а на второй, более короткой стадии продолжающейся до настоящего времени, вначале извергались те же силикатные туфы, агломераты и лавы щелочного состава, а затем, в историческое время – карбонатитовые пеплы и лавы натрового состава.

Обращают на себя внимание низкие содержания воды (1,81–1,91 мас.%) в образцах, отобранных еще в горячем состоянии, а также высокие содержания Na_2O (29–30%), CaO (17,5–19,09%), K_2O (6,9–7,5%), хлора (2,07–3,86%) и CO_2 (30,7–32,4 мас.%) в общей выборке данных.

Таким образом, лавы вулкана Ол-Доиньо-Ленгаи представлены двумя разновидностями: силикатными (нефелиниты, фонолиты, меланефелиты) и натровыми карбонатными. В составе последних преобладают щелочи, от типичных карбонатитов они отличаются почти полным отсутствием кремнезема, глинозема, небольшим содержанием MgO и относительно высоким содержанием фтора, хлора, сульфатной серы и воды.

Касаясь происхождения родоначальных расплавов пород умеренной щелочности и пород ультращелочной серии, Н. А. Логачев [19] склонен разделять выдвинутую Ю. М. Шейнманном идею гетерогенности мантии по глубине и существованию здесь условий для формирования особой щелочно-ультраосновной магмы. Этим же представлений придерживается и Дж. Б. Даусон [20], полагающий, что натрово-карбонатные пеплы и лавы Ол-Доиньо-Ленгаи по составу близки неконтаминированной родоначальной магме субвулканического комплекса. О мантийном происхождении вулканитов рифта Грегори свидетельствует специфический химический состав изверженных щелочно-ультраосновных пород, присутствие в них гранатовых и шпинелевых перидотитов (лерцолитов и гарцбургитов) [19], а также свойственные им низкие изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^3\text{He}/^4\text{He}$ [21]. Судя по высокому содержанию в них K_2O (среднее 7,14%), зарождение материнских магм можно отнести к глубинам 300–400 км, т. е. к подастеносферной примитивной мантии. Последнее допущение, по-видимому, может быть уточнено с учетом результатов ГСЗ в северной части Кенийской рифтовой зоны между озерами Ханнингтон и Рудольф, которые показали наличие на глубине 3 км сейсмической границы со скоростью продольных волн 6,4 км/с, возможно обусловленной существованием здесь дайкообразных интрузий основных пород, а также присутствие на глубинах 18,5–20,5 км «слоя» со скоростью продольных волн 7,5 км/с, прослеживаемого до глубин более 100 км. Этот слой интерпретируется как слой пониженных скоростей верхней мантии (астеносфера), который в пределах рифта проникает в виде широкого выступа в литосферу, замещая верхнюю часть мантии и низы земной коры.

Обращаясь к проблеме генезиса уникальных гидрокарбонат-карбонатных высокоминерализованных (66–330 г/дм³) термальных (35–85 °С) вод и рассолов Кенийской зоны Восточно-Африканской рифтовой системы [22], представляется возможным относить их формирование за счет взаимодействия вновь отделяющейся воды (H_2O) или ее ионных составляющих H^+ , OH^- , H_3O^+ и др. с продуктами расслоения глубинных ультраосновных магм и, в частности, с вулканистами высокощелочной нефелинит-фонолит-квазикарбонатитовой ассоциации, источником которых полагают подастеносферную примитивную мантию.

По мнению Р. И. Ткаченко [22], формирование высокощелочных (рН 9–>10) гидрокарбонатно-карбонатных термальных подземных и озерных рассолов Кении и Танзании обеспечивают восходящие мантийно-вулканогенные водно-газовые флюиды сложного состава (H_2O , CO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , SiO_2 , Na_2CO_3 , NaCl , NaBr , NaF и др.) с высоким общим солесодержанием (по-видимому, более 250–300 г/дм³). В пользу этого мнения свидетельствуют высокие температуры (>85 °С) восходящих источников, «мантийные» значения ($0,5 \cdot 10^{-5}$) гелиевой метки $^3\text{He}/^4\text{He}$ [21], углекислый состав газовой-жидких включений в магматических породах, а также высокое (до 50 % в составе анионов) содержание явно мантийного хлора в содовых термах. Последний вывод представляется бесспорным из-за отсутствия в рифте Грегори других источников хлора, например галогенных отложений или хлорсодержащих осадочных пород морского генезиса. Высокая щелочность подобных флюидов объясняется их сравнительно низкой (< 600 °С) температурой, поскольку при температуре кристаллизации типичных щелочных пород не выше 600 °С [19] отсутствуют условия для гидролиза NaCl и появления хлоридного водорода. По мере уменьшения глубин маг-

мообразования и с появлением магматических камер в континентальной коре Эфиопского свода, Аденской и Красноморской межконтинентальных рифтовых зон в составе надкритических флюидов, отделяющихся в процессах образования и метаморфизма вулканитов оливин-базальтовой и толеитовой формаций, начинают абсолютно доминировать хлориды, составляющие основу ионно-солевого состава залегающих выше высокоминерализованных кислых ($2-3 < \text{pH} < 7$) термальных вод и рассолов.

В отличие от внутри- и межконтинентальных рифтовых систем с глубоким, часто верхне-мантийным формированием магматических резервуаров, кровля магматических камер в океанической коре современных срединно океанических рифтовых зон может располагаться на гораздо меньших глубинах, вплоть до 5–1 км и менее (например, в бассейне Гуймас Калифорнийского залива на глубине 600–700 м).

Судя по составу и количеству рудного вещества современных преимущественно сульфидных осадков районов развития «черных курильщиков» [23 и др.], ими выносятся высокоминерализованные кислые (pH в пределах 3,1–3,8) хлоридные сероводородные водно-газовые растворы с высоким содержанием серы, кремния, железа, цинка, свинца, меди, серебра, золота, платины, кадмия, кобальта и других элементов. Температура субокеанических гидротерм достигает $400\text{ }^\circ\text{C}$ и, судя по результатам изотопных исследований, может достигать $550\text{ }^\circ\text{C}$. При смешении подобных высокотемпературных водно-газовых растворов с щелочными (7,8–8,2) морскими (океаническими) водами в составе взвесей формируются темноцветные: гидрат односернистого железа $\text{FeS}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (гидротроилит) и, возможно, черная землистая разновидность двусернистого железа FeS_2 (мельниковит), преобразующиеся в процессе донного седиментогенеза в серные или магнитные колчеданы.

Касаясь химических особенностей океанических гидротерм, важно отметить их преимущественно хлоридный натриевый состав, отсутствие или низкое содержание Mg^{2+} и SO_4^{2-} в составе ионных композиций, существенно повышенные (относительно морской воды) содержания калия, кальция и кремнезема (последний может доминировать в составе парогазовых смесей), а также высокое общее солесодержание (до 55–65 г/кг и более). Последнее обстоятельство свидетельствует о важной роли высокоминерализованной глубинной водно-газовой составляющей в формировании океанических близ- и надкритических гидротерм, что во многих случаях ускользает от внимания гидрогеологов и геохимиков, развивающих идеи «рециклинга» морских вод. Из рудных в составе гидротерм много железа, марганца, цинка, меди, практически повсеместно отмечается присутствие свинца, кадмия, серебра, кобальта, мышьяка и многих других элементов. Полагают, что основной формой нахождения металлов являются гидроксохлоридные комплексы типа $\text{Me}(\text{OH})\text{Cl}$ [24].

Вывод о преимущественно хлоридном составе и высокой минерализации гидротерм океанических рифтовых зон вытекает из анализа известных в настоящее время подводных и наземных (мыс Рейкьянес, Исландия [23]) водо- и рассолопроявлений в районах малоглубинного залегания магматических камер и широкого развития толеитовых базальтов. Распространять этот вывод на все Срединно-океанические зоны и смежные с ними структуры океанического дна не представляется возможным, поскольку наряду с толеитами в океанах установлены более поздние серии оливин-базальтов, характерные для вулканических островов-гайотов (Горизон в Тихом океане и др.), а также лавовые потоки состава нефелиновых базанитов и нефелиновых базальтов (Гавайские о-ва). Ассоциация толеитовых и щелочных базальтов характерна также для Исландии.

Отмечаются явные различия в петрохимических особенностях и изотопных характеристиках базальтов Срединно-океанических хребтов, выплавляющихся из деплетированной верхней мантии, и океанических островов – производных более глубинных источников из примитивной мантии. Все это с учетом разноглубинности магматических камер позволяет утверждать, что на определенных этапах развития Срединно-океанических рифтовых зон и вулканов срединного типа (гайоты), помимо подводных гидротерм хлоридного типа, возможно формирование и гидротерм субщелочного характера с присущим им ионно-солевым и газовым комплексами. Не исключено, что долговременному (в геологическом смысле) воздействию подобных процессов на массу океанических вод обязана своим происхождением их современная высокая щелочность.

В составе близкритических гидротерм Срединно-океанических рифтов отмечается широкий набор газов, включая H_2 , He, CO_2 , CO, CH_4 , HCl, Cl_2 , H_2S и др. При доминировании CO_2 характерны высокие концентрации H_2 , присутствие CH_4 и He определенного изотопного состава.

О глубинном происхождении водорода можно судить по его присутствию во флюидных включениях минералов основных и ультраосновных пород, в породах кимберлитовых трубок Якутии (до 40–50 об.%), в газовых включениях алмазов (до 43–50 об.%). Общий поток H_2 в системе Срединно-океанических хребтов оценивается в $1,3 \cdot 10^9$ м³/год. Особенностью газового состава флюидов является высокая концентрация He, обогащенного легким «первичным» изотопом 3He . Для современной мантии отношение $^3He/^4He$ (изотопно-гелиевая метка) оценивается величиной $(2,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$ [25], для близкритических гидротерм рифтовых зон отношение $^3He/^4He$ составляет $1,1-1,2 \cdot 10^{-5}$, что свидетельствует о преобладании мантийного He и о выносе мантийных флюидов в районах проявления субокеанических гипертерм. Углеродсодержащие газы в составе флюидов Срединно-океанических рифтов представлены восстановленными и окисленными формами (CH_4 , CO_2 , CO). Значение $\delta^{13}C$ метана в геотермах Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) варьирует в пределах $-15\div -26\%$ [26]. Для глубинного мантийного метана характерен более тяжелый изотопный состав углерода от -3 до -12% [27]. Общий поток CH_4 в системе Срединно-океанических рифтов достигает $1,6 \cdot 10^8$ м³/год [28].

Диоксид углерода (CO_2) в подводных гидротермах ВТП преобладает над другими газами, достигая концентраций 132–484 мг/кг. Значения $\delta^{13}C$ варьируют от $-4,13$ до -7% [26]. Если принять значение $\delta^{13}C$ для «ювенильной» углекислоты равным -7% [27], то, судя по изотопным данным, большая часть CO_2 океанических гидротерм имеет глубинный магматический источник...

Некоторым образом резюмируя изложенное выше, можно, по-видимому, различать [29] два основных типа глубинных надкритических флюидов: высоко восстановленных «сухих» водородно-высокоуглеродистых, формирующихся в мантийном субстрате при $T > 1100$ °C, и существенно «водных» с различным содержанием субмолекулярных частиц H^+ , OH^- , H_3O^+ и др. и собственно воды, формирующихся в зоне температур 700–1100 °C и соответствующих геостатических давлений. При различном химическом составе (что совершенно понятно) обоим флюидам свойственны очень высокие «солесодержания» и теплоемкости (эффективные теплоносители). Так, для молекулярного водорода (H_2) теплоемкость (при 25 °C) 14,4 Дж/г·К, для атомарного (H) – 21 Дж/г·К, что в десятки раз превышает теплоемкость других элементов.

Воздействию подобных флюидов-теплоносителей обязаны своим происхождением горные породы высокотемпературных фаций преимущественно архейского метаморфизма. Выявлен [30] сложный состав флюидных включений в минералах метаморфических пород гранулитовой фации: CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2O , концентрированный рассол. Флюидные включения в породообразующих минералах из многих гранулитов мира имеют существенно углекислотный состав [31, 32], причем CO_2 могло поступать либо из погруженных в глубинные области коры горных пород, либо за счет дегазации карбонатизированной мантии. При этом флюиды гранулитовой фации метаморфизма заметно обеднены H_2O [32], хотя существует мнение [33], что во флюидных включениях из некоторых гранулитов содержится до 20 % недиагностируемой H_2O .

Вместе с тем криометрическое изучение флюидных включений в породах гранулитовой фации метаморфизма показало, что водно-углекислотные флюиды содержат, как правило, растворенные соли преимущественно на основе NaCl. Соленость подобных флюидов контролируется содержанием Cl^- и варьирует от $\sim 2-6\%$ до 20–25% NaCl-эквивалента и выше [30]. Наиболее распространенным компонентом подобных метаморфогенных рассолов является Na, а наименее распространенным Mg. Содержание K, Ca и Fe во флюиде зависит от состава вмещающих минеральных ассоциаций, общей солености флюида и P-T-условий метаморфизма.

По мере перемещения надкритических геофлюидов из подастеносферной мантии, астеносферы и коромантийного слоя в области относительно пониженных температур эклогитовой (< 1500 °C), гранулитовой (1100–700 °C), амфиболитовой (700–450 °C) фаций метаморфизма, фации зеленых сланцев (450–250 °C) и «цеолитной» фации (до 250 °C) метаморфизма подобные флюиды перманентно расслаиваются с появлением ассоциированной воды, разрушением ранее созданных группировок летучих и, как следствие, выпадением ряда элементов (кремний, метал-

лы) и соединений. Приобретая черты активного химического реагента и растворителя, вода способна аккумулировать и перемещать значительное количество растворенного вещества и на всех этапах расслоения флюидов и перманентного роста объемов водных ассоциатов оставаться высокоминерализованной жидкостью – своеобразным жидкофазным «реститом» из сферы процессов высокотемпературного метаморфизма горных пород. Об этом свидетельствуют не только данные декрипитации газовой-жидких включений в минералах горных пород различных фаций метаморфизма [30–32], но и повсеместное присутствие высокоминерализованных вод и рассолов в кристаллическом фундаменте древних платформ вне областей галогенеза.

Подобные воды и рассолы обнаружены в пределах Центрально-Кольской антиклинальной зоны. Здесь в разрезе нефелиновых сиенитов Ловозерского массива формируются фтор-силикатные рассолы (до 65 г/дм³) с резко щелочной (рН 12) реакцией.

Помимо Кольского п-ова высокоминерализованные воды и рассолы широко распространены в кристаллических породах Балтийского [34], Украинского и Канадского [35 и др.] щитов, повсеместно развиты они в разрезе щитов и в кристаллическом фундаменте древних платформ Азии, Африки, Австралии [35 и др.] и Европы, в том числе в фундаменте Восточно-Европейской платформы [7].

Приведенные в цитированных работах краткие описания химического состава эндогенных соленых вод и рассолов в кристаллическом фундаменте древних платформ позволяют выделить некоторые специфические черты их геохимического облика. Среди важнейших из них очень высокая минерализация (до 300 г/дм³ и более), хлоридный натриевый (редко кальциевый) состав, высокие содержания калия ($rNa^+/rK^+ < 200$), закисного железа, низкие рН (< 6,0–6,5) и преимущественно восстановленные рассолорастворенные газы. Некоторые другие характеристики и компоненты ионно-солевого состава высокоминерализованных вод и рассолов кристаллических фундаментов обязаны либо локальным геолого-геохимическим условиям (например, щелочные фторсиликатные рассолы Ловозерского массива нефелиновых сиенитов; хлоридные кальциевые рассолы Канадского щита), либо процессам разбавления рассолов пресными водами и окисленными газами зоны активного водообмена (пониженная минерализация, присутствие ионов SO_4^{2-} , HCO_3^- , газы окислительных обстановок и пр.).

Оценивая приведенные выше материалы с позиций теории гидрогеологии и проблем формирования подземных вод, представляются бесспорными данные о высокой «солевой» нагрузке надкритических флюидов и формирующихся на их основе конденсированных водных растворов. Отсюда встречающиеся иногда попытки рассматривать верхнюю мантию как «потенциальный возобновляемый источник пресной воды» являются не обоснованными. Пресноводная составляющая подземной гидросферы обязана своим происхождением только (и только!) инфильтрации пресных поверхностных вод, формирующихся в процессе испарения с земной поверхности и водных бассейнов (океаны, моря, реки, болота), атмосферного переноса пароводной воды, ее конденсации и выпадения в виде гидрометеоров. Других сколько-нибудь значимых источников пресной воды в земной коре не существует.

Наши представления о генезисе рассолов в кристаллическом фундаменте древних платформ и, в частности, Восточно-Европейской платформы можно сформулировать следующим образом [7]:

- учитывая геохимическую специфичность солоноватых вод и рассолов кристаллического фундамента (практически полное отсутствие HCO_3^- , высокие концентрации Cl^- , K^+ и Fe^{2+} при низком рН), из рассмотрения можно исключить гипотезы формирования их солевой нагрузки в результате процессов окисления таких железистых малокалиевых силикатов, как оливин, пироксены и амфиболы, широко развитых в основных и ультраосновных магматических породах фундамента. И это понятно, поскольку подобными процессами не продуцируется Cl^- – доминантный анион высококалиевых железистых водных растворов фундамента и, кроме того, указанные процессы протекают при участии кислорода и углекислоты, ответственных за формирование гидрокарбонат-иона, практически отсутствующего в описываемых рассолах;

- предпочтительной, по мнению автора, представляется гипотеза о хлоридных железистых высококалиевых архей-нижнепротерозойских рассолах как о древних остаточных (реституционных) водах процессов дифференциации преимущественно основных магм и метаморфизма пород кристаллического фундамента в условиях амфиболитовой фации метаморфизма под воз-

действием суб- и надкритических (для H_2O) водно-газовых гомогенных «сквозьмагматических», вернее сквозькоровых, растворов (флюидов) с высоким щелочным [36 и др.] и хлоридным резервом. При этом следует иметь в виду участие в процессах преобразования (метаморфизма) первично-осадочных пород с широким набором глинистых минералов (монтмориллонит, иллит, хлорит) в эндогенные алюмосиликаты групп биотита и мусковита значительного количества так называемых возрожденных вод, обязанных своим происхождением воссоединению субмолекулярных частиц H^+ и OH^- , ранее пребывавших в межслоевом пространстве глинистых минералов.

Возрожденные воды характеризуются высокой агрессивностью и, превращаясь в высокоминерализованные водно-газовые растворы, активно участвуют вместе с сквозькоровыми эндогенными флюидами в процессах метаморфизма первично-осадочных и магматических пород. Смешанные подобным образом сквозькоровые и внутрикоровые гомогенные водно-газовые ассоциации (H_2O и ее субмолекулярные частицы H^+ , OH^- , H_3O , а также CO_2 , H_2 , N_2 , CH_4 и др.) с высокими концентрациями Cl^- , K^+ , Na^+ , Fe^{2+} и множества других элементов, легколетучих в условиях метаморфизма, представляют собой эффективные теплоносители, обеспечивающие как протекание собственно процессов метаморфизма, так и формирование упоминавшихся выше флюидных включений в минералах. При снижении активности подкоровых и внутрикоровых источников тепловой энергии и интенсивности процессов регионального метаморфизма «отработанные» в этих процессах эндогенно-метаморфические водно-газовые растворы расслаиваются с появлением твердой и газовой фаз, а также высокоминерализованного водного раствора.

Генетически подобные водные растворы (рассолы) с минерализацией 200–300 г/дм³ вскрыты [37] в диабазах, метадиабазам и биотит-амфибол-плагиоклазовых сланцах Кольского п-ова на глубинах 4500–6900 м (скв. СГ–3). В соответствии с геохимическими, петрологическими и гидрогеологическими интерпретациями генезис этих вод (рассолов) связывается с процессами регионального метаморфизма в РТ-условиях эпидот-амфиболитовой фации, возраст же подобного водно-солевого рестита указанных процессов оценивается в 1 млрд лет.

Столь впечатляющий геологический возраст реституционных водных растворов (вернее водных конденсатов) процессов метаморфизма и мигматизации разнотипных горных пород фундамента древних платформ может быть свойственен и рассолам из кристаллического фундамента всех древних платформ и щитов в их пределах при условии высоких степеней пенеппенизации их поверхности и отсутствия сколько-нибудь высоко поднятых элементов рельефа, необходимых для интенсивного промывания этого комплекса пород на протяжении от архей-нижнепротерозойской консолидации до верхнего протерозоя и фанерозоя. В связи с высотной дифференциацией поверхности архей-нижнепротерозойского фундамента древних платформ в верхнем протерозое и фанерозое активизируются процессы инфильтрационного промывания их высокоподнятых блоков, что в определенной степени подтверждается современным распределением соледержания водных растворов по глубинам их вскрытия [7, 34].

Субкритические геофлюиды формируются преимущественно в осадочной, водонасыщенной толще земной коры, горные породы которой претерпевают литогенетические преобразования стадий ката-, метагенеза и реже регионального метаморфизма.

Постдиагенетическое преобразование породообразующих минералов, особенно минералов класса силикатов с непрерывными слоями тетраэдров SiO_4 (группы слюд, гидрослюд, каолинита, монтмориллонита и др.) и трехмерными каркасами из тетраэдров $(Si, Al)O_4$ в кристаллической структуре (группы полевых шпатов и др.), кальцита и некоторых других минералов, ионообменные свойства которых усиливаются в условиях высоких температур, определяет (наряду с рассеянным в породах органическим веществом, POB , и летучими) основные черты геохимии процессов литогенеза осадочных пород и неразрывно связанных с литогенезом процессов формирования и эволюции подземной гидросферы. Вода, а также газовые «растворы» с присутствующей в их составе молекулярной водой играют чрезвычайно важную роль как среда, обеспечивающая подвижность реагирующих веществ и продуктов реакций. В отсутствие воды и органического вещества (OB) ни процессы преобразования глинистых минералов, ни литогенез в широком смысле не имеют места [15, 38]. Роль OB состоит как в обеспечении оптимальных для эволюции глинистых минералов окислительно-восстановительных обстановок, так и высокой

подвижности вещества вследствие термически обусловленных фазовых переходов с появлением легколетучих. Высокий энергетический потенциал летучих обеспечивает интенсивную дегидратацию минералов, отвод газообразных и других продуктов деструкции РОВ и, как следствие, региональную гидрослюдизацию монтмориллонита и других разбухающих глинистых минералов.

Несомненно, литогенетические изменения осадочных образований – явление непрерывное, имеющее место как в области высоких температур, так и при температурах более низких (до 150–200 °С). В последнем случае при погружении осадочных пород в их разрезе устанавливается квазистационарный режим рассеяния продуктов низкотемпературного литогенеза в направлении дневной поверхности, при котором скорость генерации легкоподвижных компонентов примерно соответствует скорости их оттока из среды течения прямых реакций [15, 17, 38].

С погружением осадочных образований в область температур, превышающих 200 °С, ситуация заметно меняется. Резко увеличивается выход продуктов дегидратации минералов и термической деструкции РОВ, скорости их накопления превышают скорости стационарной разгрузки, их общий объем по отношению к исходному объему многократно увеличивается. Термически обусловленный рост парциальных давлений продуктов эпигенетических процессов по своей интенсивности превышает скорость нарастания геостатических давлений. Так, согласно оценкам Дж. Кеннеди [39], парциальное давление воды при переходе ее из области температур 200 °С в область 400 °С и затрудненном оттоке возрастает от 9,8 до 333,4 МПа и более. Примерно такой же порядок величин приращения давлений наблюдается в результате появления газовой фазы при термолитизе РОВ. Например, при поступлении 1 м³ рассеянного органического вещества коксовой (К) стадии метаморфизма в область температур 300 °С и преобразовании ее здесь до антрацитовой (А) стадии должно [40] выделиться 281,6 кг газа (22 мас.%) при уменьшении объема твердого вещества на 0,433 м³. Допустив, что весь объем газа представлен метаном (415,9 м³), отток которого из сферы деструкции РОВ затруднен, обнаружим приращение давления $\Delta P = 184$ МПа.

С появлением в разрезе водо- и(или) рассолонасыщенных осадочных пород свободной газовой фазы, представленной восстановленными и окисленными газами (H₂, CO, N₂, предельные и непредельные углеводороды, CO₂ и др.) и находящейся под сверхгеостатическим давлением, инициируются процессы подземного испарения воды в атмосферу газовых глобул, поступление ионных ассоциаций металлов и неметаллов (Li, B, C, F, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ag, J, Cs, Ba, Hg, U и др.), молекулярных комплексов (NH₃, HCl, HJ, HF, Si(OH)₄, CCl₄ и др.) и комплексных молекул. В каждом отдельном случае состав подвижных продуктов литогенеза определяется величинами P и T , по мере роста которых в субкритические флюиды переходят все более тяжелые элементы и соединения. В атмосферу глобул ГГС осуществляется также подземное испарение молекул воды с высокими значениями величин δD и $\delta^{18}O$ [41].

Формирование в осадочном чехле сверхвысоких, превышающих геостатические, давлений квазигазовой (геофлюидальной) фазы приводит к образованию микротрещин, к явлениям гидроразрыва пласта, возникновению дизъюнкций, диапировых складок и крупных разрывов сплошности осадочных пород вышележащих гидродинамических систем [42]. Представления, касающиеся роли энергии газовых и газожидкостных смесей (ГГС, геофлюиды) в формировании разрывов сплошности осадочных пород, предполагают интенсивные субвертикальные перемещения геофлюидов из очагов литогеохимических высокотемпературных преобразований пород в верхней части геологического разреза.

Направление миграции «возрожденного» в литогеохимических процессах вещества в объеме осадочных бассейнов определяется преимущественно потенциалами тепловой энергии и концентрацией вещества и, в самом общем случае, ориентировано снизу вверх. В бассейнах с мощностью осадочных образований менее 4–5 км массоперенос преимущественно молекулярно-диффузионный; в бассейнах с большей мощностью пород, в разрезе которых имеют место теплогенерация газообразных УВ и фазовые превращения воды и водных растворов, – наряду с молекулярно-диффузионным перемещением легкоподвижных продуктов литогенеза, чрезвычайно важное значение приобретает конвективный массоперенос в виде ГГС, субкритических геофлюидов [13, 17]. О развитии в природе широкомасштабных перемещений газовых и субгазовых продуктов литогенеза из областей термодеструкции РОВ и минерального скелета пород

в направлении относительно низкотемпературных зон осадочных, преимущественно нефтегазоносных бассейнов (НГБ), свидетельствует обеднение легкоподвижными компонентами нижних частей разрезов осадочных пород (йод и др. [15]), пароксизмы грязевулканической деятельности и газовых выбросов в НГБ с мощными толщами осадочных пород, наличие в нефтях спор, пыльцы и акритарх более древних, чем палинологические комплексы вмещающих пород [43]. Все три случая типичны для НГБ с очень глубоким (более 5–10 км) залеганием фундамента (кристаллического, складчатого) и высокими температурами (до суб- и надкритических) в основании осадочных толщ, для которых в большинстве случаев характерно пространственное несовпадение зон нефтегазообразования (термическая деструкция РОВ) и нефтегазоаккумуляции (Внутренняя зона Предкарпатского прогиба, Днепровско-Донецкая впадина, некоторые бассейны Волго-Уральской области, Черноморская и Южно-Каспийская мегавпадины, Предкавказские прогибы и др.).

Несомненно, мобилизация (первичная миграция) углеводородов и неуглеводородных компонентов в составе субкритических геофлюидов осуществляется посредством: а) инъекций порций глубинных астеносферных и нижнекоровых геофлюидальных потоков; б) взрывных фазовых переходов в системе РОВ с выходом (инъекцией) продуктов термолитического разложения в субкритические газожидкостные смеси; в) экстракции продуктов термолитического разложения РОВ плотными гомогенными газожидкостными смесями. Накопление продуктов дегазации мантии и термолитического разложения рассеянного в осадочных породах органического вещества в субкритических газожидкостных смесях в очень небольшой степени связано с растворяющей способностью субкритической воды. Большее значение в мобилизации углеводородов и неуглеводородных компонентов играют процессы взрывно-акцепторного концентрирования глубинных продуктов и продуктов термолитического разложения РОВ и матричных инъекций (инъекций из органико-минеральной матрицы осадочных пород) в перегретых субкритических ГГС. Значительным по своим масштабам представляется растворение углеводородных и неуглеводородных органических соединений в продуктах реакций, протекающих в самих газожидкостных смесях (тетрахлористый углерод, метанол и др.). Накопление продуктов дегазации мантии и термолитического разложения РОВ в соответствии с указанными механизмами происходит без селективного разделения углеводородных и неуглеводородных веществ по удельной и молекулярной массе, как это свойственно растворению в воде. По мере увеличения давления газов способность к растворению в них (смешению с ними) приобретают фактически все высокомолекулярные углеводороды и неуглеводородный органико-минеральный комплекс нефти.

Геофлюиды (ГГС) как геологические тела в разрезе осадочных толщ отождествляются нами с первичными газоконденсатами (протогазоконденсатами). В зонах разломов, на глубинах экранирования и бокового растекания (внедрения в пластовые системы) протогазоконденсатов в зависимости от величины градиентов P и T происходит их полная или частичная фазовая дифференциация с выделением конденсационной маломинерализованной воды, углеводородных и других газов, нефти. Можно полагать, что наряду с чисто физической конденсацией важную роль в формировании нефтяной фазы играют процессы полимеризации, реакции конденсации и циклизации углеводородных цепей, синтеза углеводородов за счет свободных радикалов и т. д. Все эти процессы, по-видимому, инициируются появлением структуро- и фазоформирующих свободных поверхностей в результате конденсации паров воды, а также поверхностей на границе фаз ГГС – пластовые воды. Часть воды протогазоконденсатов сохраняется в поровом пространстве пород и в объеме нефтяной фазы, давая начало водам солюционным [18].

В соответствии с исследованиями В. В. Колодия [18], конденсационные слабоминерализованные воды характерны для подошвенных частей нефтяных залежей в бассейнах современного или недавнего (в геологическом смысле) нефтегазообразования. Из сопоставления 10 пар проб конденсационных вод и пластовых рассолов нефтяных месторождений Каракумской платформы, Южно-Каспийской впадины, Северо-Крымского и Предкарпатского прогибов, а также Днепровско-Донецкой впадины, представленного в этой работе, следует, что минерализация конденсационных вод варьирует от 0,1 до 5 г/дм³ и не зависит от солесодержания «подпирающих» нефтяные залежи пластовых рассолов (от 38 до 173 г/дм³). Вместе с тем макрокомпонентный состав конденсационных вод, как правило, хлоридный натриевый, соответствует в большинстве случаев хлоридному натриевому (или кальциевому) составу пластовых рассолов.

Гидро- и флюидогеологическая зональность земной коры и части верхней мантии.

Проблемы генезиса, физико-химического состояния и распределения воды в земных недрах всегда составляли сферу интересов планетологии, геохимии, петрологии и практически всех других геологических наук и направлений, в том числе гидрогеологии. Гидрофизическая зональность литосферы, в основу которой были положены тепловые характеристики недр и состояние воды в условиях высоких температур и давлений, впервые предложена В. И. Кононовым и В. А. Ильиным [44]. В разрезе литосферы ими выделено пять гидрофизических зон: твердых вод (лед) со строго упорядоченной структурой; жидких структурированных вод; уплотненного флюида с сиботаксической структурой; мономерных молекул воды; диссоциированных молекул воды.

Эта же проблема с той или иной детальностью рассматривается в работах [4, 6, 8, 14, 45–48]. В работе Г. В. Богомолова с соавторами [47] впервые была подчеркнута доминантная роль температур в функционировании выделенной А. А. Карцевым элизионной системы и впервые обозначена *термогидродинамическая система*. Динамическое функционирование последней обусловлено не столько градиентами гидростатических давлений, как это свойственно системам артезианских (напорных) вод, сколько градиентами температур (T) и давлений (P) в объеме (V) гипертерм и *субкритических* геофлюидов (гомогенных газожидкостных смесей, ГГС) по профилю их распространения в осадочном геологическом субстрате. О существовании подобных близкритических для воды и рассолов температур (от 200–250 °С до 374–450 °С и несколько выше) в разрезе осадочных бассейнов (преимущественно нефтегазоносных) свидетельствуют, как упоминалось выше, данные [15–17] по бассейнам с мощностью осадочных образований от 5 до 20–25 км. Так, в разрезе осадочного выполнения впадины Альберта (Канада) пластовые температуры могут превышать 300 °С, впадины Анадарко (США) – 250–300 °С, Днепровско-Донецкой и Паннонской впадин – 300 °С, в низах осадочного комплекса Северо-Крымского прогиба – 300–360 °С, Западно-Кубанского и Терско-Каспийского краевых прогибов – 300–430 °С, Предкарпатского прогиба – 340–380 °С, Южно-Каспийской впадины – свыше 600 °С.

Надкритические геофлюидодинамические системы, как следует из вышеизложенного, получают глобальное развитие в земной коре и верхней мантии (табл. 2) на глубинах существования: а) воды преимущественно в ионном (H^+ , OH^-) состоянии при температурах 1500–3700 °С в составе «сухих» трансмантийных геофлюидов на основе H , C , Cl , F , щелочных и множества других элементов в зависимости от характера и глубины протекания процессов дифференциации мантийного вещества; б) мономерных молекул воды при температурах 1500–700 °С; в) молекулярных ассоциатов с установившимися водородными связями, а также продуктов дегазации мантии и метаморфизма нижнекорового субстрата (700–450 °С).

Приобретая черты активного химического реагента и растворителя, вода аккумулирует и перемещает значительные объемы растворенного вещества и на всех этапах расслоения геофлюидов остается высокоминерализованной жидкостью – своеобразным жидкофазным «реститом» из сферы процессов дифференциации мантии и высокотемпературного метаморфизма горных пород. Об этом свидетельствуют, как показано выше, не только данные декрипитации газовой-жидких включений в минералах горных пород различных фаций метаморфизма, но и повсеместное присутствие высокоминерализованных вод и рассолов в кристаллическом фундаменте древних платформ вне областей галогенеза.

О современной гидрофизической зональности литосферы упомянутых здесь древних платформ и, в частности, северо-запада Восточно-Европейской платформы можно судить по тепловым характеристикам крупных геологических структур вдоль Белорусско-Прибалтийской части геотрансекта «Eurobridge» [49, 50]. При общей длине геотрансекта 700 км его северная часть расположена в пределах Феноскандинавского сегмента Восточно-Европейской платформы, а южная – в пределах Сарматского. Начиная от побережья Балтийского моря, профилем последовательно пересекаются (рис. 1) такие крупные структуры фундамента, как Западно-Литовский гранулитовый массив (ЗЛГМ), в пределах которого локализуется Прибалтийская аномалия теплового потока (Шауляй, Клайпеда и др.), Мазовецко-Центрально-Литовская зона, Белорусско-Прибалтийский гранулитовый пояс (ББГП), Центрально-Белорусская зона (ЦБЗ) и Осницко-Микашевичский вулканоплутонический пояс (ОМВПП) с пониженными (Белорусская антеклиз) и умеренными плотностями теплового потока (западная и южная части Припятского прогиба).

Т а б л и ц а 2. Принципиальная схема гидро- и флюидогеологической зональности литосферы

Зоны	Системы	Стадии литогенеза и метаморфизма горных пород	Особенности гидродинамики и флюидодинамики	Температура, °С	Давление
Гидрогеологическая	Грунтовых вод Артезианские	Диagenез. При подъеме территории осадочные породы различных стадий преобразования	Горизонты безнапорные (для грунтовых вод) и напорные (для артезианских систем). Интенсивные, преимущественно латеральные внутривосстановительные перемещения подземных вод под воздействием градиентов гидростатических давлений	до 60	$P_{пл} = P_{гидр}$
	Квазиэлизионные	Поздний диагенез, катагенез	Примат сочетаются латеральных и вертикальных движений подземных вод по зонам тектонических нарушений	60–200	$P_{пл} = P_{гидр}$; локально $P_{г} > P_{пл} > P_{гидр}$
	Термогидродинамические		Обусловлены наличием гипертерм, суб- и надкритических водно-газовых смесей (флюидов) в зонах пониженных давлений	200–450	$P_{гидр} \ll P_{пл} \leq P_{г}$; периодически $P_{пл} > P_{г}$ с релаксацией преимущественно в зонах разломов
Флюидогеологическая	Флюидодинамические с элементами термогидродинамических	Метагенез. Региональный метаморфизм	Обусловлены преимущественно развитием надкритических (для воды) флюидов и градиентами P и T по профилю их распространения в геологическом субстрате	450–700	$P_{г} \geq P_{ф}$; в тектогенезе пароксизмы $P_{г} \ll P_{ф}$
	Флюидодинамические	Региональный метаморфизм	То же	> 700	

П р и м е ч а н и е. $P_{пл}$ – пластовое давление сложной природы в разрезе осадочной толщи земной коры; $P_{гидр}$ – давление гидростатическое, обусловленное массой столба жидкости переменной плотности; $P_{г}$ – геостатическое давление; $P_{ф}$ — давление флюидов.

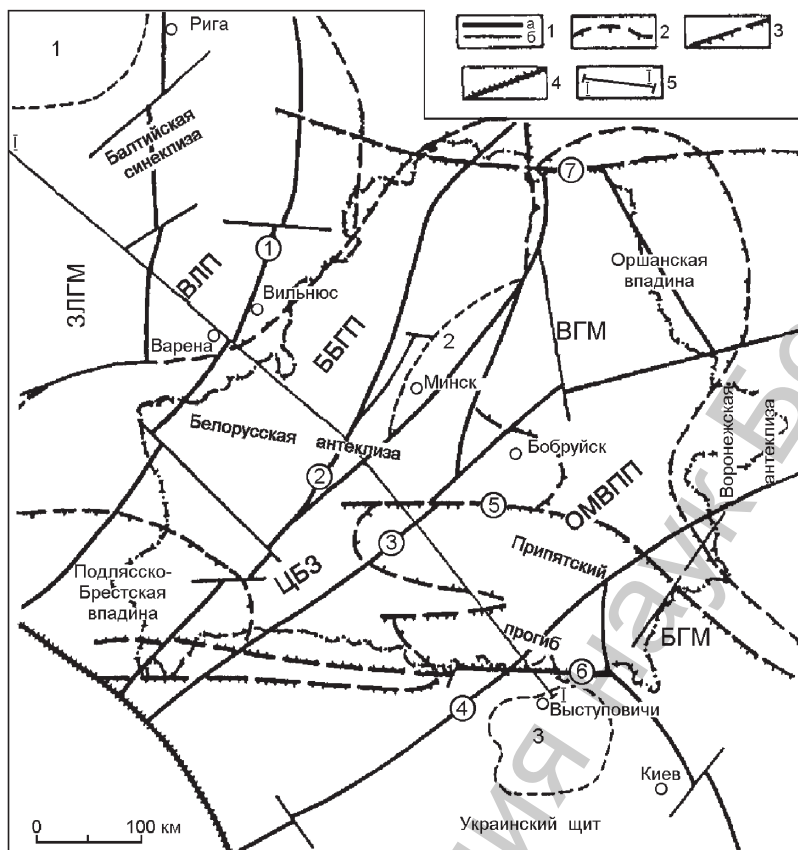


Рис. 1. Схема основных платформенных элементов Беларуси и стран Балтии. Составили Р. Г. Гарецкий, Г. И. Каратаев [51]. 1 – разломы: а – ограничивающие главные тектонические элементы (цифры в кружках: 1 – Белостокский, 2 – Кореличский, 3 – Стоходско-Могилевский, 4 – Суцано-Пержанский), б – прочие; 2 – контуры платформенных структур; 3 – основные платформенные разломы (цифры в кружках: 5 – Северо-Припятский, 6 – Южно-Припятский, 7 – Полоцкий); 4 – краевой шов Восточно-Европейской платформы (линия Тейссейра-Торнквиста); 5 – сейсмический профиль «Eurobridge». Аббревиатуры и цифры на схеме (структуры фундамента): ЗЛГМ – Западно-Литовский гранулитовый массив, ВЛП – Восточно-Литовский пояс, ВГМ – Витебский гранулитовый массив, ОМВПП – Осницко-Микашевичский вулканоплутонический пояс, БГМ – Брагинский гранулитовый массив, 1 – Рижский плутон, 2 – Минский блок, 3 – Коростенский плутон

Используя данные о плотности теплового потока в пределах полосы ± 25 км от профиля, теплофизические и теплогенерационные характеристики горных пород кристаллического фундамента, В. Н. Астапенко и В. Г. Левашкевич разработали геотермическую модель коры и части верхней мантии, в основу которой был положен условный сеймотеплогенерационный разрез по профилю «Eurobridge», теплогенерация пород в котором задана через сейсмическую скорость. Представленное этой моделью распределение глубинных температур в разрезе пересекаемых геотрансектом «Eurobridge» крупных геологических структур позволяет судить о современной гидрофизической, гидро- и флюидогеологической зональности земной коры и части верхней мантии территории Беларуси (рис. 2) и в определенной мере – северо-западного региона древней Восточно-Европейской платформы.

Прослеживаются близкие к обратным соотношения между тепловой активностью недр и глубиной массового распространения жидких структурированных вод, т. е. глубиной залегания «подошвы» гидрогеологической зоны: ЗЛГМ ($80\text{--}60$ мВт/м²) – до 20 км, ОМВПП ($35\text{--}45$ мВт/м²) – до 28 км, БГП ($50\text{--}30$ мВт/м²) – до 38–41 км и ЦБЗ (<30 мВт/м²) – до 48 км. Соответственно подобными соотношениями определяется и глубинное положение «кровли» флюидогеологической зоны, т. е. зоны распространения уплотненных и высокоэлектропроводных [10] флюидов с субтактической структурой: ЗЛГП – 25 км и более, ОМВПП – от 41 км и глубже, БГП – 38–52 км и глубже, ЦБЗ – свыше 60 км (рис. 2). Под субтактической структурой здесь понимается

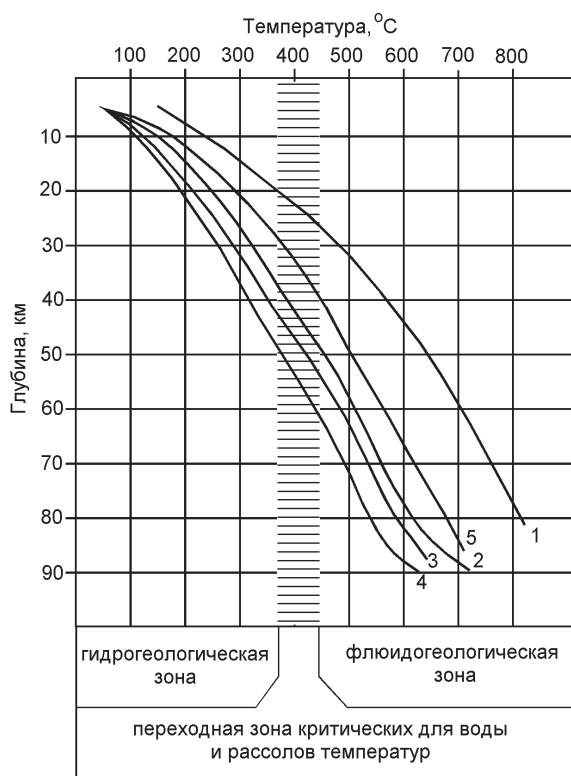


Рис. 2. Современная гидро- и флюидогеологическая зональность земной коры и части верхней мантии вдоль Прибалтийско-Белорусского профиля «Eurobridge». Распределение температур в соответствии с материалами (Астапенко, Левашкевич, 2004 [50]): 1 – Западно-Литовский гранулитовый массив; 2 – Мазовецко-Центрально-Литовская гранитогнейсовая зона; 3 – Белорусско-Прибалтийский гранулитовый пояс; 4 – Центрально-Белорусская гранитогнейсовая зона; 5 – Осницко-Микашевичский вулканоплутонический пояс

геологическую зональность литосферы (табл. 2). И если структурированные подземные воды как геологическое тело традиционно составляют объект изучения *гидрогеологии* с присущим ей комплексом направлений (гидродинамика, гидрогеохимия и др.), то суб- и надкритические флюиды как геологический феномен, давно и столь же традиционно составляющие интересы тектонофизики, геохимии, петрологии, вулканологии и множества других геологических наук, все более и более определенно рассматриваются как объект исследований новой научной дисциплины – *флюидогеологии* (А. Е. Гуревич [52]; Ф. А. Летников, А. Н. Дмитриевский, А. В. Кудельский, Б. М. Валяев и др.).

На основе некоторой систематизации данных по декрипитации газовой-жидких включений (вакуоли) в минералах горных пород различных фаций метаморфизма, а также материалов, касающихся флюидопроявлений на территории внутри- и межконтинентального рифтогенеза и Срединно-океанических рифтовых систем, сформулирован вывод о высоком содержании минеральных веществ в составе плотных надкритических флюидов, частично наследуемых (при охлаждении флюидов) водным конденсатом – своеобразным жидкофазным «реститом» из сферы протекания процессов расслоения флюидальных продуктов дифференциации мантии и высокотемпературного метаморфизма горных пород земной коры. Показано, что с подобными водными конденсатами связан генезис высокоминерализованных вод и рассолов в кристаллическом фундаменте древних платформ.

Признанием высокого «солесодержания» и высокой электропроводности надкритических флюидов [10], равно как и водных конденсатов – продуктов их расслоения при снижении темпе-

разуплотненная рыхлая структура надкритического флюида с фрагментами молекулярных ассоциатов воды разной кратности, в основном димерных [6].

Рассматривая пучек геотермограмм для вертикальных профилей пересекаемых геотрансектом «Eurobridge» геологических структур (рис. 2), можно обратить внимание на прямолинейный характер термограммы 1 на глубинах 80–60 км (ЗЛГМ), в целом описываемой уравнением $T, ^\circ\text{C} = -0,0782H^2 + 15,139H + 91,832$, ($R^2 = 0,9985$), где H – глубина, км. Прямолинейные участки, идентифицированные В. Н. Астапенко и В. Г. Левашкевичем [50] как свидетельства кондуктивного теплопереноса из мантии, свойственны и термограммам 5 (в интервале глубин 80–40 км), 2, 3 и 4 – на глубинах 80–30 км. Заметное искривление термограмм на глубинах менее 60 км (термограмма 1), менее 40 км (термограмма 5) и менее 30 км (термограммы 2, 3 и 4) связано с охлаждающим влиянием верхних частей корового субстрата и циркулирующих в нем водных растворов, наиболее интенсивных в разрезе ЗЛГМ и ОМВП.

Закключение. С учетом физико-химического состояния воды в различных термобарических условиях земных недр показано существование двух групп геофлюидальных систем: суб- и надкритических для воды (соответственно $374 < T < 450 > ^\circ\text{C}$), которые вместе с гидрогеологической системой структурированных вод составляют гидрофизическую, гидро- и флюидо-

ратур и давлений, открываются новые возможности в интерпретации локальных скоростных аномалий и аномалий электропроводности, идентифицируемых в земной коре по данным глубинного сейсмического и магнитотеллурического зондирования [12]. Анализ представленной выше схемы современной гидро- и флюидогеологической зональности литосферы крупных тектоноформ территории Беларуси свидетельствует также о высокой перспективности нового обращения к исследованиям истории развития крупных геологических структур древних платформ с целью выяснения или уточнения генезиса и пространственного распределения разнотипной рудной минерализации, рудных и нерудных полезных ископаемых, в том числе минеральных вод и «неэвапоритовых» рассолов.

Литература

1. Kulp J. L. // Bull. Geol. Soc. Am. 1951. Vol. 62. P. 326–329.
2. Rubey W. W. // Bull. Geol. Soc. Am. 1951. Vol. 62. P. 1111–1147.
3. Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли // Первое чтение им. В. И. Вернадского. 30. III. 1959. М., 1959.
4. Гавриленко Е. С., Дерпгольц В. Ф. Глубинная гидросфера Земли. Киев, 1971.
5. Рябчиков И. Д. // Подземные воды и эволюция литосферы. Материалы Всесоюз. науч. конф. Т. I. М., 1985. С. 176–186.
6. Ильин В. А., Кононов В. И., Поляк Б. Г. // Миграция химических элементов в подземных водах СССР. М., 1974. С. 10–14.
7. Кудельский А. В. // Литосфера. 2005. № 2(23). С. 9–21.
8. Ильин В. А. // Изв. вузов, геол. и разведка. 1972. № 10. С. 77–82.
9. Горбатый Ю. Е., Бондаренко Г. В. Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М., 1973. С. 207–231.
10. Франк Е. У. // Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций. М., 1971. Вып. 2. С. 94–111.
11. Блох А. М. Структура воды и геологические процессы. М., 1969.
12. Астапенко В. Н. Земная кора и мантия территории Беларуси по магнито-теллурическим данным: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Мн., 2007.
13. Кудельский А. В., Гарецкий Р. Г., Айзберг Р. Е. Геофлюидодинамика и нефтегазообразование. ИГН АН Беларуси, Мн., 1997.
14. Кудельский А. В. // Нефтегазовая гидрогеология на современном этапе (теоретические проблемы, региональные модели, практические вопросы). М., 2007. С. 25–36.
15. Кудельский А. В. // Литология и полезные ископаемые. 1982. № 5. С. 101–116.
16. Кудельский А. В. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1983. № 3. С. 105–118.
17. Кудельский А. В., Левашкевич В. Г., Пархомов М. Д. // Геология и геофизика. 1987. № 10. С. 38–46.
18. Колодий В. В. Подземные конденсационные и солюционные воды нефтяных, газоконденсатных и газовых месторождений. Киев, 1975.
19. Логачев Н. А. Вулканогенные и осадочные формации рифтовых зон Восточной Африки. М., 1977.
20. Даусон Дж. Б. // Карбонатиты. М., 1969. С. 169–181.
21. Craig H., Lupton J. E. // EOS, Trans. Amer. Geophys. Union. 1978. Vol. 59. N 12. P. 194.
22. Гидрогеология Африки / Под ред. Н. А. Маринова. М., 1978.
23. Кононов В. И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма. М., 1983.
24. Малинин С. Д., Хитаров Н. И. // Геохимия. 1984. № 2. С. 183–187.
25. Иванова Г. А., Толстихин Н. И. // Формирование химического состава подземных вод. 1985. С. 3–9.
26. Welhan J. A., Craig H. // Hydrothermal processes at sea floor spreading centers. Plenum press. 1983. N 4. P. 331.
27. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., 1968.
28. Welhan J. A., Craig H. // Geophys. Res. Lett. 1979. Vol. 6. N 11. P. 829–831.
29. Летников Ф. А. // Дегазация земли: геофлюиды, нефть и газ, парагенезы в системе горючих ископаемых: Тез. Междунар. конф. Москва, 30 мая – 1 июня 2006 г. М., 2006. С. 6–9.
30. Кроуфорд М. Л., Холлистер Л. С. Взаимодействие флюид—порода при метаморфизме. М., 1989. С. 9–48.
31. Touret J. // C. R. Acad. Sci. Paris Ser. D. 1970. Vol. 271. P. 2228–2231.
32. Touret J. // Short Course in Fluid Inclusions: Application to Petrology, edited by L. S. Hollister and M. L. Crawford. 1981. P. 182–208.
33. Ньютон Р. С. // Взаимодействие флюид—порода при метаморфизме. М., 1989. С. 49–75.
34. Коротков А. И., Грейсер Е. А., Саванин В. С. и др. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238, № 9. С. 951–954.

35. В о в к И. Ф. Рассолы кристаллического фундамента щитов. Киев, 1982.
36. Ф а й ф У., П р а й с Н., Т о м п с о н А. Флюиды в земной коре. М., 1981.
37. Кольская сверхглубокая скважина / Под ред. Е. А. Козловского. М., 1984.
38. К у д е л ь с к и й А. В. Подземные воды и эволюция литосферы. Матер. Всесоюз. науч. конф. Т. 1. М., 1985. С. 106–124.
39. К е н n e d y G. C. // Geol. Soc. Am., Spec. Paper. 1955. N 62. P. 489–504.
40. Метаморфизм углей и эпигенез вмещающих пород / Под ред. Г. А. Иванова. М., 1975.
41. К у д е л ь с к и й А. В. // Геохимические, геофизические и геологические исследования земной коры Беларуси. ИГН АН Беларуси, Мн., 1997. С. 36–48.
42. Н о в о с е л о в Б. А. // Геотектоника. 1975. № 4. С. 95–101.
43. М е д в е д е в а А. М. Палинологическое изучение нефти. М., 1978.
44. К о н о н о в В. И., И л ь и н В. А. // Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций. М., 1971. Вып. II. С. 35–65.
45. Г а в р и л е н к о Е. С. Гидрогеология тектоносферы. Киев. 1975.
46. М а к а р е н к о Ф. А., И л ь и н В. А., К о н о н о в В. И., П о л я к Б. Г. // Междунар. геол. конгресс. XXIV сессия. Докл. сов. геологов: Гидрогеология и инженерная геология. М., 1972. С. 15–31.
47. Б о г о м о л о в Г. В., К у д е л ь с к и й А. В., К о л о д и й В. В. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212, № 4. С. 938–941.
48. П и н н е к е р Е. В. Проблемы региональной гидрогеологии. Закономерности распространения и формирования подземных вод. М., 1977.
49. Eurobridge Seismic Working Group (ESWG) // Tectonophysics. 1999. N 314. P. 193–217.
50. А с т а п е н к о В. Н., Л е в а ш к е в и ч В. Г. // Докл. НАН Беларуси. 2004. Т. 48, № 6. С. 72–78.
51. Геология Беларуси / Под ред. А. С. Махнач и др. Мн., 2001.
52. Г у р е в и ч А. Е. // Проблемы геофлюидодинамики. Тр. ВНИГРИ. Л., 1976. Вып. 387. С. 10–46.

A. V. KUDELSKY

DEEP WATER AND GEOFLUIDS IN EARTH CRUST AND UPPER MANTLE

Summary

A model of hydrophysical zonation of the lithosphere has been built with a due consideration given to the water conditions under various thermobaric environments of the Earth's interior. Some large tectonic forms of Belarus have been divided into zones with their hydrogeological and fluidogeological peculiarities considered which provides new possibilities of research of the spatial distribution and tectogeochemical conditions of formation of ore and non-ferrous minerals.

УДК 551.435.2(476)

Н. А. МАХНАЧ¹, А. В. МАТВЕЕВ²

ПОДЗЕМНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ДЕНУДАЦИЯ НА ТЕРРИТОРИИ БЕЛАРУСИ

¹Белорусский научно-исследовательский геологоразведочный институт

²Институт природопользования НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 11.11.2008)

Введение. Важность изучения химической денудации для геоморфологии и литологии была осознана около полувека назад. Расчеты, проведенные в то время, показали, что темпы преобразования горных пород во многих гумидных регионах мира в результате механической и химической денудации соизмеримы [1, 2], а в бассейнах равнинных рек удаление вещества с растворами происходит быстрее, чем за счет водной эрозии кластического материала. Так, по данным [1] масштабы этих двух процессов составляют в бассейне Невы 10,0 и 3,9 т/км² в год; Онеги – 20,0 и 4,0; Западной Двины – 25,0 и 6,0; Мезени – 16,0 и 10,0; Северной Двины – 48,0 и 16,5; Днепра – 17,0 и 4,0; Южного Буга – 14,0 и 1,5; Волги – 32,5 и 18,6 т/км² в год. Однако, следует отметить, что авторы ранних работ не проводили четкой грани между общим стоком растворенного вещества и химической денудацией в современном понимании (т. е. выносом только литогенной компоненты стока). Более корректные количественные оценки химической денудации были сделаны после разработки методик разбиения компонентов раствора на литогенные, или денудационные, и атмогидробиогенные, или неденудационные [3–5]. В результате одного из наиболее детальных исследований [6] было установлено, что доля химического выноса от общей денудации для гумидных равнин СССР в целом составляет 43%. Ее роль максимальна в тайге (69%) и минимальна в лесостепи (23%). Промежуточные значения характерны для тундры и лесотундры (38%), смешанных и широколиственных лесов (34%), степи (38%).

Химическая денудация традиционно разделяется на две составляющие. Поверхностная химическая денудация осуществляется склоновыми водами при их контакте с поверхностью земли, а подземная химическая денудация (ПХД) представляет собой процесс выноса вещества с растворами, прошедшими сквозь толщу горных пород, залегающих выше базиса дренирования речной сети. Величина ПХД может рассматриваться как интегральный показатель темпов гипергенного изменения верхней части земной коры, которые довольно значительны и варьируют в сложной зависимости от природных условий местности (интенсивности подземного водного стока, времени взаимодействия воды и породы, объема промываемой толщи, химического и минерального составов горных пород). По данным [3], в зонах умеренного и холодного климата максимальный подземный вынос литогенного вещества присущ ландшафтам южной тайги (9,8 т/км² в год) и менее активный – ландшафтам лесостепи (6,6), смешанных лесов (5,6), северной тайги (3,8), степи (1,8) и тундры (1,5 т/км² в год).

Установление характерных величин суммарной и подземной химической денудации для отдельных континентов, ландшафтных зон, крупных регионов и речных бассейнов существенно продвинуло понимание закономерностей миграции вещества в геологической среде. Дальнейшее развитие очерченного направления знаний видится в исследованиях дифференциации химической денудации, выполняемых с более высоким пространственным разрешением. В настоящей публикации описывается опыт такого исследования. Цель работы – выявить и объяснить пространственную изменчивость величины суммарного подземного стока растворенного литогенного вещества на территории Беларуси.

Фактический материал и методика исследования. Фактической основой исследования послужили два блока данных (гидрохимический и гидрологический). Первый из них представлен

обширным массивом авторских, фондовых и литературных сведений о химическом составе грунтовых и неглубоко (до глубины 15 м) локализованных подземных вод. Значительная часть гидрогеохимических материалов была любезно предоставлена В. А. Панасенко, В. И. Пашкевичем и В. Г. Жогло, за что авторы выражают им свою благодарность. Данные о среднемесячном водном стоке (а при их отсутствии о среднем стоке в фазы межени и половодья) 120 белорусских рек с площадями бассейнов от 500 до 2000 км² были взяты из работ [7–9].

Выбор компонентов химического состава воды, учитываемых в расчетах ПХД, основывался на идеях и методических приемах, разработанных в [3–6, 10] и адаптированных применительно к условиям Беларуси.

Принималось, что ионы Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, а также 63% вещества, содержащегося в молекуле H₄SiO₄ (1 атом кремния и 2 атома кислорода), происходят из горных пород (с небольшой примесью атмосферной компоненты). Определяемые даже при простом шестикомпонентном гидрохимическом анализе концентрации SO₄²⁻ и Cl⁻ не учитывались, поскольку гипс (CaSO₄ · 2H₂O) и ангидрит (CaSO₄) отсутствуют в четвертичных отложениях Беларуси, сульфиды железа (FeS, FeS₂) представлены в пренебрежительно малом количестве, а хлор имеет преимущественно атмосферную и техногенную природу.

Одна из самых сложных задач состояла в расчленении иона HCO₃⁻ в белорусских грунтовых водах (т. е. в водах, промывающих отложения с неизвестной долей карбонатов) на литогенную и гидробиогенную части. Известно, что в водах известняковых и доломитовых горизонтов лишь половина ионов HCO₃⁻ происходит из породы [3]. В абсолютно некарбонатных породах весь растворенный HCO₃⁻ оказывается неденудационным. Здесь его компоненты (H, C, O) заимствуются раствором из воды и углекислого газа в ходе реакций изменения алюмосиликатных минералов. Попутно продуцируется ортокремниевая кислота H₄SiO₄ (реже она извлекается из раствора в новообразованные минералы). Количества образующихся молекул H₄SiO₄ на один ион HCO₃⁻ для реакций гидрослюдизации, каолинитизации и монтмориллонитизации калиевых полевых шпатов составляют: 2,83; 2,0; 1,67 соответственно; для реакции каолинитизации гидрослюды – 1,1; для реакции монтмориллонитизации гидрослюды – (минус) 0,14 [3, 11]. В последней реакции ортокремниевая кислота удаляется из раствора в аутигенный минерал. Допустив, что роли перечисленных реакций в зоне гипергенеза Беларуси одинаковы, можно заключить, что на полторы молекулы H₄SiO₄ приходится один неденудационный ион HCO₃⁻, поступивший в воду в результате реакций преобразования алюмосиликатов, или, учитывая атомные веса H, C, Si, O, на 1 мг H₄SiO₄ приходится 0,42 мг HCO₃⁻. Поэтому содержание иона HCO₃⁻, поступившего в воду в результате взаимодействия «вода – карбонаты», определяется путем вычитания из общей концентрации HCO₃⁻ величины, равной концентрации H₄SiO₄, умноженной на 0,42. В вычисленной таким путем доле гидрокарбонатного иона лишь половина (как указывалось выше) является литогенной.

В расчетах ПХД не учитывались содержания NH₄⁺ и NO₃⁻ (ионов атмогидробиогенного и техногенного происхождения) и концентрации (как правило, весьма низкие) PO₄³⁻ и микроэлементов, которые определены лишь в небольшой части проб воды. Также не принимались во внимание содержания Fe²⁺ и Fe³⁺, несмотря на то что железо активно перераспределяется в четвертичной толще в зависимости от изменений Eh-условий на путях миграции подземных растворов. В хорошо аэрируемых водах рек содержание железа оказывается пренебрежительно малым, поскольку большая часть элемента остается в осадочной толще в форме аутигенных минералов.

Процедура расчета ПХД включала несколько этапов.

1. Из массива гидрохимических данных были удалены результаты анализов техногенно загрязненных вод. Для этого были построены графики в координатах «концентрации Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻ и H₄SiO₄ – номер в выборке, ранжированной по возрастанию значений». Значение в точке резкого перегиба монотонно повышающейся линии графика принималось в качестве пограничного между условно чистыми и техногенно загрязненными водами. На основании такого критерия из рассмотрения были исключены воды, содержащие >160 мг/л кальция, >60 мг/л магния, >80 мг/л натрия, >8 мг/л калия, >400 мг/л гидрокарбонат-иона и >40 мг/л ортокремниевой кислоты. Объем использованных в дальнейшем выборок составил более 3000 для Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻; 2400 для Na⁺ и K⁺; 1100 для H₄SiO₄.

2. При помощи пакета компьютерных программ SURFER строились изолинейные карты содержаний Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SiO_2 ($\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 0,63$) в мг/л, причем координаты и количество узлов так называемой расчетной грид-сетки были одинаковыми для всех этих и нескольких других «рабочих» карт. Карта концентрации литогенного HCO_3^- была получена путем изменения значений в расчетных узлах грид-сетки по формуле: $(\text{HCO}_3^- - 0,42\text{H}_4\text{SiO}_4)/2$. Концентрации всех компонентов в узлах грид-сетки уменьшались на величины их средних концентраций в атмосферных осадках.

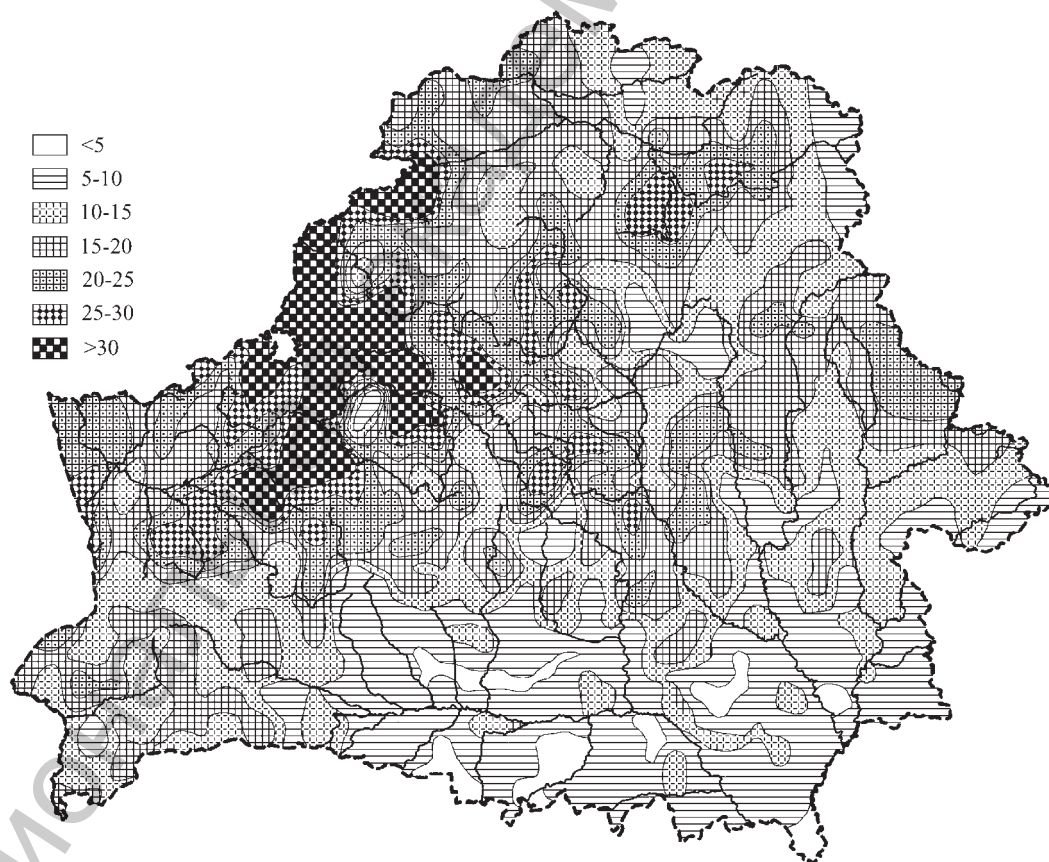
3. Путем расчленения гидрографов определялись величины меженного водного стока рек, которые были закартированы в виде изолинейной карты среднегодового модуля подземного водного стока (в л/км² в с).

4. Перемножением узловых значений модуля годового подземного водного стока и содержаний отдельных литогенных компонентов химического состава грунтовых вод были построены карты модуля подземного выноса растворенных компонентов (в мг/км² в с).

5. Путем сложения полученных значений для индивидуальных литогенных компонентов была получена карта модуля ПХД. Для удобства величины модуля выражались в т/км² в год.

В расчетах не учитывался денудационный эффект удаления химических элементов в атмосферу в результате подземного испарения (из-за отсутствия сведений о вариациях величины испарения на площади страны).

Описание и интерпретация результатов. Схематическая карта ПХД на территории Беларуси приведена на рисунке. Максимальные величины показателя (>30 т/км² в год) присущи территориям Ошмянской, Новогрудской возвышенностей, Свенцянских гряд, нескольким участкам в пределах Минской возвышенности. Ареалы, характеризуемые величинами 20–30 т/км² в год, оконтуривают названные поля экстремальных величин, а также располагаются в бассейне Уллы, на большей части междуречья Оболи и Западной Двины, в границах Горцеко-Мстиславльской и Оршанской возвышенностей, в средней части междуречья Березины и Друти,



Модуль подземной химической денудации на территории Беларуси (т/км² в год)

в междуречье Птичи и Свислочи, на части бассейна Западной Двины (вблизи белорусско-латвийской границы). Ареалы значений $< 10 \text{ т/км}^2$ в год располагаются в средней и восточной частях Полесья. Только в пределах этой территории встречаются ареалы величин ПХД $< 5 \text{ т/км}^2$ в год.

Таким образом, по распределению величины ПХД территория Беларуси может быть разделена на следующие три области: 1) максимальной ПХД – западная часть центральной широтной полосы Беларуси; 2) минимальной ПХД – восточная часть Брестского Полесья и Гомельское Полесье; 3) умеренной ПХД – основная часть Поозерья, восточные части Центрально-Белорусских возвышенностей и равнин Предполесья, западная часть Брестского Полесья.

Какие же факторы вносят наиболее существенный вклад в формирование наблюдаемой картины пространственной дифференциации ПХД? Прежде всего, несомненно, что ее темпы связаны с параметрами подземного водного стока. Как следовало из одной из промежуточных «рабочих» карт, ареалы модуля ПХД $> 30 \text{ т/км}^2$ в год примерно совпадают с территориями, где подземный водный сток превышает 4 л/км^2 в секунду. Аналогичное совпадение наблюдается и для минимальных величин сравниваемых характеристик (модули ПХД $< 10 \text{ т/км}^2$ в год и подземного водного стока $< 2 \text{ л/км}^2$ в секунду). Величины подземного водного стока в свою очередь в значительной степени обусловлены глубинами эрозионного вреза речных долин, как можно заключить из рассмотрения картосхемы, приведенной в [12]. Таким образом, региональное исследование пространственной изменчивости подземной химической денудации подтверждает закономерность, выведенную при анализе в масштабе континентов [1]: чем больше объем дренируемых пород, тем активнее происходит вынос литогенного вещества. В целом примерно двукратное увеличение скоростей подземного водного стока сопровождается трехкратным увеличением модуля ПХД. Поэтому какие-то иные факторы, помимо темпов подземного водообмена, оказывают заметное влияние на масштабы выноса литогенного вещества. Наиболее существенным из них, по-видимому, является содержание быстрорастворимой карбонатной компоненты отложений. Она наиболее обильна на возвышенных территориях с сильно расчлененным рельефом, а также на площадях карбонатных лессовидных покровов. Так, ареалам лессовидных пород Оршано-Могилевской равнины, Оршанской, Горецко-Мстиславльской, Новогрудской, Минской, Ошмянской возвышенностей соответствуют поля относительно высокого модуля ПХД. Минеральный и химический состав пород ледникового ложа, унаследованный несколькими генерациями морен и водно-ледниковых толщ, также, по-видимому, обуславливает современную картину подземного стока литогенного вещества, поскольку именно к центральной широтной полосе страны приурочено распространение карбонатных пород в ложе четвертичного покрова при их малой роли в южной Беларуси и на большей части Поозерья [13]. Следует, правда, заметить, что и в Поозерье по повышенным величинам модуля ПХД прослеживаются места неглубокого залегания дочетвертичных карбонатных пород: в частности, в окрестностях г. п. Руба, в долине р. Сарьянка, на правом берегу Дисны близ литовской границы.

Средняя величина ПХД на территории страны составляет $15,5 \text{ т/км}^2$ в год. Она близка средней величине для ландшафтной зоны южной тайги в целом, равной $9,8 \text{ т/км}^2$ в год [3] и величине $12,4 \text{ т/км}^2$ в год, характерной для зоны тайги на востоке Русской равнины [6]. Если допустить, что вынос растворенных химических элементов из рыхлых пород сопровождается потерей их объема, и принять среднюю плотность выветривающихся отложений равной $1,5 \text{ т/м}^3$, то легко подсчитать, что снижение поверхности Беларуси за счет ПХД составляет в местах наиболее активного проявления процесса $\sim 20 \text{ мм}$ за 1000 лет, а средняя величина оценивается в 10 мм за 1000 лет. Таким образом, в течение голоцена (~ 11500 календарных лет) подземный вынос литогенного вещества мог понизить поверхность страны в среднем на $11,5 \text{ см}$, а за 250000 лет (приблизительный временной интервал постседиментационного преобразования днепровского гляциоморфологического комплекса) – на $2,5 \text{ м}$. Средние темпы выноса литогенных компонентов изменяются в последовательности: HCO_3^- ($7,6 \text{ т/км}^2$ в год) $> \text{Ca}^{2+}$ ($4,8$) $> \text{Mg}^{2+}$ ($1,2$) $> \text{SiO}_2$ ($0,9$) $> \text{Na}^+$ ($0,8$) $> \text{K}^+$ ($0,2 \text{ т/км}^2$ в год).

Поскольку нами охарактеризована только ПХД, возникает вопрос об оценке масштабов поверхностной химической денудации и, таким образом, о выявлении роли суммарной химиче-

ской денудации. В Беларуси доля ПХД, вероятно, должна составлять величину порядка 70–80%, поскольку здесь доля подземного (меженного речного) водного стока в среднем несколько превышает 50%, а минерализация меженных (подземных) растворов значительно выше, чем вод фазы половодья.

Ряд результатов, полученных в ходе расчета величины ПХД, может иметь значение не только для теории лито- и геоморфогенеза, но и для геоэкологического анализа территории. Так, сопоставление ареалов различного содержания основных катионов, а также иона HCO_3^- в грунтовых водах с полями величины ПХД применимо для выявления соотношений темпов образования гидрохимических компонентов в результате выветривания со скоростями их удаления из почв и вод. Величины таких соотношений в последние годы рассматриваются как один из критериев толерантности ландшафтов к кислотным атмосферным выпадениям [14].

Выводы. 1. Средняя величина ПХД на территории страны составляет $15,5 \text{ т/км}^2$ в год. По величине модуля ПХД территория Беларуси может быть разделена на три области: максимальной ПХД ($>20 \text{ т/км}^2$ в год) – западная часть центральной широтной полосы Беларуси; минимальной ПХД ($<10 \text{ т/км}^2$ в год) – восточная часть Брестского Полесья и Гомельское Полесье; умеренной ПХД ($10\text{--}20 \text{ т/км}^2$ в год) – основная часть Поозерья, восточные части Центрально-Белорусских возвышенностей и равнин Предполесья, западная часть Брестского Полесья.

2. Модуль подземного выноса литогенного вещества наиболее тесно сопряжен с величиной подземного водного стока (которая в значительной степени обуславливается степенью расчлененности рельефа) и карбонатностью четвертичных отложений.

3. Снижение поверхности Беларуси за счет ПХД составляет в местах наиболее активного проявления процесса $\sim 20 \text{ мм}$ за 1000 лет, а средняя величина оценивается в 10 мм за 1000 лет.

4. Средние темпы подземного выноса литогенных компонентов изменяются в последовательности: HCO_3^- ($7,6 \text{ т/км}^2$ в год) $> \text{Ca}^{2+}$ ($4,8$) $> \text{Mg}^{2+}$ ($1,2$) $> \text{SiO}_2$ ($0,9$) $> \text{Na}^+$ ($0,8$) $> \text{K}^+$ ($0,2 \text{ т/км}^2$ в год).

Литература

1. Страх ов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. 1. М., 1960.
2. Livingstone D. A. Chemical composition of rivers and lakes, U. S. Geol. Surv. Prof. Paper. 1963.
3. Шарцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., 1978.
4. Зверев В. П., Дзюба А. А. // Основы гидрогеологии. Геологическая деятельность и история воды в земных недрах. Новосибирск, 1982. С. 78–101.
5. Зверев В. П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. М., 1982.
6. Мозжерин В. И., Шарифуллин А. Н. Химическая денудация гумидных равнин умеренного пояса. Казань, 1988.
7. Государственный водный кадастр. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. Т. III. Белорусская ССР. Л., 1985.
8. Энциклопедия природы Беларуси. У 5-ці тамах. Мн., 1983–1986.
9. Блакітная кніга Беларусі: Энциклопедія. Мн., 1994.
10. Гаррелс Р. М., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. М., 1971.
11. Зверев В. П. Гидрогеохимия осадочного процесса. М., 1993.
12. Богомолов Г. В., Белецкий С. С., Осипова Л. С. // ДАН БССР. 1977. Т. 21. № 7. С. 629–632.
13. Нечипоренко Л. А. Условия залегания и тектоническая предопределенность антропогенного покрова Белоруссии. Мн., 1989.
14. Kirchner J. W., Lydersen E. // Environmental Science & Technology. 1995. Vol. 29. N 8. P. 1955–1960.

N. A. MAKHNACH, A. V. MATVEEV

UNDERGROUND CHEMICAL DENUDATION AT THE TERRITORY OF BELARUS

Summary

The average value of the underground chemical denudation (UCD) in Belarus is estimated as $15,5 \text{ т/км}^2 \text{ year}^{-1}$. Its spatial variability depends on several factors. Faster groundwater drainage peculiar for rugged terrains, higher contents of carbonates in Quaternary deposits as well as in Prequaternary rocks cause an increased intensity of UCD (up to 30 and more $\text{т/км}^2 \text{ year}^{-1}$). The rates of individual dissolved lithogenic components runoff change in the following order: $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{SiO}_2 \sim \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

УДК 547.466:547.057

И. В. ТРОСТЯНКО, В. И. ДОЛГОПАЛЕЦ, М. А. КИСЕЛЬ, Ф. А. ЛАХВИЧ

ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА 5-АМИНОЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Институт биоорганической химии НАН Беларуси

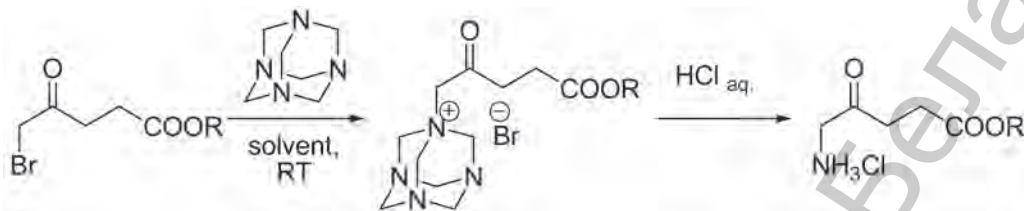
(Поступила в редакцию 17.10.2008)

Последние десятилетия ведутся интенсивные исследования, посвященные развитию производства и способов применения 5-аминолевулиновой кислоты (5-АЛК) и ее производных. Пристальное внимание к этим вопросам обусловлено тем, что данное соединение является ключевым предшественником в биосинтезе гема и хлорофилла. По этой причине 5-АЛК играет важную роль в биосинтетических процессах животных и растений [1–3]. В дальнейших исследованиях было показано, что при обработке растений 5-АЛК в высоких концентрациях (более 10 мМ) она обладает свойствами фотодинамического гербицида [4,5] и инсектицида [6–8], а в низких (0,06–0,6 мМ) проявляет свойства регулятора роста и развития растений, оказывает стимулирующее действие на рост и урожайность ряда сельскохозяйственных культур [9–11]. В медицине 5-АЛК применяется как эффективный препарат для диагностики и фотодинамической терапии злокачественных новообразований [11–15]. Так, например, при введении 5-АЛК больным раковыми заболеваниями в клетках опухоли, в которых наблюдается дефицит железа и феррохелатазы, накапливается протопорфирин IX, флуоресцирующий красным светом и обладающий свойством фотосенсибилизатора, генерирующего синглетный кислород и другие активные формы этого элемента при облучении видимым светом. Поэтому 5-АЛК предложено применять для фотодинамической диагностики и терапии злокачественных новообразований различной локализации, а также для лечения кожных заболеваний неопухоловой природы (псориаз, воспаление сальных желез, прыщи) [16–19]. Особый интерес вызывает возможность использования 5-АЛК-индуцированной флуоресценции для послеоперационной диагностики и последующего контроля эффективности специфического лечения. А некоторые гидрофобные производные, такие как, например, гексиловый эфир 5-АЛК, проявляют указанные эффекты в гораздо меньших количествах [20–23].

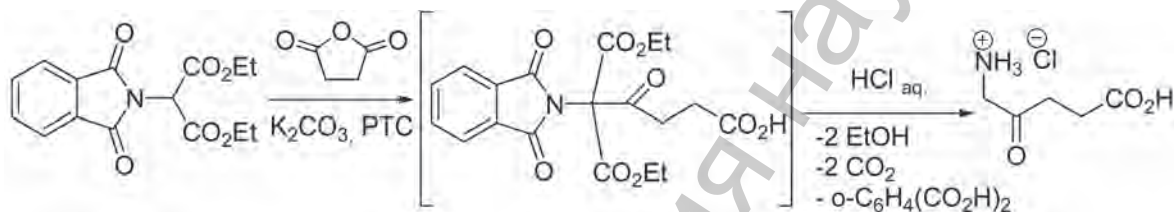
Простота применения, отличная растворимость в воде, низкая токсичность и высокая биодegradабельность 5-АЛК и производных на ее основе делают их весьма удобными инструментами для решения самого широкого спектра современных задач как в медицине, так и в сельском хозяйстве. Однако биосинтез 5-АЛК в клетках контролируется по принципу обратной связи, вследствие чего 5-АЛК в свободном виде практически отсутствует в живых системах. Именно этим и объясняется непрекращающийся интерес к разработке новых и совершенствованию уже известных методов химического синтеза 5-АЛК. Число публикаций и патентов, посвященных этой теме весьма велико, основные направления синтетической мысли и история ее развития отображены во взаимодополняющих обзорах [11, 24], обобщающем введении к статье [25] и описании патента [26]. Цель настоящей работы – является анализ последних достижений в синтезе 5-АЛК, главным образом, на основе производных фурана.

Наиболее частым исходным материалом для химического синтеза 5-АЛК являются эфиры 5-бромлевулиновой кислоты [27,28] в силу доступности левулиновой кислоты. Несмотря на сложности с получением бромпроизводных, эти методы не утратили актуальности и получили дальнейшее развитие. Замену брома на аминогруппу проводят через стадию получения соответ-

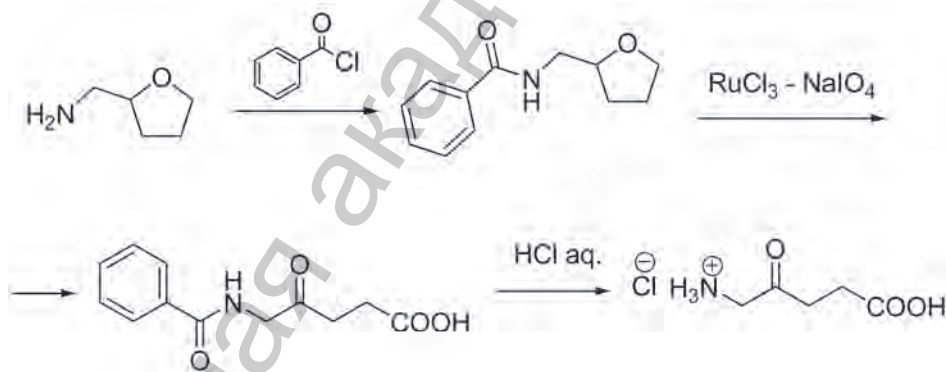
ствующих производных – фталимида либо азида. Описаны новые методы аминирования бромпроизводного левулиновой кислоты с помощью диформиламида натрия [29] или уротропина [30] с последующим гидролизом образующихся продуктов: N, N-диформиламинового производного или соответствующей четвертичной аммониевой соли. Последний метод, пожалуй, является наиболее эффективным, простым и доступным завершением изысканий в области аминирования производных 5-бромлевулиновой кислоты:



В силу сравнительной доступности фталимидомалонового эфира [31] разработан метод его ацилирования янтарным ангидридом в условиях межфазного катализа, ведущий к получению после стадии гидролиза целевого продукта [32].



Весьма интересными и перспективными являются подходы к синтезу 5-АЛК, которые основаны на доступных производных фурана, способных при раскрытии гетероцикла давать скелет 5-АЛК с необходимой функционализацией, что является преобладающей темой настоящего обзора. Один из таких подходов – это метод синтеза 5-АЛК из тетрагидрофурурилами́на [33]:

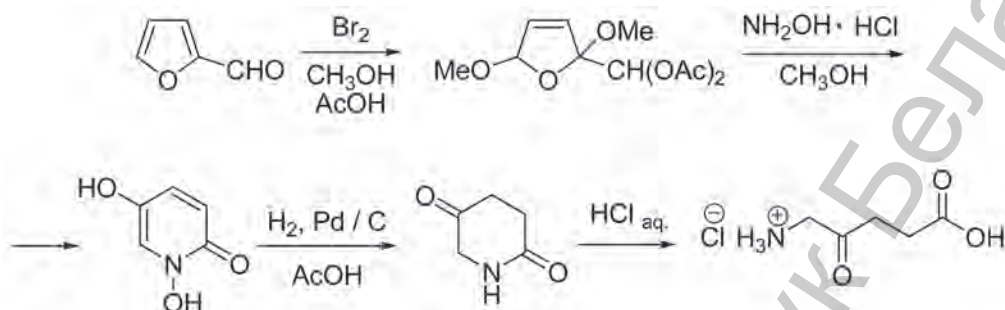


Тетрагидрофурурилами́н переводится в N-защищенное производное, которое окисляется в соответствующую кетокислоту оксидом рутения (IV) в системе $\text{RuCl}_3 - \text{NaIO}_4$. Гидролиз амидного производного дает целевой продукт с общим выходом более 38%. Дальнейшее развитие метода отражено в патентах [34,35].

В работе изучалось окисление как бензоильного, так и фталимидного производных тетрагидрофурурилами́на. К недостаткам этого метода следует отнести достаточно высокую стоимость рутениевого катализатора и умеренный выход на стадии окислительного расщепления тетрагидрофуранового цикла в условиях реакции Шарплесса [36].

В работе [37] подробно рассмотрен синтез 5-АЛК из фурфуrolа, являющегося доступным промышленным сырьем. Его переводили в диацетат, обработкой которого бромом в метаноле приготавливали 2-диацетоксиметил-2,5-диметокси-2,5-дигидрофуран. Обработка последнего метилатом натрия и гидрохлоридом гидроксилamina давала 1,5-дигидрокси-2-пиридон с общим

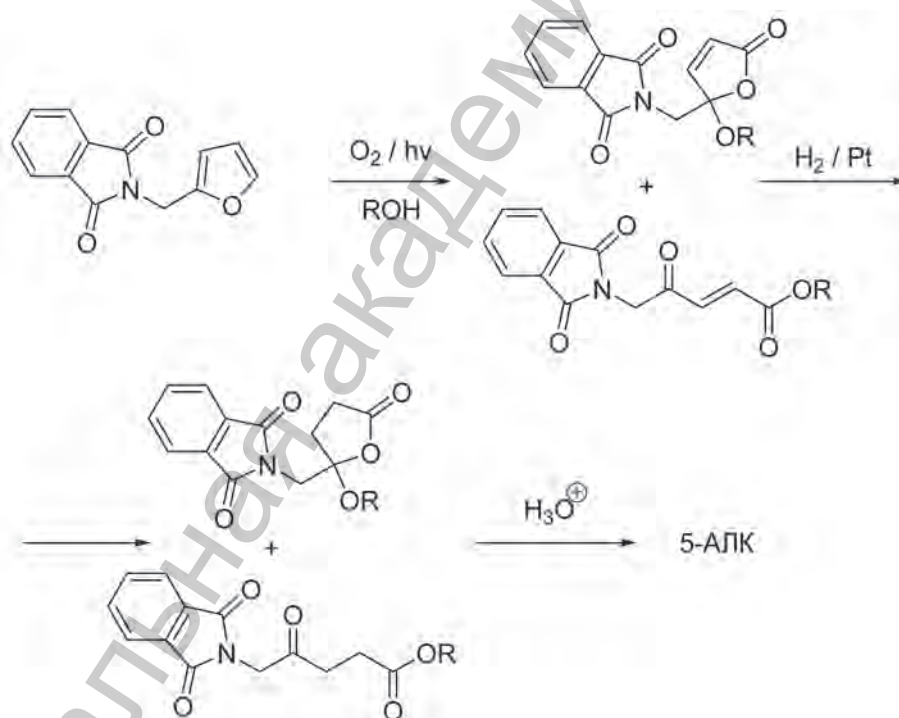
выходом 43%. Изучая его восстановление водородом на различных катализаторах, авторы выяснили, что происходит последовательное восстановление N–OH группы, двойной связи в положении 3,4 и в последнюю очередь кетогруппы в положении 5. Подбором катализатора, растворителя и времени гидрирования удалось получить пиперидин-2,5-дион с выходом более 80%. Гидролиз этого соединения разбавленной соляной кислотой давал 5-АЛК с общим выходом около 21% в расчете на исходный фурфурол.



Если в ходе дальнейших исследований удастся поднять выход промежуточного продукта 1,5-дигидрокси-2-пиридона и заменить химический способ окисления диацетата фурфурола на электрохимический, то данный метод может иметь весьма хорошие технологические перспективы.

Окислительно-восстановительные превращения N-замещенного фурфуриламина также обстоятельно изучены. К настоящему времени реализовано два подхода: фотохимический и электрохимический.

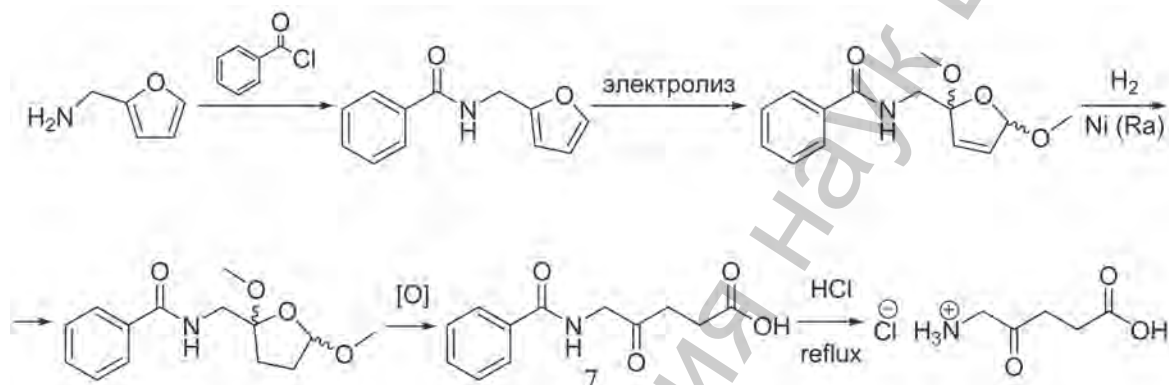
Фотохимический процесс описывается следующей схемой [38–40]:



N-Замещенный фурфуриламин в виде фталимидного или N-ацильного производного растворяется в смеси, содержащей пиридин (не менее 25%) и другие растворители такие, как ацетон, метилэтилкетон, толуол, ксилол, бензол, хлороформ, дихлорметан, этилацетат, метилацетат, метанол, этанол, 1- и 2-пропанола. Количество растворителей составляет 3–30 мл на 1 ммоль N-замещенного фурфуриламина. В смесь вводятся фотосенсибилизаторы из числа красителей (бенгальский розовый, эритрозин, метиленовый голубой, хлорофилл или гематопорфирин) или полициклических ароматических соединений (коронен или фурален) в количестве порядка

10^{-3} – 10^{-4} моль/л. Затем в смесь при облучении ярким светом пропускается кислород либо воздух. Реакция проводится при комнатной температуре в течение 3–15 ч в зависимости от конкретных условий. После завершения реакции образуется смесь N-замещенных 5-аминометил-5-гидрокси-2,5-дигидрофуран-2-она (или 5-аминометил-5-алкокси-2,5-дигидрофуран-2-она) и 4-оксо-5-аминопентеновой кислоты или ее эфира. Далее полученные соединения подвергают гидрированию над палладиевыми или никелевыми катализаторами с последующим гидролизом продуктов восстановления. Общий выход 5-АЛК составляет порядка 40–50% в расчете на N-замещенный фурффуриламмин. Метод весьма интересен, но к его недостаткам следует отнести необходимость работы с большим количеством смесей органических растворителей, содержащих токсичный пиридин.

Процесс получения 5-АЛК с применением электрохимической стадии описывается следующей схемой:



Этому синтетическому пути посвящен ряд исследований. Изучено электрохимическое окисление как ацетильного [41], так и бензоильного производных фурффуриламина [42, 43], причем в последней работе полностью реализован указанный синтетический путь. Японские исследователи в своей работе [44] ацилировали фурффуриламмин уксусным ангидридом в эфире и изучали химическое (бромом в метаноле) и электрохимическое окисления N-ацетилфурффуриламина. Последующее гидрирование получающегося дигидрофурана над никелем Ренея, окисление продукта гидрирования перманганатом калия в кислой среде, гидролиз N-ацетильного производного приводили к получению целевого продукта. Ими разделены изомерные дигидрофураны с помощью метода газовой хроматографии, оценено их относительное соотношение в зависимости от способа окисления, приведены ^1H ЯМР-спектры каждого изомера. Они отстаивают преимущество использования N-ацетилфурффуриламина, ссылаясь на сложности очистки и выделения бензоильных производных, и считают этот метод перспективным для внедрения в производство. Однако предложенный метод сложно считать удовлетворительным в технологическом плане, так как реакцию ацилирования фурффуриламина проводят в пожароопасном эфире, а N-ацетильное производное 5-АЛК выделяют из предварительно сконцентрированного в вакууме водного раствора методом непрерывной экстракции, что требует дополнительного специального оборудования. Значительно технологичнее процесс бензоилирования по Шоттен–Бауману, протекающий в водном растворе, а N-бензоильное производное 5-АЛК легко подвергается выделению и очистке путем кристаллизации как из воды, так и из органических растворителей. Но самой сложной в технологическом плане является стадия окисления замещенного тетрагидрофурана, полученного после электрохимического окисления и последующего гидрирования. Как при использовании хромового ангидрида [42, 43], так и предлагаемого японскими исследователями перманганата, огромное количество окислителя уходит на окисление образующегося в процессе реакции метанола (кислотный гидролиз циклического ацетала) до углекислого газа и воды. Эта реакция протекает с большим выделением тепла, при ее проведении используется шестикратный избыток окислителя и образуется значительное количество токсичных солей хрома или марганца в качестве отходов. Исходный замещенный тетрагидрофуран очищается перегонкой в высоком

вакууме, а продукт реакции – N-замещенное производное 5-АЛК достаточно сложно выделять из реакционной смеси. Эти технологические проблемы удалось решить, окисляя бензоильное производное замещенного тетрагидрофурана пероксидными соединениями (пероксомоносульфат калия и др.) в специально подобранной двухфазной системе вода–органический растворитель (трихлорэтилен, толуол и др.) [45]. При этом нет необходимости в предварительной очистке исходного соединения путем перегонки в высоком вакууме. После завершения слабозотермической реакции реакционная смесь разделяется на 3 фазы: в водной и органической фазах находятся не токсичные продукты реакции, а почти чистое N-бензоильное производное, 5-АЛК находится на границе раздела водного и органического слоев и выделяется из реакционной смеси простым фильтрованием. Гидролиз N-бензоильного производного 5-АЛК ведет к получению 5-АЛК высокой чистоты. Общий выход конечного продукта получаемого таким методом находится на том же уровне, как и у японских исследователей – около 40%, но процесс с позиции практического применения является более простым и, кроме этого, экологически безопасным, так как органический растворитель отделяется из фильтрата и подвергается регенерации. Получаемая таким образом 5-АЛК имеет температуру плавления на 12 градусов выше – 156–158°C (против 144–146 °C в [43]), которая соответствует продукту высокой степени чистоты (каталог фирмы «Sigma-Aldrich» – 156 °C с разложением).

Приведенный материал призван познакомить читателя с последними разработками в области синтеза 5-АЛК с акцентом на подходы с применением производных ряда фурана в качестве исходных веществ. Таким образом, можно видеть, что давно известные схемы таят в себе еще нереализованные подходы, позволяющие создавать высокоэффективные, безотходные и экологически чистые способы получения 5-АЛК и других практически важных продуктов.

Литература

1. Shemin D., Russel C. S., Abramsky T. // *J. Biol. Chem.* 1955. Vol. 215. P. 613–626.
2. Battersby A. R., Hunt E., McDonald E., Moron J. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1973. N 1. P. 2917–2922.
3. Bykhovskiy V. Ya., Demain A. L., Zaitseva N. I. // *Crit. Rev. Biotechnol.* 1997. Vol. 17. P. 17–37.
4. Rebeiz C. A., Montazer-Zouhoor A., Hopfen H. J., Wu S. M. // *Enzyme Microb. Technol.* 1984. Vol. 6. P. 390–401.
5. Аверина Н. Г., Шалыго Н. В., Яронская Е. Б., Рассадина В. В. // *Физиол. раст.* 1988. Т. 35. С. 679–686.
6. Rebeiz C. A., Juvik J. A., Rebeiz C. C. // *Pestic. Biochem. Physiol.* 1988. Vol. 30. P. 11–27.
7. Sasikala Ch., Ramana Ch. V., Raghuveer Rao P. // *Biotechnol. Prog.* 1994. Vol. 10. P. 451–459.
8. Rebeiz C. A., Gut L. J., Lee K., Juvik J. A., Rebeiz C. C., Bouton C. E. // *Crit. Rev. Plant Sci.* 1995. Vol. 14, P. 329–366.
9. Аверина Н. Г., Яронская Е. Б. // *Физиол. раст.* 1988. Т. 35. С. 916–920.
10. Hotta Y., Tanaka T., Takaoka H., Takeuchi Y., Konnai M. // *Plant Growth Regulation.* 1997. Vol. 22. P. 109–114.
11. Sasaki K., Watanabe M., Tanaka T., Tanaka T. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2002. Vol. 58. P. 23–29.
12. Peng Q., Warloe T., Moan J., Godal A., Apricena F., Giercksky K.-E., Nesland J. M. // *Cancer Res.* 2001. Vol. 61, P. 5824–5832.
13. Dougherty T. J., Kaufman J. E., Goldfarb A., Weishaupt K. R., Boyle D., Mittleman A. // *Cancer Res.* 1978. Vol. 38. P. 2628–2635.
14. Kennedy J. C., Pottier R. H., Pross D. C. // *J. Photochem. Photobiol. B.* 1990. Vol. 6. P. 143–148.
15. Wolf P., Fink-Puches R., Cerroni L., Kerl H. // *J. Am. Acad. Dermatol.* 1994. Vol. 31. P. 678–680.
16. Kloek J., Beijersbergen van Henegouwen G. M. J. // *Photochem. Photobiol.* 1996. Vol. 64. P. 994–1000.
17. US Pat. 5520905; *Chem. Abstrs.*, 1995, 122, 89124.
18. US Pat. 6559183; *Chem. Abstrs.*, 2000, 132, 339391.
19. US Pat. 5895786; *Chem. Abstrs.*, 1997, 127, 343405.
20. Lange N., Jichlinski P., Zellweger M., Forrer M., Marti A., Guillou L., Kucera P., Wagnieres G., van den Bergh H. // *Br. J. Cancer.* 1999. Vol. 80. P. 185–193.
21. Brunner H., Hausman F., Krieg R. C., Endlicher E., Schölmerich J., Knuechel R., Messman H. // *Photochem. Photobiol.* 2001. Vol. 74. P. 721–725.
22. Yaronskaya E., Vershilovskaya I., Trostyanko I., Dolgopaletz V., Averina N., Kiselev M. // Programme and abstracts of III Belarus-Germany symposium «Biophysics of photosynthesis. Intracellular signaling and gene regulation in plants». (Minsk, 12–16 September 2007), Minsk, 2007. P. 42.

23. Спивак С. Г., Яронская Е. Б., Вершиловская И. В., Давыдов В. Ю., Тростянка И. В., Долгопалец В. И., Аверина Н. Г., Кисель М. А. // Докл. НАН Беларуси. 2007. Т. 51. № 5. С. 95–99.
24. Борисевич М. А., Филоненко В. М., Брицун В. М., Чехун В. Ф., Лозинский М. О. // Журн. орган. и фармакол. химии (Украина). 2005. Т. 3. № 3. С. 13–19.
25. Nudelman A., Nudelman A. // Synthesys. 1999. Vol. 1999. P. 568–570.
26. RU Pat. 2146667; Chem. Abstrs., 2001, 135, 303601.
27. Ha H.-J., Lee S.-K., Ha Y.-J., Park J.-W. // Synth. Commun. 1994. Vol. 24. P. 2557–2562.
28. Morton H. E., Leanna M. R. // Tetrahedron Lett. 1993. Vol. 34. P. 4481–4484.
29. US Pat. 5907058; Chem. Abstrs., 1999, 130, 352547.
30. US Pat. 6583317; Chem. Abstrs., 2002, 136, 340394.
31. Синтезы органических препаратов: Сб. 1 / Под ред. Б. А. Казанского. М., 1949. С. 558–559.
32. Белов П. Н., Хижняк И. В. // Тез. доп. XIX Української конференції з органічної хімії (Львів, 10–14 вересня 2001 р.), Львів, 2001. С. 520.
33. Kawakami H., Ebata T., Matsushita H. // Agric. Biol. Chem. 1991. Vol. 55. P. 1687–1688.
34. EU Pat. 0483714; Chem. Abstrs., 1992, 117, 131558.
35. US Pat. 5284973; Chem. Abstrs., 1992, 117, 131558.
36. Carlsen P. H. J., Katsuki T., Matin N. S., Sharpless K. B. // J. Org. Chem. 1981. Vol. 46. P. 3936–3938.
37. Takeya H., Suzuki K., Sasaki K. // Nippon Kagaku Kaishi. 1999. Vol. 5. P. 355–358.
38. EU Pat. 0607952; Chem. Abstrs., 1994, 121, 255251.
39. JP Pat. 2997979; Chem. Abstrs., 1994, 121, 255251.
40. US Pat. 5380935; Chem. Abstrs., 1994, 121, 255251.
41. Kaas N. C., Tyle Z. // Acta Chem. Scand. 1952. Vol. 6. P. 667–670.
42. Долгопалец В. И., Машевский А. А., Прохорова В. И., Державец Л. А., Лаппо С. В., Лодято В. И., Бабицкая С. В., Кисель М. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. № 2. С. 48.
43. Marei A. A., Raphael R. A. // J. Chem. Soc. 1958. P. 2624–2626.
44. Suzuki K., Sasaki K., Muramoto Y. // Nippon Kagaku Kaishi. 1999. Vol. 3. P. 199–202.
45. BY Pat. 10019.

I. V. TROSTYANKO, V. I. DOLGOPALET, M. A. KISEL, F. A. LAKHVICH

PROMISING APPROACHES TOWARDS PREPARATIVE SYNTHESIS ON 5-AMINOLEVULINIC ACID

Summary

In this review, various approaches to preparative synthesis of 5-aminolevulinic acid for optimization of this important substance's manufacture are described. Methods of 5-aminolevulinic acid synthesis from five-membered heterocyclic compounds as readily available reagents are laid out in detail.

УДК 541.64.02/04

Ф. Н. КАПУЦКИЙ, В. И. ТОРГАШОВ, О. В. ЗУБЕЦ, Е. В. ГЕРТ, Д. Л. ДЖОНС, Г. П. ФИНК

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ ОДНОЛЕТНЕГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ
АЗОТНОКИСЛО-НАТРОННОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

НИИ физико-химических проблем, БГУ

(Поступила в редакцию 11.11.2008)

Азотнокисло-натронный способ получения целлюлозы, установленный в 1838 г., раньше общепринятых в настоящее время сульфитного и сульфатного способов относится, тем не менее, к числу нетрадиционных. Многочисленными исследованиями показано, что высокая нитрующая и окислительная активность азотной кислоты, селективная по отношению к лигнину, позволяет превратить в относительно мягких условиях практически все растительные материалы в глубоко делигнифицированные волокнистые полуфабрикаты с выходом, значительно превышающим достигнутый традиционными способами. Не случайно до и во время второй мировой войны в Германии (г. Вольфен) по этому способу выпускали для химической переработки так называемую N-целлюлозу, которая заменяла дефицитное хлопковое сырье при получении нитроэфиров целлюлозы, ацетатного и медноаммиачного шелка.

Известна наиболее высокая эффективность азотнокисло-натронной делигнификации по отношению к стеблям однолетних растений, в силу особенностей их морфологического строения [1]. Одним из отличительных свойств этого вида сырья по сравнению с древесным является способность аккумулировать значительное количество минеральных веществ. Например, зольность рисовой соломы достигает 18 % [2], зольность стеблей рапса (по нашим данным) – 12 %, тогда как у древесины этот показатель не превышает 1%. Мы полагаем, что столь высокое накопление зольных элементов в стеблях однолетних растений обусловлено присутствием в их составе высокомолекулярных веществ кислотного характера (до 20% от массы сухого стебля), экстрагируемых путем горячей водной вытяжки. По нашим данным, этот природный катионит с высокой обменной емкостью представлен в основном «полиуронидными гемицеллюлозами» [3]. В случае произрастания однолетних культур на экологически проблемных территориях они накапливают существенное количество радиоактивности, являясь весьма эффективными фиторемедиантами почвы. Отметим, что сегодня на однолетние растения приходится более 12% производимой в мире целлюлозы и тенденция их использования неуклонно растет. Это обстоятельство с учетом хорошей растворимости азотнокислых солей выявляет еще одно достоинство обсуждаемого способа – пригодность для переработки загрязненных радионуклидами сельскохозяйственных отходов в целлюлозные полуфабрикаты и нитролигнин, отвечающие нормам радиационной чистоты [4]. Доказано, что в условиях именно азотнокисло-натронной делигнификации достигается наиболее полное селективное отделение и локализация радиоактивных минеральных компонентов от растительной ткани (до 95%) на первой (кислотной) стадии процесса, а полученные на второй стадии щелочные экстракты нитролигнина относительно слабоактивны. Табл. 1 дает представление о дезактивирующей способности азотнокисло-натронного способа по отношению к сырью, различного вида и степени загрязнения, произрастающему на экспериментальной базе Хойницкого района.

Как видно из таблицы, высокая дезактивирующая эффективность азотнокисло-натронного способа проявляется независимо от уровня загрязнения исходного материала. Так, в экспериментах с модельным, сильнозагрязненным сырьем – луговыми травами удается снизить уровень активности в конечном продукте более чем в 200 раз по радиоцезию и более чем в 250 раз по радиостронцию по сравнению с исходным. На примере озимой ржи, охарактеризованной в табл. 1, была проведена сравнительная оценка дезактивирующей способности обсуждаемого способа с натронным, наиболее часто применяемым для выделения целлюлозы из соломы хлебных злаков. Целлюлозный

Т а б л и ц а 1. Радиационные характеристики (Бк/кг) исходного сырья и полученных целлюлозных полуфабрикатов

Исходное сырье	Конечный целлюлозный полуфабрикат			
	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr
Солома озимой ржи	470	25	30	2,5
Стебли ярового рапса	260	21	25	2,0
Осокозлаковое разнотравье	65500	3790	320	15

полуфабрикат, полученный таким способом, характеризовался активностью 282 Бк/кг по радиоцезию и 15 Бк/кг по радиостронцию. Из сравнения этих данных с табличными видно, что по дезактивирующей активности азотнокисло-натронный вариант почти на порядок превосходит натронный.

Дезактивация растительного сырья до уровня, отвечающего нормам радиационной чистоты, достигается без каких-либо дополнительных затрат химических веществ, энергии и времени в обычных условиях азотнокисло-натронной делигнификации, обеспечивающих выделение целлюлозных полуфабрикатов требуемого качества.

Исходя из приведенных аргументов, хозяйственная реабилитация экологически проблемных территорий может включать в себя не только возделывание агрокультур с целью получения из их семян радиоактивно чистых спирта и масел, как это давно практикуется, но и переработку основного аккумулятора радиоактивности – соломы агрокультур в коммерчески ценную товарную продукцию. Целлюлоза для производства бумаги и картона пользуется устойчивым спросом, а внесение в загрязненную почву нитролигнина обогащает ее гуминоподобными веществами, предотвращает ветровую эрозию и перенос радиоактивной пыли. Жидкие загрязненные отходы, локализованные на начальной стадии процесса, могут быть сконцентрированы, отверждены по одной из известных технологий (например, путем включения в распространенные сорбенты – цеолиты) и захоронены. Мы полагаем, что предлагаемый вариант утилизации загрязненных сельскохозяйственных отходов значительно повысил бы эффективность реабилитации обширных территорий, пострадавших в результате техногенных аварий, военных действий или испытаний, террористических актов.

Актуальность комплексного подхода к реабилитации проблемных территорий возрастает в связи с бурно развивающимся во всем мире производством моторного биотоплива и повсеместным расширением посевных площадей под соответствующие агрокультуры. Одной из таких ключевых культур является рапс – сырьевой источник дизельного биотоплива. Только в Беларуси за последние 10 лет объем производства семян рапса увеличился более чем в 4 раза и в ближайшей перспективе планируется многократно расширить площади под посевы этой культуры. На наш взгляд, столь стремительному распространению в Беларуси рапса в немалой мере способствовало внедрение в 90-х годах прошлого столетия оправдавшей себя технологии реабилитации земель с плотностью загрязнения 370–555 кБк/м² по радиоцезию и 37–55 кБк/м² по радиостронцию путем выращивания на них рапса и получения из его семян радиоактивно чистого масла [5]. До конца нерешенным остается вопрос утилизации соломы рапса. Запахивание ее в землю не решает проблемы постепенной фитодезактивации почвы. Сжигание создает опасность распыления радионуклидов с частичками дымовых газов. Необходимо подчеркнуть, что в отличие от соломы хлебных злаков, стебли рапса и некоторых других масличных культур, даже не будучи загрязненными, не пригодны для традиционных сельскохозяйственных нужд из-за своей грубости и жесткости. Не практиковалось и использование стеблей таких масличных культур, как рапс, соя, горчица в качестве сырьевых источников целлюлозы. Нами впервые проведена сравнительная апробация стеблей рапса и сои в этом качестве. С учетом того что солома хлебных злаков давно и широко используется для получения целлюлозы, это сырье и выделенные из него полуфабрикаты служили своеобразным эталоном пригодности масличных культур для аналогичной цели. Данные табл. 2 характеризуют химический состав стеблей ржи, рапса, сои и полученных из них азотнокисло-натронным способом полуфабрикатов.

Т а б л и ц а 2. Основные компоненты исходного растительного сырья и полученных целлюлозных полуфабрикатов

Исходные материалы*	Целлюлозные полуфабрикаты								
	Содержание, %				выход	Содержание, %			
Вид сырья	целлюлоза	лигнин	пентозаны	зола		целлюлоза	лигнин	пентозаны	зола
Солома озимой ржи	40,8	23,0	21,5	4,6	49,0	81,9	2,2	15,0	0,9
Стебли рапса ярового	30,7	18,5	20,2	10,9	41,1	77,1	4,3	17,1	1,5
Стебли сои	37,6	25,4	17,3	9,3	41,8	76,2	4,5	18,2	1,1

* За вычетом веществ экстрагируемых горячей водой.

Как видно, стебли сои и в особенности рапса заметно уступают ржаной соломе по содержанию целлюлозы и значительно превосходят ее по зольности. Следует отметить, что стебли озимых сортов как злаковых культур, так и рапса, всегда характеризуются более высоким содержанием целлюлозы, чем яровые. Наиболее лигнифицированным материалом являются стебли сои, они же по сравнению с другими культурами содержат меньше пентозанов. Условия выделения из охарактеризованных сырьевых источников целлюлозы, определенные для соломы ржи, сводились к следующему. Стадия кислотной обработки – нитрования и окисления лигнина включала пропитку сырья водным раствором 2,7%-ной HNO_3 при нормальной температуре и жидкостном модуле 8,4 мл/г в течение 1 ч; подъем температуры в течение 1 ч до 85 °С и собственно варку в этих условиях в течение 1 ч при атмосферном давлении в стационарном режиме. Продукты обработки отмывали горячей водой до нейтральной реакции. Вторую стадию экстракции модифицированного лигнина проводили 1,5%-ным раствором NaOH при 95–100 °С и жидкостном модуле 13 мл/г.

Приведенные условия оказались благоприятными для делигнификации стеблей рапса, однако полуфабрикат из стеблей сои содержал значительное количество «непровара» – неразволокнившихся фрагментов исходного материала. Было установлено, что относительная доля пустот (пористость) растительной ткани стенки стебля сои (66%) находится на уровне, характерном для некоторых пород древесины, тогда как в случае рапса и ржи она равна соответственно 79 и 80%. Исходя из значений «кажущейся» и истинной плотностей растительной ткани сырьевых источников, в работе [6] обосновано и предложено уравнение коррекции условий делигнификации при переходе от стандартного сырья, в данном случае соломы ржи, к сырью с более плотным строением. В соответствии с этой методикой коррекция приведенных нами условий делигнификации по отношению к стеблям сои заключалась в повышении концентрации азотной кислоты от 2,7 до 5,8% и снижении жидкостного модуля с 8,4 до 7,0 мл/г. Из стеблей рапса и сои получены целлюлозные полуфабрикаты с несколько меньшим, чем в случае соломы ржи, но вполне приемлемым выходом, достаточной для целлюлозно-бумажного производства степенью делигнификации и, что важно, высоким содержанием пентозанов (табл. 2). Наличие их в целлюлозе для бумаги и картона всегда желательно, поскольку пентозаны, выполняя своеобразную клеящую функцию, повышают прочность и целостность бумажного листа. Содержание зольных элементов в полуфабрикатах по сравнению с исходным сырьем уменьшается в 7–8 раз.

Наиболее объективным критерием пригодности полуфабрикатов из стеблей рапса и сои для получения бумаги и картона являются физико-механические показатели соответствующих бумажных отливок. В табл. 3 представлены полученные в ЦЗЛ Светлогорского целлюлозно-картонного комбината результаты физико-механических испытаний бумажных отливок по ряду общепринятых показателей.

Для сопоставительной оценки полученных величин отметим, что к числу волокнистых материалов, применяемых в производстве бумаги, относится соломенная сульфатная целлюлоза, имеющая разрывную длину 4000–6000 м, сопротивление излому 15–100 двойных перегибов, сопротивление раздиранию 400–600 мН [2]. По данным Ю. Гранта [7], аналогичные показатели для европейской соломенной беленой целлюлозы составляют: 4500 м, 20 двойных перегибов, 670 мН. Из сравнения полученных нами (табл. 3) и имеющихся в литературе данных следует, что по физико-механическим свойствам экспериментальные образцы вполне соответствуют нормативам целлюлозно-бумажного производства. В силу относительно малой длины волокна и наличия компонентов неволокнистого строения низкое сопротивление излому характерно для большинства видов целлюлозы из соломы хлебных злаков. Из табл. 3 следует, что целлюлоза из ржи и рапса характеризуется довольно близкими физико-механическими свойствами. Целлюлоза из стеблей сои, судя по показателям плотности и растяжения при разрыве, является более жестким материалом. Известно, что присутствие со-

Таблица 3. Физико-механические показатели бумажных отливок из целлюлозы однолетних растений

Наименование показателя	Вид целлюлозы		
	ржаная	рапсовая	соевая
Масса 1м ² , г	101,9	98,7	98,5
Плотность, г/см ³	0,57	0,64	0,70
Разрывная длина, м	8560	7770	5760
Растяжение при разрыве, %	2,53	2,52	1,48
Сопротивление излому, число двойных перегибов	26	23	23
Сопротивление раздиранию, мН	800	780	680
Гладкость, с	70	95	120

ломенной целлюлозы в композиции бумаги улучшает структуру и просвет бумаги, повышает плотность и сомкнутость листа, гладкость его поверхности, обеспечивающую равномерность восприятия краски при печати и чернил при письме. Благодаря значительному присутствию пентозанов экспериментальные образцы характеризуются весьма высоким показателем гладкости (70–120 с), определенным по лицевой стороне листа. Для сравнения отметим, что этот показатель типографской бумаги для машинной печати составляет 30–80 с [8]. Таким образом, с точки зрения качества целлюлозных полуфабрикатов применение для их производства наряду с соломой хлебных злаков стеблей рассматриваемых маслических культур вполне оправдано. Мы полагаем, что получению полуфабрикатов с хорошими физико-механическими показателями способствовало относительно мягкое воздействие на растительную ткань в условиях ее азотнокислого-натронной делигнификации.

Немаловажным аспектом азотнокислого-натронной схемы получения целлюлозных полуфабрикатов является возможность эффективного применения и для делигнификации растительного сырья, и для отбеливания полуфабрикатов не только обычной азотной кислотой, но и ее «оружейной» композиции в составе жидкого ракетного топлива. Главное преимущество «оружейной» кислоты связано с наличием в ее составе оксида азота (IV), стимулирующего окисление и нитрование лигнина. Это обстоятельство позволяет сократить продолжительность первой стадии делигнификации и понизить температуру взаимодействия, что отражается на повышении выхода целлюлозы и сохранении в ней пентозанов. Весьма эффективным оказалось и использование «оружейной» кислоты для отбеливания полуфабрикатов по коротким схемам в предложенном нами режиме продленной делигнификации сырьевых источников. Что касается наличия в составе «оружейной» кислоты добавок, ингибирующих процесс коррозии емкостей, то эксперименты с ракетными окислителями марок «Меланж-27И» и «Меланж-27П» показали практически полное отсутствие влияния J_2 и HF на ход делигнификации. Этот факт хорошо согласуется с ионным механизмом нитрования лигнина через стадию образования NO^+ -катиона, поскольку йод, известный в качестве «ловушки» радикалов, в данном случае не влияет на процесс. «Оружейная» азотная кислота из-за своей токсичности и агрессивности представляет экологическую опасность при длительном хранении. В этой связи предлагаемый подход к утилизации побочных продуктов растениеводства подразумевает и возможность рациональной конверсии снимаемых с вооружения ракетных окислителей.

Работа выполнена в рамках проекта В-852 (МНТЦ).

Литература

1. Непенин Н. Н., Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Т. III. Очистка, сушка и отбеливание целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы. М.: Экология, 1994.
2. Иванов С. Н. Технология бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1970.
3. Torgashov V. I., Kaputskii F. N., Zubets O. V., Gert E. V., Fink H. P., Jones D. L. Technology of the production of radionuclide-free cellulose as a basis for the rehabilitation of radionuclide-contaminated territories // Cleaning up sites contaminated with radioactive materials, Extended Abstracts of International Workshop. Moscow: Geocenter Group, 2007. P. 57–61.
4. Torgashov V. I., Zubets O. V., Shishonok M. V., Gert E. V., Kaputskii F. N. On the possibility of cellulose production from radionuclide – polluted raw materials as a deactivation method // International Ecological Congress. Voronezh 1996. Proceedings and abstracts. Section: Technology and the Environment. Kopenmann M. Y. ed Kansas State University. Manhattan. Kansas, USA, 1996. P. 37.
5. Putuatin Yu. // XXIX ESNA annual meeting and international union of radioecology (IUR) Working Group Soil-to-Plant Transfer Annual Meeting. 1999. WYE College. University of London. UK. P. 17–19.
6. Торгашов В. И., Герт Е. В., Зубец О. В., Капущкий Ф. Н. Получение и бумагообразующие свойства целлюлозы из стеблей рапса и сои // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2008. № 2. С. 12–20.
7. Грант Ю. Лабораторный справочник по производству целлюлозы и бумаги / Под ред. М. Н. Цыпкиной: Пер. с англ. М.: Лесная пром-сть, 1965.
8. Примаков С. Ф., Миловзоров В. П., Кухникова И. М. и др. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству. М.: Лесная пром-сть, 1980.

F. N. KAPUTSKII, V. I. TORGASHOV, O. V. ZUBETS, E. V. GERT, D. L. JONES, H. P. FINK

DEACTIVATION OF ANNUAL VEGETABLE RAW MATERIAL UNDER THE CONDITIONS OF NITROGEN-ACID-SODIUM METHOD FOR MAKING CELLULOSE

Summary

The nitric acid/sodium alkali delignification procedure has been found suitable for processing of agricultural wastes contaminated with radioactive pollutants, to obtain cellulose half-products and nitrolignin complying with the radiation safety standards. The removal of ~95% of radioactive mineral components has been accomplished at the first nitric acid step of the process, and radioactivity of alkaline nitrolignin extracts obtained at the second step has been rather low.

The procedure proposed opens up the possibility for rehabilitation of environmentally problematic territories not only by producing non-radioactive alcohol and oil from seeds, as has been commonly practiced for a long time, but also by conversion of the main radioactivity accumulator, agricultural straw, into commercially valuable products. It has been shown that stalks of oil-bearing plants (rape, soya) can be used, along with cereal straw, for producing cellulose half-products with acceptable physical and mechanical characteristics, according to pulp-and-paper industry standards.

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ

УДК 541. 183

В. С. КОМАРОВ, Л. И. ЛЕОНЕНКО, А. И. РАТЬКО

**СТРУКТУРА ГЕЛЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА И КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНЫХ РАСТВОРОВ
И ТЕМПЕРАТУРЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 11.11. 2008)

В работах [1–3] показан характер изменения структурных параметров адсорбентов в зависимости от условий получения гидроксидов алюминия, железа, магния, хрома и меди. Определены основные закономерности изменения сорбционной емкости и удельной поверхности образцов от концентрации исходного раствора и температуры осаждения различных гидроксидов. Несомненный интерес представляло изучить влияние указанных факторов на пористую структуру ряда других гидроксидов, например, гидроксида титана и кремниевой кислоты. Следует отметить, что гидроксиды титана и кремниевой кислоты обладают достаточно высокими адсорбционными и каталитическими свойствами [4, 5], исследованию которых посвящено большое количество работ [6–9]. По свойствам гидроксид титана амфотерен обладает большой адсорбционной способностью как к катионам, так и к анионам. Вследствие этого он обычно загрязнен примесями, содержание которых зависит от pH его осаждения [10, 11]. Поэтому pH осаждения гидроксида титана существенно сказывается на величине его удельной поверхности, которая по данным различных авторов [10, 11–13] колеблется от 250 до 500 м²/г.

Титаногель получали путем гидролиза TiCl₄ заданной концентрации (10, 20, 30 мас.%) в воде, после чего растворы доводили до заданной температуры (20, 40, 60 °С) и нейтрализовали раствором аммиака (pH 3–4). Температуру синтеза титаногеля дополнительно контролировали после нейтрализации раствора аммиаком. Полученные образцы гидроксидов тщательно отмывали водой, затем гидроксид формовали в виде колбасок и сушили при комнатной температуре.

Титаногель, полученный при низкой температуре 20 °С, образуется в виде шарообразных коллоидных частиц, внутри которых через несколько часов появляется кристаллическая фаза, являющаяся вторичным образованием, возникающим в результате упорядочения упаковки в первичных шарообразных частицах [14].

Результаты адсорбционно-структурных исследований представлены в табл. 1 на рис. 1. Как видно из приведенных данных, сорбционная емкость поглощения и удельная поверхность образцов в значительной мере зависят от концентрации исходного раствора и температуры осаждения гидроксида титана. При этом отмечено, что наибольшая величина сорбционной емкости и удельной поверхности наблюдается у гидроксида титана, полученного из 10%-ного раствора при 20 °С (табл. 1). С увеличением концентрации исходных растворов (20, 30%), из которых производилось осаждение гидроксида, равно как и с повышением температуры (40, 60 °С), наблюдается монотонное снижение их сорбционных параметров. Наглядным подтверждением полученным результатам служат кривые распределения объема пор по размерам для изученных образцов, представленные на рис. 1. Откуда следует, что с повышением концентрации исходных солевых растворов структура пор синтезируемых образцов смещается в мелкопористую область.

Таблица 1. Результаты адсорбционно-структурных исследований полученных образцов

Номер образца	Наименование образца	Концентрация исходного солевого раствора, %	Температура осаждения гидроксида, °С	$V_s, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$
1	TiO ₂	10	20	0,445	516
2	TiO ₂	20	20	0,410	392
3	TiO ₂	30	20	0,350	356
4	TiO ₂	10	40	0,405	460
5	TiO ₂	20	40	0,300	436
6	TiO ₂	30	40	0,280	402
7	TiO ₂	10	60	0,380	446
8	TiO ₂	20	60	0,295	356
9	TiO ₂	30	60	0,220	303
10	SiO ₂	20	20	0,680	312
11	SiO ₂	20	40	0,480	269
12	SiO ₂	20	60	0,310	85
13	SiO ₂	20	80	0,270	99
14	SiO ₂	30	20	0,750	281
15	SiO ₂	30	40	0,550	187
16	SiO ₂	30	60	0,385	134
17	SiO ₂	30	80	0,325	144

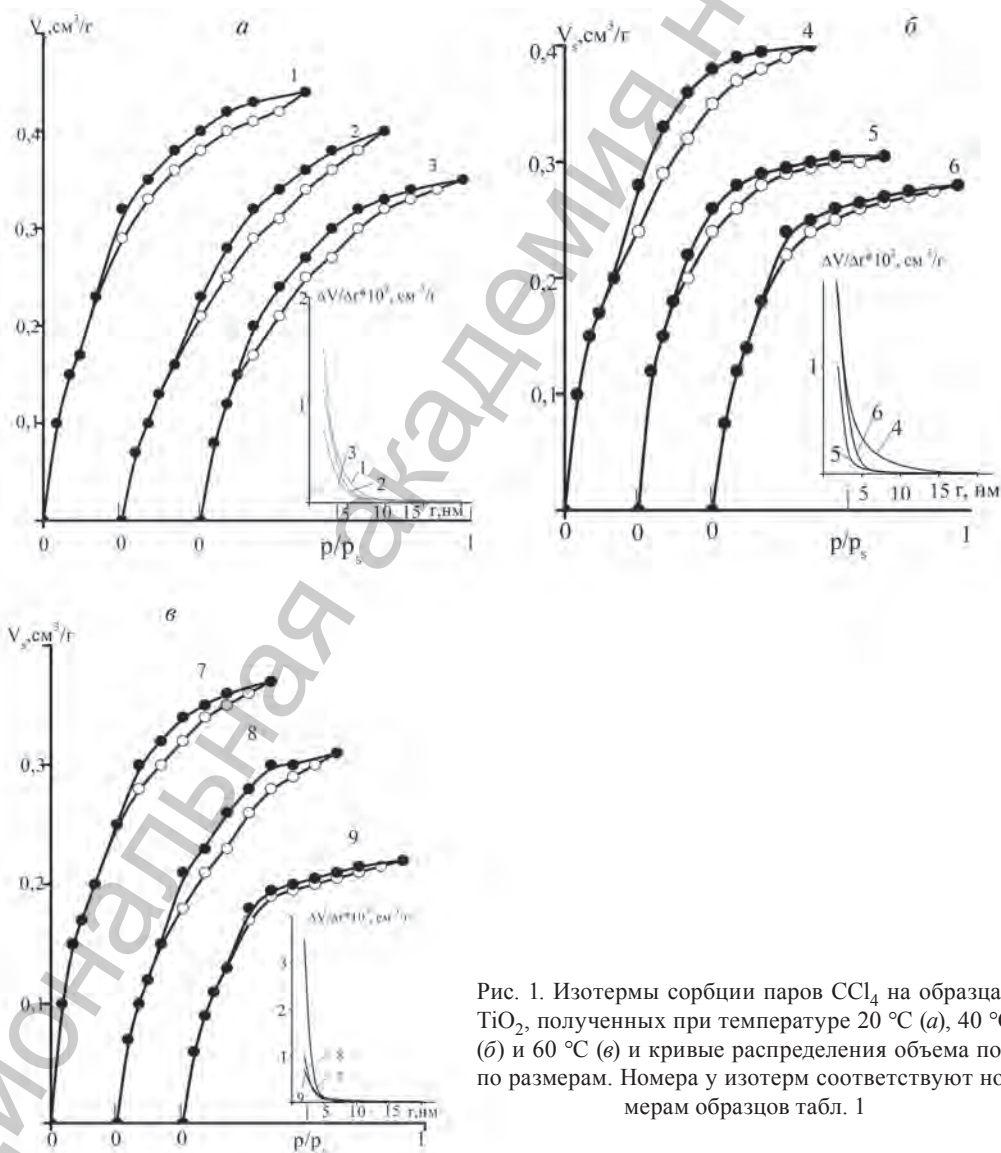


Рис. 1. Изотермы сорбции паров CCl₄ на образцах TiO₂, полученных при температуре 20 °С (а), 40 °С (б) и 60 °С (в) и кривые распределения объема пор по размерам. Номера у изотерм соответствуют номерам образцов табл. 1

Таблица 2. Межплоскостные расстояния (d , Å) и интенсивность дифракционных линий (I , %) образца TiO_2 , полученного при температуре 60°C и те же параметры стандарта

TiO_2		TiO_2 ASTM 21-1272	
d , Å	I , %	d , Å	I , %
3,50	100	3,52	100
2,41	10	2,43	10
2,36	25	2,38	20
2,31	10	2,33	10
1,892	30	1,892	35
1,686	25	1,700	20
1,667	20	1,666	20
1,473	12	1,481	14

В связи с этим структура гидроксида титана, по-видимому, состоит из окристаллизованных и аморфных участков, связанных между собой в единое пористое образование, пористость которого, как видно из данных табл. 1 и рис. 1, изменяется от исходной концентрации растворов и температуры осаждения гидроксида.

Проведенные нами для проверки высказанного выше предположения о протекании процесса кристаллизации частиц диоксида титана рентгеноструктурные исследования показали наличие у образцов, полученных из более концентрированных солевых растворов (30%) при температуре их осаждения (60°C), кристаллической формы оксида титана – анатаза (табл. 2). Падение сорбционной емкости и удельной поверхности образцов, получаемых из более концентрированных растворов, как уже отмечали, может быть обусловлено также и тем, что частицы гидроксида полностью или частично лишены стабилизирующих факторов. В этом случае теоретически наиболее простым является вариант, когда каждое столкновение частиц приводит их к взаимодействию.

Образцы силикагеля получали путем взаимодействия щелочного силиката с соляной кислотой при pH 5 [17], температура осаждения кремниевой кислоты изменялась от 20 до 80°C , а концентрация исходного раствора силиката от 20 до 30%. Полученные образцы после отмычки от солей и сушки подвергались адсорбционно-структурным исследованиям.

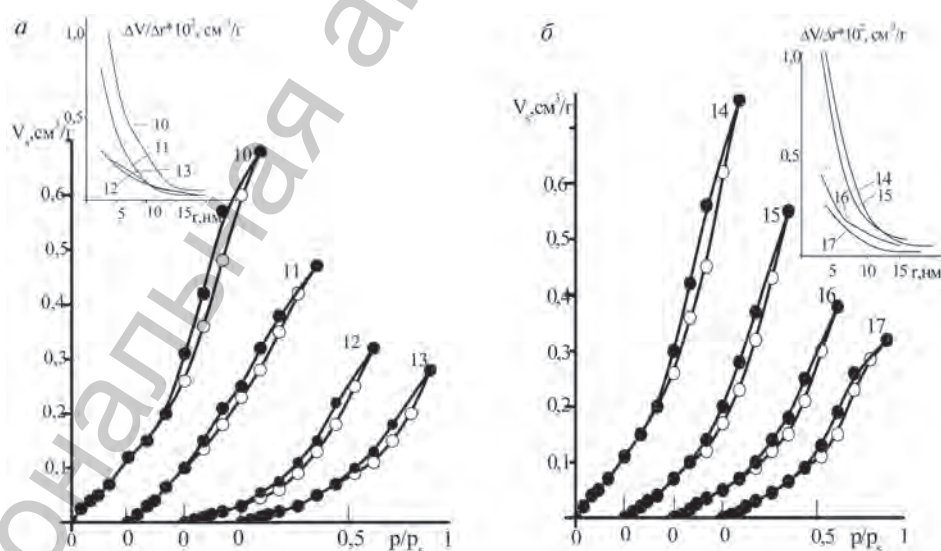


Рис. 2. Изотермы сорбции паров CCl_4 на образцах SiO_2 , полученных из 20%-ного раствора силиката натрия – а и 30%-ного – б и кривые распределения объема пор по размерам. Номера у изотерм соответствуют номерам образцов табл. 1

Анализ данных, представленных в табл. 1 и на рис. 2, свидетельствует о том, что с ростом исходной концентрации солевого раствора, из которого получали силикагель, сорбционная емкость образцов увеличивается. Основным фактором, определяющим в данном случае характер структурных изменений, являются дисперсность частиц кремнегеля и их концентрация. Очевидно, рост количества частиц в единице объема сопровождается уменьшением толщины их гидратных оболочек, падением агрегативной устойчивости и ростом вероятности взаимодействия частиц друг с другом с образованием агрегатов с рыхло упакованными элементами структуры, приводящими к увеличению удельной поверхности и предельного сорбционного пространства. Наоборот, с уменьшением температуры осаждения гидроксидов кремния из растворов одной и той же концентрации щелочного силиката, структурные параметры получаемых образцов непрерывно возрастают (рис.2). В данном случае при обезвоживании гидрогель переходит в ксерогель, обладающий более прочным каркасом скелета, степень сжатия которого, как известно, зависит от соотношения капиллярных сил и противодействующей им прочности его каркаса.

В подавляющем большинстве случаев силикагель имеет корпускулярную структуру, состоящую из сферических частиц, связанных между собой в пространственном каркасе. Данные электронно-микроскопических исследований подтверждают сказанное [18, 19]. Поскольку размер глобул геля кремниевой кислоты определяет плотность их упаковки, а соответственно величину удельной поверхности, объем и радиус пор. Для получения силикагелей с различной структурой необходимо уметь изменять размеры глобул, их упаковку и тем самым регулировать их структурные параметры [20–29].

Иначе говоря, структурообразование пористых материалов – процесс сложный, и до настоящего времени нет полной ясности о влиянии на него многих факторов. Помимо рассмотренных в настоящей работе факторов, отсутствуют сведения о формировании пористой структуры адсорбентов в зависимости от степени обезвоживания гелей гидроксидов металлов. В этом случае принудительное сжатие частиц гидроксида, сопровождающееся уплотнением их объемной упаковки, будет направлено, по-видимому, в зависимости от степени обезвоживания образцов на образование мелкопористой структуры. Выяснение зависимости структуры пористых тел от степени их обезвоживания, несомненно, перспективно для будущих исследований. Преимуществом рассмотренного в работе метода регулирования пористой структуры адсорбентов является то, что осаждение гидроксидов из растворов различных концентраций и при различных температурах не требует дополнительного использования формователей структуры таких, как ПАВ, интермицеллярная жидкость и др.

Итак, проведенные исследования и полученные результаты показывают, что изменение концентрации солевого раствора при получении гидроксидов, равно как и температуры, при которой происходило их осаждение, оказывают заметное влияние на структурные параметры получаемых адсорбентов. Закономерности данных структурных изменений рассмотрены выше с точки зрения современных представлений коллоидной химии. Все это дает основание утверждать, что использование знаний о влиянии указанных выше факторов на формирование пористой структуры адсорбентов позволит исследователям и производителям широко использовать их на практике.

Литература

1. Комаров В. С., Леоненко Л. И., Ратько А. И // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. № 2. С. 21–24.
2. Комаров В. С., Леоненко Л. И., Ратько А. И // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. № 3. С. 15–18.
3. Комаров В. С., Леоненко Л. И., Ратько А. И., Зонов Ю. Г. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. № 4. С. 41–44.
4. Голстопятова А. А., Баландин А. А., Кононенко И. Р. // ДАН СССР. 1960. 133, № 1. С. 130–134.
5. Пионтковская М. А., Неймарк И. Е., Жигайло Я. В. // Укр. хим. журн. 1961. Т. 27, вып. 4. С. 447–451.

6. Hurd C. V. и др. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. Vol. 63. P. 723.
7. Рубинштейн А. М., Куликов С. Г. // Изв. АН СССР отд. хим. наук. 1950. № 1. С. 84; 1951. № 2. С. 133.
8. Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Неймарк И. Е., Пионтковская М. А. // Изв. АН СССР отд. хим. наук. 1958. № 9. С. 1037–1044.
9. Неймарк И. Е., Пионтковская М. А. // Укр. хим. журн. 1959. 25. № 3. С. 322–325.
10. Тарасова Д. В. Влияние условий получения на величину поверхности гидроокисей: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1973.
11. Wonsak J. P. Ion-exchange and surface properties of titanium gels from Ti (IV) sulfate // J. Colloid interface science. Vol. 44. N 3. P. 430–442.
12. Ylasson D. R., Jonson J. S., Sheraud. Formation and reactivity of oxides and basic salts. 3. Titanium dioxides and basic titanate salts. J. appl. Chem. 1969. Vol. 19. N 2. P. 46–51.
13. Harris M. P., Whitaker G. Surface properties of hydrolysed titania. 1. Titania prepared from titanium chloroalkoxides. J. appl. Chem. 1962. Vol. 12. N 11. P. 490–494.
14. Берестнева З. Я., Корецкая Г. Е., Каргин В. А. // Коллоид. журн. 1960. Т. 12. № 5. С. 336–341.
15. Левина С. А., Ермоленко Н. Ф. // Коллоид. журн. 1955. Т. 17. № 4. С. 287–292.
16. Harris M. P., Whitaker G. Surface properties of hydrolysed titanate. 1. Dependence of surface structure of titania gels on pH. J. appl. Chem. 1963. Vol. 13. N 5. P. 198–203.
17. Неймарк И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев, 1982.
18. Киселев А. В., Лыгин В. И., Неймарк И. Е. и др. // Коллоид. журн. 1958. Т. 20, вып. 1. С. 52–58.
19. Берестнева З. Я., Корецкая Г. Е., Каргин В. А. // Коллоид. журн. 1949. Т. 11, вып. 6. С. 369–370.
20. Неймарк И. Е., Слиякова И. Б. // Коллоид. журн. 1956. Т. 18, вып. 2. С. 219–226.
21. Неймарк И. Е., Пионтковская М. А., Слиякова И. Б. // Коллоид. журн. 1956. Т. 18, вып. 12. С. 61–66.
22. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю., Кругликова И. Б. и др. // Коллоид. журн. 1964. Т. 26, вып. 5. С. 595–599.
23. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю., Липкинд Б. А. // Коллоид. журн. 1964. Т. 26, вып. 6. С. 734–738.
24. Шейнфайн Р. Ю. // Коллоид. журн. 1961. Т. 23, вып. 6. С. 756–760.
25. Оккерсе К. Пористый кремнезем. В кн. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., 1973. С. 133–282.
26. Okkerse C., De Boer J. H., La texture de la silice en tant que resultat de sa formation par effect catalytique // J. Chim. phys. et phys. Chim. Biol., 1960. Vol. 57. N 6. P. 534–542.
27. Colo K. Effect of pH on polymerization of silica acid // J. Phys. Chem. 1956. Vol. 60. N 7. P. 1007–1008.
28. Linsen B. J., De Boer J. H., Okkerse C. La mecanisme de la condensation catalytique de l'acide silique // J. Chim. phys. et chim-phys, Biol., 1960. Vol. 57. N 5. P. 39–43.
29. Marshall K., Ridgewell N., Simpson J. The acidity of surface groups of silica // Chem. And ind. 1974. N 19. P. 775–776.

V. S. KOMAROV, L. I. LEONENKO, A. I. RAT'KO

RELATIONSHIP BETWEEN INITIAL SOLUTION CONCENTRATION, PREPARATION TEMPERATURE AND STRUCTURE OF OBTAINED TITANIUM DIOXIDE AND SILICIC ACID GELS

Summary

The relationship between adsorption- structural properties of titanium and silicon dioxides, initial solution concentrations and precipitation temperature has been studied. It has been shown that the V_s and $S_{уд}$ of titanium dioxide decrease both with concentration increase of the source solution, and the precipitation temperature, as a result of crystallization. Similar structural changes occurs in the case of silicon dioxide. The mechanism and specific features of structuring have been discussed and theoretically substantiated.

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.183.3:547.466

З. И. КУВАЕВА, Л. А. ВОДОПЬЯНОВА, И. В. КОВАЛЬЧУК, В. С. СОЛДАТОВ

ЭКСТРАКЦИЯ АРГИНИНА ИЗ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Институт физико-органической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 27.07.2008)

В предыдущих исследованиях [1–4] было изучено взаимодействие динонилнафталинсульфокислоты (НД) с рядом аминокислот (АК), имеющих алифатический и ароматический радикалы. Показано, что степень извлечения АК из водных растворов сильно зависит как от природы боковой цепи АК, так и от ее длины и строения. Изучение взаимодействия аргинина (Arg) с НД может дать дополнительную информацию о влиянии указанных факторов на экстракционные свойства НД, поскольку аргинин является основной аминокислотой, имеющей сложный боковой радикал, содержащий гуанидиновую группу.

В настоящей работе нами исследована экстракция аргинина растворами динонилнафталинсульфокислоты в широком диапазоне значений рН и концентраций данной аминокислоты, а также изучено влияние полярности растворителя на экстракцию аргинина.

Экспериментальная часть. В работе в качестве экстрагента использовали октановый раствор динонилнафталинсульфокислоты (экстрагент А) и раствор НД, представляющий собой октановый раствор НД с 20 об.% нонанола (экстрагент В). Для эксперимента использовали перекристаллизованный L-Arg·HCl с содержанием основного вещества не менее 98,5%. Исходные растворы аргинина с концентрацией 15 г/л были приготовлены на фоне 0,1 н. раствора NaCl.

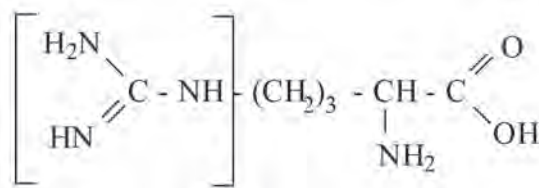
Методика эксперимента описана в работе [3]. В термостатируемый сосуд ($20 \pm 0,5$ °C) вносили 30 мл водного раствора, содержащего различные количества аргинина на фоне 0,1 н. раствора NaCl и 20 мл 0,1 н. раствора одного из экстрагентов. Добавлением 1,0 н. раствора HCl (NaOH) получали заданные значения рН. Растворы перемешивали в течение 2 ч. В равновесном водном растворе определяли концентрации аргинина и ионов Na^+ . Количества поглощенных экстрагентом аргинина и ионов Na^+ находили из уравнения материального баланса $S_i = c_i V + q_i q_0$, где S_i – общее количество компонента i (ммоль), введенного в систему водный раствор–жидкий ионит, c_i – молярная концентрация компонента i в равновесном водном растворе, q_i – мольное отношение поглощенного экстрагентом компонента i к исходному количеству НД, V – объем водной фазы (мл) и q_0 – количество используемого в эксперименте жидкого ионита (ммоль). Количество находящихся в экстрагенте H^+ -ионов определяли из уравнения

$$2q_{\text{Arg}^{2+}} + q_{\text{Arg}^+} + q_{\text{Na}^+} + q_{\text{H}^+} = 1, \quad (1)$$

где через q_i обозначены мольные отношения ионных форм аргинина к НД, а также мольные доли катионов Na^+ и H^+ в фазе жидкого ионита.

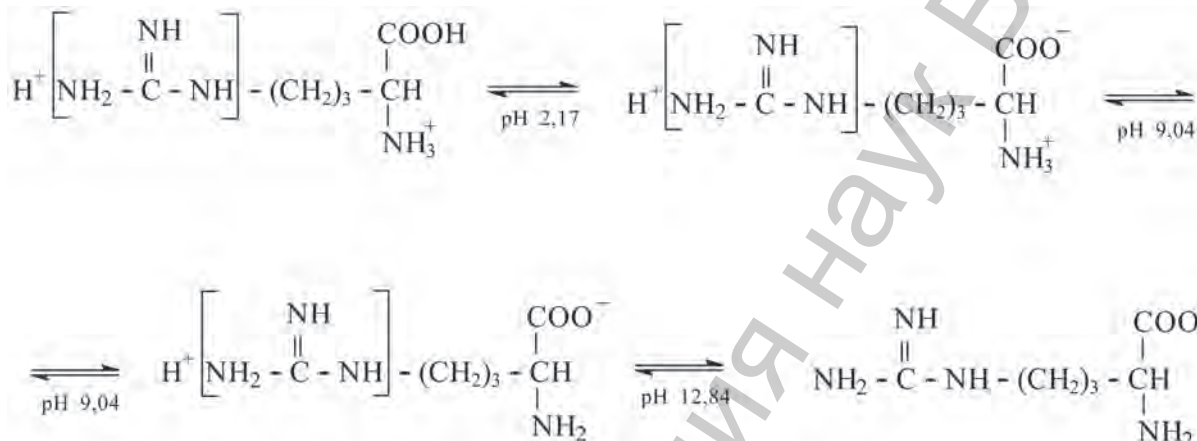
Концентрацию аргинина определяли колориметрическим методом с использованием реакции Сакагучи [5], в основе которой лежит взаимодействие гуанидиногруппы аргинина в щелочной среде с галоидированным α -нафтолом с образованием окрашенных в малиновый цвет соединений, концентрацию ионов Na^+ – на атомно-абсорбционном спектрометре «Spectr AA-200».

Результаты исследований и их обсуждение. Аргинин – диаминомонокарбоновая кислота, структурная формула которой имеет следующий вид:



Гуанидиновая группа

В водном растворе возможно существование Arg в виде четырех ионных форм, причем положительно заряженной является вся гуанидиновая группа [6]:



Используя константы диссоциации ионогенных групп Arg и систему уравнений, приведенных в работе [2], было рассчитано распределение Arg по ионным формам в зависимости от pH водного раствора, показанное на рис. 1 (тонкие линии) совместно с зависимостями мольной доли АК в фазе экстрагента от pH. Из данного рисунка видно, что зависимость $q_{\text{Arg}} = f(\text{pH})$ проходит через максимум в области pH~2, соответствующей приблизительно одинаковому содержанию Arg^{2+} и Arg^+ . При $\text{pH} > 2$ содержание Arg в фазе экстрагента уменьшается. Следует отметить, что наиболее четко выраженный максимум на зависимости $q_{\text{Arg}} = f(\text{pH})$ наблюдается при добавлении в фазу экстрагента нонилового спирта (экстрагент В). Причем в этом случае содержание Arg в фазе экстрагента выше содержания Arg в HD, растворенной в октане. Увеличение экстракции Arg в присутствии спирта характерно для области pH, обеспечивающей наличие в водном растворе двух- и однозарядных катионов Arg (pH 1-4). При $\text{pH} > 4$ наблюдается обратная картина: извлечение Arg из водной в органическую фазу более эффективно при использовании экстрагента А. Сравнение полученных данных с аналогичными зависимостями для лизина [2] показывает, что в последнем случае максимальное содержание АК в фазе экстрагента наблюдается в области pH, соответствующей преимущественному содержанию одновалентного катиона.

Существование Arg в различных ионных формах предполагает и разные механизмы взаимодействия АК с сульфоекстрагентом, описываемые следующими уравнениями реакций:

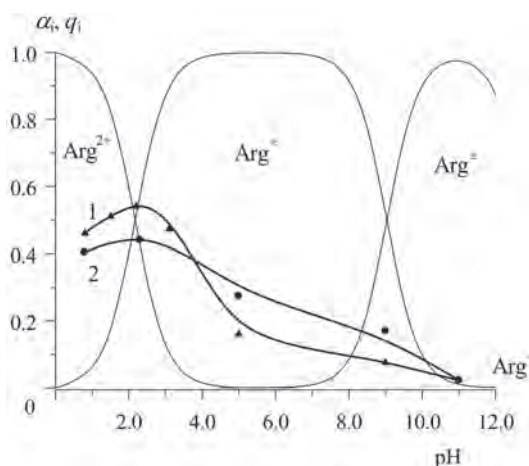
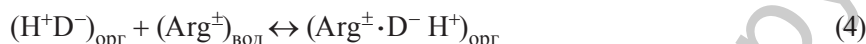
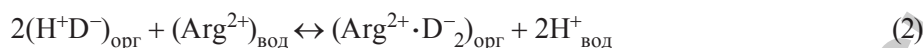


Рис. 1. Мольные доли различных ионных форм растворенного в воде Arg α_i (тонкая линия), мольные отношения проэкстрагированного Arg к HD q_{Arg} (моль Arg/ моль D^-) в зависимости от pH. Концентрация Arg в равновесном водном растворе 0,8 ммоль/л: 1 – экстрагент В; 2 – экстрагент А



Количественными характеристиками данных химических равновесий являются соответственно коэффициенты избирательности $k_{\text{H}^+}^{\text{Arg}^{2+}}$, $k_{\text{H}^+}^{\text{Arg}^+}$ и коэффициент распределения K_D :

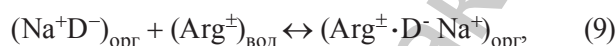
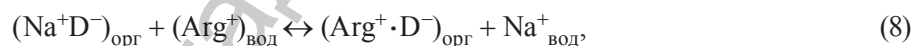
$$k_{\text{H}^+}^{\text{Arg}^{2+}} = \frac{\bar{x}_{\text{Arg}^{2+}}^{1/2} x_{\text{H}^+}}{\bar{x}_{\text{H}^+} x_{\text{Arg}^{2+}}^{1/2}}, \quad (5)$$

$$k_{\text{H}^+}^{\text{Arg}^+} = \frac{\bar{x}_{\text{Arg}^+} x_{\text{H}^+}}{\bar{x}_{\text{H}^+} x_{\text{Arg}^+}}, \quad (6)$$

$$K_D = \frac{q_{\text{Arg}^\pm}}{C_{\text{Arg}^\pm}}, \quad (7)$$

где $\bar{x}_{\text{Arg}^{2+}}$, \bar{x}_{Arg^+} , \bar{x}_{H^+} – эквивалентные доли катионов Arg^{2+} , Arg^+ и H^+ в фазе экстрагента; q_{Arg^\pm} – мольное отношение Arg^\pm и HD; $x_{\text{Arg}^{2+}}$, x_{H^+} , x_{Arg^+} – эквивалентные доли катионов Arg^{2+} , Arg^+ и H^+ в равновесном водном растворе; C_{Arg^\pm} – аналитически определяемая равновесная водная концентрация Arg^\pm .

В настоящей работе нами исследованы экстракционные системы при фиксированных значениях pH, равных 1,5, 5,0 и 11,0. Вследствие того что при pH 5,0 и 11,0 HD существует в Na^+ -форме, ионообменные равновесия в экстракционной системе протекают согласно ниже приведенным уравнениям:



в связи с чем формула (6) приобретает следующий вид:

$$k_{\text{Na}^+}^{\text{Arg}^+} = \frac{\bar{x}_{\text{Arg}^+} x_{\text{Na}^+}}{\bar{x}_{\text{Na}^+} x_{\text{Arg}^+}}, \quad (10)$$

где \bar{x}_{Arg^+} и \bar{x}_{Na^+} – эквивалентные доли катионов Arg^+ и Na^+ в фазе экстрагента; x_{Arg^+} и x_{Na^+} – эквивалентные доли катионов Arg^+ и Na^+ в равновесном водном растворе.

Сравнение данных, приведенных на рис. 2 и 3, показывает, что зависимости $\lg k_{\text{H}^+}^{\text{Arg}^{2+}} = f(\bar{x}_{\text{Arg}^{2+}})$ и $\lg k_{\text{Na}^+}^{\text{Arg}^+} = f(\bar{x}_{\text{Arg}^+})$ имеют не только различный вид, но и разные значения. В случае протекания ионного обмена с участием Arg^{2+} при добавлении спирта в фазу

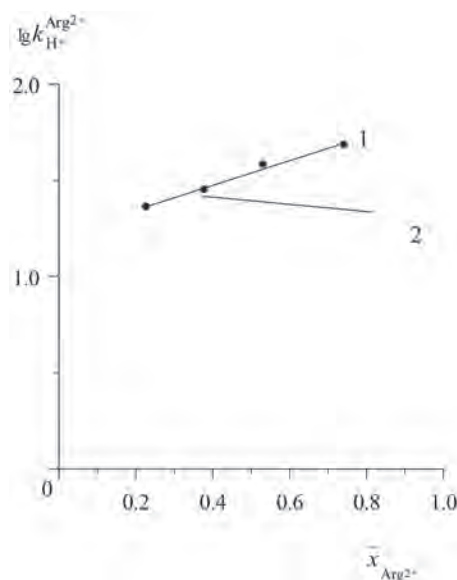


Рис. 2. Зависимости $\lg k_{\text{H}^+}^{\text{Arg}^{2+}} = f(\bar{x}_{\text{Arg}^{2+}})$ при pH 1,5. 1 – экстрагент В, 2 – экстрагент А

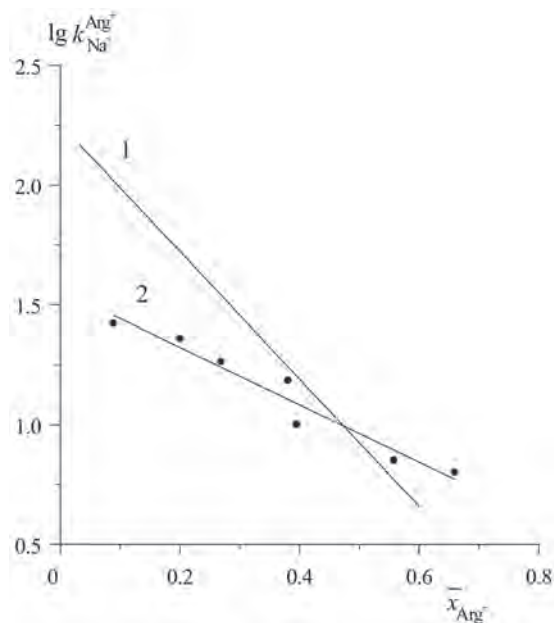


Рис 3. Зависимости $\lg k_{Na^+}^{Arg^+} = f(\bar{x}_{Arg^+})$ при pH 5,0. 1 – экстрагент А, 2 – экстрагент В

аминокислоты. Возрастающий ход зависимости $\lg k_{H^+}^{Arg^{2+}} = f(\bar{x}_{Arg^{2+}})$ может свидетельствовать о наличии процесса ассоциации Arg^{2+} в фазе экстрагента [7].

Сравнение полученных зависимостей с данными для лизина [1, 2] показывает, что в последнем случае заполнение фазы экстрагента как двух-, так и однозарядными катионами значительно ниже, чем при экстракции Arg. Различия в экстрагируемости лизина и аргинина растворами HD могут быть обусловлены особенностью строения боковой цепи Arg, гуанидиновая группа которой создает благоприятные условия для образования различных водородных связей как между молекулами Arg, так и между Arg и сульфогруппой HD. Подтверждением этому могут быть высокие величины коэффициента распределения Arg^{\pm} , численные значения которых сопоставимы с величинами $\lg k_{H^+}^{Arg^{2+}}$ и $\lg k_{Na^+}^{Arg^+}$ (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что ход зависимости $\lg K_D = f(q_{Arg^{\pm}})$ аналогичен виду $\lg k_{Na^+}^{Arg^+} = f(\bar{x}_{Arg^+})$.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что зависимость $q_{Arg} = f(pH)$ имеет экстремальный характер и ее максимум приходится на значения pH, обеспечивающие приблизительно одинаковое содержание Arg^{2+} и Arg^+ . Найдено, что изменение полярности растворителя по-разному влияет на экстракцию Arg^{2+} , Arg^+ и Arg^{\pm} . Добавление спирта в фазу экстрагента увеличивает значения коэффициента избирательности Arg^{2+} , возрастающие по мере заполнения фазы экстрагента Arg^{2+} . Обратная картина наблюдается при экстракции Arg^+ и Arg^{\pm} : зависимости $\lg k_{Na^+}^{Arg^+} = f(\bar{x}_{Arg^+})$ и $\lg K_D = f(q_{Arg^{\pm}})$

экстрагента коэффициент равновесия возрастает с увеличением $\bar{x}_{Arg^{2+}}$, тогда как при уменьшении полярности растворителя HD (экстрагент А) наблюдается практически прямолинейность зависимости $\lg k_{H^+}^{Arg^{2+}} = f(\bar{x}_{Arg^{2+}})$. Иная картина имеет место при экстракции одновалентного катиона Arg^+ (рис. 3): значения $\lg k_{Na^+}^{Arg^+}$ резко уменьшаются при увеличении содержания АК в фазе экстрагента независимо от полярности растворителя HD. В присутствии спирта при малом содержании АК в фазе экстрагента $\lg k_{Na^+}^{Arg^+}$ имеет более низкие значения, однако при достижении \bar{x}_{Arg^+} значения 0,45 величины $\lg k_{Na^+}^{Arg^+}$ при добавлении нонанола в фазу экстрагента становятся выше.

Разное влияние спирта на экстракцию двух- и однозарядных катионов Arg может быть обусловлено проявлением эффекта сольватации в случае Arg^{2+} , ответственной за который является свободная недиссоциированная $-COOH$ -группа молекулы

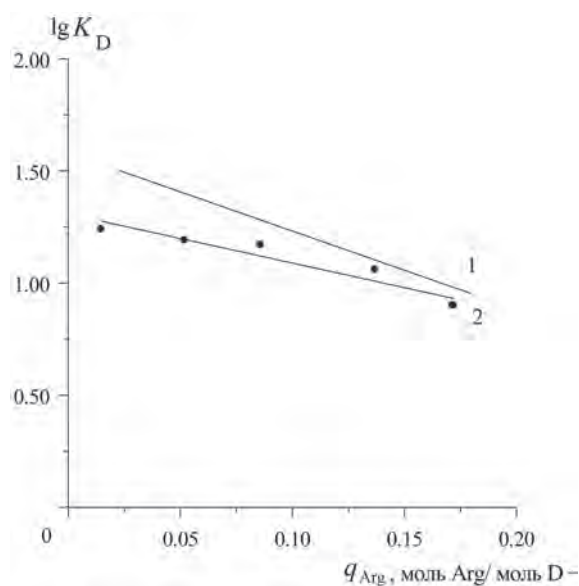


Рис 4. Зависимости $\lg K_D = f(q_{Arg^{\pm}})$ при pH 11,0. 1 – экстрагент А, 2 – экстрагент В

резко уменьшаются как с ростом содержания АК в фазе экстрагента, так и с увеличением полярности растворителя.

Литература

1. Солдатов В. С., Куваева З. И., Бычкова В. А., Водопьянова Л. А. // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 4. С. 27–31.
2. Куваева З. И., Бычкова В. А., Водопьянова Л. А., Жавнерко Л. Б., Солдатов В. С. // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 3. С. 28–31.
3. Куваева З. И., Гаврилюк И. В., Солдатов В. С. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79, № 5. С. 904–908.
4. Куваева З. И. // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 2. С. 6–12.
5. Greenstein J. P., Winitz M. Chemistry of amino acids. N.-Y., 1961. Vol. 1. P. 1847–1848.
6. Якубке Х-Д., Ешкайт Е. Аминокислоты. Пептиды. Белки. М., 1985. С. 33.
7. Самсонов Г. В., Меленевский А. Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л., 1986.

Z. I. KUVAEVA, L. A. VODOPYANOVA, I. V. KOVALTCHUK, V. S. SOLDATOV

EXTRACTION OF ARGININE FROM WATER-SALT SOLUTIONS

Summary

Arginine extraction by dinonylnaphthalene sulfonic acid solutions has been studied, the effect of the higher alcohol extractant additive upon selectivity of arginine extraction in a wide range of pH and concentration values of the amino acid has been investigated.

УДК 678.675:621.892

Е. Ф. КУДИНА, Ю. М. ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ФЕНИЛОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНОСИЛИКАТНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

*Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси
Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси*

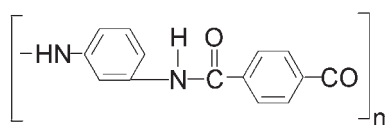
(Поступила в редакцию 09.09.2008)

Ароматические полиамиды широко применяются как связующее в композиционных составах, особенно в случаях, когда необходимо создание материала, обладающего низким коэффициентом трения при высокой прочности и теплостойкости. В связи с этим сочетание большой жесткости и твердости с высокой ударной вязкостью и способностью к пластическим деформациям является значительным преимуществом фенилона по сравнению с другими полимерными материалами. Кроме этого, термический коэффициент линейного расширения фенилона в условиях эксплуатации достаточно стабилен и в 2–3 раза ниже, чем у других ненаполненных пластмасс [1]. К недостаткам данного полимера следует отнести тот факт, что при больших нагрузках и скоростях в условиях плохого теплоотвода может происходить саморазогрев узла трения [2], и при 250–260 °С фенилон теряет работоспособность. При термическом воздействии или во время длительной эксплуатации даже при невысоких температурах могут протекать процессы рекристаллизации, сегрегации, аморфизации и гомогенизации; отмечаться фазовые переходы [3], приводящие в совокупности к снижению эксплуатационных свойств материала.

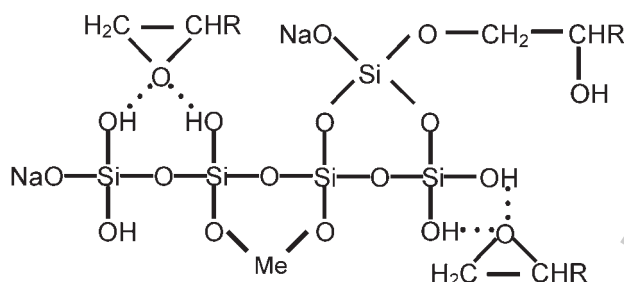
Одним из перспективных методов улучшения эксплуатационных характеристик фенилона является введение в его состав минеральных наполнителей. Химические свойства поверхности наполнителя будут определять характер взаимодействия на границе раздела связующее–наполнитель [4], а также влиять на термические свойства материала. Особое внимание привлекают высокодисперсные силикатные частицы, на поверхности которых всегда присутствуют ОН-группы, обладающие высокой активностью. При диспергировании таких частиц на их поверхности образуются новые активные центры, имеющие различную природу и стабильность во времени. Повышение химической активности силикатов можно получить при модифицировании органическими реагентами, которое приведет к образованию гибридного продукта и улучшению процесса совмещения компонентов и их взаимодействия на границе раздела фаз. Кроме этого, введение в силикатные продукты примесных атомов или ионов, способных к образованию координационно ненасыщенных центров, может привести к усилению взаимодействия полимеров с поверхностью силикатных продуктов на границе раздела фаз, в том числе и в реакциях термической и термоокислительной деструкции наполненных полимеров.

В связи с вышеизложенным представляло интерес провести модифицирование фенилона синтезированными металлоорганосиликатными продуктами и исследовать их влияние на термические свойства получаемого композиционного материала.

Материалы и методы. В качестве связующего использовали полиамид фенилон С-2 (ФС) – линейный гетероциклический сополимер, содержащий в основной цепи амидную группу –HNCO-, связанную с двух сторон фенильными фрагментами:



Для получения дисперсного гибридного наполнителя щелочесиликатный раствор модифицировали эпоксидиановой смолой ЭД-20 (ЭС), а затем в сформированную органосиликатную матрицу (ОСМ) вводили ионы переходных металлов (Me=Co, Cr, Cu, Fe, Ni) по методикам, изложенным в работах [5–7]:



Структуру синтезированных продуктов можно отнести к гибридно-смешанному типу [8], где одновременно с интеркаляционными эпоксиликатными нанокластерами ($\text{ЭС-Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, $\text{ЭС-Na}_6\text{Si}_3\text{O}_{19}$) присутствуют области с дисперсным наполнением аморфных и кристаллических частиц ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, SiO_2) размером 5–50 нм и металлосиликатных фрагментов $\text{Me}_2(\text{SiO}_3)_n$, $\text{Me}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ размером 15–25 нм. Свойства гибридных наполнителей представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Свойства металлоорганосиликатных нанокмпозитов

Состав	Плотность*		Пористость П, %
	насыпная, г/см ³	истинная, г/см ³	
Co→ОСМ	0,476	1,998	76,7
Cr→ОСМ	0,408	2,442	83,30
Cu→ОСМ	0,46	1,79	75,0
Fe→ОСМ	0,833	1,636	49,1
Ni→ОСМ	0,625	1,514	58,7

* Размер дисперсных частиц $d < 50$ мкм.

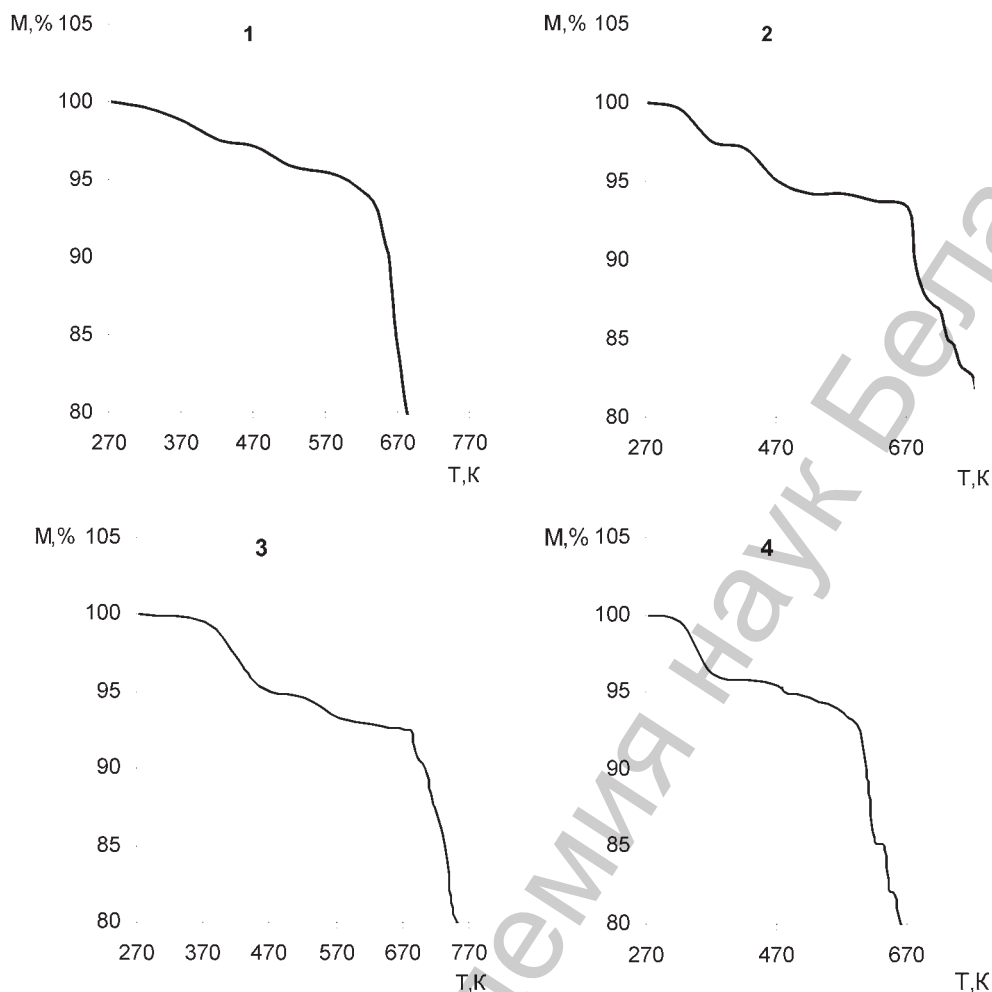
Композиции на основе фенилона готовили смешиванием дисперсных компонентов во вращающемся электромагнитном поле с величиной магнитной индукции не ниже 0,08–0,12 Тл. Порошкообразный полимер и наполнитель помещали в реактор, где под действием электромагнитного поля компоненты равномерно смешивались с помощью неравноосных ферромагнитных частиц цилиндрической формы ($d = 2$ мм, $l = 40$ мм), которые удаляли из приготовленной композиции магнитной сепарацией. Образцы для исследования получали методом компрессионного прессования при температуре 588 ± 1 К и давлении 40 МПа. Термический анализ образцов осуществляли на дериватографе Q-1500Д (Венгрия). Испытания проводили в керамических тиглях на воздухе в интервале температур 298–973 К и скорости нагрева – 10 град/мин.

Экспериментальная часть. Термостойкостью пластмасс, основным методом определения которой является термогравиметрия, чаще всего характеризуют поведение полимерных материалов при нагревании [2]. Результаты термического анализа композиционных материалов на основе фенилона С-2 и органо-минеральных наполнителей приведены в табл. 2, а кривые ТГА – на рисунке.

Т а б л и ц а 2. Результаты термического анализа исходных компонентов и композитов

Состав материала	Температура*, К				
	T_0	T_5	T_{10}	T_{15}	T_{20}
Фенилон С-2	318	443	653	713	743
Me → ОСМ	348	515	638	780	910
Фенилон С-2 + (Fe→ОСМ)	323	473	683	733	783
Фенилон С-2 + (Cr→ОСМ)	323	598	658	668	683
Фенилон С-2 + (Ni→ОСМ)	323	483	608	638	663
Фенилон С-2 + (Co→ОСМ)	323	443	703	733	753

* $T_0, T_5, T_{10}, T_{15}, T_{20}$ – температуры начала и 5, 10, 15, 20% потери массы, К.



Кривые ТГА композитов на основе фенилона С-2, наполненного (15%): 1 – Cr→ОСМ; 2 – Fe→ОСМ; 3 – Co→ОСМ; 4 – Ni→ОСМ

Исходя из данных, представленных в табл. 2, можно сделать вывод, что по эффективности влияния на термостойкость композитов наполнители располагаются в следующий ряд: Fe→ОСМ, Co→ОСМ, Cr→ОСМ, Ni→ОСМ.

С целью выбора оптимальной кинетической модели для описания термической деструкции материалов по экспериментальным данным, полученным с помощью ТГ-анализа, была рассмотрена возможность применения математических моделей различных гетерогенных процессов [9]. Как известно, оценка кинетических параметров процессов термического разложения твердых веществ в заданном температурном интервале связана со сложностью интерпретации полученных данных. Вместе с тем, оценивая литературные источники [2,9], можно утверждать о наличии сформированного стереотипа описания твердофазных процессов с выбором в качестве критерия оценки химико-технологического процесса степени превращения α , которая определяется по формуле [9]:

$$\alpha = (G_0 - G) / (G_0 - G_1), \quad (1)$$

где G_0 , G , G_1 – начальная, в текущий момент времени и конечная массы образца.

Зависимость степени превращения от времени можно выразить в форме дифференциального уравнения [2]:

$$d\alpha / d\tau = k f(\alpha), \quad (2)$$

где τ – время; k – константа скорости реакции; $f(\alpha)$ – алгебраическая функция, которая описывает механизм процесса.

Зависимость k от температуры описывается общеизвестным уравнением Аррениуса [8]:

$$k = Ze^{-E_{\text{акт.}}/RT}, \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, кДж/кг·К; e – основание натурального логарифма; Z – предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт.}}$ – кажущаяся энергия активации, кДж/моль.

С учетом зависимости (3) уравнение (2) можно представить в виде

$$d\alpha/d\tau = Ze^{-E_{\text{акт.}}/RT} f(\alpha). \quad (4)$$

Для кинетического анализа неизотермической кривой, полученной при линейном нагревании, существуют два математических метода: интегральный и дифференциальный. В данной работе применяли метод Коатса–Редферна [2] с использованием интегральных кинетических уравнений, который допускает рассмотрение неизотермической реакции в бесконечно малом интервале времени как изотермической. После интегрирования и логарифмирования зависимость (4) приобретает вид:

$$\lg \frac{k'(\alpha)}{T^2} = \lg \frac{ZR}{dT/d\tau \times E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \left(\frac{E}{2,3RT}\right), \quad (5)$$

где

$$k'(\alpha) = \int_0^n \frac{d\varepsilon}{df(\alpha)};$$

$$k'(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} \text{ при } n \neq 1;$$

$$k'(\alpha) = -\ln(1-\alpha); \text{ при } n = 1, \quad (6)$$

где n – порядок реакции.

Если предположить, что зависимость $[\lg k'(\alpha)] - [1/T]$ линейная [2], то в этом случае ее можно использовать для определения механизма гетерогенной реакции. Эта зависимость, рассчитанная непосредственно по экспериментальным величинам α и T , будет линейной только для такой функции $k'(\alpha)$, которая отвечает наиболее вероятному процессу, контролирующему действительную скорость реакции [10]. Определение возможного механизма и расчет кинетических параметров процесса термодеструкции исследуемых веществ осуществляли с использованием интегральных кинетических уравнений различных механизмов гетерогенных процессов (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Кинетические уравнения различных механизмов гетерогенных процессов [9]

Кинетическое уравнение	Процесс, который определяет скорость реакции	Математическая модель
$k\tau = \alpha$	Зародышеобразование по степенному закону $n = 1$	(7)
$k\tau = 2\alpha^{1/2}$	Зародышеобразование по степенному закону $n = 2$	(8)
$k\tau = 2[1 - (1-\alpha)^{1/2}]$	Реакция на границе распределения фаз: – цилиндрическая симметрия	(9)
$k\tau = 3[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$	– сферическая симметрия	(10)
$k\tau = -\ln(1-\alpha)$	Случайное зародышеобразование, одно ядро на каждую частицу	(11)
$k\tau = 2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Случайное зародышеобразование, уравнение Авраами–Ерофеева, $n = 2$	(12)
$k\tau = 3[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Случайное зародышеобразование, уравнение Авраами–Ерофеева, $n = 3$	(13)
$k\tau = 4[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	Случайное зародышеобразование, уравнение Авраами–Ерофеева, $n = 4$	(14)
$k\tau = 1/2 \alpha^2$	Одномерная диффузия	(15)
$k\tau = (1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$	Двумерная диффузия, цилиндрическая симметрия	(16)
$k\tau = 3/2 [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	Трехмерная диффузия, сферическая симметрия	(17)
$k\tau = \frac{3}{2} \left[\left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right) - (1-\alpha)^{2/3} \right]$	Двумерная диффузия, уравнение Гистлинг–Броунштейна	(18)

Критериями выбора математической модели были коэффициент корреляции прямой r в координатах уравнения Аррениуса и минимум функции энтропии S :

$$S = f\{\alpha(\tau), T(\tau), \Delta T(\tau), E_{\text{акт.}}, Z\} \quad (19)$$

$$S = \left(\sum_{i=1}^n \sqrt{\frac{(\alpha_s - \alpha_p)^2}{m}} \right)^{1/2}, \quad (20)$$

где α_s, α_p – экспериментальные и расчетные значения степени превращения; m – количество экспериментальных данных; T – температура; $E_{\text{акт.}}$ – энергия активации; Z – предэкспоненциальный множитель. Результаты кинетических параметров термодеструкции для исходных связующего и наполнителя, рассчитанные по программе [8], разработанной для IBM, приведены в табл. 4.

При оценке параметров основными принимались значения коэффициента корреляции близкие к единице. Как вспомогательный критерий выбора оптимальной кинетической модели использовали минимальные значения S .

Термодеструкция полимеров, в которой большая вероятность относительно высокой концентрации свободных радикалов, в большинстве случаев имеет радикально-цепной механизм [4, 10] и состоит из следующих стадий: I – инициирование, II – развитие цепи, III – передача цепи, IV – обрыв цепи. При термической деструкции полимеров, содержащих в цепи ароматические ядра, основной стадией является стадия инициирования цепи [12]. Это подтвердилось и в результате расчета для исходного фенолона: кинетическое уравнение (12) описывает процесс случайного зародышеобразования: фенолон претерпевает мономолекулярные превращения [13], в результате которых расщеплению подвергаются наиболее слабые связи Ph–N и C–N, и из валентно-

Таблица 4. Результаты расчетов кинетических параметров термодеструкции фенолона С-2 и наполнителя

Математическая модель процесса	r	$S \cdot 10^{-2}$	$E_{\text{акт.}}$, кДж/моль	$\lg Z$
Фенилон С-2				
(7)	0,979	2,5	41,66	-0,50
(8)	0,057	7,61	19,56	-2,664
(9)	0,816	7,98	4,41	-3,123
(10)	0,982	3,63	24,53	-2,271
(11)	0,986	3,10	26,44	-2,123
(12)	0,989	2,54	30,65	-1,795
(13)	0,974	29,67	9,96	-2,688
(14)	0,889	45,46	3,06	-2,910
(15)	0,303	52,48	90,38	-2,984
(16)	0,974	7,65	89,85	-1,438
(17)	0,984	8,85	125,87	-0,961
(18)	0,991	27,44	110,61	-0,836
Ме → ОСМ				
(7)	0,966	0,0639	11,886	-2,98
(8)	0,173	0,164	0,305	-3,29
(9)	0,983	0,066	33,082	-1,623
(10)	0,984	0,068	42,93	-1,006
(11)	0,983	0,072	67,376	0,506
(12)	0,976	0,822	28,033	1,55
(13)	0,962	0,119	14,928	-2,16
(14)	0,938	0,133	8,367	-2,43
(15)	0,983	0,063	35,093	2,042
(16)	0,987	0,378	57,141	-0,602
(17)	0,987	3,05	97,156	1,452
(18)	0,988	3,69	67,772	-0,285

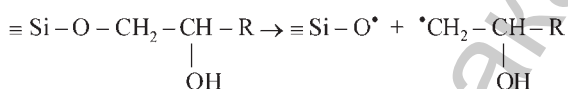
насыщенных молекул образуются радикалы, обладающие сравнительно малой реакционной способностью. Адекватно отражает процесс и математическая модель реакций на границе раздела фаз (11) – развитие цепи происходит в результате гетерогенной реакции на границе полимер-газообразные продукты термолиты [12]. Высокий коэффициент корреляции при минимальном значении S наблюдается и для случая двумерной диффузии (17) – частицы деструкции диффундируют к слою золы, накапливающейся по мере сгорания фенолона.

Анализ процесса термодеструкции металлоорганосиликатных наполнителей показывает, что процесс описывается кинетическими уравнениями (9), (10) – реакции на границе раздела фаз, связанные, по-видимому, с процессом разрушения органической фазы; (16) – двумерная диффузия на границе раздела фаз: твердый остаток-газообразные продукты термолиты, но это наиболее медленный процесс, так как требует относительно большой энергии активации. Также не следует исключать возможность описания процесса моделью (11) – процесс случайного

зародышеобразования – для которого получены близкие значения эффективных кинетических параметров.

Аналогичным образом был проведен расчет выходных параметров (r , S , E , $\lg Z$) и для композиций на основе фенилона, модифицированного металло-органосиликатными наполнителями (табл. 5). Анализ результатов термодеструкции композитов показал, что наиболее близкие к единице значения коэффициента корреляции получены по уравнениям (7), (11), (15)–(18).

Таким образом, наиболее адекватно процесс термодеструкции композитов описывают уравнения, которые отображают зародышеобразование и диффузию фрагментов частиц металлоорганосиликатного наполнителя в полимерной матрице и самой матрицы. Начало термодеструкции обусловлено (с учетом минимальных значений S и согласно уравнениям первого порядка (7) и (11)) процессами зародышеобразования, протекающих по случайному и степенному законам. Поскольку для деструкции частиц наполнителя данный процесс требует несколько больших затрат энергии, чем аналогичный процесс для связующего, очевидно, первая стадия начинается с деструкции фенилона. Затем начинается процесс разрушения органосиликатных частиц, обусловленный разрывом по связи С–О:



Протекающие процессы, по-видимому, являются конкурирующими, поскольку различия в значениях энергий активации исходных компонентов не очень велики. Наложение двух процессов, возможно, приведет к тому, что начало процесса разрушения фенилона будет несколько тормозиться. Кроме этого следует отметить, что при наполнении фенилона наполнителями, интеркалированными металлами Fe или Co, энергия активации первой стадии значительно выше, чем при модифицировании наполнителями, содержащими атомы Ni или Cr, что в результате приводит в первом случае к повышению термостойкости композита.

Т а б л и ц а 5. Результаты расчетов кинетических параметров термодеструкции композитов на основе фенилона С-2

Математическая модель процесса	r	$S \cdot 10^{-2}$	$E_{\text{акт.}}$, кДж/моль	$\lg Z$
Фенилон С-2 – (Fe→ОСМ)				
(7)	0,866	0,13	23,85	-1,85
(8)	0,700	0,009	6,77	-2,7
(9)	0,923	1,31	35,69	-0,89
(10)	0,936	3,2	40,38	-0,50
(11)	0,955	0,24	50,93	0,34
(12)	0,932	0,14	20,32	-1,60
(13)	0,886	0,025	10,11	-2,17
(14)	0,784	1,07	50,12	2,4
(15)	0,904	0,24	57,98	0,13
(16)	0,927	3,6	71,94	1,28
(17)	0,949	0,449	91,05	2,36
(18)	0,936	0,04	78,19	1,31
Фенилон С-2 – (Cr→ОСМ)				
(7)	0,919	0,31	33,64	-2,17
(8)	0,849	0,26	11,53	-2,84
(9)	0,893	0,95	37,95	-1,31
(10)	0,882	0,15	39,62	-0,97
(11)	0,855	0,17	43,36	-0,17
(12)	0,782	0,20	16,39	-1,85
(13)	0,650	0,12	7,40	-2,34
(14)	0,411	0,38	2,91	-2,54
(15)	0,937	0,21	77,85	0,52
(16)	0,924	0,48	83,05	0,49
(17)	0,904	0,16	89,81	1,42
(18)	0,918	0,28	85,25	0,47
Фенилон С-2 – Co→ОСМ				
(7)	0,984	2,4	45,19	-0,32
(8)	0,974	2,9	17,47	-1,93
(9)	0,971	1,7	65,24	1,24
(10)	0,964	0,99	73,53	-1,89
(11)	0,950	4,8	92,83	3,39
(12)	0,938	8,0	41,30	-0,07
(13)	0,921	0,44	24,12	-1,15
(14)	0,898	0,103	15,53	-1,65
(15)	0,987	0,16	100,60	-3,19
(16)	0,981	0,0001	123,58	5,00
(17)	0,968	0,000004	157,29	7,16
(18)	0,977	0,0005	134,46	5,38
Фенилон С-2 – (Ni→ОСМ)				
(7)	0,954	0,0015	-4,485	-3,75
(8)	0,996	0,00009	-7,395	-3,65
(9)	0,663	0,0035	4,211	-2,91
(10)	0,795	0,013	8,912	2,49
(11)	0,861	0,34	21,79	1,36
(12)	0,668	1,38	5,744	-2,45
(13)	0,091	0,0047	0,390	-2,74
(14)	0,580	0,0028	-2,280	-2,85
(15)	0,418	0,0004	1,329	-3,66
(16)	0,858	0,005	9,329	-2,83
(17)	0,900	0,20	28,12	-1,61
(18)	0,884	0,057	14,97	-2,79

На второй стадии, определяемой уравнениями (15)–(18), по мере разрушения органосиликатного каркаса наполнителя, в связующее начинают переходить интеркалированные в гибридную матрицу дисперсные продукты: $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, SiO_2 и $\text{Me}_2(\text{SiO}_3)_n$, $\text{Me}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. Причем данный процесс протекает при более низких значениях энергии активации (табл.5), чем процесс диффузии низкомолекулярных продуктов деструкции исходного связующего (табл. 4). Поэтому в композите процесс диффузии дисперсных продуктов наполнителя может привести к некоторому торможению разрушения полимерной матрицы. Таким образом, представляет интерес дальнейшее развитие исследований барьерных свойств гибридных наполнителей в зависимости от их содержания.

Выводы. Впервые определены кинетические параметры и предложен механизм термической деструкции композиционных материалов на основе фенилона, модифицированного высокодисперсными металлоорганосиликатами. Установлено, что процесс термолиза исследованных материалов является двухстадийным и адекватно описывается уравнениями, определяющими: на первой стадии протекание зародышеобразования по случайному и степенному законам, а на второй – процессы диффузии. Показано, что процессы термодеструкции наполнителей протекают с меньшими затратами энергии, чем аналогичные процессы в связующем, и превалируют над последними, что приводит к некоторому торможению термодеструкции связующего. Установлено, что наиболее перспективными наполнителями для повышения термостойкости фенилона являются ($\text{Fe} \rightarrow \text{OCM}$) и ($\text{Co} \rightarrow \text{OCM}$).

Литература

1. Буря А. И., Арламова Н. Т., Макарова Р. А., Чукаловский П. А. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2006. Т. 11, № 2. С. 79–84.
2. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
3. Андриевский Р. А. // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 967–980.
4. Брык М. Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989.
5. Кудина Е. Ф., Плескачевский Ю. М., Буря А. И. // Композитные материалы. 2007. Т. 1, № 1. С. 8–18.
6. Кудина Е. Ф. Материалы 26-й Междунар. конф. «Композиционные материалы в промышленности» (Славполиком). Ялта, Крым, 2006. С. 315–318.
7. Кудина Е. Ф., Лисовский В. В., Тюрин С. И., Вегеро Н. В. // Докл. АН Беларуси. 1998. Т. 42, № 5. С. 115–119.
8. Кудина Е. Ф., Плескачевский Ю. М., Буря А. И. // Материалы, технологии, инструменты. 2008. Т. 13, № 1. С. 40–44.
9. Шестак Я. Теория термического анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
10. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969.
11. Коршак В. В. Термостойкие полиамиды. М.: Наука, 1969.
12. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
13. Буря А. И., Арламова Н. Т., Холодилов О. В., Сытник С. В. // Материалы, технологии, инструменты. 2001. № 1. С. 58–61.

E. F. KUDINA, Y. M. PLESKACHEVSKY

ON THERMODESTRUCTION OF PHENYLON MODIFIED BY ORGANOSILICATE PRODUCTS

Summary

The mechanism of thermal destruction and its kinetic parameters have been determined for the composite materials based on phenylon C-2 modified by highly dispersed organometallic silicates. Most promising fillers that improve thermal resistance of phenylon C-2 and decelerate its thermal destruction have been shown to be the ones based on epoxy-silicate matrix with intercalated iron or cobalt atoms.

УДК 547.362

Е. А. ДИКУСАР, А. П. ЮВЧЕНКО, К. Л. МОЙСЕЙЧУК, Н. Г. КОЗЛОВ, В. И. ПОТКИН

ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ АЦЕТИЛЕНИДЫ ЛИТИЯ, МЕДИ, СЕРЕБРА И РТУТИ

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси
Институт химии новых материалов НАН Беларуси*

(Поступила в редакцию 04.03.2008)

Посвящается 90-летию со дня рождения члена-корреспондента АН БССР, доктора химических наук, профессора Юрия Артуровича Ольдекопа.

Введение. Основной структурной особенностью ацетиленовых углеводородов является присутствие в молекуле тройной связи. Родоначальником этого ряда соединений является ацетилен (этин) C_2H_2 . Для описания линейной молекулы ацетилена используют σ -связь, образованную двумя *sp*-гибридизованными атомами углерода, и набор двух взаимно ортогональных связывающих π -орбиталей, на которых размещаются четыре оставшихся электрона. Суммарная энергия π -связей ацетилена равна ~ 185 кДж/моль, т. е. меньше, чем значение этой величины для этилена (~ 270 кДж/моль) [1]. Ацетилен и его замещенные производные склонны к замещению терминального атома водорода ($-C\equiv CH$) на атомы различных металлов (щелочных и щелочноземельных металлов, меди, серебра и ртути). При этом образуются моно- и диацетилениды соответствующих металлов. Высокая прочность связи ($\equiv C-M$) в ацетилениде металлов в сравнении с прочностью связи ($C-M$) в других металлоорганических соединениях обусловлена тем, что кроме σ -связи ($C-M$) в этих соединениях присутствует перераспределение части электронной плотности с ВЗМО ($C\equiv C$) на НВМО металлов.

Моноацетилениды ($MC\equiv CH$) и диацетилениды ($MC\equiv CM$) ряда металлов являются термодинамически неустойчивыми соединениями и разлагаются со взрывом при трении или нагревании (в результате разложения их на элементы). Функционально замещенные ацетилениды лития, меди, серебра и ртути ($RC\equiv CM$) сравнительно устойчивы и безопасны в обращении (их устойчивость возрастает по мере увеличения R).

Проводились квантово-химические исследования кислотности протонов ($RC\equiv CH$) различных функционально замещенных ацетиленовых соединений и ряда полученных на их основе ацетиленосодержащих производных и ацетиленовых пероксидов с целью оценки их реакционной способности [2,3]. Было установлено, что кислотность ацетиленовых протонов и прочность пероксидной связи в этих соединениях существенно зависит от характера заместителей.

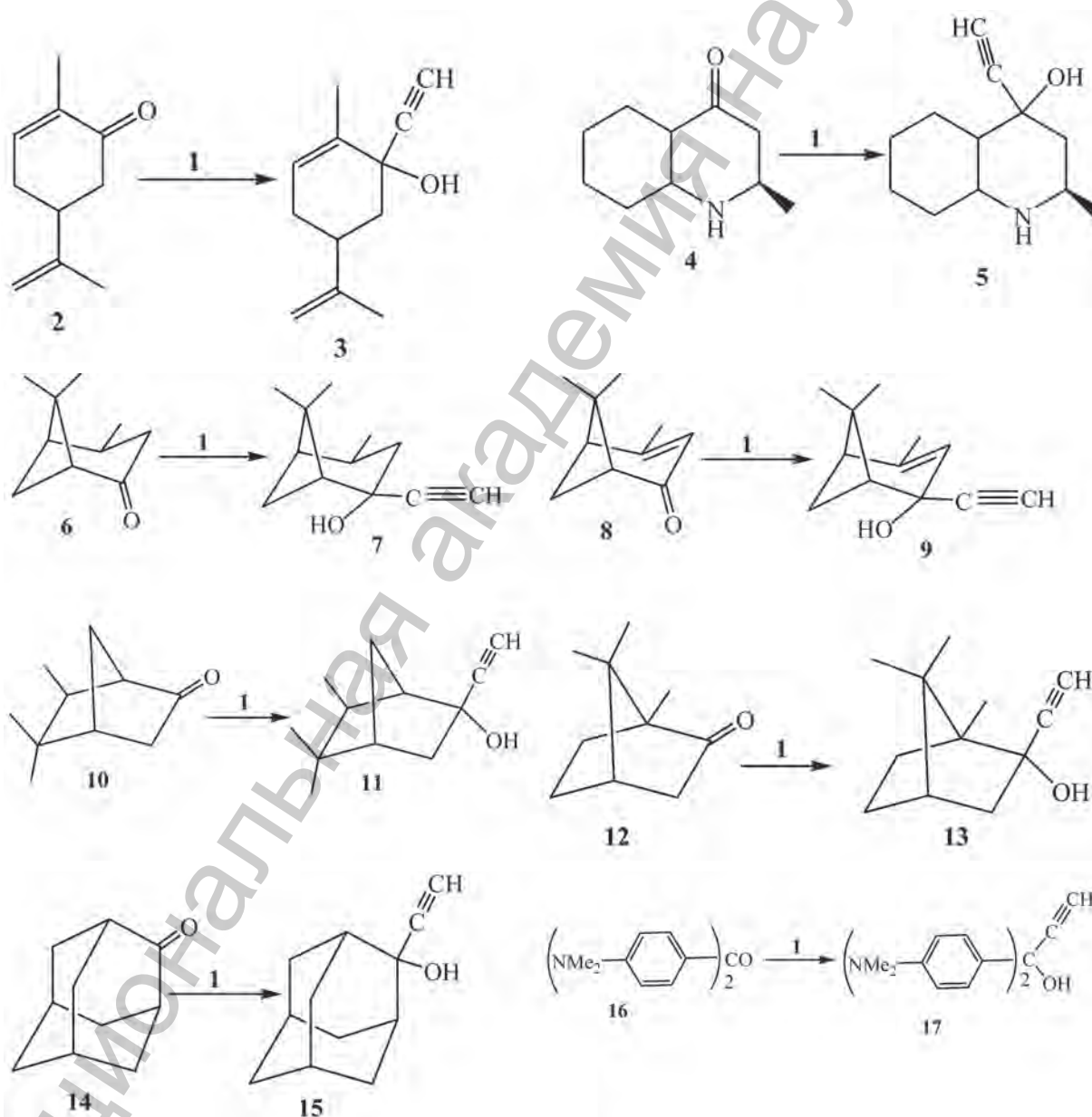
В обзоре обобщены, систематизированы и критически рассмотрены данные по синтезу, изучению химических реакций и практическому применению функционально замещенных ацетиленидов лития, меди, серебра и ртути и исследованию ацетиленосодержащих соединений, полученных на их основе. В обзор вошли преимущественно работы авторов, выполненные и опубликованные за период с 1983 по 2007 г. Рассмотренные в обзоре работы явились развитием и естественным продолжением исследований в области металлоорганической химии и химии органических пероксидов, начатых и проводившихся в лаборатории элементоорганических соединений Института физико-органической химии НАН Беларуси под руководством члена-корреспондента АН БССР, доктора химических наук, профессора Ю. А. Ольдекопа (1918–1992 гг.). Настоящий обзор расширяет и дополняет ранее изданные и достаточно труднодоступные публикации, посвященные синтезу ацетиленовых органических пероксидов, полученных с использованием функционально замещенных пероксиацетиленидов лития, серебра и ртути [4,5].

1. ФУНКЦИОНАЛЬНО МОНОЗАМЕЩЕННЫЕ АЦЕТИЛЕНИДЫ ЛИТИЯ

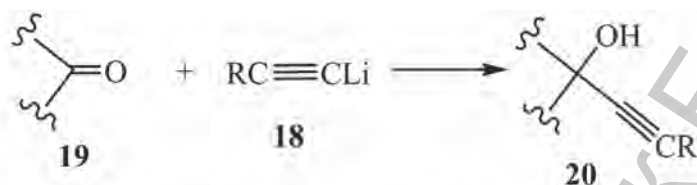
1.1. Моноацетилениды лития и функционально монозамещенные ацетилениды лития в синтезе ацетиленовых спиртов

Ацетиленовые спирты широко используются в органическом синтезе в качестве синтонов вследствие их высокой реакционной способности [6–9]. Нами разработан удобный препаративный метод получения моноацетиленид лития ($\text{HC}\equiv\text{CLi}$) **1** в лабораторных условиях, заключающийся в медленном прибавлении гексанового раствора бутиллития к охлажденному до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ абсолютному эфиру или тетрагидрофурану, через который барботировали сухой ацетилен.

Моноацетиленид лития **1** гладко взаимодействует с *R*(-)- и *S*(+)-карвоном **2** [10], 2*e*-метил-4-оксо-*транс*-декагидрохинолином **4** [11], вербаноном **6** и вербеноном **8** [12], изокамфаном **10** [13], камфарой **12** [14–16], адамантаном **14** [12,17] и 4,4'-*бис*-диметиламинобензофеноном (кетонотом Михлера) **16** [18] с образованием соответствующих третичных этинилсодержащих спиртов **3,5,7,9,11,13,15,17** с выходом 75–90%. Эти спирты являются ценными синтонами для получения на их основе, например в условиях реакции Риттера, различных классов биологически активных соединений, аналогов простагландинов и т. д., что описано в работах [11–13, 15–17, 19].

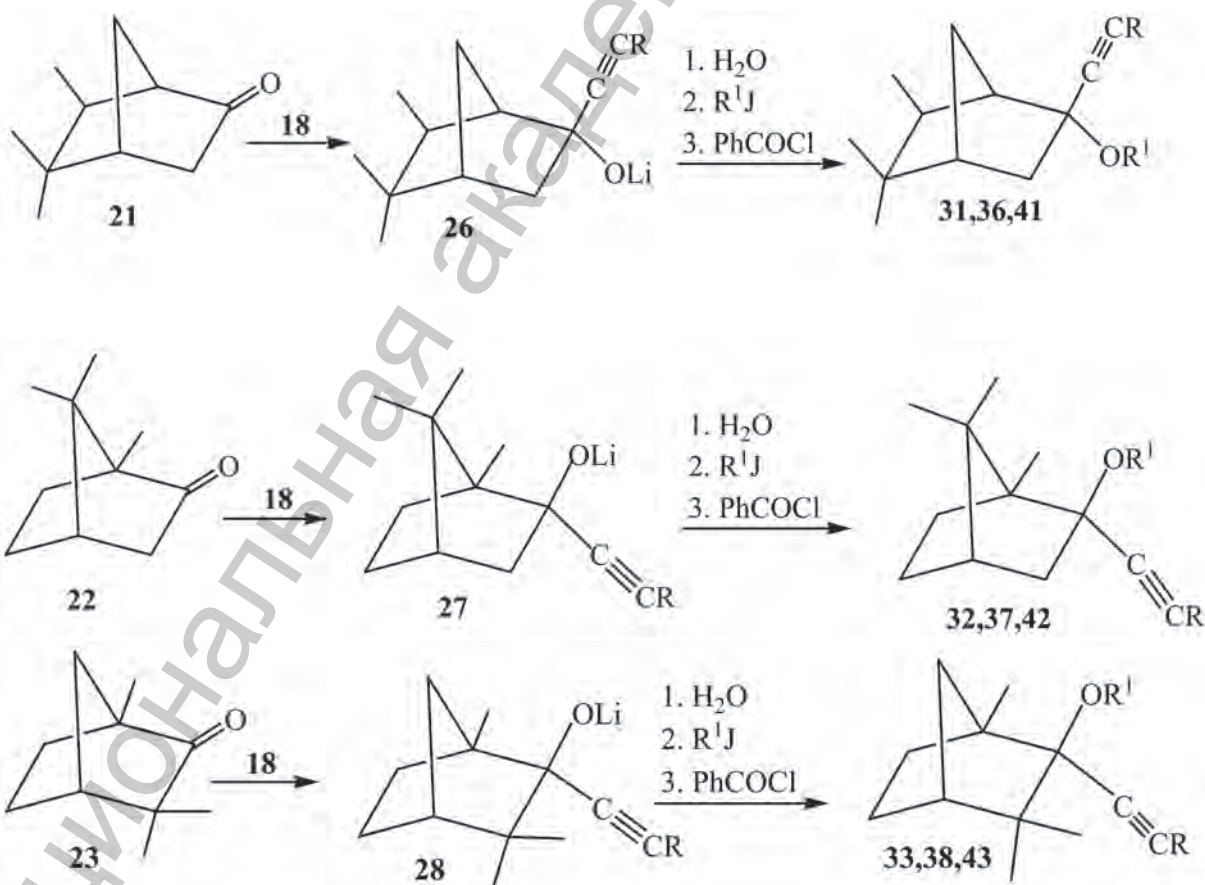


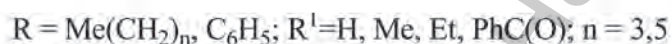
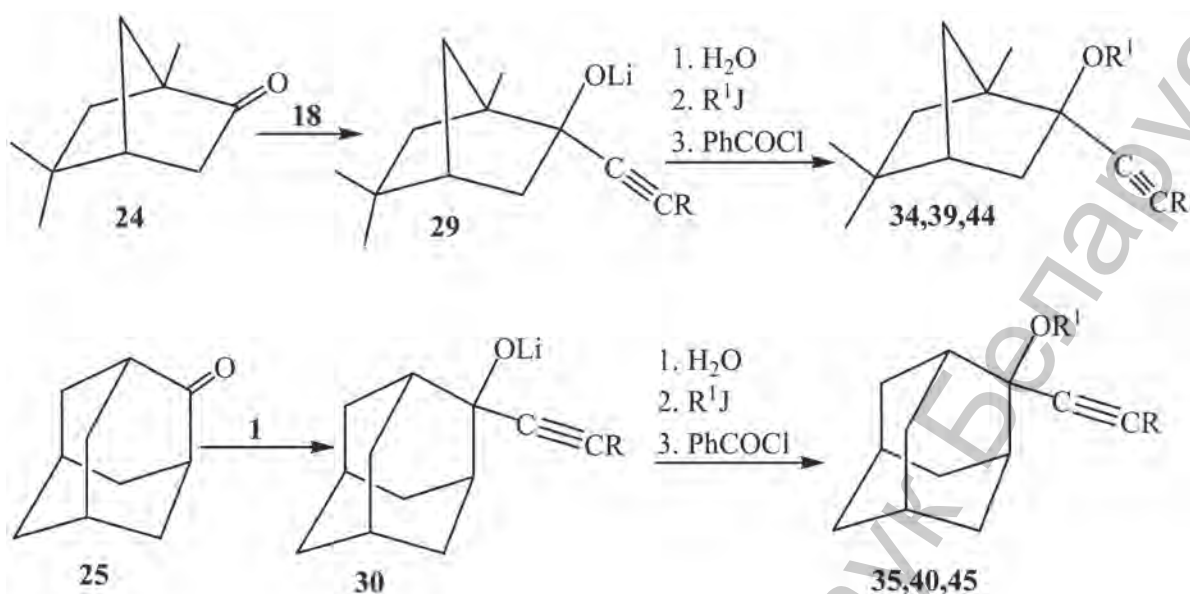
Функционально замещенные ацетилениды лития **18**, как и моноацетиленид лития **1**, получают прибавлением гексанового раствора бутиллития к охлажденному до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору функционально замещенных алкинов в абсолютном эфире, тетрагидрофуране или гексане и использовали в виде полученных растворов в дальнейших химических реакциях без выделения в чистом виде. Функционально замещенные ацетилениды лития **18** взаимодействуют с циклоалифатическими и бициклическими кетонами природного происхождения, адамантаном, ароматическими альдегидами и кетонами, ацетилферроценом **19** с образованием соответствующих вторичных или третичных функционально замещенных ацетиленовых спиртов **20** с выходами 78–92% [10, 14, 18, 20–26].



$\text{R} = \text{Me}(\text{CH}_2)_n, \text{C}_6\text{H}_5, \text{LiOMe}_2\text{C}(\mathbf{18})$ или $\text{HOMe}_2\text{C}(\mathbf{20})$; $n = 3, 5, 16, 17$

Функционально замещенные ацетилениды лития **18** взаимодействуют с бициклическими кетонами природного происхождения (изокамфаном **21**, камфарой **22**, фенхоном **23**, изофенхоном **24**) и адамантаном **25** с образованием соответствующих алкоголятов лития **26–30** [20,24]. Эти алкоголяты **26–30** являются реакционноспособными соединениями, легко вступающими в дальнейшие химические превращения. При гидролизе водой, алкоголяты лития **26–30** превращаются в спирты **31–35** с выходом 75–80%. Алкоголяты лития **26–30** взаимодействуют с иодистыми алкилами в присутствии диметилсульфида или гексаметилтриамина фосфорной кислоты в качестве катализаторов с образованием простых эфиров **36–40**, легко реагируют с хлористым бензоилом, давая соответствующие сложные эфиры бензойной кислоты **41–45**.





Было установлено, что присоединение функционально замещенных ацетиленов лития **18** к бициклическим кетонам природного происхождения **21–24** протекает стереоспецифично. Методом квантово-химических расчетов и рентгеноструктурного анализа установлена абсолютная конфигурация синтезированных соединений **31–45** [20].

Синтезированные функциональнозамещенные ацетиленовые спирты **20,31–35** ($R^1 = \text{H}$) являются ценными синтонами для проведения различных синтезов на их основе. В работе [27] исследовалось поведение (3-гидрокси-3-метил-1-бутинил)циклоалкан-1-олов в реакции Риттера, работы [28–30] посвящены изучению превращений 2-(фенилэтинил)изоборнеола, 2-(фенилэтинил)изокамфанола и 2(3-гидрокси-3-метил-1-бутинил)адамantan-2-ола в условиях кислотного катализа.

1.2. Функционально замещенные пероксиацетилениды лития в синтезе ацетиленовых пероксисодержащих спиртов и их производных

Металлированием 1-пероксиалкинов **46–51** гексановым раствором бутиллития, путем замещения терминального атома водорода 1-пероксиалкинов на литий в среде диэтилового эфира были получены (без выделения в чистом виде) пероксиацетилениды лития **52–57** [14, 31–56, 59–62, 65–67, 71, 72].



46-51

52-57

$R = \text{CMe}_3$ **46,52**, CMe_2Et **47,53**, $\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Me}$ **48,54**,

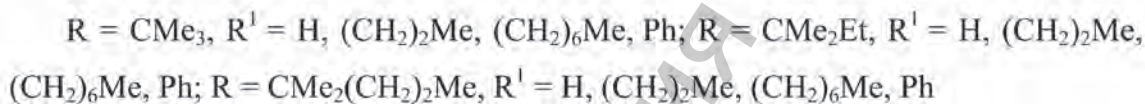
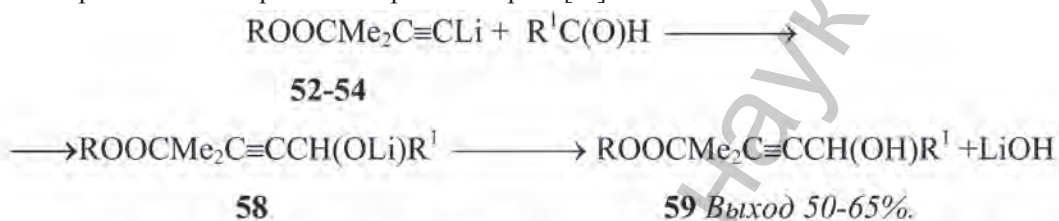
$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло **49,55**, CMe_2Ph **50,56**, CPh_3 **51,57**

Необходимым условием сохранения O–O связей пероксиалкинов **46–51** при действии на них бутиллития является молярное соотношение реагентов 1:1 и температура -40 – 20 °C. При этом протекает только реакция замещения протона этинильной группы соединений **46–51** на литий с образованием пероксиацетиленидов лития **52–57**. Степень замещения протона этинильной группы пероксиалкинов **46,49,50** на литий была определена разложением реакционных смесей, содержащих пероксиацетилениды лития **52,55,56** D_2O , при этом выделены с выходами 56–79% соответствующие дейтерированные пероксиацетилены $\text{ROOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CD}$, степень замещения лития на дейтерий, по данным спектров ЯМР ^1H , составила 95–97%. При температуре выше 0 °C

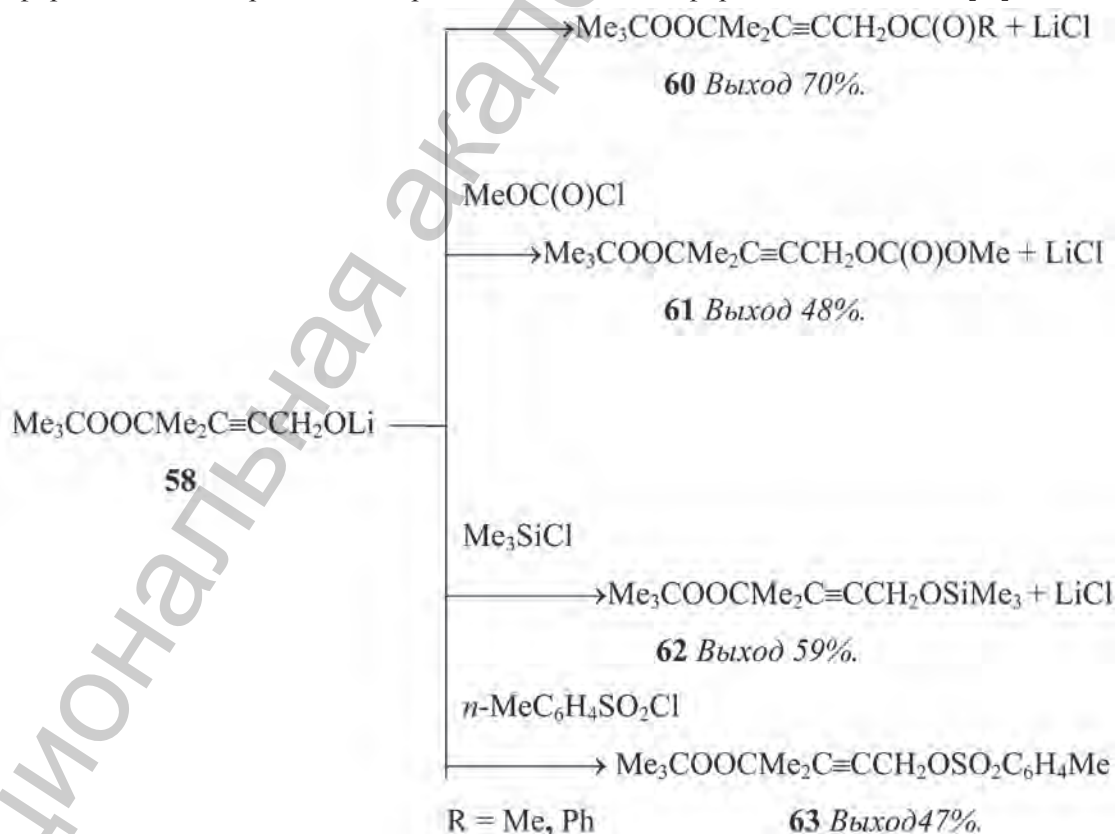
происходит реакция бутиллития также по связи O–O пероксиалкинов с ее разрывом. Избыток бутиллития при металлизации пероксиалкинов **46–51** приводит к снижению выхода перокси-содержащих продуктов и увеличению количества непероксидных ацетиленов лития даже при оптимальных температурах (–40–20 °С) проведения реакции металлизации [36]. Следует подчеркнуть, что сами пероксиацетилениды лития **52–57** являются достаточно стабильными соединениями и могут храниться длительное время (5–10 сут) в виде растворов в апротонных растворителях при 20–25 °С (при условии отсутствия доступа кислорода воздуха и паров воды).

Пероксиацетилениды лития **52–57** в виде их эфирно-гексановых растворов являются новыми удобными реагентами для получения функциональных органических и элементосодержащих ацетиленовых пероксидов [14, 31–38].

1.2.1. Реакции пероксиацетиленидов лития с альдегидами. Реакцией пероксиацетиленидов лития **52–54** при 0 °С с алифатическими и ароматическими альдегидами (формальдегидом, масляным, каприловым альдегидами и бензальдегидом) были получены ранее неизвестные ацетиленовые первичные и вторичные пероксиспирты [31].



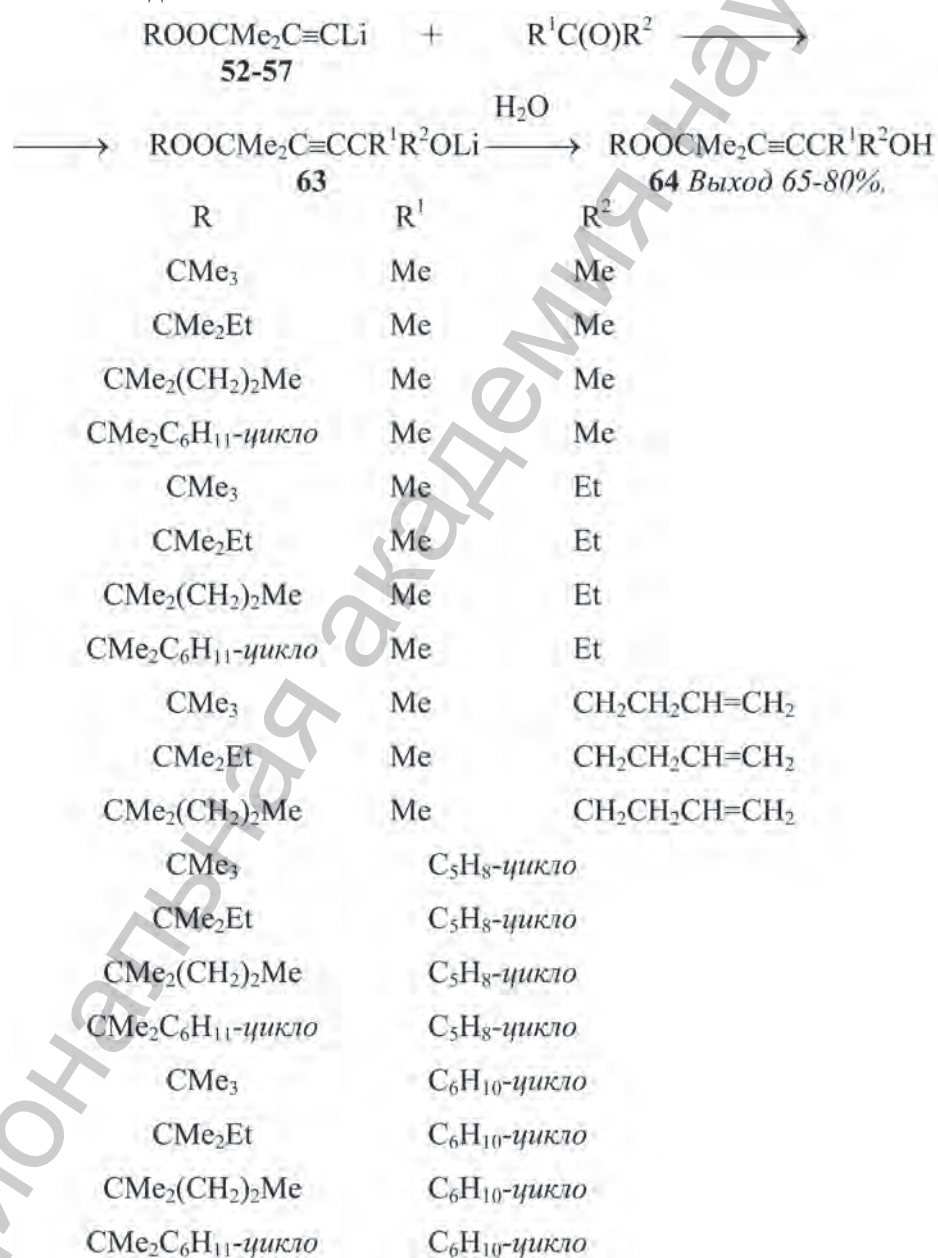
Пероксиалкоголяты лития **58**, образующиеся в качестве промежуточных продуктов при синтезе пероксиспиртов **59**, являются реакционноспособными соединениями. С использованием пероксиалкоголята лития **58** синтезирован ряд производных первичного пероксиспирта **59** – сложных эфиров **60**, метилкарбоната **61**, триметилсилилового эфира **62** и тозилата **63** [31].



Пероксиацетилены лития **52–54** по аналогичной схеме реагируют и с замещенными ароматическими альдегидами с образованием вторичных ароматических пероксиспиртов, а из промежуточно образовавшихся пероксиалкоголятов лития были синтезированы ацетаты ацетиленовых пероксисодержащих замещенных ароматических спиртов [39–41]. По аналогичной методике были получены пероксисодержащие ацетиленовые вторичные спирты и их сложные эфиры на основе *Z*-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя и *Z*-3-(2-нафтил)-3-хлор-2-пропеналя [25,42].

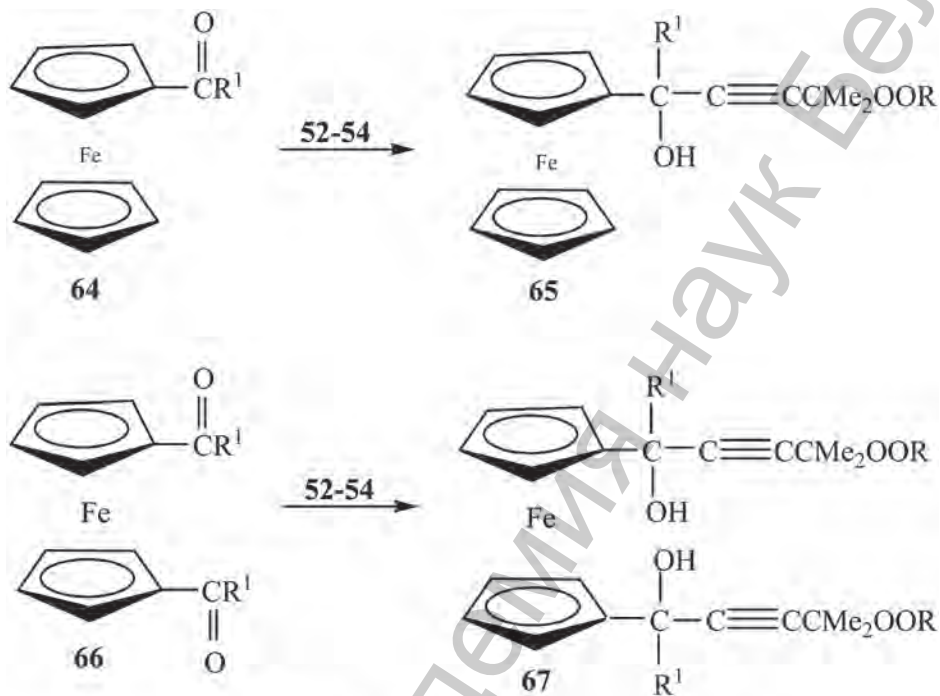
Первичные ацетиленовые спирты **59** легко реагируют с хлорангидридами карбоновых кислот по классической схеме в присутствии пиридина. В работе [43] описано получение по этой методике ряда ацетиленовых пероксисодержащих сложных эфиров карборанкарбоновых и карборанилуксусных кислот.

1.2.2. Реакции пероксиацетиленов лития с кетонами. Кетоны, подобно альдегидам, легко вступают в реакцию с пероксиацетиленами лития **52–57**. Реакцией пероксиацетилидов лития **52–57** с алифатическими [32, 34, 44, 45], циклоалифатическими [32, 33, 46, 47], адамантансодержащими [48, 49], ароматическими [18, 26, 34, 50, 51], ферроценсодержащими [52] и пероксидсодержащими кетонами [53] были получены ацетиленовые третичные пероксиспирты с препаративными выходами 65–80%.



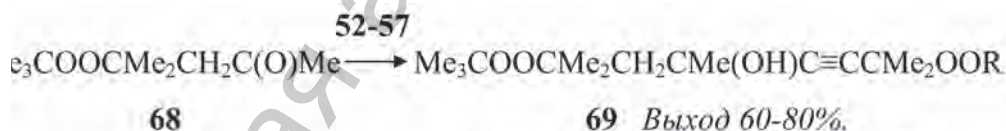
CMe_3	Me	$\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha$
CMe_2Et	Me	$\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha$
$\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Me}$	Me	$\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha$

Взаимодействием пероксиацетиленов лития **52–54** с ацетил-, бензоил-, 1,1¹-диацетил- и 1,1¹-дипензоилферроценами **64,66** были получены ферроценосодержащие ацетиленовые моно- и дипероксиспирты **65,67** с выходом 73–97%. Строение полученных соединений было доказано рентгеноструктурным анализом [52].



$\text{R} = \text{Me}_3\text{C}, \text{EtMe}_2\text{C}, \text{PrMe}_2\text{C}; \text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}$

2-*трет*-Бутилперокси-2-метилпентан-4-он **68** взаимодействует с пероксиацетилендами лития **52–57** с образованием дипероксисодержащих ацетиленовых спиртов **69** [53].

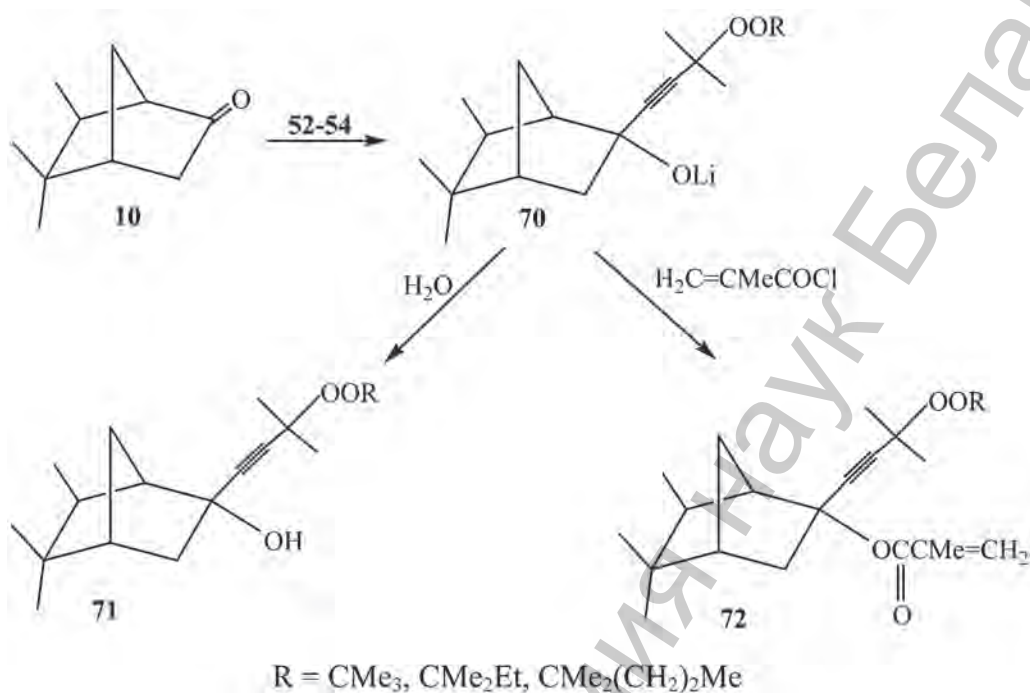


$\text{R} = \text{CMe}_3, \text{CMe}_2\text{Et}, \text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Me}, \text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}, \text{CMe}_2\text{Ph}, \text{CPh}_3$

Третичные ацетиленовые пероксиалкоголяты лития **63** аналогично первичным и вторичным пероксиалкоголятам **58** являются реакционноспособными соединениями, легко взаимодействующими с хлорангидами карбоновых кислот с образованием пероксисодержащих сложных эфиров [32–34, 43, 45, 49–51], реагируют с хлорангидридом *о*-карборан-1-карбоновой кислоты с образованием карборансодержащих ацетиленовых пероксидов [54]. Ацетиленовые пероксиалкоголяты лития **63** реагируют с триалкоксисбором с образованием пероксисодержащих ацетиленовых тетраалкоксисборатов лития с выходом 83–97% [55].

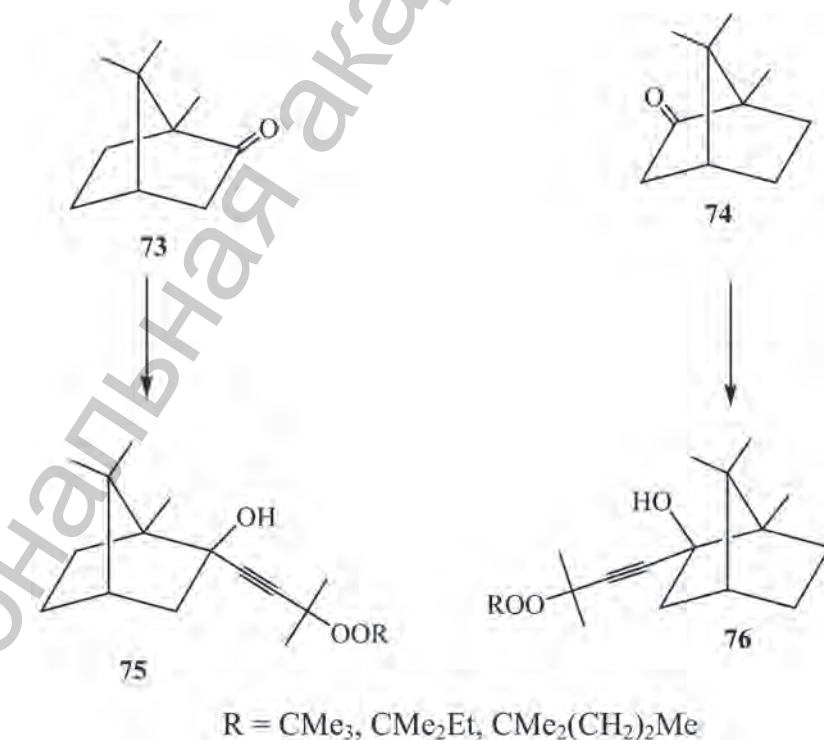
Сложные эфиры третичных ацетиленовых пероксисодержащих спиртов могут быть получены и по обычной методике – взаимодействием спиртов **64** с хлорангидами карбоновых кислот в присутствии пиридина [56,57]. Однако этим путем не удалось синтезировать сложные эфиры пространственно-затрудненных спиртов – производных метил-*трет*-бутилкетона и триметилуксусной кислоты [45].

1.2.3. Реакции пероксиацетиленов лития с кетонами природного происхождения. Взаимодействие пероксиацетиленов лития **52–57** с кетонами распространено также и на кетоны природного происхождения. В частности, реакцией пероксиацетиленов лития **52–54** с 5,5,6-экзо-триметилбикло[2.2.1]гептан-2-оном (изокамфаноном) **10** были получены третичные бициклические пероксисодержащие спирты **71** [35].



Образующиеся на промежуточной стадии алкоколяты лития **70** реагируют с хлорангидридом метакриловой кислоты с образованием пероксисодержащих сложных эфиров **72**.

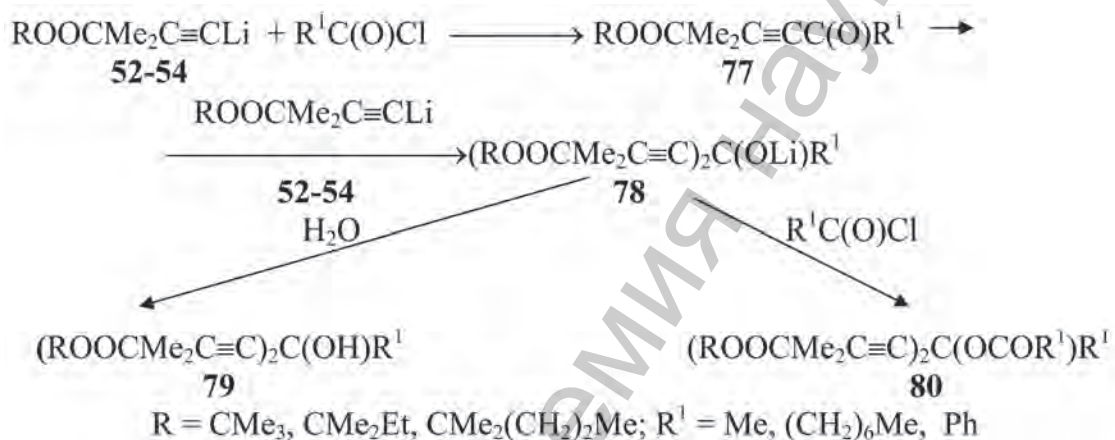
Аналогично, реакцией пероксиацетиленов лития **52–54** с *1S,4S*-(-)-**73** и *1R,4R*-(+)-камфарой **74** были синтезированы оптически активные пероксисодержащие спирты **75,76** и их сложные эфиры [14].



Путем сравнения ЯМР ^1H и ^{13}C спектров синтезированных соединений **71,72,75,76** со спектрами описанных в литературе модельных соединений было установлено, что производные изокамфанона **71,72** являются *эндо*-олами, а производные камфары **75,76** – *экзо*-олами, что хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов, выполненных для родственных непероксидных ацетиленовых соединений и описанных в работе [20].

Взаимодействием пероксиацетиленов лития **52–57** с (-)-*R*-карвоном [47], *l*-ментоном [58], вербаноном и вербеноном [59], терпеновыми и стероидными альдегидами и кетонами [60] синтезирован широкий ряд ацетиленовых пероксисодержащих спиртов, простых и сложных эфиров, содержащих в своем составе фрагменты природных соединений. Методом квантово-химических расчетов и сравнения спектральных данных установлена конфигурация и определен состав и соотношение изомеров полученных соединений.

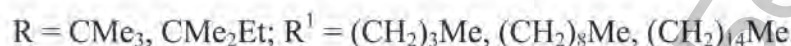
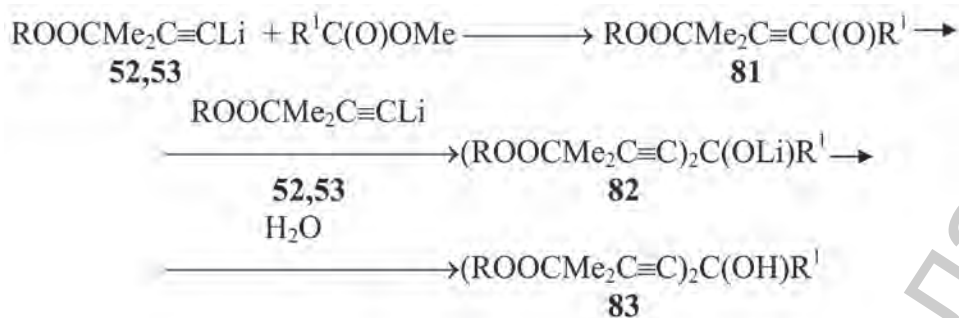
1.2.4. Реакции пероксиацетиленов лития с хлорангидридами карбоновых кислот. Пероксиацетиленов лития **52–54** реагируют с хлорангидридами алифатических и ароматических карбоновых кислот с образованием пероксисодержащих спиртов **79**, сложных эфиров **80** и кетонов **77** [37].



Пероксисодержащие ацетиленовые спирты **79** были получены с высокими выходами (60–90%) взаимодействием хлорангидридов уксусной, каприловой и бензойной кислот с 2–2.2 молями пероксиацетиленов лития **52–54** при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (хлорангидрид кислоты прибавляли к пероксиацетилениду лития). При этом реакция протекает через стадию образования пероксикетона **77**, который полностью реагирует со второй молекулой соответствующего пероксиацетиленда лития **52–54** с образованием третичных ацетиленовых пероксиалкоголятов лития **78**. Гидролиз **78** водой приводил к спиртам **79**.

При прибавлении избытка хлорангидрида уксусной, каприловой или бензойной кислот к пероксиацетилендам лития **52–54** (молярное соотношение реагентов (1.5:1)), образующиеся алкоколяты пероксиспиртов **78** реагируют далее с молекулой соответствующего хлорангидрида кислоты с образованием сложных эфиров **80** (выходы 70–95%). Остановить реакцию пероксиацетиленов лития **52–54** с хлорангидридами кислот на стадии образования пероксикетонов **77** с последующим выделением их из реакционных смесей в чистом виде удалось лишь при прибавлении пероксиацетиленов лития **52–54** при $20\text{ }^\circ\text{C}$ к хлорангидридам каприловой кислоты (молярное соотношение реагентов 1:1.5) и бензойной кислоты (соотношение 1:1). Реакционные остатки после выделения пероксикетонов **77** представляют собой либо смесь пероксисодержащих спиртов **79** и сложных эфиров **80** в соотношении 1:1 (для хлорангидрида бензойной кислоты), либо только сложные эфиры **80**, выделенные в чистом виде (для хлорангидрида каприловой кислоты) [37].

1.2.5. Реакции пероксиацетиленов лития со сложными эфирами карбоновых кислот. Пероксиацетиленов лития **52,53** реагируют также и со сложными эфирами карбоновых кислот с образованием пероксисодержащих ацетиленовых спиртов **83**. Они получены с выходами 70–90% взаимодействием 1 моля метиловых эфиров валериановой, каприновой или пальмитиновой кислот с 2–2.2 молями пероксиацетиленов лития **52,53** при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ [38].

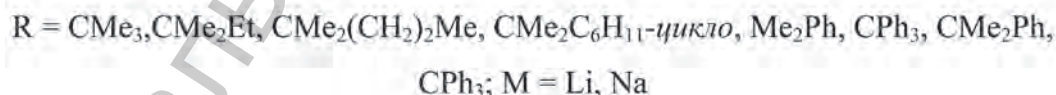
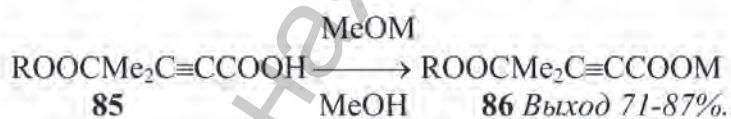
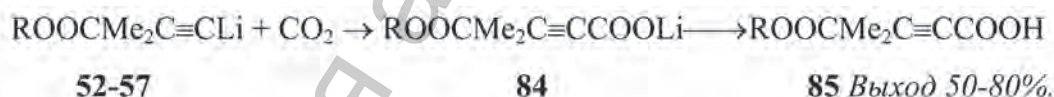


Реакция протекает через стадию образования кетонов **81**, в случае взаимодействия метилового эфира каприновой кислоты с пероксиацетилендами лития **52,53** при молярном соотношении 1:1 соответствующие пероксикетоны **81** выделены в чистом виде (выходы 15–18%), при этом также получены гидроксидпероксиды **83** с выходами 34–43% [38].

1.2.6. Реакции пероксиацетилендов лития с диоксидом углерода. Интерес к алкинилпероксидам с карбоксильной группой вызван тем, что пероксиалкиновые кислоты и их производные, содержащие в составе молекулы реакционноспособные алкилпероксидные группы, могут быть использованы как высокотемпературные промоторы адгезии полимеров к металлам. В частности, было установлено, что натриевая соль *трет*-бутилпероксиалкинкарбоновой кислоты **86** является эффективным промотором адгезии полиуретана к меди [61].

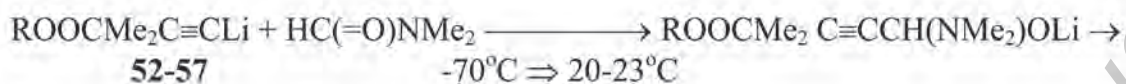
Известный способ синтеза пероксиалкиновых кислот, приведенный в работах [62,63] и основанный на галоформном расщеплении пероксидных α -ацетиленовых кетонов, позволяет получить с препаративными выходами лишь два представителя кислот с *трет*-бутил- и *трет*-пентилпероксигруппами. Попытки получения остальных представителей этого гомологического ряда привели либо к низкой конверсии исходных пероксикетонов, либо к разрыву пероксидной связи.

Реакцией пероксиацетилендов лития **52–57** с диоксидом углерода в среде диэтилового эфира были получены литиевые соли соответствующих пероксиалкиновых кислот **84**, подкисление которых разбавленной серной кислотой привело к пероксиалкиновым кислотам **85** с препаративными выходами 50–80% [36].



Взаимодействие пероксиалкиновых кислот **85** с алкоголями щелочных металлов в среде метанола приводит к образованию водорастворимых литиевых и натриевых пероксидсодержащих солей [62,63].

1.2.7. Реакции пероксиацетилендов лития с диметилформамидом, бром- и иодалкилами. При проведении реакции пероксиацетилендов лития **52–57** с диметилформамидом при -70°C (молярное соотношение пероксиацетиленд лития : ДМФА – 1:1.25) были получены ацетиленовые пероксисодержащие альдегиды **87** [64].

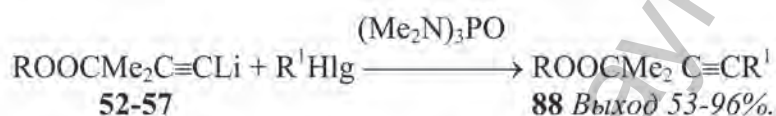


52-57



R = CMe₃, CMe₂Et, CMe₂(CH₂)₂Me, CMe₂C₆H₁₁-цикло, Me₂Ph, CPh₃

Пероксиацетилены лития **52–57** взаимодействуют с иодистыми метилом и этилом, бромистыми *n*-алкилами в присутствии гексаметилтриамина фосфорной кислоты в качестве катализатора с образованием 2-метил-2-*трет*-алкилпероксипент-3-инов **88** [65].



R = CMe₃, CMe₂Et, CMe₂(CH₂)₂Me; R¹ = Me, Et, Bu, Me(CH₂)_n (n = 5, 9, 11, 14, 15, 17), Ph(CH₂)₂; Hlg = J, Br

Пероксиалкоголяты лития **63**, полученные при взаимодействии пероксиацетиленов лития **52,53** с октан-2-оном, реагируют с иодистыми метилом и этилом, бромистыми *n*-алкилами в присутствии гексаметилтриамина фосфорной кислоты в качестве катализатора с образованием 2,5-диметил-2-*трет*-алкилперокси-5-алкил(бензил)оксиундец-3-инов **89** [44].

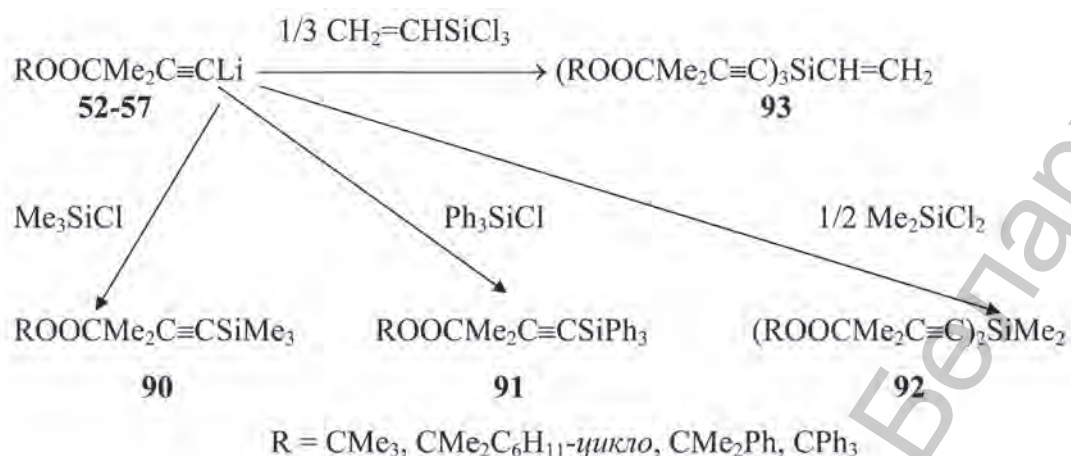


R = CMe₃, CMe₂Et; R¹ = Me, Et, Bu, Me(CH₂)_n (n = 3, 5, 9, 11, 14, 15, 17), Ph(CH₂)₂; Hlg = J, Br

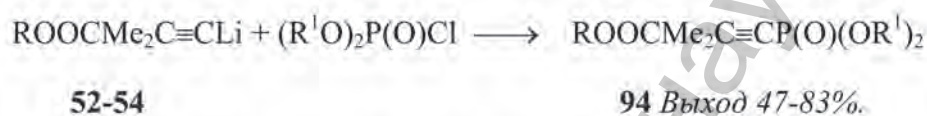
1.2.8. Реакции пероксиацетиленов лития с хлорсиланами и диалкилхлорфосфатами.

Ацетиленовые пероксиды с триметилсилильной группой в γ -положении к связи O–O обладают малой летучестью, устойчивостью к гидролизу и могут быть использованы в качестве высокотемпературных инициаторов при получении резинотехнических изделий и отверждающих агентов лаковых композиций. Такие пероксиды ранее получали взаимодействием 3-метил-1-триметилсилил-1-бутин-3-ола или гидропероксида на его основе с третичными гидропероксидами или спиртами [66–68].

Ацетиленовые γ -кремнийсодержащие алкил(циклоалкил, аралкил)пероксиды **90–93** были получены в результате реакции пероксиацетиленов лития **52–57** с триметил- и трифенилхлорсиланами, диметилдихлорсиланом и винилтрихлорсиланом. При этом образуются ацетиленовые кремнийсодержащие моно- **90–91**, ди- **92** и трипероксиды **93** с выходом 25–82% [69].



Пероксиацетилениды лития **52–54** взаимодействуют с диалкилхлорфосфатами с образованием диалкил(3-метил-3-*трет*-алкилперокси-1-бутинил)фосфонатов **94** [70].



2. ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ АЦЕТИЛЕНИДЫ МЕДИ, СЕРЕБРА И РТУТИ

2.1. Синтез и реакции функционально замещенных ацетиленидов меди, серебра и ртути

Взаимодействием 1-октадецина **95**, 1-этиниладамантана **96**, 2-нафтилацетилена **97** и соответствующих гидроксипропиловых производных вербанона **7**, вербенона **9**, изокамфанона **11**, камфары **13** и адамантана **15** с CuCl , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ или $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ были синтезированы соответствующие функционально монозамещенные ацетилениды меди **98**, серебра **99** и ртути **100** с выходом 70–93% [12, 71, 72].



Функционально замещенные ацетилениды меди, серебра и ртути в отличие от ацетиленидов и пероксиацетиленидов лития, легко получаемые в виде индивидуальных соединений, являются ценными синтонами для получения на их основе замещенных галоацетиленовых соединений [72] и перспективными объектами для изучения кинетических закономерностей их термического разложения [73].

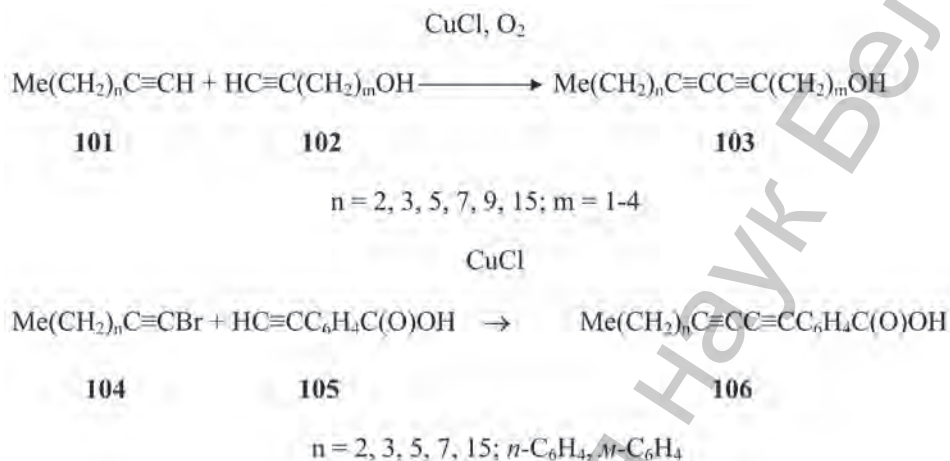
2.2. Функционально монозамещенные ацетилениды меди

в синтезе дизамещенных диацетиленовых соединений по реакциям Глязера и Ходкевича–Кадио

Синтез функционально дизамещенных диацетиленовых соединений **103,106** является перспективным направлением химии ацетилена [74,75], поскольку на их основе возможно получение

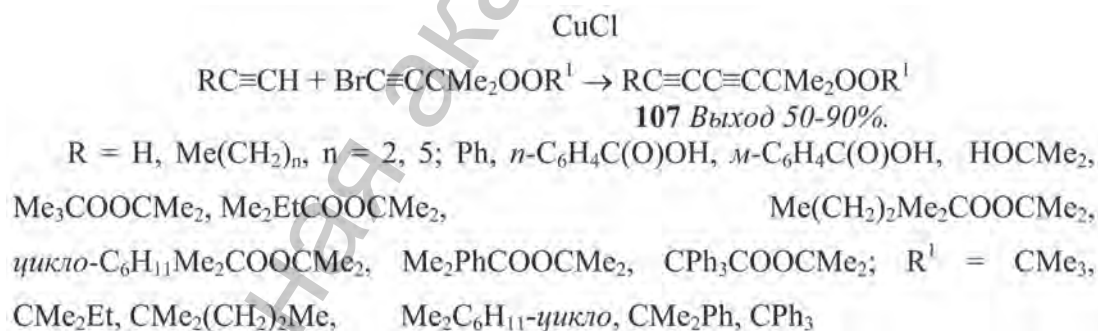
ние мультислоев этих соединений по методу Лэнгмюра–Блоджетт, необходимых для получения наноматериалов для нужд нанотехнологий [76–78].

Взаимодействием 1-алкинов **101** с 1-алкин- ω -олами **102** по реакции Глязера были синтезированы диацетиленовые спирты **103** с выходом 45–79%. Реакцией *n*- и *m*-этинилбензойной кислоты **104** с 1-бромалкинами **105** по реакции Ходкевича–Кадио были получены *n*- и *m*-алкадииновые производные бензойной кислоты **106** с выходом 44–65% [76, 77]. Реакции Глязера и Ходкевича–Кадио протекают в присутствии CuCl и проходят через стадию образования каталитических количеств функционально монозамещенных ацетиленидов меди [74].



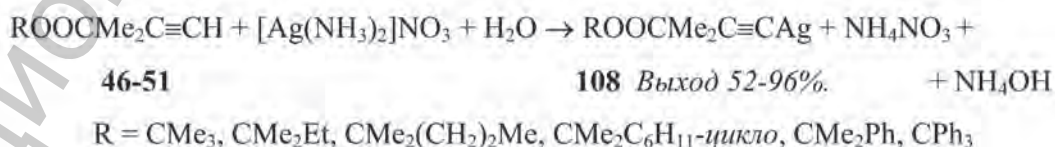
2.3. Синтез диацетиленовых пероксисодержащих соединений по реакции Ходкевича

Попытки синтеза на основе 1-пероксиалкинов **46–51** соответствующих пероксиацетиленидов меди **98** к успеху не привели. Эти соединения оказались неустойчивы и разлагались с выделением кислорода в процессе их синтеза. Тем не менее, были разработаны методы препаративного синтеза пероксисодержащих диацетиленовых соединений **107** по реакции Ходкевича–Кадио с использованием CuCl. Процесс протекает через стадию образования каталитических количеств функционально монозамещенных ацетиленидов и пероксиацетиленидов меди [74] и приводит к образованию пероксисодержащих диацетиленовых соединений **107** [79–84].



2.4. Синтез *трет*-алкил(циклоалкил, аралкил)пероксиацетиленидов серебра

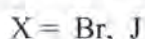
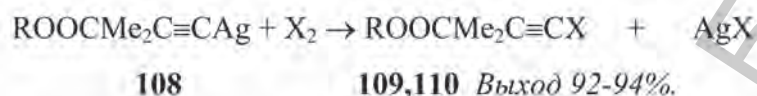
Разработан препаративный метод синтеза *трет*-алкил(циклоалкил, аралкил)пероксиацетиленидов серебра **108** реакцией пероксиалкинов **46–51** с нитратом серебра в охлажденном водно-диоксанооаммиачном растворе. Реакция протекала с сохранением O–O связи и образованием Ag-содержащих ацетиленовых пероксидов **108** [85, 86].



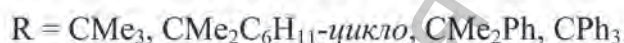
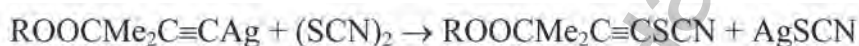
Синтезированные соединения **108** представляют собой твердые вещества или бесцветные жидкости. Пероксиды **108** растворимы в органических растворителях и нерастворимы в воде. Полученные соединения стабильны при хранении при температуре 0–5 °С в темноте, а на свету темнеют и медленно разлагаются с выделением коллоидного серебра.

Пероксиацетилены серебра **108** представляют интерес для изучения кинетики генерирования ими свободных радикалов при термоллизе и фотоллизе. При этом свободные радикалы образуются за счет разрыва O–O и ≡C–Ag связей [87–89].

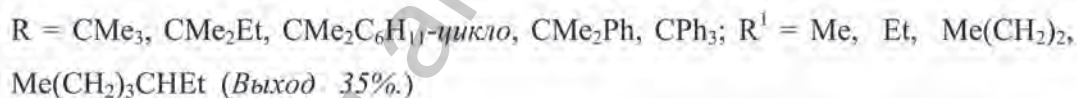
2.4.1. Реакции пероксиацетиленов серебра с галогенами и дитиоцианом. Взаимодействием пероксиацетиленида серебра **108** с бромом и иодом в CHCl₃ получены бром **109** и иодпероксиды **110**, что является дополнительным подтверждением строения пероксида **108** [85].



Взаимодействием пероксиацетиленов серебра **108** с дитиоцианом в CCl₄ были синтезированы пероксисодержащие алкилтиоцианаты **111** [86].



2.4.2. Реакции пероксиацетиленов серебра с хлорангидридами алкилкарбоновых кислот. Пероксиацетилены серебра **108** по сравнению с пероксиацетиленами лития **52–57** более пригодны для использования их в препаративном синтезе α-ацетиленовых кетопероксидов **81** [86]. Взаимодействием пероксиацетиленов серебра **108** с хлорангидридами уксусной, пропионовой, масляной и 2-этилгексановой кислот в среде CH₂Cl₂ при 20–23 °С были получены пероксисодержащие α-ацетиленовые кетопероксиды **81** [86].

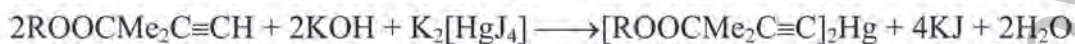


Наиболее гладко пероксиацетилены серебра **108** реагируют с хлорангидридом уксусной кислоты (реакция завершается за ~18–28 ч, выходы α-ацетиленовых кетонов **81** составляют 70–95%). В случае хлорангидридов пропионовой и масляной кислот ацилирование пероксиацетиленов серебра протекает значительно медленнее, препаративные выходы целевых соединений достигаются лишь через 4–7 сут. Реакция хлорангидрида 2-этилгексановой кислоты с **108** в вышеприведенных условиях не идет и протекает лишь в присутствии безводного AlCl₃ с образованием соответствующего кетопероксида с выходом 35 %. Следует отметить, что реакция хлорангидрида бензойной кислоты с пероксиацетиленами серебра **108** не протекает даже при длительном кипячении реакционной смеси (в течение 7–10 сут) в присутствии AlCl₃ [86].

2.5. Синтез ди-трет-алкил(циклоалкил, аралкил)пероксиацетиленов ртути

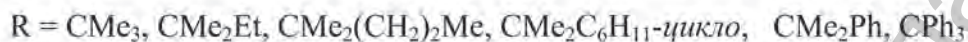
Разработан способ меркурирования 1-пероксиалкинов **46–51** тетраидомеркуратом калия в щелочной среде, протекающего с сохранением пероксидной связи O–O и образованием ацетиленовых ртутьсодержащих алкил(циклоалкил, аралкил)пероксидов (**7–12**). Для меркурирования пероксидов **46–51** был использован водный щелочной раствор K₂[HgI₄] (раствор Туле, d₂₀²⁰ 3.196 г/см³ –

промышленно выпускаемый реагент, широко применяемый в минералогии для отделения редких минералов, обладающих высокой плотностью, например алмазов или рубинов, от пустой породы) и диоксан в качестве растворителя [90, 91].



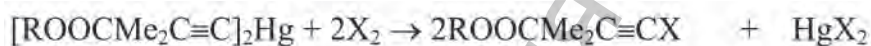
46-51

112 Выход 65-93%.



Синтезированные соединения **112** представляют собой кристаллические вещества или бесцветные жидкости. Пероксиды **112** хорошо растворимы в обычных органических растворителях и нерастворимы в воде, стабильны при хранении. Пероксиацетилены ртути **112** относительно термически устойчивые соединения, в отличие от пероксидов, имеющих атомы ртути, непосредственно связанные с О–О группой, и разлагающихся с заметной скоростью выше 90–100 °С, синтезированные пероксиды **112** активно разлагаются лишь при 140–150 °С.

2.5.1. Реакции пероксиацетиленов ртути с галогенами. Пероксиацетилены ртути **112** аналогично пероксиацетиленам серебра **108** являются удобными реагентами для синтеза галогенсодержащих пероксидов **109,110** [91]. Реакции пероксиацетиленов ртути **112** с бромом и иодом гладко протекают с замещением атома ртути на атом галогена. В результате этих реакций с высокими выходами были синтезированы 1-бром- **109** и 1-иодсодержащие **110** пероксиацетилены.



112

109,110 Выход 62-99%.



1-Бром- и 1-иодацетиленовые пероксиды преимущественно 1-бромацетиленовые пероксиды **109** использовались для синтеза диацетиленовых пероксидов **107** по реакции Ходкевича–Каджо [79–84].

3. ПРИМЕРЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ряд синтезированных третичных ацетиленовых спиртов и диолов проявили себя в качестве ценных синтонов для проведения на их основе дальнейших химических превращений [11–13, 15–17, 19, 27–30, 92–96].

Использование методов и приемов металлоорганической химии позволило разработать принципиально новую стратегию синтеза функционально замещенных ацетиленовых пероксидов [97–99].

Разработан удобный метод дериватографической оценки термической устойчивости синтезированных пероксидов, позволяющий сравнивать устойчивость и прочность пероксидной связи без применения трудоемкого титрования и приготовления растворов пероксидов в высококипящих растворителях [100, 101]. Путем применения квантово-химических расчетов для оценки прочности пероксидной связи и термодинамической устойчивости ряда ацетиленовых соединений получены ценные корреляционные зависимости, позволяющие предсказывать некоторые свойства, термоустойчивость и конфигурацию изомеров как для синтезированных соединений, так и для гипотетических структур [2, 3, 20, 48, 62–64, 100, 101].

Были исследованы термодинамические параметры теплот образования и энтальпии испарения некоторых из синтезированных кремний- и карборансодержащих ацетиленовых пероксидов [102–106], проводилось изучение особенностей полярографического восстановления ряда ацетиленовых пероксидов [107–110]. Исследован термолиз некоторых ацетиленовых пероксидов [111, 112].

Методом рентгеноструктурного анализа была определена абсолютная конфигурация нескольких «проблемных» пероксидов и ацетиленсодержащих соединений с целью подтверждения приписываемого им строения [20, 52, 113].

Для ряда ацетиленовых пероксидов проводилось изучение спектров поглощения в ультрафиолетовом диапазоне с целью оценки их фотоиницирующей способности образовывать свободные радикалы [114, 115].

Были исследованы особенности структурирования полиэтилена моно- и дизамещенными пероксиалкинами, в том числе содержащими кремниевые и карборановые фрагменты [116, 117], было установлено, что использование в качестве структурирующего агента ди(3-метил-3-трет-бутилперокси-1-бутирил)ртути, придает полиэтилену и его наполненным композициям повышенную биостойкость [118].

Отдельные представители синтезированных пероксидов проявили себя в качестве промоторов адгезии полимеров к металлам – это пероксиды, содержащие диацетиленовый фрагмент [119,120], ди(3-метил-3-трет-бутилперокси-1-бутирил)ртуть [121] и 4-метил-4-трет-бутилперокси-2-пентионат натрия [61].

Была исследована инициирующая активность ферроценсодержащих ацетиленовых пероксидов в процессе полимеризации стирола. Изучено влияние строения радикалов ферроценсодержащих ацетиленовых пероксидов на инициирующую активность пероксидов [122].

Заключение. Использование ацетиленовой связи в качестве структурного элемента для введения различных функциональных групп в молекулы алифатических, циклоалифатических, каркасных полициклических, ароматических, конденсированных ароматических соединений, в том числе и веществ природного происхождения, является примером направленного создания молекулярного дизайна и функционализации соединений различных классов. Все четыре атома углерода в соединениях, связанных ацетиленовой связью ($C^1-C^2\equiv C^3-C^4$), расположены на одной линии (расстояние между атомами (C^1-C^4) составляет около 4.15–4.20Å) [20, 52, 113], что позволяет избегать в ряде случаев стерических затруднений при монтаже объемных функциональных групп [45]. Очень высокая и довольно разнообразная химическая активность функционально монозамещенных алкинов обусловлена кислотным характером ацетиленового протона [pK_a ($-C\equiv CH$) 19–25] [123, 124]. Поэтому ацетилен и его производные можно считать перспективными и удобными реагентами в тонком органическом синтезе.

В данный обзор вошло более 100 оригинальных работ, выполненных за 25-летний период исследований и посвященных синтезу, изучению физико-химических свойств, спектральных характеристик и химических превращений примерно 2000 ацетилен- и пероксидсодержащих ацетиленовых соединений различных классов. Основателем этих работ был член-корреспондент АН БССР, доктор химических наук, профессор Ю. А. Ольдекоп, под руководством которого многие годы в Беларуси проводились исследования в области элементоорганической химии, химии металлоорганических соединений и пероксидов [125, 126].

Литература

1. Общая органическая химия / Под общ. ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 1. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения / Под ред. Дж. Ф. Стоддарта: Пер. с англ. / Под ред. Н. К. Кочеткова М.: Химия, 1981.
2. Зеленковский В. М., Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1989. № 4. С. 32–35.
3. Дикусар Е. А., Зеленковский В. М., Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 3. С. 44–49.
4. Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л. // Межвузов. сб. Органические пероксиды и гомолитические реакции с их участием. Волгоград, 1989. С. 9–18.
5. Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А. // Сб.: Химия и технология новых веществ и материалов / Под. ред. А. В. Бильдюкевича. Мн.: Технопринт, 2005. С. 230–245.
6. Ложеницына А. С., Чичкарева Г. Г., Власов В. М. Химия ацетилена. М.: Наука, 1968. С. 25–29.
7. Никитин В. И. Химия ацетилена. М.: Наука, 1968. С. 57–60.
8. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976. С. 276, 364.
9. Фукс Р., Вийе Г. Г. Химия ацетиленовых соединений. М.: Химия, 1973. С. 326–398.
10. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Мойсейчук К. Л. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 10. С. 1493–1497.

11. Ковальская С. С., Козлов Н. Г., Дикусар Е. А. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 8. С. 1167–1175.
12. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Ковальская С. С., Попова Л. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 320–323.
13. Бондарь Н. Ф., Ковальская С. С., Скупская Р. В., Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Лахвич Ф. А. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 11. С. 1654–1659.
14. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Попова Л. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОрХ. 1995. Т. 31. Вып. 4. С. 542–547.
15. Ковальская С. С., Козлов Н. Г., Дикусар Е. А. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 3. С. 399–405.
16. Бондарь Н. Ф., Ковальская С. С., Скупская Р. В., Пашковский Ф. С., Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Лахвич Ф. А. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 1. С. 35–40.
17. Ковальская С. С., Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Попова Л. А. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 9. С. 1292–1295.
18. Дикусар Е. А. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1488–1491.
19. Ковальская С. С., Козлов Н. Г., Дикусар Е. А. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 4. С. 518–522.
20. Козлов Н. Г., Дикусар Е. А., Зеленковский В. М., Поткин В. И., Широкий В. Л., Мурашко В. Л., Хрусталева В. Н., Антипин М. Ю. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 965–971.
21. Поткин В. И., Дикусар Е. А., Козлов Н. Г. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 9. С. 1316–1320.
22. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Поткин В. И., Мойсейчук К. Л. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2002. № 2. С. 66–72.
23. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Мойсейчук К. Л., Поткин В. И. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 8. С. 1144–1149.
24. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Мойсейчук К. Л. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 2. С. 202–206.
25. Поткин В. И., Дикусар Е. А., Вашкевич Е. В., Козлов Н. Г., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1492–1495.
26. Дикусар Е. А. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 10. С. 1499–1501.
27. Ковальская С. С., Козлов Н. Г., Дикусар Е. А. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 972–977.
28. Ковальская С. С., Козлов Н. Г., Дикусар Е. А. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 6. С. 853–858.
29. Ковальская С. С., Козлов Н. Г., Дикусар Е. А. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 5. С. 679–683.
30. Ковальская С. С., Козлов Н. Г., Дикусар Е. А. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 5. С. 701–708.
31. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Гуринова Е. С., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 1692–1697.
32. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 2. С. 291–294.
33. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 1. С. 81–85.
34. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л., Капсарова М. В. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1995. № 3. С. 67–72.
35. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Мойсейчук К. Л., Козлов Н. Г. // ЖОрХ. 1995. Т. 31. Вып. 3. С. 338–342.
36. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 11. С. 2604–2610.
37. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 8. С. 1810–1817.
38. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 5. С. 807–811.
39. Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Мурашко В. Л., Махнач С. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 791–797.
40. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Ольховик В. К. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1496–1500.
41. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Ольховик В. К., Матвеев Ю. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2003. № 3. С. 68–72.
42. Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Вашкевич Е. В., Козлов Н. Г., Поткин В. И., Мойсейчук К. Л. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 3. С. 396–400.
43. Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Зверева Т. Д., Махнач С. А., Филанчук Л. П. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 1813–1817.
44. Дикусар Е. А., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л., Ювченко А. П. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 2. С. 173–177.
45. Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Жуковская Н. А., Мурашко В. Л., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 1556–1559.
46. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 981–985.
47. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Зеленковский В. М., Жуковская Н. А., Мурашко В. Л., Залеская Е. Г., Мойсейчук К. Л., Ювченко А. П. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 8. С. 1352–1356.
48. Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Козлов Н. Г., Вашкевич Е. В., Махнач С. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 3. С. 393–395.
49. Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Козлов Н. Г., Попова Л. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 2. С. 245–248.

50. Дикусар Е. А., Вашкевич Е. В., Козлов Н. Г., Поткин В. И., Мойсейчук К. Л., Исакович О. И., Ювченко А. П. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 620–624.
51. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Попова Л. А., Мойсейчук К. Л., Ювченко А. П. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 625–629.
52. Дикусар Е. А., Широкий В. Л., Ювченко А. П., Бажанов А. В., Мойсейчук К. Л., Хрусталева В. Н., Антипин М. Ю. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 8. С. 1315–1321.
53. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Зверева Т. Д., Мурашко В. Л. // ЖОрХ. 2003. Т. 39. Вып. 2. С. 188–193.
54. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Зверева Т. Д., Мойсейчук К. Л. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1996. № 2. С. 119–121.
55. Дикусар Е. А., Широкий В. Л., Ювченко А. П., Исакович О. И., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 1. С. 51–54.
56. Петкевич С. К., Дикусар Е. А., Поткин В. И., Кабердин Р. В., Мойсейчук К. Л., Ювченко А. П., Курман П. В. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 642–650.
57. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Поткин В. И., Ювченко А. П., Ковганко Н. В. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 3. С. 376–382.
58. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Зеленковский В. М., Вашкевич Е. В., Ювченко А. П., Поткин В. И., Мойсейчук К. Л. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 1. С. 21–26.
59. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Ковальская С. С., Ювченко А. П., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 12. С. 1780–1784.
60. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Мойсейчук К. Л., Ювченко А. П. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 8. С. 1152–1157.
61. А. с. 1769972 СССР (1992). // Открытия. Изобретения. 1992. № 39. С. 23.
62. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Жуковская Н. А., Зеленковский В. М., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 204–212.
63. Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Зеленковский В. М., Мойсейчук К. Л. // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов (сентябрь 1990 г.). Горький, 1990. С. 23.
64. Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Зеленковский В. М., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 6. С. 984–988.
65. Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 2. С. 195–199.
66. Виленская М. Р., Петровская Г. А., Мамчур Л. Н., Пучин В. А. // ЖОХ. 1978. Т. 48. Вып. 8. С. 1735–1738.
67. Виленская М. Р., Петровская Г. А., Карпенко А. Н. // Вест. Львов. политехн. инст. 1981. № 149. С. 47–50.
68. А. с. 596588 СССР (1977) // Открытия. Изобретения. 1978. № 9. С. 73.
69. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 1. С. 143–148.
70. Дикусар Е. А., Бересневич Л. Б., Мойсейчук К. Л., Залеская Е. Г., Ювченко А. П. // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 4. С. 576–578.
71. Дикусар Е. А., Поткин В. И., Вашкевич Е. В., Козлов Н. Г., Кабердин Р. В. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 633–636.
72. Дикусар Е. А., Ковальская С. С., Вашкевич Е. В., Козлов Н. Г., Поткин В. И., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 1809–1812.
73. Шутова Т. Г., Агабеков В. Е., Дикусар Е. А., Ювченко А. П. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 3. С. 30–37.
74. Шостаковский М. Ф., Богданова Л. В. Химия диацетиленов. М.: Наука, 1971.
75. Арсланов В. В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 6. С. 1155–1189.
76. Дикусар Е. А., Зверева Т. Д., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л. // Программа и тез. докл. 1-й Республ. конф. по орган. химии «Органическая химия на рубеже XXI века» (25, 26 мая 1999 г.). Минск, 1999. С. 53.
77. Дикусар Е. А., Зверева Т. Д., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 977–980.
78. Жавнерко Г. К., Супиченко Г. Н., Агабеков В. Е., Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А., Галлямов М. О., Яминский И. В. // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 9. С. 1634–1638.
79. Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А., Ольдекоп Ю. А. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. Вып. 5. С. 1109–1110.
80. Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А., Ольдекоп Ю. А. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. Вып. 12. С. 2526–2530.
81. Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 4. С. 1160–1164.
82. Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Зверева Т. Д., Жуковская Н. А., Мойсейчук К. Л. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 8. С. 1140–1145.
83. Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А., Ольдекоп Ю. А. // Каталитические и иницирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Сб. науч. тр. Л., 1984. С. 84–91.

84. Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А., Ольдекоп Ю. А. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 2. С. 65–70.
85. Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Ольдекоп Ю. А. // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 5. С. 1189–1190.
86. Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А., Жуковская Н. А., Ольдекоп Ю. А. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 7. С. 1587–1593.
87. Шутова Т. Г., Бутовская Г. В., Агабеков В. Е., Дикусар Е. А., Ювченко А. П. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 2. С. 43–49.
88. Шутова Т. Г., Бутовская Г. В., Агабеков В. Е., Мойсейчук К. Л. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. Вып. 1. С. 34–39.
89. Шутова Т. Г. Механизм и кинетические закономерности термо- и фотораспада 3-метил-3-трет-бутилперокси-1-бутинилсеребра в жидкой фазе и тонких пленках: // Автореф. дис. ... канд. хім. навук. Мн., 1997.
90. Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А., Жуковская Н. А., Ольдекоп Ю. А. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 8. С. 1914–1915.
91. Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А., Жуковская Н. А., Ольдекоп Ю. А. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 9. С. 2025–2030.
92. Мойсейчук К. Л., Лившиц Ф. З., Ювченко А. П., Тычинская Л. Ю., Дикусар Е. А., Ольдекоп Ю. А. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 3. С. 605–609.
93. Мойсейчук К. Л., Лившиц Ф. З., Ювченко А. П., Тычинская Л. Ю., Дикусар Е. А., Ефимова Л. А. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 8. С. 1824–1827.
94. Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А. // ЖОрХ. 1992. Т. 28. Вып. 8. С. 1561–1565.
95. Мойсейчук К. Л., Лившиц Ф. З., Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Ольдекоп Ю. А. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 4. С. 967–968.
96. Шутова Т. Г., Скаковский Е. Д., Агабеков В. Е., Мурашко В. Л., Дикусар Е. А. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 4. С. 672–677.
97. Yuvchenko A. P., Moiseichuk K. L., Dikusar E. A. // Programme, abstracts and participants of XYth international conference on organometallic chemistry. August 9–14, 1992. Warsaw, Poland, 1992. P. 200.
98. Dikusar E. A., Yuvchenko A. P., Moiseichuk K. L. // Abstracts of XIth FECHEM conference on organometallic chemistry. 10–15 September 1995. Parma, Italy, 1995. P. 196.
99. Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л. // Пленарные доклады «Достижения и перспективы химической науки». XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (21–26 сентября 2003 г.). Казань, 2003. Т. 2. С. 449.
100. Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Зеленковский В. М., Прокопчук Н. Р., Филанчук Л. П., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 1. С. 111–118.
101. Ювченко А. П., Прокопчук Н. Р., Дикусар Е. А., Зеленковский В. М., Филанчук Л. П., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 1119–1125.
102. Дібрівний В., Луців Г., Пістун З., Ювченко А., Дікусар Е. // Вісник Державного університету «Львівська політехніка». 1997. № 332. С. 156–158.
103. Дибривный В. Н., Луцив Г. В., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Ювченко А. П., Дикусар Е. А. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 12. С. 2254–2256.
104. Дибривный В. Н., Мельник Г. В., Кочубей В. В., Бутылина Н. А., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Ювченко А. П., Дикусар Е. А. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 2. С. 232–238.
105. Пістун З. Е. Термодинамічні властивості пероксидних похідних карборанів-12: Автореф. дис. ... канд. хім. навук. Львів, 1997.
106. Мельник Г. В. Термодинамічні властивості кремніймісних ацетиленових пероксидів: Автореф. дис. ... канд. хім. навук. Львів, 2000.
107. Ковбуз М. А., Горбачевская К. Р., Ювченко А. П., Дикусар Е. А., Панчак Н. Б. // Вестн. Львов. ун-та. Сер. хим. 1985. Вып. 26. С. 36–40.
108. Горбачевская К. Р., Яцишин М. Н., Шварчовская Н. Л., Ковбуз М. А., Дикусар Е. А., Ювченко А. П. // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 1875–1877.
109. Шварчовская Н. Л., Горбачовская К. Р., Яцишин М. Н., Ковбуз М. А., Дикусар Е. А., Зеленковский В. М., Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 5. С. 829–832.
110. Шварчовська Н. Л. Реакційна здатність пероксидів алкінів в гомо- і гетеролітичних перетвореннях: Автореф. дис. ... канд. хім. навук. Львів, 1997.
111. Супиченко Г. Н., Скаковский Е. Д., Агабеков В. Е., Мурашко В. Л., Дикусар Е. А., Багуцкий В. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 4. С. 50–53.
112. Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Гайдукевич О. А., Дикусар Е. А., Рыков С. В. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. ст. 2005. Вып. 12. Ч. 2. Йошкар-Ола-Уфа-Казань-Москва, 2005. С. 194–197.
113. Ляхов А. С., Ивашкевич Л. С., Ювченко А. П., Говорова А. А., Петрусевич Ю. И. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 6. С. 1054–1056.
114. Dikusar E. A. TRC Spectra Data. Ultraviolet. // Ed. Hall K. R., Frenkel M. Published by: Thermodynamics Research Center. The Texas A&M University System College Station, TX 77843–3111. September 1, 1997. Issue N. 20. Serial No. 1412–1465.

115. Dikusar E. A. TRC Spectra Data. Ultraviolet. // Ed. Hall K. R., Frenkel M. Published by: Thermodynamics Research Center. The Texas A&M University System College Station, TX 77843–3111. March 1, 1999. Issue N. 23. Serial No. 1627–1701.

116. Ювченко А. П., Маркина А. Я., Прокопчук Н. Р., Дикусар Е. А. // ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 1. С. 132–135.

117. Ювченко А. П., Маркина А. Я., Прокопчук Н. Р., Зверева Т. Д., Дикусар Е. А., Паплевко И. Г. // ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 3. С. 472–475.

118. Ювченко А. П., Фирсов Ю. И., Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А., Малама А. А., Миронова С. Н., Филимонова Т. В. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1992. № 2. С. 105–107.

119. А. с. 1234408 СССР (1986) // Открытия. Изобретения. 1986. № 20. С. 22.

120. А. с. 1423572 СССР (1988) // Открытия. Изобретения. 1988. № 34. С. 26.

121. А. с. 1502400 СССР (1989) // Открытия. Изобретения. 1989. № 31. С. 21.

122. Степин С. Г., Степина О. С., Дикусар Е. А., Широкий В. Л. // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 9. С. 1519–1522.

123. Реутов О. А., Белецкая И. П., Бутин К. П. СН-Кислоты. М.: Наука, 1980.

124. Щелкунов А. В., Васильева Р. Л., Кричевский Л. А. Синтез и взаимные превращения монозамещенных ацетиленов. Алма-Ата, 1976.

125. Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А. Введение в элементоорганическую химию. Мн.: Наука и техника, 1973.

126. Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А. Синтез металлоорганических соединений декарбоксилированием ацилатов металлов. Мн.: Наука и техника, 1976.

E. A. DIKUSAR, A. P. YUVCHENKO, K. L. MOISEICHUK, N. G. KOZLOV, V. I. POTKIN

FUNCTIONALLY SUBSTITUTED LITHIUM, COPPER, SILVER AND MERCURY ACETYLIDES

Summary

The review deals with synthesis and investigation of physical and chemical properties of functional substituted acetylenides of lithium, copper, silver, mercury, as well as triple bond compounds prepared from them.

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

ЮРИЙ АРТУРОВИЧ ОЛЬДЕКОП
(К 90-летию со дня рождения)

17 ноября 2008 г. исполнилось 90 лет со дня рождения выдающегося ученого, члена-корреспондента Национальной академии наук Беларуси, доктора химических наук, профессора Юрия Артуровича Ольдекопа.

Ю. А. Ольдекоп родился в Варнавинском районе Горьковской (ныне Нижегородской) области. В 1941 г. окончил Горьковский государственный университет. С началом Великой Отечественной войны был призван в армию, а в 1942 г. стал курсантом Саранского пехотного училища, откуда был демобилизован по состоянию здоровья после тяжелой болезни. Осенью 1942 г. он начал работать в Горьковском государственном университете.

Юрий Артурович формировался как ученый под руководством двух выдающихся химиков – профессора (впоследствии члена-корреспондента АН СССР) А. Д. Петрова и профессора (позднее академика АН СССР, лауреата Ленинской премии) Г. А. Разуваева. А. Д. Петров был его научным руководителем во время учебы в аспирантуре. В 1946 г. Ю. А. Ольдекоп защитил кандидатскую диссертацию. Работая на кафедре органической химии Горьковского госуни-



верситета вначале ассистентом, а с 1949 г. доцентом, Юрий Артурович совместно с Г. А. Разуваевым выполнил цикл работ по гомолитическому распаду металлоорганических соединений (МОС) в растворах. Особый интерес представляют его пионерские работы по фотохимическому распаду МОС. В результате проведенных исследований были выявлены основные закономерности поведения свободных радикалов различного строения и сделан заметный вклад в молодой тогда раздел химической науки – химию свободных радикалов в жидкой фазе. Полученные результаты были обобщены Ю. А. Ольдекопом в его докторской диссертации, которую он защитил в 1955 г. в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

После защиты докторской диссертации Ю. А. Ольдекоп переезжает в г. Минск и в 1956 г. возглавляет лабораторию органической химии Института химии АН БССР (ныне лаборатория элементоорганических соединений ИФОХ НАН Беларуси). Им сформировано три основных направления исследований в лаборатории: химия МОС, химия полихлорорганических соединений и химия органических и элементоорганических пероксидов.

Ю. А. Ольдекоп внес большой вклад в химию органических соединений ртути. Им (совместно с Г. А. Разуваевым и Н. А. Майером) открыта и подробно изучена реакция инициированного декарбокислирования диацилатов ртути, приводящая к образованию ртутно-органических соединений. Исследование этой реакции позволило получить ряд новых сведений о поведении свободных радикалов, на ее основе разработаны удобные способы получения ртутно-органических соединений различных классов.

Значительные работы выполнены Ю. А. Ольдекопом в области органической химии переходных металлов. Под его руководством разработаны оригинальные электрохимические пути син-

теза металлоценовых и металлокарборановых соединений железа, кобальта и никеля, найдены неизвестные ранее превращения металлокарборанов, получены соединения ранее неописанных типов, созданы пути синтеза большого числа металлоценовых соединений ниобия и титана – органическая химия этих металлов, особенно первого, ранее была изучена очень мало. Среди полученных соединений выявлены эффективные катализаторы синтеза замещенных пиридинов.

Ю. А. Ольдекопом развит оригинальный путь синтеза полихлорорганических соединений, основанный на гомолитической димеризации и дегидродимеризации низших полихлоралкенов и алканов. Это дает возможность получать полихлоруглеводороды более сложного строения, синтез которых иными методами затруднен. На их основе получены полигалогенбутADIены и полигалогеннитробутADIены, оказавшиеся ценными исходными веществами для синтеза разнообразных, труднодоступных иными путями полифункциональных органических соединений различных классов – нитрополихлорсульфидов, нитродиендиаминов, полихлорсульфониламидов, хлоркарбоновых кислот, полихлоркетонов, разнообразных гетероциклических соединений. Среди синтезированных веществ выявлены эффективные пестициды, микробициды для защиты промышленных материалов от биоповреждений, соединения с противоопухолевой активностью и с другими полезными свойствами. В ходе исследований разработан новый метод построения изотиазольного цикла, обнаружен ряд перегруппировок свободных радикалов, идущих путем 1,2-миграции атома хлора; ранее были известны лишь единичные примеры перегруппировок такого типа.

Под руководством Ю. А. Ольдекопа разработан ряд оригинальных методов получения органических и элементоорганических пероксидов различных классов. Среди них общий метод синтеза диацилпероксидов окислением альдегидов в присутствии ангидридов карбоновых кислот, способ введения функциональных групп в молекулы диалкилпероксидов, получение пероксидных производных карборанов. Созданы нетрадиционные пути синтеза кремнийорганических пероксидов, гемгидропероксипероксидов; получены важные данные о неизвестных ранее превращениях пероксиалкинов по терминальной ацетиленовой группировке с сохранением пероксидной группы, предложены новые реагенты и катализаторы, ранее неиспользованные в химии пероксидов, в частности, пероксибромацетилены, пероксиацетилениды ртути и серебра, ацетаты закисной ртути, волокнистые иониты. Среди большого числа вновь синтезированных пероксидов выявлены новые эффективные иницирующие, структурирующие, промотирующие адгезию добавки к полимерным материалам, соединения для формирования тонких пленок, добавки специального назначения и др.

Юрий Артурович опубликовал более 420 работ, в том числе 50 авторских свидетельств и 2 монографии. Более 25 лет он преподавал в вузах, в том числе 14 лет в Белорусском государственном университете, пройдя путь от ассистента до профессора. В течение многих лет был членом Бюро Отделения химических и геологических наук Академии наук Беларуси, редколлегии журнала «Весті Акадэміі навук БССР, серыя хімічных навук», ряда научных советов Академии наук СССР. Активно участвовал в работе руководящих органов ВХО им. Д. И. Менделеева и общества «Знание». Научные заслуги Ю. А. Ольдекопа отмечены правительственными наградами: орден Дружбы народов, юбилейная медаль «За доблестный труд. В ознаменование 100-летия со дня рождения В. И. Ленина».

Юрий Артурович Ольдекоп обладал большой эрудицией в различных областях знаний, умел собирать вокруг себя и поддерживать научную молодежь, обладал талантом мудрого руководителя. Он подготовил 3 докторов и 27 кандидатов химических наук. Созданные им научные направления продолжают развиваться его учениками и последователями.

Все, кто знал Юрия Артуровича, будут всегда помнить этого выдающегося ученого и незаурядного человека.

*С. К. РАХМАНОВ, Н. П. КРУТЬКО, А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ, В. С. СОЛДАТОВ,
В. Е. АГАБЕКОВ, Ф. А. ЛАХВИЧ, Н. А. МАЙЕР, В. И. ПОТКИН, В. А. КНИЖНИКОВ,
Р. В. КАБЕРДИН, К. Л. МОЙСЕЙЧУК, А. А. ЭРДМАН, А. П. ЮВЧЕНКО*

РЕФЕРАТЫ

УДК 541

Крутько Н. П. **Об итогах научной, научно-технической и инновационной деятельности Отделения химии и наук о Земле НАН Беларуси** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 4–11.

Представлены итоги научной, научно-технической и инновационной деятельности учреждений Отделения химии и наук о Земле по результатам работы в 2006–2008 гг. Определены основные задачи, требующие решения для обеспечения параметров, заложенных в программе социально-экономического развития Республики Беларусь на 2006–2010 гг. по развитию национальной экономики, энерго- и ресурсосбережению, наращиванию экспортного потенциала страны, усилению вклада химии и наук о Земле в инновационное развитие Республики Беларусь.

УДК 546.59 + 546.185

Лесникович А. И., Воробьева С. А., Селевич А. Ф. **Инженерно-химический подход к получению и использованию некоторых солей и нанодисперсных материалов** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 12–27.

Авторский обзор работ, выполненных инженерно-модифицированными химическими методами с целью получения наноразмерных компонентов различных материалов и синтеза фосфатов трехвалентных металлов, объединенными идеей проведения реакции в тонком слое, включая межфазную границу. Приведены данные по синтезу, свойствам и применению наноразмерных Au, Ag, Pd, Ni, Co, Cu, Pd/Ni, Pd/Co, CuO, ZnO, CdS, Cu(OH)₂ и др.

Рассмотрены результаты исследования взаимодействия в системах M₂O₃–P₂O₅–H₂O (M – трехвалентный металл) с использованием специально разработанного метода тонкого слоя. Для каждой из систем определены ряды последовательно кристаллизующихся фосфатов металлов при повышении температуры и/или снижении влагосодержания исходных композиций. Разработаны надежные методики получения нескольких сотен известных и более 80 впервые полученных соединений, которые охарактеризованы и идентифицированы с применением рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, химического и термического анализов, бумажной хроматографии. Рассмотрены применение и перспективы использования полученных материалов и синтезированных фосфатов.

Табл. 4. Библиогр. – 88 назв.

УДК 544.43:541.515:544.023.2

Шутова Т. Г., Агабеков В. Е. **Мультислойные пленочные структуры на основе полифенолов и их антиоксидантные свойства** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 28–40.

Изучены кинетические закономерности взаимодействия стабильных катион-радикалов диаммониевой соли 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) (ABTS⁺) с моно- и мультислоями танниновой кислоты, (-)-эпигаллокатехин галлата и теарубигина, сформированными методом послойного осаждения с поли(аллиламин гидрохлоридом) или желатином, и специфика проявления полифенолами антиоксидантных свойств в мультислоях по сравнению с гомогенными системами.

Табл. 2. Ил. 7. Библиогр. – 55 назв.

УДК 662.642.2:662.732

Лиштва И. И., Фалюшин П. Л. **Проблемы и перспективы энерготехнологического использования бурых углей и горючих сланцев месторождений Беларуси** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 41–54.

На основании исследования химического состава и свойств технологической пробы бурых углей Бриневского месторождения показано, что этот вид твердого топлива, кроме прямого сжигания, может быть использован для термохимической переработки с получением высококалорийных энергоносителей.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. – 19 назв.

УДК 551.14:539.49

Кудельский А. В. **Глубинная вода и геофлюиды в земной коре и верхней мантии** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 55–71.

Охарактеризовано физико-химическое состояние воды в различных термобарических условиях земных недр, установлены две группы геофлюидальных систем: суб- и надкритических для воды (соответственно 374–450 > T °C > 374–450), которые вместе с гидрогеологической системой структурированных вод составляют гидрофизическую, гидро- и флюидогеологическую зональность литосферы. На основе анализа тепловых характеристик литосферы крупных тектоноформ Беларуси определены глубинные границы существования как структурирован-

ной воды, так и формирующихся с ее участием надкритических геофлюидов, ответственных за перераспределение поликомпонентных продуктов дегазации мантии и нижнекоровых продуктов жесткого метаморфизма горных пород. С учетом современного состояния наук о Земле разработана гидро- и флюидогеологическая зональность литосферы и верхней мантии как основа для решения научно-практических проблем тектонофизики, минерагении, гидрогеологии, генезиса и распределения разнотипных полезных ископаемых.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 52 назв.

УДК 551.435.2(476)

Махнач Н. А., Матвеев А. В. **Подземная химическая денудация на территории Беларуси** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 72–76.

На основании данных о межном водном стоке рек с площадями бассейнов от 500 до 2000 км² и о химическом составе грунтовых вод выявлена пространственная изменчивость модуля подземной химической денудации (ПХД). Средняя величина ПХД на территории страны составляет 15,5 т/км² в год. Максимальная ПХД (>20 т/км² в год) отмечается в западной части центральной широтной полосы Беларуси; минимальная (<10 т/км² в год) – в восточной части Брестского Полесья и в Гомельском Полесье; умеренная (10–20 т/км² в год) – на основной части Поозерья, в восточных частях Центрально-Белорусских возвышенностей и равнин Предполесья, в западной части Брестского Полесья. Величина модуля ПХД прямо связана с интенсивностью подземного водного стока, степенью расчлененности рельефа и карбонатностью четвертичных отложений. Поверхность Беларуси понижается за счет ПХД в среднем на 10 мм за 1000 лет. Темпы подземного выноса литогенных компонентов изменяются в последовательности: HCO₃⁻ (7,6 т/км² в год) > Ca²⁺ (4,8) > Mg²⁺ (1,2) > SiO₂ (0,9) > Na⁺ (0,8) > K⁺ (0,2 т/км² в год).

Ил. 1. Библиогр. – 14 назв.

УДК 547.466:547.057

Тростянка И. В., Долгопалец В. И., Кисель М. А., Лахвич Ф. А. **Препаративные методы синтеза 5-аминолевулиновой кислоты** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 77–82.

Рассматриваются различные подходы к препаративному синтезу 5-аминолевулиновой кислоты, направленные на оптимизацию промышленного производства этого важного соединения. Детально описаны методы синтеза 5-аминолевулиновой кислоты на основе пятичленных гетероциклических соединений в качестве доступного исходного сырья.

Библиогр. – 45 назв.

УДК 541.64.02/04

Капущкий Ф. Н., Торгашов В. И., Зубец О. В., Герт Е. В., Джонс Д. Л., Финк Г. П. **Деактивация однолетнего растительного сырья в условиях азотнокисло-натронного способа получения целлюлозы** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 83–86.

Установлена пригодность азотнокисло-натронного способа делигнификации растительного сырья для переработки загрязненных радионуклидами сельскохозяйственных отходов в целлюлозные полуфабрикаты и нитролигнин, отвечающие нормам радиационной чистоты. Отделение от растительной ткани и локализация ~ 95% радиоактивных минеральных компонентов достигаются на первой кислотной стадии процесса, а полученные на второй стадии щелочные экстракты нитролигнина относительно слабоактивны. Благодаря этому хозяйственная реабилитация экологически проблемных территорий может включать в себя не только возделывание агрокультур с целью получения из их семян радиоактивночистых спирта и масел, как это давно практикуется, но и переработку основного аккумулятора радиоактивности – соломы агрокультур в коммерчески ценную товарную продукцию. Показана возможность применения наравне с соломой хлебных злаков, стеблей масличных культур (рапс, соя) для получения целлюлозных полуфабрикатов, отвечающих по составу и физико-механическим показателям нормативам целлюлозно-бумажного производства.

Табл. 3. Библиогр. – 8 назв.

УДК 541.183

Комаров В. С., Леоненко Л. И., Ратько А. И. **Структура гелей диоксида титана и кремниевой кислоты в зависимости от концентрации исходных растворов и температуры их получения** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 87–91.

Изучены структурные параметры диоксида титана и кремния в зависимости от условий их получения: концентрации исходного раствора и температуры. Показано, что сорбционный объем и удельная поверхность диоксида титана с ростом концентрации исходного раствора и температуры его осаждения уменьшается вследствие его кристаллизации. Аналогичный характер структурных изменений происходит и в случае диоксида кремния. С точки зрения положений коллоидной химии даны объяснения этим изменениям.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 29 назв.

УДК 541.183.3:547.466

Куваева З. И., Водопьянова Л. А., Ковальчук И. В., Солдатов В. С. **Экстракция аргинина из водно-солевых растворов** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 92–96.

Изучена экстракция аргинина (Arg) из водных растворов на фоне NaCl (0.1 моль/л) жидкими сульфокатионитами в широком интервале изменения pH и концентрации аминокислоты. В качестве сульфокатрионитов использовали октановый раствор динонилнафталинсульфокислоты (HD) (экстрагент А) и экстрагент, представляющий собой октановый раствор HD с 20 об.% высшего спирта (экстрагент В). Установлено увеличение избирательности экстрагента В

по отношению к двухзарядному катиону Ag^{2+} , что может быть обусловлено проявлением эффекта сольватации недиссоциированной карбоксильной группы аминокислоты нанололом.

Ил. 4. Библиогр. – 7 назв.

УДК 678.675:621.892

Кудина Е. Ф., Плескачевский Ю. М. **Термодеструкция фенилона, модифицированного органосиликатными наполнителями** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 97–103.

Исследован механизм и определены кинетические параметры термической деструкции композиционных материалов на основе фенилона С-2, модифицированного высокодисперсными металло-органосиликатами. Установлено, что наиболее перспективными наполнителями для повышения термостойкости фенилона С-2 и замедления процесса термодеструкции материала являются наполнители на основе эпоксисиликатной матрицы с интеркалированными атомами железа или кобальта.

Ил. 1. Библиогр. – 13 назв.

УДК 547.362

Дикусар Е. А., Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л., Козлов Н. Г., Поткин В. И. **Функционально замещенные ацетилениды лития, меди, серебра и ртути** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 104–123.

Обзор посвящен синтезу, изучению химических реакций и практическому применению функционально замещенных ацетиленидов лития, меди, серебра и ртути и исследованию ацетиленсодержащих соединений, полученных на их основе. В обзор вошли преимущественно работы авторов, выполненные и опубликованные за период с 1983 по 2007 г. Представлено более 100 оригинальных работ, выполненных за 25-летний период исследований и посвященных синтезу, изучению физико-химических свойств, спектральных характеристик и химических превращений примерно 2000 ацетилен- и пероксисодержащих ацетиленовых соединений различных классов.

Библиогр. – 126 назв.