БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY

Издается с января 1969 г.
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.
Серия 2, Химия. Биология. География»)

Выходит один раз в полугодие

1 **2020**

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор — **ИВАШКЕВИЧ О. А.** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук; первый проректор Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: ivashkevicho@bsu.by

Ответственный секретарь — **ВОРОБЬЕВА С. А.** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.
E-mail: vorobyova@bsu.by

Агабеков В. Е. Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Бильдюкевич А. В. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Боднарь И. В. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь.
Воробьева Т. Н. Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
Егоров В. В. Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
Керстинг Б. Институт неорганической химии Лейпцигского университета, Лейпциг, Германия.
Кокорин А. И. Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия.
Кулак А. И. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Свиридов Д. В. Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
Усанов С. А. Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief — **IVASHKEVICH O. A.**, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); first vice-rector of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: ivashkevicho@bsu.by

Executive secretary — **VOROBYOVA S. A.**, PhD (chemistry); leading researcher at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: vorobyova@bsu.by

Agabekov V. E. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Bil'dukevich A. V. Institute of Physical Organic Chemistry, Minsk, Belarus.
Bodnar I. V. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus.
Egorov V. V. Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Kersting B. Institute of Inorganic Chemistry of the Leipzig University, Leipzig, Germany.
Kokorin A. I. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
Kulak A. I. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Sviridov D. V. Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Usanov S. A. National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Vorobyova T. N. Belarusian State University, Minsk, Belarus.

Оригинальные статьи

Original papers

УДК 543.257.2+661.183.2

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН − НЕФТЕПРОДУКТ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

И. В. РЕЗНИКОВ[1)]***, Т. А. САВИЦКАЯ***[1)]***, Д. Д. ГРИНШПАН***[2)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь*

Реологическим методом изучены особенности структуры дисперсий гидрофобизированного гидролизного лигнина в товарной нефти, дизельном топливе и индустриальном масле. Установлено, что при содержании гидролизного лигнина более 20 мас. % формируются коагуляционно-тиксотропные структуры с псевдопластическим характером течения. Рассчитанные в рамках теории эластичного флока параметры структурообразования позволили охарактеризовать дисперсии в дизельном топливе как наименее структурированные. В соответствии с теорией диффузионно-лимитированной агрегации рассчитана компьютерная модель агрегата частиц гидролизного лигнина в дизельном топливе и с помощью предложенной методики компьютерного анализа цифровых фотографий установлена его внутренняя структура. Использовано машинное обучение для прогнозирования

Образец цитирования:
Резников ИВ, Савицкая ТА, Гриншпан ДД. Структурообразование в бинарных системах гидролизный лигнин – нефтепродукт и термохимические превращения композитов на их основе. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;1:3–18.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-3-18

For citation:
Reznikov IV, Savitskaya TA, Grinshpan DD. Structure formation in binary systems hydrolysis lignin – oil product and thermochemical transformations of composites on their basis. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;1:3–18. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-3-18

Авторы:
Иван Вадимович Резников – аспирант кафедры физической химии химического факультета. Научный руководитель – Т. А. Савицкая.
Татьяна Александровна Савицкая – кандидат химических наук; профессор кафедры физической химии, заместитель декана по научной работе химического факультета.
Дмитрий Давидович Гриншпан – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Authors:
Ivan V. Reznikov, postgraduate student at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.
ivanreznikov@gmail.com
Tatyana A. Savitskaya, PhD (chemistry); professor at the department of physical chemistry and deputy dean for research, faculty of chemistry.
savitskayata@bsu.by
Dmitry D. Grinshpan, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.
grinshpan@bsu.by

CC BY NC

оптимальных условий получения из гидролизного лигнина мезопористых активированных углей. Экспериментально полученные по рассчитанной методике угли характеризуются суммарным объемом пор (0,95 ± 0,05) см^3/г и площадью поверхности по БЭТ (1700 ± 85) м^2/г, что соответствует прогнозным параметрам.

Ключевые слова: гидролизный лигнин; нефтепродукты; структура; машинное обучение; активированный уголь; реология.

STRUCTURE FORMATION IN BINARY SYSTEMS HYDROLYSIS LIGNIN − OIL PRODUCT AND THERMOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF COMPOSITES ON THEIR BASIS

I. V. REZNIKOV [a]***, T. A. SAVITSKAYA*** [a]***, D. D. GRINSHPAN*** [b]

[a]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[b]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

Corresponding author: T. A. Savitskaya (savitskayata@bsu.by)

Rheological properties of hydrophobized hydrolysis lignin dispersions in tank oil, diesel fuel, and industrial oil were under study. It was found that at the hydrolysis lignin content of more than 20 wt. %, a coagulation-thixotropic structure with a pseudoplastic flow pattern is formed. The parameters of structure formation calculated within the theory of elastic flocks made it possible to characterize dispersions in diesel fuel as least structured. In accordance with the theory of diffusion-limited aggregation, a computer model of the aggregate of hydrolytic lignin particles in diesel fuel was calculated and its internal structure was established using the proposed method of computer analysis of digital photographs. Machine learning was used to predict the optimal conditions for the production of mesoporous activated carbons from hydrolysis lignin. Experimentally obtained carbons are characterized by total pore volume of (0.95 ± 0.05) cm^3/g and BET surface area of (1700 ± 85) m^2/g, that corresponds to the predicted parameters.

Keywords: hydrolysis lignin; oil products; structure; machine learning; activated carbon; rheology.

Введение

Гидролизный лигнин (ГЛ) – побочный продукт одноименных производств. Только в Беларуси его скопилось по различным данным от $3 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^6$ т [1]. Сегодня единственным вариантом промышленного использования ГЛ является сжигание, что экономически неоправданно, поскольку из влажного лигнина, находящегося в отвалах, необходимо предварительно удалить воду. Предложения по применению ГЛ в качестве добавки в буровые растворы, полимерного наполнителя не нашли широкого промышленного применения в производстве пластмасс и керамики, нитролигнина, удобрений, сырья для пиролиза и получения жидкого топлива и др. [2]. Разработанная в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем БГУ технология гидрофобизации ГЛ позволяет использовать его в качестве сорбента нефти и нефтепродуктов, который в течение нескольких секунд превращает эти жидкости в твердые высококалорийные композиционные топлива. Эта область требует знания физико-химических свойств дисперсий ГЛ в нефтепродуктах и условий их превращения в твердую гидрофобную массу. К настоящему моменту по данной технологии на Бобруйском заводе биотехнологий произведено более $3 \cdot 10^3$ т сорбента, предназначенного для ликвидации аварийных разливов нефти и утилизации отработанных нефтепродуктов.

До сих пор остается нереализованным в промышленном масштабе процесс получения из ГЛ активированного угля (АУ). Многочисленные предложения по его изготовлению не только из ГЛ, но и из другого лигнинсодержащего растительного сырья [3] также не нашли практического применения из-за реальных трудностей воспроизведения технологии в случае изменения источника лигнинсодержащего сырья и химических реагентов, используемых для его активации.

Цель работы – установить механизм структурообразования в нефтелигниновых дисперсиях с помощью реологических исследований и создания компьютерных моделей, оценить возможности использования искусственного интеллекта, в частности методов машинного обучения, для оптимизации процесса термохимического превращения ГЛ в АУ.

Реагенты и методики исследования

В качестве исходного использовали ГЛ из отвалов ОАО «Бобруйский завод биотехнологий» (Беларусь). Подготовка образцов ГЛ для исследования включала отсеивание механических примесей (песка и целлолигнина) с помощью сита с диаметром ячейки 1 мм, отмывку и нейтрализацию до значения pH 6,5–7,5, сушку при 105 °С в течение 4 ч и дополнительное фракционирование на сите с диаметром ячейки 0,8 мм. Содержание влаги в образцах высушенного ГЛ составляло (5,5 ± 0,5) %, насыпная плотность – (250 ± 10) кг/м^3, зольность – (3,0 ± 0,5) %. Подготовленный таким образом ГЛ рассматривали как гидрофобизированный.

В качестве дисперсионной среды использовали товарную нефть (ТН) Речицкого нефтяного месторождения и промышленные нефтепродукты: дизельное топливо (ДТ) и индустриальное масло (ИМ), характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики нефти и нефтепродуктов

Table 1

Characteristics of oil and oil products

Среда	Плотность, г/см^3	Поверхностное натяжение, $\sigma \cdot 10^3$, Н/м	Вязкость, мПа · с
Нефть товарная, ГОСТ Р 51858-2002	0,81	28,6	134,9
Дизельное топливо (ДТ-Л-К5), ГОСТ 305-82	0,80	30,8	5,9
Индустриальное масло (И-50А), ГОСТ 20799-88	0,83	27,8	230,1

Дисперсии ГЛ готовили непосредственно перед проведением измерений путем перемешивания компонентов лопастной мешалкой *IKA Werke* (Германия) в течение 10 мин со скоростью 500 об/мин.

Реологические измерения осуществляли на ротационном реометре Brookfield R/S (*Brookfield*, США) в диапазоне скоростей сдвига 50–1200 с$^{-1}$, которые с помощью специальной программы можно увеличивать ступенчато. После достижения максимального заданного значения скорости сдвига вращение измерительного цилиндра ступенчато уменьшали до начального. Для расчета реологических параметров была выбрана модель эластичного флока, использующая обобщенное уравнение Кэссона [4; 5]:

$$\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{\tau_C^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{\chi}{\dot{\gamma}^{\frac{1}{2}}}} + \eta_C^{\frac{1}{2}} \dot{\gamma}^{\frac{1}{2}},$$

где τ – напряжение сдвига; τ_C – критическое напряжение сдвига по Кэссону, имеющее смысл предельного напряжения сдвига и характеризующее структурированность системы; χ – параметр, эквивалентный размеру флоков при низких значениях скоростей сдвига; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига; η_C – вязкость по Кэссону, определяемая как

$$\eta_C^{\frac{1}{2}} = \eta_0^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{1 - k_1 \Phi} \right)^{A_1},$$

здесь η_0 – вязкость среды; k_1, A_1 – гидродинамические коэффициенты, описывающие поведение частиц при различных напряжениях сдвига; Ф – объемная доля дисперсной фазы.

Силу взаимодействия частиц во флоке рассчитывали как в [6]:

$$\bar{F}_A = 36 \tau_{0C} \left(\frac{A_2^2}{2A_2 + 1} \right),$$

где $\tau_{0C}^{\frac{1}{2}}$ – коэффициент, являющийся характеристикой прочности структуры системы:

$$\tau_C^{\frac{1}{2}} = \tau_{0C}^{\frac{1}{2}} \left(\left(\frac{1}{1 - k_2 \Phi} \right)^{A_2} - 1 \right);$$

k_2, A_2 – гидродинамические коэффициенты, описывающие поведение агрегатов при различных скоростях сдвига.

Используя значение $\bar{F}_A$, находили количество частиц во флоке

$$N = \frac{\bar{F}_A}{\eta_0 \dot{\gamma} \chi^2 w r^2},$$

где w – содержание ГЛ; r – размер флока.

В выбранной модели в качестве флока рассматривали агрегат частиц ГЛ с инклюдированной жидкостью. Для изучения строения такого агрегата была разработана методика компьютерного анализа цветных микрофотографий, которые получали с помощью цифровой камеры Canon Power Shot A540 (Япония) и оптического микроскопа Amplival (*Carl Zeiss*, Германия) при общем увеличении 25,2 раза (×4 – увеличение камеры, ×6,3 – увеличение микроскопа). В работе использовали цветовые модели RGB, CIE, XYZ, YIQ, в которых данные имеют числовой вид. Например, в модели RGB каждый цвет представляет собой смесь красного (*red*), зеленого (*green*) и синего (*blue*).

Путем термохимического превращения композитов ГЛ – нефтепродукт получали АУ. Образцы нагревали в тигельной печи проточного типа в интервале температур 500–1000 °С со скоростью 12–90 °С/мин в токе азота.

Термический анализ воздушно-сухих образцов проводили методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) на синхронном термоанализаторе STA 449 C (*Netzsch*, Германия) со скоростью нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота в интервале температур 300–900 °С.

Удельную поверхность, средний размер пор и удельный объем пор образцов АУ измеряли на абсорбтометре ASAP 2010N (*Micrometrics*, США) по данным низкотемпературной адсорбции азота.

Для оптимизации методики получения АУ из ГЛ применялись методы машинного обучения (МО). Последнее представляет собой форму искусственного интеллекта, позволяющую обучаться на основе данных, а не рассчитывать параметры процесса алгоритмическим путем. Основной принцип заключается в том, что машина (компьютер) получает данные и обучается на них. В качестве методов МО в работе использовали деревья решений, случайный лес, градиентный бустинг, метод *k*-ближайших соседей, логистическую регрессию и искусственные нейронные сети (ИНС) [7; 8]. Для оценки влияния данных на корреляционное поле выборки применяли расстояние Кука [9].

Результаты и их обсуждение

Как показали результаты реологического исследования, при содержании ГЛ в дисперсиях менее 20 % вязкость всех исследованных бинарных систем ГЛ – нефтепродукт практически не зависит от напряжения сдвига, т. е. имеет место ньютоновский характер течения (рис. 1, кривые *1*, *2*). Переход к неньютоновскому течению наступает при содержании ГЛ 20 % и более, когда система начинает проявлять псевдопластические свойства: вязкость уменьшается с ростом скорости сдвига. Ранее нами было показано, что в таких дисперсиях наряду с отдельными частицами ГЛ присутствуют их агрегаты с инклюдированной в них жидкостью. С точки зрения теории фазовой реологии указанные нефтенаполненные агрегаты следует рассматривать как частицы новой фазы [10].

Как видно из рис. 1, для концентрированных систем на зависимостях напряжения сдвига и вязкости от скорости сдвига (см. рис. 1, кривые *4–6*) появляются петли гистерезиса (несовпадение реологических кривых, снятых в режиме «увеличение – уменьшение скорости сдвига»), что свидетельствует о формировании коагуляционно-тиксотропной структуры за счет реализации контактов между отдельными агрегатами через прослойки жидкостей. Псевдопластичный характер течения при этом сохраняется.

Гистерезисные явления – это следствие тиксотропного восстановления структуры дисперсии, когда после механического разрушения коагуляционные контакты между агрегатами восстанавливаются только частично [11]. С повышением содержания ГЛ степень тиксотропности растет, о чем свидетельствует увеличение площади гистерезисной петли. Как видно из рис. 2, на котором представлены кривые течения высоконаполненных систем, содержащих от 40 до 44 мас. % ГЛ, наибольшее различие площади петель при повышении содержания ГЛ имеет место для системы ГЛ – ДТ.

Рассчитанное отношение площадей петель S_{40}/S_{44} (S_{40} – площадь при 40-процентном содержании ГЛ, S_{44} – при 44-процентном) составляет 0,07; 0,47 и 0,98 для ДТ, ТН и ИМ соответственно. В то же время величина S_{40} для системы ГЛ – ДТ оказалась наименьшей, что указывает на возможное продолжение структурообразования в данной системе и при более высоких концентрациях, тогда как для дисперсий в ТН и ИМ процесс формирования структуры при 40 % содержании ГЛ уже практически завершен (см. рис. 2).

Стадии процесса структурообразования удалось четко проследить на зависимостях вязкости от содержания ГЛ. На них для всех исследованных бинарных систем есть три участка (рис. 3). Точки перегиба w_1 и w_2 ломаной линии были определены графически, а граничная точка w_s, соответствующая потере системой текучести, – экспериментально. Значения концентрационных пределов структурообразования представлены в табл. 2.

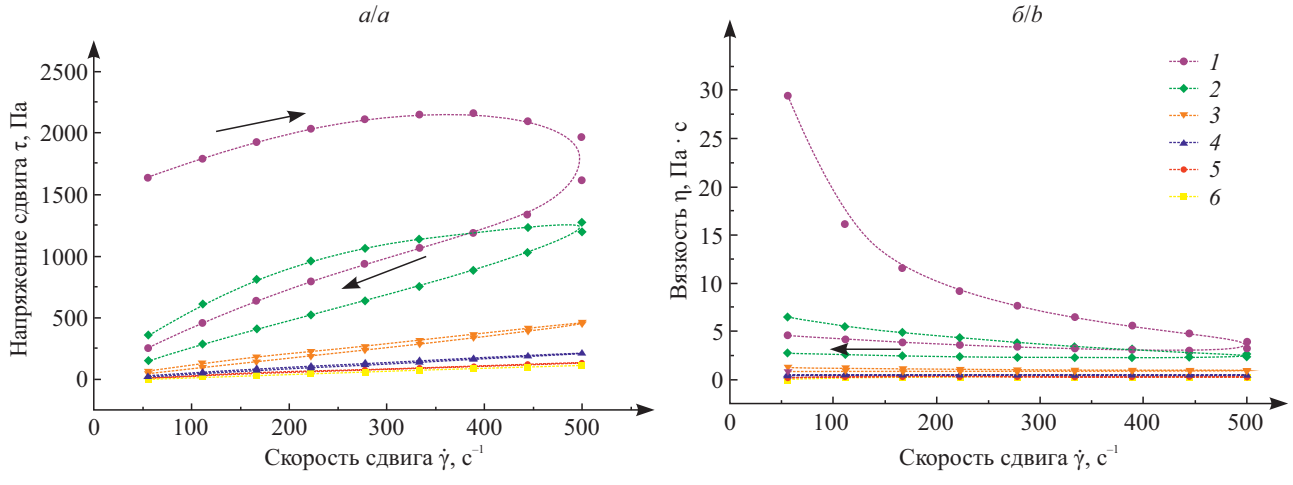


Рис. 1. Кривые течения (*а*) и реограммы вязкости (*б*) для дисперсий ГЛ в ИМ. Содержание ГЛ, %: *1* – 0; *2* – 10; *3* – 20; *4* – 30; *5* – 35; *6* – 45

Fig. 1. Flow curves (*a*) and viscosity rheograms (*b*) for hydrolysis lignin dispersions in the IO. Hydrolysis lignin content, %: *1* – 0; *2* – 10; *3* – 20; *4* – 30; *5* – 35; *6* – 45

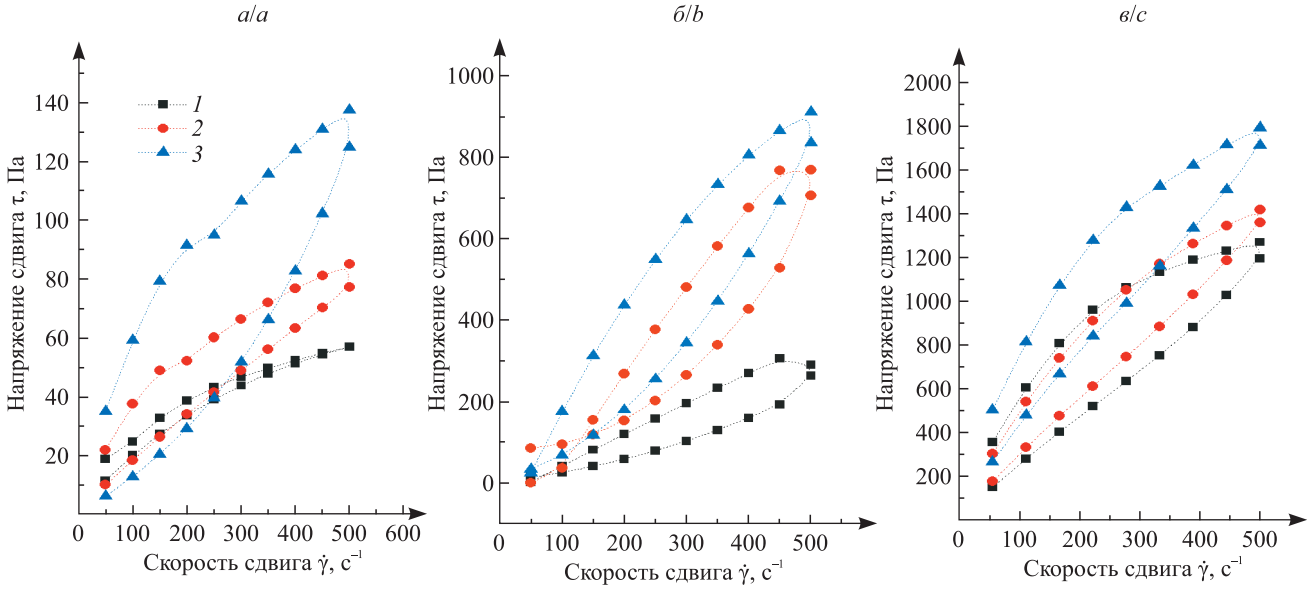


Рис. 2. Тиксотропия дисперсий ГЛ в ДТ(*а*), ТН (*б*) и ИМ (*в*). Содержание ГЛ, %: *1* – 40; *2* – 42; *3* – 44

Fig. 2. Thixotropy of hydrolysis lignin dispersions in diesel fuel (*a*), tank oil (*b*), and industrial oil (*c*). Hydrolysis lignin content, %: *1* – 40; *2* – 42; *3* – 44

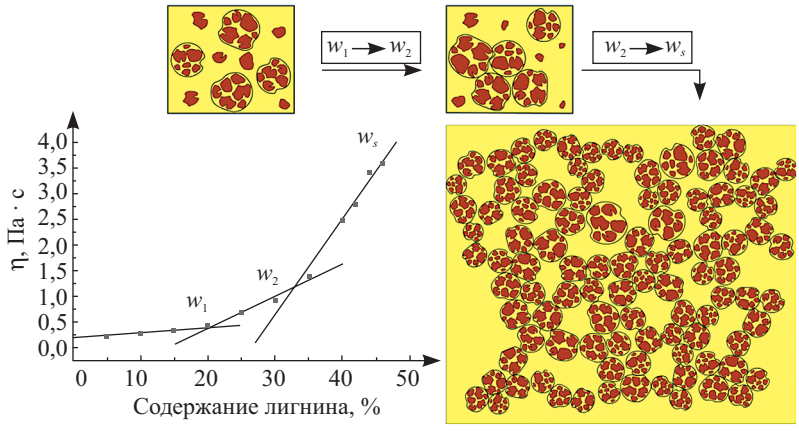


Рис. 3. Зависимость вязкости дисперсий ГЛ в ИМ от содержания ГЛ и схематичное изображение процесса структурообразования

Fig. 3. The dependence of the viscosity of the dispersions of the hydrolysis lignin in industrial oil from the content of hydrolysis lignin and schematic representation of the structure formation process

Таблица 2

Рассчитанные параметры микрореологической модели эластичного флока в высоконаполненных системах и экспериментально определенные концентрационные пределы структурных переходов (w_1, w_2, w_s соответствуют рис. 3)

Table 2

The calculated parameters of the micro-rheological model of an elastic flock in highly filled systems and experimentally determined concentration limits of structural transitions (w_1, w_2, w_s correspond to fig. 3)

Среда	Параметры							
	рассчитанные					экспериментальные, %		
	k_1	A_1	$\tau_{0C}^{\frac{1}{2}}$	$\bar{F}_A$	N	w_1	w_2	w_s
ДТ	2,95	1,03	0,23	4,46 ± 0,22	13	30,0 ± 2,0	41,0 ± 1,0	45,0 ± 0,5
Нефть	2,73	0,38	0,99	109,5 ± 5,4	44	13,5 ± 1,5	25,0 ± 2,5	44,0 ± 0,5
ИМ	2,36	0,67	7,65	312,6 ± 15,7	40	20,5 ± 1,5	33,0 ± 2,5	44,5 ± 0,5

Можно предположить, что на участке $w_1 - w_2$ происходит формирование агрегатов частиц ГЛ, участок $w_2 - w_s$ соответствует увеличению их количества с последующим формированием контактов между ними с образованием пространственной сетки. При таком составе целостность системы обусловлена, наиболее вероятно, действием капиллярной стягивающей силы. Последняя зависит от количества жидкости в пространстве между частицами и складывается из двух составляющих: капиллярного давления и поверхностного натяжения. Стягивающая сила возникает, когда между частицами мениск смачивающей жидкости принимает вогнутую форму [12]. При росте или снижении количества жидкости стягивающая сила уменьшается или исчезает вовсе. Так, например, при содержании ГЛ менее 40 % образуется вязкая, но текучая суспензия, а при 60–70 % – легко рассыпающийся порошок.

Согласно данным табл. 2, параметры k_1 и A_1, рассчитанные в рамках микрореологической модели эластичного флока [13] и описывающие гидродинамическое взаимодействие отдельных частиц в процессе сдвигового течения, имеют наибольшее значение для системы ГЛ – ДТ. При этом параметр $\bar{F}_A$, характеризующий силу, препятствующую разрушению флока и нормированную на единицу площади его сечения, минимален, что соответствует наименьшему числу частиц во флоке N и, следовательно, большему числу флоков при данной концентрации ГЛ. Стоит отметить, что параметр $\tau_{0C}^{\frac{1}{2}}$, характеризующий прочность структуры, при этом также наименьший. Полученные данные указывают на большую степень сродства компонентов ДТ по отношению к ГЛ по сравнению с ТН и ИМ, поскольку в этой системе размер агрегатов частиц ГЛ с инклюдированным в них нефтепродуктом меньше, по-видимому, из-за более слабого взаимодействия между частицами во флоке, и можно предположить, что интенсивность межфазных взаимодействий на границе ГЛ – нефтепродукт в данном случае больше.

Ранее экспериментально было установлено, что нефть и нефтепродукты, поглощенные ГЛ, столь прочно удерживаются в его структуре, что не могут быть от него отделены в виде жидкой фазы даже при приложении значительного по величине давления (до 10 МПа) [10]. Этот интересный факт также потребовал выяснения строения агрегатов частиц ГЛ с инклюдированными в них нефтепродуктами.

Для визуализации строения на примере одного агрегата частиц ГЛ с инклюдированным в нем ДТ была построена его компьютерная модель в соответствии с теорией диффузионно-лимитированной агрегации [14], согласно которой указанные агрегаты в ДТ могут иметь форму компактных сфер. Расчет емкостной размерности фрактала – номинальной плотности агрегатов, определяемой как отношение логарифма количества частиц в агрегате к логарифму радиуса агрегата при различных значениях коэффициента слипания, – показал, что для агрегатов частиц ГЛ в ДТ значение коэффициента слипания составляет 0,01 ± 0,002, а емкостная размерность – 2,00 ± 0,01. Исходя из этих данных, было сделано предположение, что агрегаты могут образовываться по принципу создания поверхностных фракталов путем «прилипания» частиц к поверхности агрегата [15; 16]. Образующийся таким образом агрегат должен иметь плотное ядро и слегка размытые внешние слои, что и следует из реальной микрофотографии (рис. 4, *а*).

Для исследования строения агрегатов частиц, формирующихся в дисперсиях ГЛ в нефтепродуктах, нами разработана методика компьютерного анализа цифровых микрофотографий, представляющих собой последовательность цифровых данных, где каждый пиксель в стандартном RGB-формате имеет три градации цветности: красный, зеленый и синий. Цифровая камера в данном случае использовалась в качестве своеобразного «спектрофотометра» [17]. Анализ проводили в соответствии со схемой, представленной на рис. 5 (последней стадией являлось получение гистограмм распределения интенсивности отдельных цветов по диагонали *AB*). Пример микрофотографии агрегатов и фрагмента отдельного агрегата приведен на рис. 4. Всего было исследовано 25 микрофотографий фрагментов различных агрегатов.

На рис. 6 изображено распределение интенсивности красного цвета вдоль диагонали *AB* фрагмента агрегата (см. рис. 5), на котором можно выделить несколько участков, заметно отличающихся по среднему значению. Границы подобных участков отмечены как P^1, …, P^4 (рис. 6).

Распределение на рис. 6 показано как до трассировки, так и после нее, т. е. по завершении перевода изображения из растрового представления в векторное. Трассировка в данном случае позволила снизить дисперсию значений различных моделей и более точно установить положение границ слоев. Всего в агрегате было выделено четыре слоя, что отчетливо видно на рис. 7.

Применение методики ко всей выборке агрегатов позволило установить количество слоев в агрегатах. На рис. 8, *а*, представлено суммарное количество слоев в агрегатах ГЛ в ДТ.

Если предположить, что интенсивность цвета может коррелировать с содержанием ГЛ в слоях агрегата, то ее можно рассчитать по уравнению Бугера – Ламберта, описывающему экспоненциальный характер ослабления монохроматического пучка света при распространении его в поглощающем веществе в направлении увеличения концентрации последнего.

Расчет содержания ГЛ в слоях показал (рис. 8, *б*), что во внешних областях оно разное, в то время как в центральной части всегда составляет (40,9 ± 1,9) % для всех агрегатов.

Ранее было показано [18], что насыщенный нефтепродуктами ГЛ может быть эффективно использован в качестве высококалорийного топлива: например, высшая теплота сгорания композита ГЛ с ДТ равна (32,3 ± 0,2) МДж/кг, а с ТН – (38,8 ± 0,2) МДж/кг (для сравнения: этот же показатель для ГЛ составляет (22,7 ± 0,2) МДж/кг, для

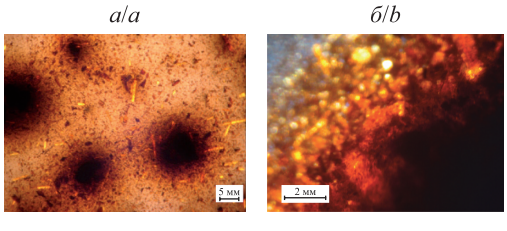


Рис. 4. Микрофотографии агрегатов частиц ГЛ в ДТ при 20 % содержании ГЛ (*а*) и фрагмент агрегата (*б*)

Fig. 4. Microphotographs of aggregates of hydrolysis lignin particles in diesel fuel at 20 % hydrolysis lignin content (*a*) and an aggregate fragment (*b*)

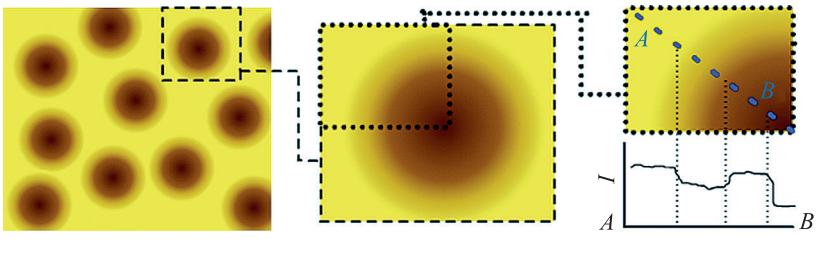


Рис. 5. Схема анализа микрофотографий

Fig. 5. Microphotograph analysis scheme

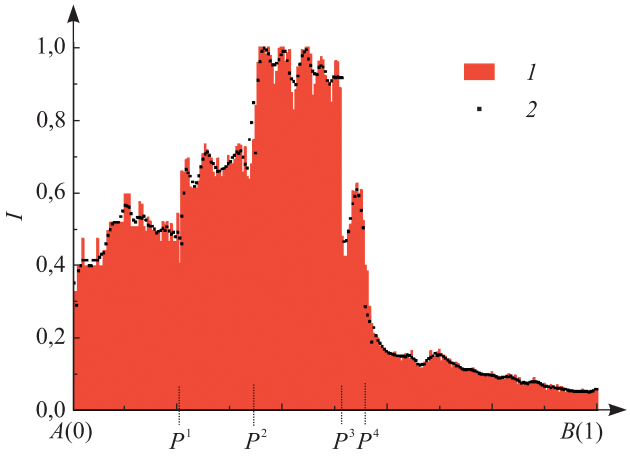


Рис. 6. Распределение интенсивности (*I*) красного цвета вдоль диагонали *AB* на микрофотографии до (*1*) и после (*2*) трассировки

Fig. 6. Distribution of red color intensity (*I*) along the diagonal *AB* in micrographs before (*1*) and after (*2*) tracing

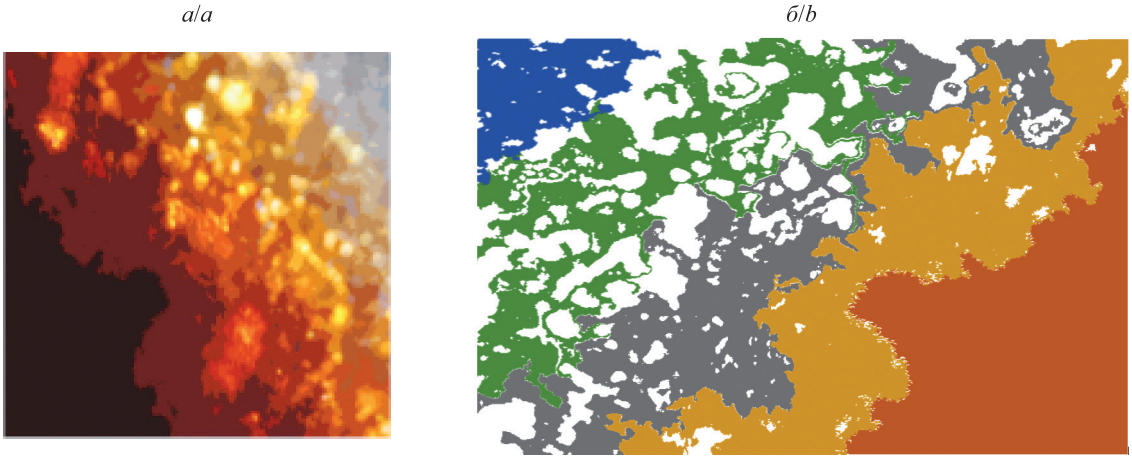


Рис. 7. Результат трассировки изображения (*а*) и деления на слои (*б*)

Fig. 7. The result of image tracing (*a*) and dividing the unit into layers (*b*)

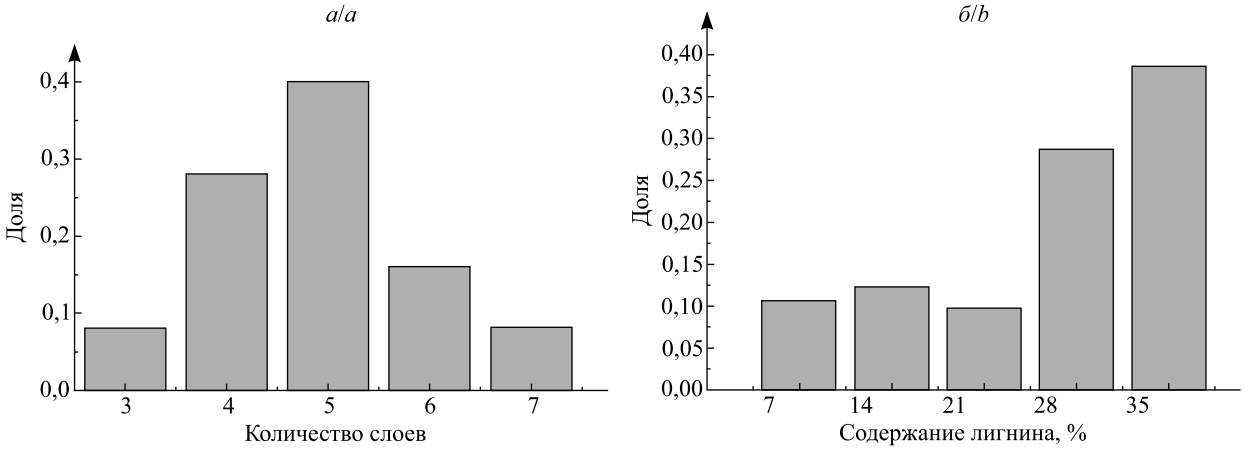


Рис. 8. Гистограмма количества слоев в агрегатах ГЛ в ДТ и содержания ГЛ в них

Fig. 8. A histogram of the number of layers in hydrolysis lignin – diesel fuel aggregates and hydrolysis lignin content in them

бурого угля – от 10,5 до 15,7 МДж/кг, для каменного угля – от 20,0 до 30,1 МДж/кг). Поэтому нам представилось целесообразным оценить возможность получения АУ из таких композитов.

В соответствии с результатами термического анализа, представленными на рис. 9, кривая ДТГ композита ГЛ – ДТ, содержащего 40 % ГЛ (см. рис. 9, кривая *4*), близка к рассчитанной аддитивной кривой (см. рис. 9, кривая *3*), но имеет более низкую температуру максимальной скорости разложения ГЛ (соответственно 325 и 305 °С).

Адсорбционная активность полученных АУ по известному маркеру метиленовому голубому (МГ) составила от (27,0 ± 1,5) до (84,0 ± 3,4) мг/г для композита ГЛ – ДТ и от (34,0 ± 1,8) до (65,0 ± 3,2) мг/г для композита ГЛ – ИМ. Морфология поверхности полученных АУ представлена на рис. 10. Несмотря на высокоразвитую макропористую поверхность углей, низкие значения сорбционной активности указывают на необходимость оптимизации методики их получения.

В процессе оптимизации возникла проблема малого количества исходных данных и отсутствия в целом ряде описанных в литературе методик параметров, важных для оптимизации процесса термохимического превращения ГЛ в АУ [3; 19–26]. Поэтому в целях сокращения объема экспериментальных исследований вместо метода математического планирования эксперимента для решения задачи прогнозирования оптимальных условий получения АУ нами впервые были применены методы МО как одного из направлений искусственного интеллекта, которое позволяет работать с большим объемом данных [7; 17]. Литературные данные были использованы в качестве репрезентативной выборки, а собственные экспериментальные – в качестве валидационной (рис. 11).

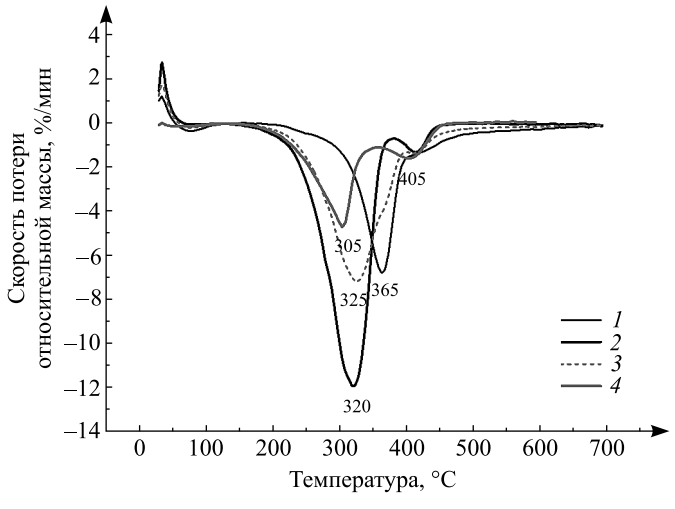


Рис. 9. Кривые ДТГ при скорости нагрева 10 °С/мин для ГЛ (*1*), ИМ (*2*), кривые ДТГ для ГЛ, активированного ИМ: рассчитанная (*3*) и экспериментальная (*4*)

Fig. 9. Differential thermogravimetry (DTG) curves at a heating rate of 10 °C/min for hydrolysis lignin (*1*), industrial oil (*2*), calculated (*3*) and experimental (*4*) DTG curve for hydrolysis lignin, activated industrial oil, DTG curve for hydrolysis lignin, activated industrial oil

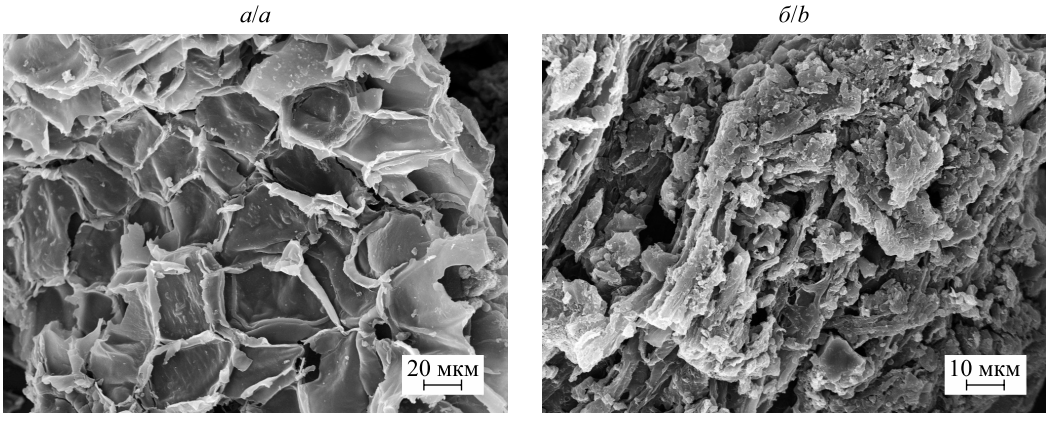


Рис. 10. СЭМ-фотографии АУ, полученного на основе ГЛ с использованием ДТ (*а*) и ИМ (*б*) в качестве активатора

Fig. 10. SEM photographs of activated carbon obtained on the basis of hydrolysis lignin using diesel fuel (*a*) and industrial oil (*b*) as an activator

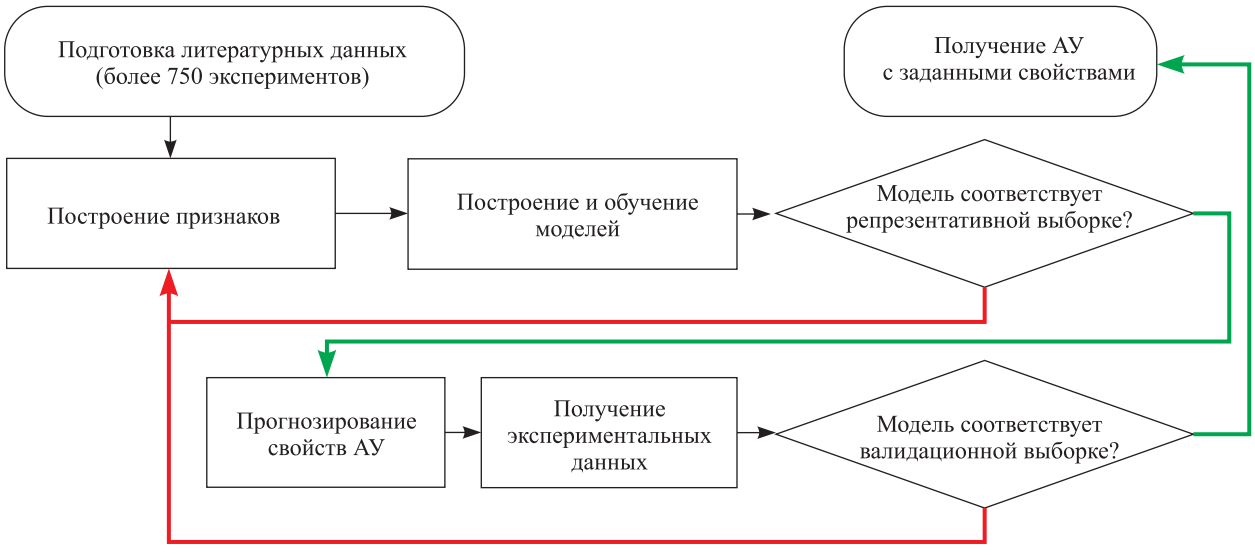


Рис. 11. Схема проведения машинного обучения
Fig. 11. Machine learning scheme

Для формирования набора данных были использованы литературные и патентные источники, в которых описано получение АУ (более 200 источников). Входные параметры были разделены на две категории: сырьевые параметры, характеризующие прекурсор (исходный материал) для АУ, и инструментальные, связанные с условиями, при которых получали АУ (табл. 3 и 4).

Восполнение недостающих данных по сырью проводили последовательно: сначала бутстрэпом (*bootstrap*), затем бэггингом (*bagging*). Наилучший результат дали регрессионный анализ, случайный лес, метод *k*-ближайших соседей и «мешок слов» (*bag of words*). Ниже представлен процесс работы с данными на примере таких параметров, как массовые содержания углерода и кислорода в растительном прекурсоре (рис. 12). Отмеченные на диаграмме элементы выборки 180 и 2 в наибольшей степени отдалены от остальных элементов корреляционного поля, вследствие чего их отнесли к статистическим выбросам.

Для того чтобы оценить, насколько велик разброс данных в выборке, использовалось расстояние Кука, отражающее влияние каждого элемента на коэффициент корреляции. Как видно из диаграммы влияния (рис. 13, *а*), сильнее других влияют на регрессию между стьюдентовскими остатками и рычагом отклонения элементы выборки 180 и 2: по площади и расположению они отличны от всех остальных элементов. Указанное влияние отчетливо видно и на скрипкообразной диаграмме (рис. 13, *б*).

Таблица 3

Входные параметры для различных компонентов растительного сырья

Table 3

Input parameters for various components of plant materials

Параметры	Обозначение	Значения, %
Элементный состав	C, O, H, N, S	0–100
Содержание лигнина	wLig	1–85
Содержание целлюлозы	wCel	10–92
Содержание голоцеллюлозы	wHol	1–56
Содержание гемицеллюлозы	wHem	38–84
Зольность	wA	0,2–41
Влажность	wM	0,1–40
Связанный углерод	fC	0,2–87

Таблица 4

Входные инструментальные параметры МО

Table 4

Input ML instrumental parameters

Параметры	Обозначение	Значения
Атмосфера	Atm	N_2, CO_2, Ar, воздух
Активатор	–	NaOH, KOH, K_2CO_3, $ZnCl_2$, H_3PO_4
Стадии	Act, Carb/Act	1, 2
Соотношение между активатором и ГЛ	Ratio	0–8
Температура активации, °C	T_a	400–1000
Скорость нагрева, °C/мин	dT/dt	2–30
Время активации, ч	$\tau_{акт}$	0–24
Время карбонизации, ч	$\tau_{кар}$	0–24

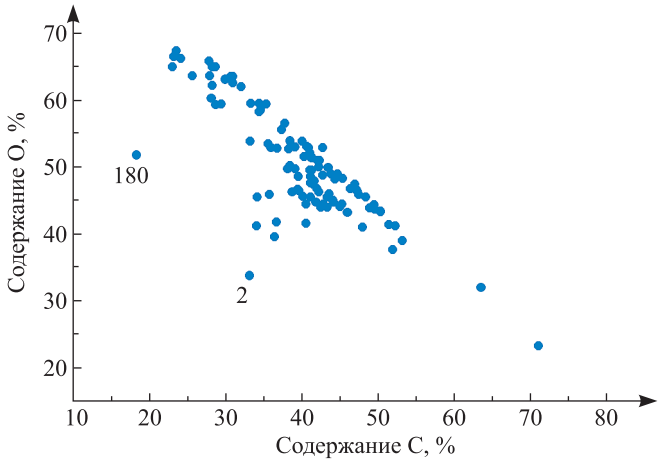


Рис. 12. Корреляционное поле содержания углерода и кислорода в растительном прекурсоре

Fig. 12. The correlation field of content of carbon and oxygen in plant precursor

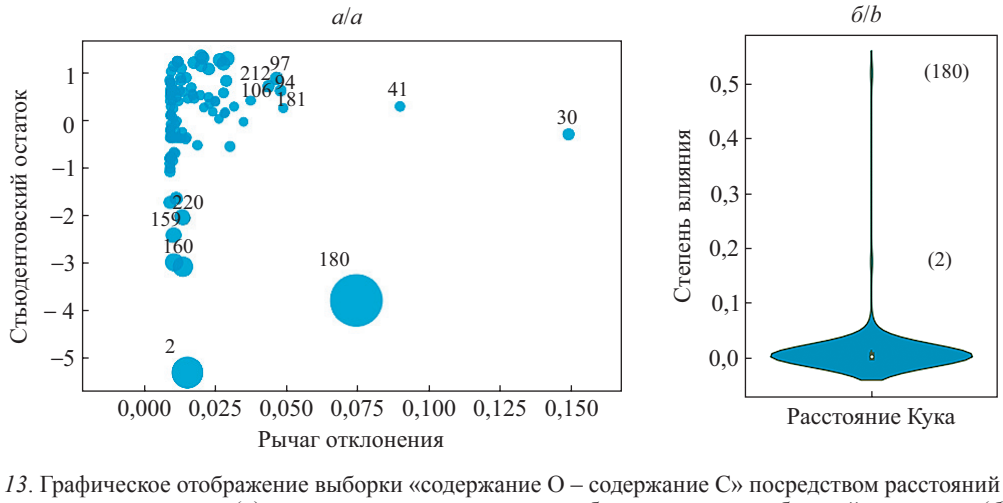


Рис. 13. Графическое отображение выборки «содержание O – содержание C» посредством расстояний Кука на диаграмме влияния (*а*) и степень влияния элемента выборки на скрипкообразной диаграмме (*б*)

Fig. 13. Graphic display of the sample «content O – content C» by means of Cook distances on the influence plot (*a*) and the degree of influence of a sample element on the violin plot (*b*)

Для расчета регрессии запись с наибольшим расстоянием Кука исключалась, а коэффициенты пересчитывались. Алгоритм выполнялся до тех пор, пока не достигалось задаваемое эмпирически значение коэффициента корреляции 0,85 и не отбрасывалось 15 % данных. Удаление последующих записей практически не сказывалось на улучшении корреляции.

Затем определялось уравнение регрессии и рассчитывались значения отсутствующих данных. На рис. 14 показано обновленное корреляционное поле, на котором красным цветом отмечены спрогнозированные данные.

Ниже приведены примеры, для которых выполнялись предсказания алгоритма регрессии. Как видно из рис. 15, для обоих выборок присутствует значение 100 (по оси «лигнин»), визуально определяемое как статистически нерелевантное. После его удаления из выборки коэффициент корреляции возрастал и выполнение алгоритма регрессионного анализа производилось снова.

Отсутствующие данные о растительном сырье были также восполнены при помощи лингвистической модели «мешок слов». Во избежание потери данных использовался язык оригинала (английский). Применение указанной модели позволило вероятностно дополнить данные. Так, для образцов, в названиях компонентов сырья которых содержится слово *wood* (древесина), на скрипкообразных диаграммах (рис. 16) распределение содержания углерода имеет два экстремума, что можно объяснить различием

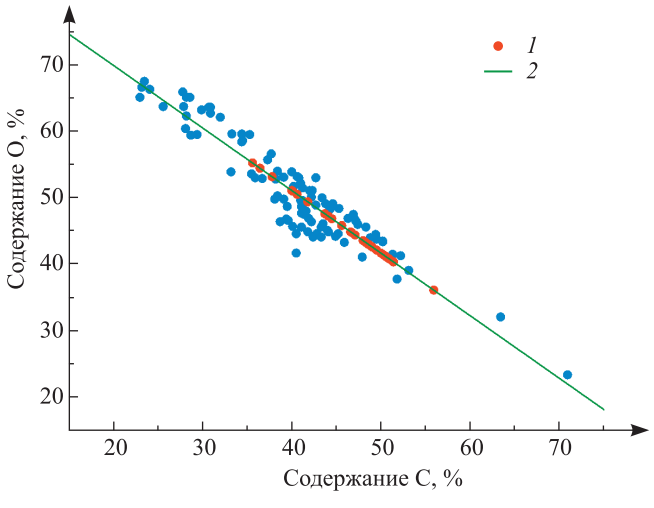


Рис. 14. Обновленное корреляционное поле
со спрогнозированными данными (*1*) и регрессионной прямой (*2*)

Fig. 14. Updated correlation field with predicted data (*1*) and regression line (*2*)

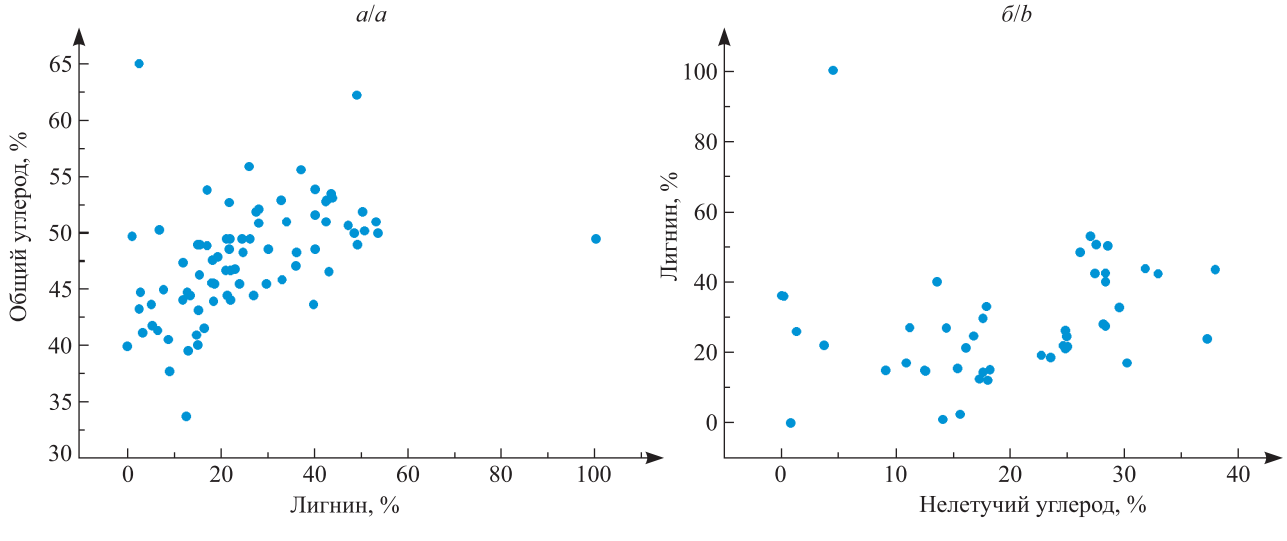


Рис. 15. Корреляционные поля: *а* – содержания общего углерода C и лигнина;
б – содержания лигнина и нелетучего углерода

Fig. 15. Correlation fields of total carbon content C on lignin content (*a*)
and lignin content on non-volatile carbon content (fixed carbon) (*b*)

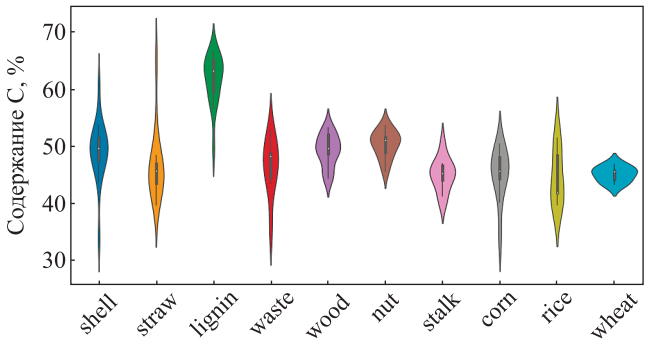


Рис. 16. Скрипкообразная диаграмма содержания углерода в различных видах растительного сырья

Fig. 16. Violin plot of carbon content in various types of plant materials

в составе мягких и твердых пород древесины. Форма графиков позволяет алгоритмам МО восстанавливать отсутствующие данные.

С помощью регрессионного анализа и методов МО различное сырье для получения АУ было описано единой моделью. Выходные данные, представленные в виде результатов экспериментов и параметров прогнозирования, имели следующие обозначения:

Площадь поверхности по БЭТ	S_{BET}
Площадь микропор	S_{micro}
Удельная поверхность частиц	S_{ext}
Площадь мезопор	S_{meso}
Суммарный объем пор	V_{tot}
Объем микропор	V_{micro}
Объем мезопор	V_{meso}
Объем макропор	V_{macro}
Активность по МГ	МГ
Активность по иоду	I_2
Активность по фенолу	phen
Средний диаметр пор	d

В результате проведенного МО был установлен ряд следующих зависимостей, характерных для процесса термохимического превращения растительного сырья в АУ:

1) с уменьшением размера частиц протолигнина улучшались характеристики, от которых зависит сорбционная активность АУ. Наибольшая корреляция наблюдалась для S_{BET} и V_{micro};

2) изменение фактора Ratio, характеризующего массовое отношение активатора к протоуглю, приводило к экстремумам в выходных данных. При этом выходные показатели проходили или через минимум (V_{tot}), или через максимум (S_{BET}, V_{micro}) в узких интервалах изменения Ratio;

3) повышение температур карбонизации и активации вызывало увеличение значений d, V_{meso}, V_{tot} и S_{BET}. Через максимум проходила кривая изменения V_{micro}. Максимум достигался в интервале температур 200–250 °C;

4) рост скорости нагрева свыше 20 °C/мин приводил к уменьшению V_{micro}, V_{meso} и S_{BET};

5) повышение скорости подачи газового потока Atm практически не оказало влияния на эти параметры;

6) с увеличением времени активации росли средний размер пор d и содержание остаточного углерода в АУ при одновременном снижении содержания кислорода.

В целом основной результат МО – оптимально подобранные параметры процесса термохимического превращения ГЛ. Эти параметры в дальнейшем были подвергнуты ансамблированию, а именно стэкингу. Суть последнего заключалась в создании множества моделей из неполных данных с использованием

оставшихся выборок для валидации. В итоге нами были разработаны методики, оптимальной из которых оказалась методика со следующими параметрами получения АУ из ГЛ:

Атмосфера	N_2
Активатор	KOH
Стадии	Act
Соотношение между активатором и ГЛ	5
Конечная температура активации	850 °C
Скорость нагрева	12 °C/мин
Время активации	1,5 ч

По этой разработанной расчетным путем методике был получен АУ и экспериментально определены его характеристики: площадь удельной поверхности, суммарный объем пор (см. изотерму низкотемпературной адсорбции – десорбции азота (рис. 17, *а*)), а также адсорбционная активность по МГ, которая также соответствовала прогнозным данным (табл. 5).

Таблица 5

Характеристики АУ, полученного способом, оптимизированным методом МО

Table 5

Characteristics of the activated carbons obtained by the optimized method

Характеристики	Прогноз	Экспериментальные значения
Суммарный объем пор (одноточечный метод), $см^3/г$	Более 1	0,95 ± 0,05
Объем пор ($1 \le d \le 3$ нм) (по Дубинину – Астахову), $см^3/г$	–	0,90 ± 0,04
Площадь поверхности микропор (по Дубинину – Астахову), $м^2/г$	–	2090 ± 90
Площадь удельной поверхности (метод БЭТ), $м^2/г$	Более 2000	1700 ± 85
Площадь удельной поверхности (по Ленгмюру), $м^2/г$	–	2280 ± 100
Средний размер пор (метод BJH), нм	2–4	1,95 ± 0,2 (рис. 17, *б*)
Адсорбционная активность по МГ, мг/г	Более 500	570 ± 40
Адсорбционная активность по I_2, мг/г	–	1480 ± 80

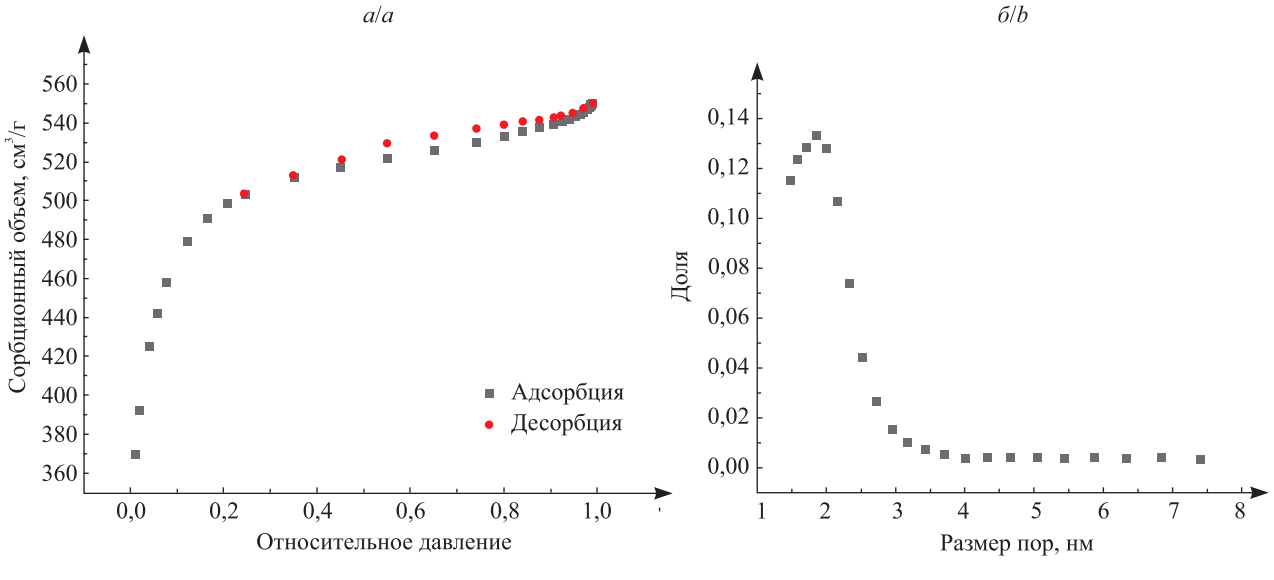


Рис. 17. Характеристики АУ, полученного по оптимизированной методике:
изотермы низкотемпературной (77 К) адсорбции и десорбции азота (*а*) и кривая распределения пор по размерам (*б*) для АУ

Fig. 17. Characteristics of the activated carbons obtained by the optimized method:
isotherms of low-temperature (T = 77 K) nitrogen adsorption and desorption (*a*) and the pore size distribution curve (*b*)

Заключение

Показано, что структура высоконаполненных дисперсий зависит от содержания в них ГЛ, вязкости дисперсионной среды и ее сродства к ГЛ. Рассчитанные параметры микрореологической модели эластичного флока позволяют заключить, что наибольшее сродство к ГЛ имеет ДТ. Для этой системы определены наименьший размер флока как отдельной единицы течения и наименьшая энергия взаимодействия частиц внутри флока, поскольку параметр $\bar{F}_A$, характеризующий усилие, необходимое для разрыва флока, оказался минимальным, как и параметр $\tau_{0C}^{\frac{1}{2}}$, ответственный за прочность структуры дисперсии.

Предложена методика компьютерного исследования строения агрегатов частиц ГЛ в нефтепродуктах путем обработки цифровых микрофотографий, позволяющая определять наличие слоев с различным содержанием ГЛ в структуре агрегатов его частиц в ДТ. Процесс формирования агрегатов описан фрактальной моделью диффузионно-лимитированной агрегации. Установлены зависимости вязкостных характеристик дисперсий ГЛ в ТН, ИМ и ДТ от содержания ГЛ в режиме сдвигового деформирования, с помощью которых можно определить концентрационные пределы перехода систем от ньютоновских к коагуляционно-тиксотропным и нетекучим связнодисперсным и создать модель процесса структурообразования дисперсий. Предложены новый подход к прогнозированию оптимальных условий получения АУ с мезопористой структурой на основе ГЛ путем использования методов МО и новая модель обобщения данных по растительному сырью и получению из него АУ методом термохимической активации. Установлен ряд зависимостей, характерных для процесса термохимического превращения растительного сырья в АУ. Соответствие характеристик АУ прогнозным параметрам позволяет рекомендовать совокупность методов МО для разработки методик получения АУ с заданными свойствами не только из ГЛ, но и из другого лигнинсодержащего растительного сырья.

Библиографические ссылки

1. Челноков АА, Ющенко ЛФ, Жмыхов ИН. *Обращение с отходами*. Минск: Вышэйшая школа; 2018. 460 с.

2. Симонова ВВ, Шендрик ТГ, Кузнецов БН. Методы утилизации технических лигнинов. *Журнал СФУ. Химия*. 2010; 3(4):340–354.

3. Suhas, Carrott PJ, Ribeiro Carrott MM. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology*. 2007;98(12):2301–2312. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.08.008.

4. Matsumoto T, Takashima A, Masuda T, Onogi S. Note: A Modified Casson Equation for Dispersions. *Transactions of the Society of Rheology*. 1970;14(4):617–620. DOI: 10.1122/1.549197.

5. Casson N. Rheology of disperse systems. In: Mill CC, editor. *Rheology of disperse systems. Proceedings of a Conference Organized by the British Society of Rheology, held at the University College of Swansea in September 1957*. New York: Pergamon Press; 1959. p. 84–104.

6. Mewis J. Rheology of suspensions. In: Astarita G, Marrucci G, Nicolais L, editors. *Rheology*. *Volume 1. Principles.* New York: Springer; 1980. p. 149–168.

7. Goldberg DE, Holland JH. Genetic algorithms and machine learning. *Machine Learning*. 1988;3(2/3):95–99.

8. Mitchell TM. Machine learning [Internet]. New York [etc.]: McGraw Hill; 1997 [cited 2019 October 1]. Available from: http://profsite.um.ac.ir/~monsefi/machine-learning/pdf/Machine-Learning-Tom-Mitchell.pdf.

9. Cook RD. Detection of influential observations in linear regression. *Technometrics*. 1977;19(1):15–18.

10. Савицкая ТА, Резников ИВ, Щеглов ВА, Цыганкова НГ, Телышева ГМ, Гриншпан ДД. Реологические свойства дисперсных систем на основе гидрофобизованного лигнина и нефти. *Инженерно-физический журнал*. 2012;85(3):611–616.

11. Кирсанов ЕА, Матвеенко ВН. *Неньютоновское поведение структурированных систем*. Москва: Техносфера; 2016. 383 с.

12. Щукин ЕД, Перцов АВ, Амелина ЕА. *Коллоидная химия*. Москва: Высшая школа; 2004. 445 с.

13. Savitskaya TA, Reznikov IV, Shcheglov VA, Tsygankova NG, Telysheva GM, Grinshpan DD. Rheological properties of disperse systems based on hydrolyzed lignin and oil. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2012;85(3):662–667.

14. Witten TA, Sander LM. Diffusion-limited aggregation. *Physical Review B.* 1983;27(9):5686–5697. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.5686.

15. Jullien R. The application of fractals to colloidal aggregation. *Croatica Chemica Acta*. 1992;65(2):215–235.

16. Meakin P. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Physical Review Letters.* 1983;51(3):1119–1122. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1119.

17. Sonka M, Hlavac V, Boyle R. *Image processing, analysis, and machine vision.* 4th edition. Stamford: Cengage Learning; 2015. 870 p.

18. Huo P, Savitskaya T, Reznikov I, Hrynshpan D, Tsygankova N, Telysheva G, Arshanitsa A. Hydrolysis lignin as a sorbent and basis for solid composite biofuel. *Advances in Bioscience and Biotechnology*. 2016;7(11):501–530. DOI: 10.4236/abb.2016.711046.

19. Chatterjee S, Saito T. Lignin-derived advanced carbon materials. *ChemSusChem.* 2015;8(23):3941–3958. DOI: 10.1002/cssc.201500692.

20. Gonzalez-Serrano E, Cordero T, Rodriguez-Mirasol J, Cotoruelo L, Rodriguez JJ. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H_3PO_4 activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research.* 2004;38(13):3043–3050. DOI: 10.1016/j.watres.2004.04.048.

21. Hayashi J, Kazehaya A, Muroyama K, Watkinson P. Preparation of activated carbons from lignin by chemical activation. *Carbon*. 2000;38(13):1873–1878. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00027-0.

22. Karagöz S, Tay T, Ucar S, Erdem M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource technology.* 2008;9(14):6214–6222. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.12.019.

23. Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*. 2007;98(1):14–21. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.12.008.

24. Liu RL, Liu Y, Zhou XY, Zhang ZQ, Zhang J, Dang FQ. Biomass-derived highly porous functional carbon fabricated by using a free-standing template for efficient removal of methylene blue. *Bioresource technology*. 2014;154:138–147. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.034.

25. Sun Y, Wei J, Wang YS, Yang G, Zhang JP. Production of activated carbon by K_2CO_3 activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration. *Environmental Technology*. 2010;31(1):53–61. DOI: 10.1080/09593330903338411.

26. Sun Y, Zhang J-P, Yang G, Li Z-H. Removal of pollutants with activated carbon produced from K_2CO_3 activation of lignin from reed black liquors. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 2006;20(4):429–435.

References

1. Chelnokov AA, Yushchenko LF, Zhmykhov IN. *Obrashchenie s otkhodami* [Waste Management: Study Guide]. Minsk: Vysheishaya shkola; 2018. 460 p. Russian.

2. Simonova VV, Shendrik TG, Kuznetsov BN. Methods of industrial lignins utilization. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2010;3(4):340–354. Russian.

3. Suhas, Carrott PJ, Ribeiro Carrott MM. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology*. 2007;98(12):2301–2312. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.08.008.

4. Matsumoto T, Takashima A, Masuda T, Onogi S. Note: A Modified Casson Equation for Dispersions. *Transactions of the Society of Rheology*. 1970;14(4):617–620. DOI: 10.1122/1.549197.

5. Casson N. Rheology of disperse systems. In: Mill CC, editor. *Rheology of disperse systems. Proceedings of a Conference Organized by the British Society of Rheology, held at the University College of Swansea in September 1957*. New York: Pergamon Press; 1959. p. 84–104.

6. Mewis J. Rheology of suspensions. In: Astarita G, Marrucci G, Nicolais L, editors. *Rheology*. *Volume 1. Principles.* New York: Springer; 1980. p. 149–168.

7. Goldberg DE, Holland JH. Genetic algorithms and machine learning. *Machine Learning*. 1988;3(2/3):95–99.

8. Mitchell TM. Machine learning [Internet]. New York [etc.]: McGraw Hill; 1997 [cited 2019 October 1]. Available from: http://profsite.um.ac.ir/~monsefi/machine-learning/pdf/Machine-Learning-Tom-Mitchell.pdf.

9. Cook RD. Detection of influential observations in linear regression. *Technometrics*. 1977;19(1):15–18.

10. Savitskaya TA, Reznikov IV, Shcheglov VA, Tsygankova NG, Telysheva GM, Grinshpan DD. [Rheological properties of dispersed systems based on hydrophobized lignin and oil]. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*. 2012;85(3):611–616. Russian.

11. Kirsanov EA, Matveenko VN. *Nen'yutonovskoe povedenie strukturirovannykh sistem* [Non-Newtonian behavior of structured systems]. Moscow: Tekhnosfera; 2016. 383 p. Russian.

12. Shchukin ED, Pertsov AV, Amelina EA. *Kolloidnaya khimiya* [Kolloidnaya khimiya]. Moscow: Vysshaya shkola; 2004. 445 p. Russian.

13. Savitskaya TA, Reznikov IV, Shcheglov VA, Tsygankova NG, Telysheva GM, Grinshpan DD. Rheological properties of disperse systems based on hydrolyzed lignin and oil. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2012;85(3):662–667.

14. Witten TA, Sander LM. Diffusion-limited aggregation. *Physical Review B.* 1983;27(9):5686–5697. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.5686.

15. Jullien R. The application of fractals to colloidal aggregation. *Croatica Chemica Acta*. 1992;65(2):215–235.

16. Meakin P. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Physical Review Letters*. 1983;51(3):1119–1122. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1119.

17. Sonka M, Hlavac V, Boyle R. *Image processing, analysis, and machine vision.* 4th edition. Stamford: Cengage Learning; 2015. 870 p.

18. Huo P, Savitskaya T, Reznikov I, Hrynshpan D, Tsygankova N, Telysheva G, Arshanitsa A. Hydrolysis lignin as a sorbent and basis for solid composite biofuel. *Advances in Bioscience and Biotechnology.* 2016;7(11):501–530. DOI: 10.4236/abb.2016.711046.

19. Chatterjee S, Saito T. Lignin-derived advanced carbon materials. *ChemSusChem.* 2015;8(23):3941–3958. DOI: 10.1002/cssc.201500692.

20. Gonzalez-Serrano E, Cordero T, Rodriguez-Mirasol J, Cotoruelo L, Rodriguez JJ. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H_3PO_4 activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research*. 2004;38(13):3043–3050. DOI: 10.1016/j.watres.2004.04.048.

21. Hayashi J, Kazehaya A, Muroyama K, Watkinson P. Preparation of activated carbons from lignin by chemical activation. *Carbon*. 2000;38(13):1873–1878. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00027-0.

22. Karagöz S, Tay T, Ucar S, Erdem M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource technology*. 2008;9(14):6214–6222. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.12.019.

23. Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*. 2007;98(1):14–21. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.12.008.

24. Liu RL, Liu Y, Zhou XY, Zhang ZQ, Zhang J, Dang FQ. Biomass-derived highly porous functional carbon fabricated by using a free-standing template for efficient removal of methylene blue. *Bioresource technology*. 2014;154:138–147. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.034.

25. Sun Y, Wei J, Wang YS, Yang G, Zhang JP. Production of activated carbon by K_2CO_3 activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration. *Environmental Technology*. 2010;31(1):53–61. DOI: 10.1080/09593330903338411.

26. Sun Y, Zhang J-P, Yang G, Li Z-H. Removal of pollutants with activated carbon produced from K_2CO_3 activation of lignin from reed black liquors. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 2006;20(4):429–435.

Статья поступила в редколлегию 10.12.2019.
Received by editorial board 10.12.2019.

УДК 547.796.1+541.49

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛАТА МЕДИ(II) И ПРОДУКТА ЕГО ТЕРМОЛИЗА

ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС[1)]***, Е. Г. РАГОЙЖА***[1)]***, А. В. ЗУРАЕВ***[2)]***,***
Ю. В. ГРИГОРЬЕВ[2)]***, О. А. ИВАШКЕВИЧ***[1)]

[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь
[2)]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,*
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Методами теории функционала плотности и ИК-спектроскопии исследовано строение поли-5-винилтетразолата меди(II) и продукта его термолиза. Путем анализа вычисленного распределения молекулярного электростатического потенциала, а также сопоставления рассчитанного для модельных структур и экспериментального ИК-спектров установлены преимущественные способы координации ионов меди и тетразольных лигандов в поли-5-винилтетразолате меди(II). Показано, что наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными данными наблюдается для модельной структуры с трехкоординированными ионами меди, которая включает тетразольные циклы, координирующие два иона меди(II) через атомы N(1) и N(3), и циклы, координирующие один ион меди через атом азота N(2) или N(3). На основании анализа экспериментального ИК-спектра продукта термолиза с учетом возможностей расщепления связей в условиях термолиза предложены семь структур возможных продуктов, рассчитаны их ИК-спектры и результаты расчетов сопоставлены с экспериментом. Показано, что основным продуктом термолиза является *цис*-полицианоацетилен.

Ключевые слова: теория функционала плотности; ИК-спектроскопия; поли-5-винилтетразол; термолиз; поли-5-винилтетразолат меди(II).

Образец цитирования:
Матулис Виталий Э, Рагойжа ЕГ, Зураев АВ, Григорьев ЮВ, Ивашкевич ОА. Теоретическое и ИК-спектроскопическое исследование структуры поли-5-винилтетразолата меди(II) и продукта его термолиза. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;1:19–31 (на англ.).
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-19-31

For citation:
Matulis Vitaly E, Ragoyja EG, Zuraev AV, Grigoriev YV, Ivashkevich OA. Theoretical and infrared spectroscopy study of the structure of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate and the products of its thermolysis. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;1:19–31.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-19-31

Авторы:
Виталий Эдвардович Матулис – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры неорганической химии.
Екатерина Георгиевна Рагойжа – студентка химического факультета. Научный руководитель – Виталий Э. Матулис.
Александр Викторович Зураев – кандидат химических наук; научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.
Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук; первый проректор.

Authors:
Vitaly E. Matulis, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of inorganic chemistry.
vitaly_matulis@lyceum.by
http://orcid.org/0000-0001-9714-9087
Ekaterina G. Ragoyja, student of the faculty of chemistry.
kateragoyja@yandex.by
http://orcid.org/0000-0002-8344-8438
Alexander V. Zuraev, PhD (chemistry); researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.
alex.zuraev@gmail.com
http://orcid.org/0000-0001-6933-0524
Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry); head of the laboratory of chemistry of condensed systems.
grigoriev@bsu.by
http://orcid.org/0000-0002-8135-835X
Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); first vice-rector.
ivashkevicho@bsu.by
http://orcid.org/0000-0001-5114-8628

CC BY NC

Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2020;1:19–31
Journal of the Belarusian State University. Chemistry. 2020;1:19–31

THEORETICAL AND INFRARED SPECTROSCOPY STUDY OF THE STRUCTURE OF COPPER(II) POLY-5-VINYLTETRAZOLATE AND THE PRODUCTS OF ITS THERMOLYSIS

VITALY E. MATULIS[a], *E. G. RAGOYJA*[a], *A. V. ZURAEV*[b], *Y. V. GRIGORIEV*[b], *O. A. IVASHKEVICH*[a]

[a]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[b]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

Corresponding author: V. E. Matulis (vitaly_matulis@lyceum.by)

The structure of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate and the products of its thermolysis has been studied by means of density functional theory and infrared spectroscopy. Copper(II) poly-5-vinyltetrazolate has been obtained and subsequently subjected to thermolysis. Infrared spectra of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate and the products of its thermolysis have been recorded. The possible ways of coordination of copper(II) ions with tetrazole-containing ligands were established by analyzing the calculated molecular electrostatic potential distribution and comparing the calculated IR-spectra of the model structures to the experimental ones. It has been shown that the best agreement between the calculated and experimental data is observed for the model with three-coordinated copper(II) ions, which includes both the tetrazole-containing ligands coordinating two copper(II) ions through N(1)- and N(3)-atoms of the tetrazole ring, and the tetrazole-containing ligands coordinating one copper(II) ion through either the N(2)- or the N(3)-atom. Recently we have shown that the product of thermolysis of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate exhibits high catalytic activity in homocoupling of phenylacetylene and Huisgen [3 + 2]-cycloaddition. To establish the structure of the products of thermolysis of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate, seven possible products have been proposed based on the analysis of the structure of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate and the experimental IR-spectrum. IR-spectra of all proposed products have been calculated and the results of the calculations have been compared with the experimental IR-spectrum of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate thermolysis product. It has been shown that the main product of thermolysis is *cis*-polycyanoacetylene.

Keywords: density functional theory; IR spectroscopy; poly-5-vinyltetrazole; thermolysis; copper(II) poly-5-vinyltetrazolate.

Introduction

Tetrazole is a five-membered heterocycle containing four nitrogen atoms and possessing a unique combination of properties caused by very high energetics along with sufficient thermal stability and compatibility with substances and materials of various nature [1–4]. This attracts a lot of attention to tetrazole derivatives as efficient components of various combustible and thermally decomposed systems including solid rocket propellants, burning catalysts, auxiliary initiators and ignitors, as well as other high-energetic materials [5–7]. The particular and increasing interest is attracted now to tetrazole-containing polymers and some of their metal-containing derivatives as binders of solid propellants and precursors of a wide variety of products with unusual properties [8–11].

The methods for preparation of tetrazole-containing polymers and their metal-containing derivatives, as well as properties of their thermolysis products have been studied extensively [6; 8–11]. Recently we have established that the product of thermolysis of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate is a highly efficient catalyst for some reactions such as homocoupling of phenylacetylene and Huisgen [3 + 2]-cycloaddition [12; 13].

However, the structure of initial metal-containing polymers, determining the mechanism of thermal decomposition, along with the structure of thermolysis products that, in their turn, provide the catalytic activity, have not been studied in details [12; 13].

Here we present a study of the structure of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate, as well as the products of its thermolysis based on the comparison of the calculated IR-spectra of the corresponding model structures with the experimental data. The possible ways of copper(II) ions coordination with tetrazole-containg ligands were established by analyzing the calculated molecular electrostatic potential (MESP) distribution. The IR spectroscopy has been chosen for the experimental part of the study, as this method is not affected by the insolubility of copper(II) poly-5-vinyltetrazole and the products of its thermolysis.

Experimental and theoretical methods

Quantum chemical calculations

All calculations have been carried out within density functional theory (DFT). Since calculations of large polymer molecules are time-consuming, for theoretical prediction of IR-spectra of poly-5-vinyltetrazole,

copper(II) poly-5-vinyltetrazolate and its thermolysis products, we have used the model structures in which heavy polymer chains were substituted by iodine atoms. Thus, all calculations in such cases were carried out for corresponding single monomeric units terminated by iodine atoms. We assume that heavy iodine atoms will have almost no effect on the calculated vibrational properties of remaining atoms in model structures. The geometry optimization and vibrational frequencies calculations of possible products of thermolysis of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate were carried out using hybrid B3LYP [14] functional and 6-311+G(d, p) [15] basis set for all atoms except iodine for which Def2-TZVPD [16] basis was applied. Taking into account a much larger size of the model structures used for theoretical investigation of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate itself, the geometry optimization and vibrational frequencies calculations of such systems were carried out using smaller 6-31G(d) [17] basis set for H, C, N and SDD basis for Cu [18] and I [19]. To prevent the interaction between the N-atoms of the tetrazole rings and the H-atoms of the substitute, which can lead to unphysical conformations, a polar aprotic medium was used for geometry optimization and vibrational frequencies calculations of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate model structures. Dimethylsulfoxide (DMSO) was chosen as a solvent and the solvation effects were considered within the PCM model [20]. All calculations were performed using the *Gaussian 09* program [21].

Experimental section

Synthesis of poly-5-vinyltetrazole. Poly-5-vinyltetrazole was obtained through the polymer-analogous transformation of polyacrylonitrile [9]. Polyacrylonitrile (25 g) was dissolved in dimethylformamide (250 mL). To the resulting solution a mixture of sodium azide (32 g) and ammonium chloride (27 g) was added. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 25 h. Afterwards the solution was diluted with water, and the resulting mixture was added to a solution of hydrochloric acid (0.7 mol · cm^{-3}). The obtained product was filtered out, washed with water, and dried in a vacuum oven for 8 h.

Preparation of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate and the products of its thermolysis. For the preparation of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate, poly-5-vinyltetrazole (6.5 g) was dissolved in an aqueous solution of sodium hydroxide (200 mL, 1.2 wt. %). The resulting solution of sodium poly-5-vinyltetrazolate was added to an aqueous solution of copper(II) nitrate (100 mL, 25 wt. %). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. Afterwards the solution was filtered through the cellulose membrane. The obtained precipitate was washed with water and ethanol, and dried in a vacuum oven for 4 h Subsequently, copper(II) poly-5-vinyltetrazolate was subjected to thermolysis in a muffle oven at 300 °C for 5 min. As a result of the thermolysis of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate, a black powder product was obtained [12].

IR spectroscopy investigation. Infrared spectra of poly-5-vinyltetrazole, copper(II) poly-5-vinyltetrazolate and the products of their thermolysis were recorded on Bruker «Vertex 70» FT-IR system (Blackman – Harrys apozidation) over the 4000–400 cm^{-1} range in «Pike» diamond cavities.

Results and discussion

Structure of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate

With a purpose of proving the feasibility of the chosen method, model structure of poly-5-vinyltetrazole was optimized (fig. 1) and its vibrational frequencies were calculated and compared with the experimental data. Calculated vibrational frequencies together with the corresponding displacement vectors, as well as the experimental IR data are shown in table 1.

As can be seen from table 1, the calculated frequencies are in good agreement with the experimental ones especially in the region below 1600 cm^{-1}. We therefore focus on the comparison of calculated and experimental IR-spectra of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate in this region. The application of the larger basis set allows improving the agreement with experiment only for frequencies above 1100 cm^{-1}.

In our previous work [22] we have shown that in silver(I) and palladium(II) 1-R-tetrazole-5-thiolates Ag^{+} and Pd^{2+} ions are located in the areas of minimal MESP. Therefore, in order to determine the most probable Cu^{2+} coordination sites we carried out the calculations of MESP for the model structure corresponding to the poly-5-vinyltetrazolate anion. The B3LYP/6-311+G(d, p) calculated plot of MESP distribution is shown in fig. 2.

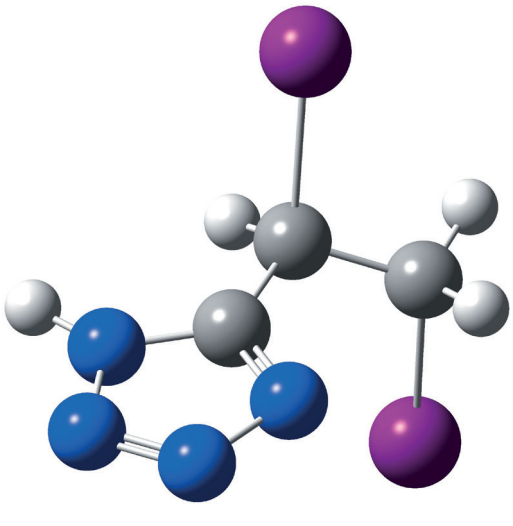
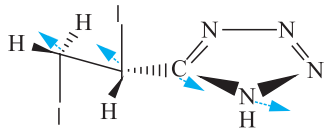
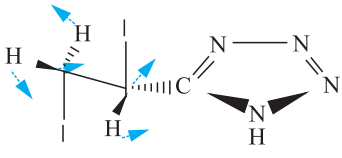
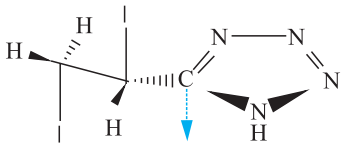
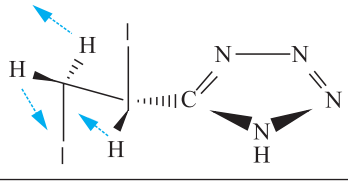
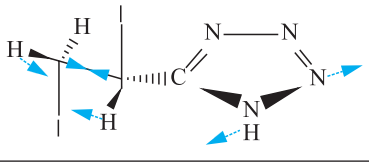
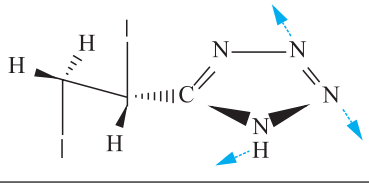
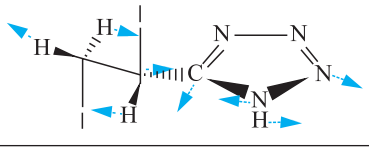
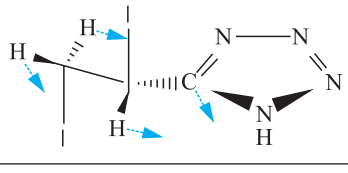
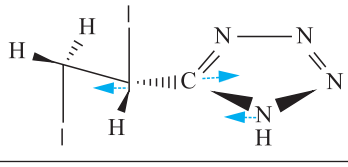


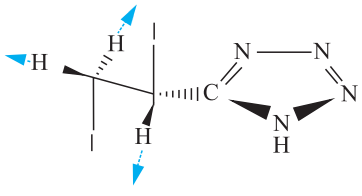
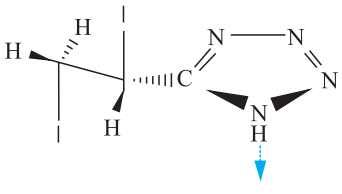
Fig. 1. Optimized model structure of poly-5-vinyltetrazole

Table 1

Comparison of calculated (corresponding to the model structure shown in fig. 1) and experimental vibrational frequencies of poly-5-vinyltetrazole: *a* – B3LYP/6-311+G(d, p), Def2-TZVPD level of theory; *b* – B3LYP/6-31G(d), SDD level of theory

Vibrational frequencies, cm^{-1}			Displacement vectors
Experimental	Calculated		
	a	*b*	
462	452	453	
668	672	675	
766	757	762	
892	872	891	
1053	1058	1055	
1251	1257	1266	
1387	1393	1407	
1448	1452	1470	
1556	1566	1577	

Ending table 1

Vibrational frequencies, cm^{-1}			Displacement vectors
Experimental	Calculated		
	a	*b*	
3021	3125	3170	
3398	3640	3645	

It can be seen from fig. 2 that the most negative areas of MESP are located in the plain of the tetrazole ring near the N(2)- and the N(3)-atoms, but the values of MESP near the N(1)- and the N(4)-atoms are very similar to those for N(2) and N(3). It should be noted that the interaction of Cu^{2+} with the N(4) nitrogen atom is likely to be prohibited by the steric effects caused by the spatial arrangement of the polymer chain. As such, we can suppose that the favorable interaction of the polymer chain with Cu^{2+} should be mediated through the N(1)-, N(2)- or N(3)-atoms.

Considering a large number of possible configurations of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate, while the only experimental data available is IR-spectrum as well as the fact that the initial salt is amorphous, it is practically impossible to determine the actual structure of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate. Therefore, the main goal of our study was to establish the possible coordination between tetrazole-containing ligand and copper(II) ions. We have investigated the possibility of interaction of one tetrazole ring with one or two copper(II) ions through nitrogen atoms N(1), N(2) or N(3) (see fig. 1), and studied various model structures, starting with the smallest ones, including one copper(II) ion and two poly-5-vinyltetrazolate ligands, and ending with models including up to four copper(II) ions and five poly-5-vinyltetrazolate ligands. In view of a large size of the poly-5-vinyltetrazolate ligand, we have considered only those models in which the copper ions are three-coordinated. The geometries of all considered structures were fully optimized and vibrational frequencies were calculated to simulate the IR-spectrum of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate.

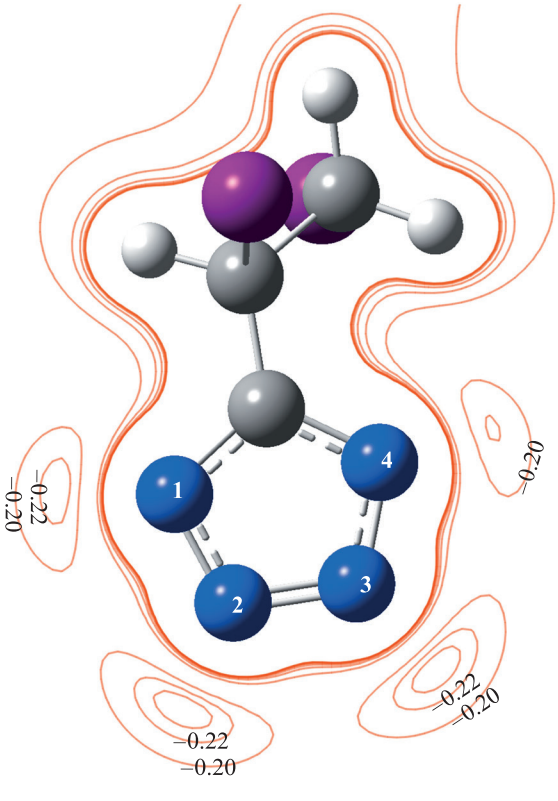


Fig. 2. B3LYP/6-311+G(d, p) calculated plot of MESP distribution for the model structure of the poly-5-vinyltetrazolate anion

The best agreement between the calculated and experimental spectra occurs for the model structures given in fig. 3, which includes both tetrazole-containing ligands coordinating two copper(II) ions through the N(1)- and N(3)-atoms of the tetrazole ring and those coordinating one copper(II) ion through N(2). The corresponding B3LYP/6-31G(d), SDD optimized structures in DMSO solution are given in fig. 4.

The calculated vibrational frequencies for the model ***D*** (see fig. 4) in the gas phase and in DMSO solution are compared in table 2.

As can be seen from table 2, the values of vibrational frequencies calculated in gas phase and in DMSO solution are very close. As such, we did not use any scale factors for the frequencies calculated in DMSO.

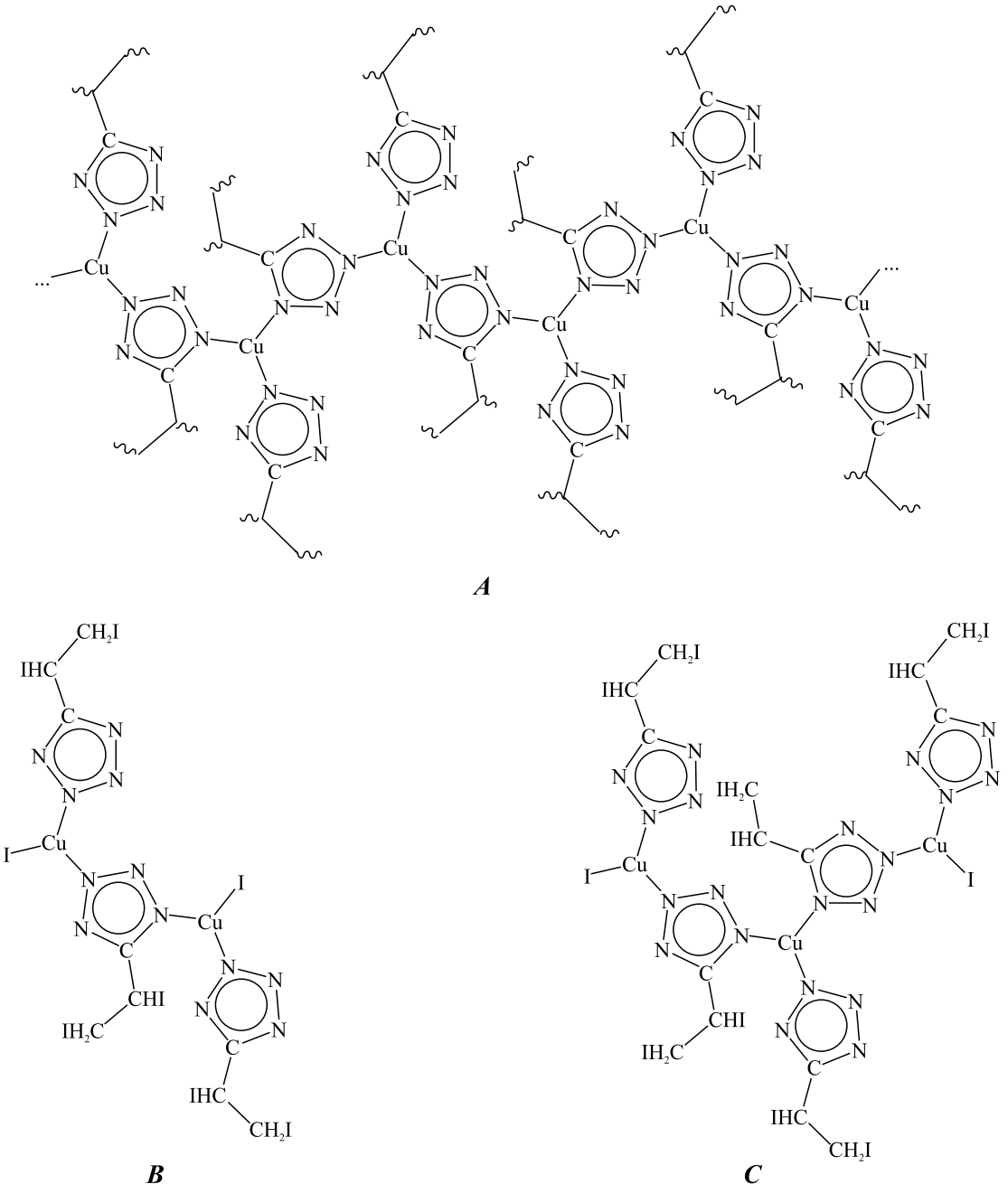


Fig. 3. Supposed copper(II) poly-5-vinyltetrazolate structure (***A***) and model structures used for calculations (***B*** and ***C***)

In fig. 5 the calculated IR-spectrum for model ***E*** in DMSO is compared with the experimental spectrum of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate. We marked the calculated peaks corresponding to the vibrations of tetrazole-containing ligands coordinating one copper(II) ion by I, and those corresponding to vibrations of tetrazole-containing ligands coordinating two copper(II) ions by II, and assigned the respective peaks of the experimental spectrum accordingly. As can be seen from fig. 5 the calculated spectrum agrees well with the experimental one. However, the calculated peak at 580 cm^{-1} is absent in the experimental spectrum. The analysis of displacement vectors has shown that the absorption band at 580 cm^{-1} corresponds to the excitation of the stretching vibrations of C—I bonds that are available in model structures and absent in real copper(II) poly-5-vinyltetrazolate. The results of our calculations indicated that in order to describe all peaks in the experimental spectrum, a model structure must contain tetrazole rings coordinating two copper(II) ions as well as one copper(II) ion. Experimental vibrational frequencies, together with those calculated for the model ***E***, as well as the corresponding displacement vectors are given in table 3. The deviation between calculations and experiment is smaller than 20 cm^{-1}, with the exception of the peak at 1560 cm^{-1} (see table 3).

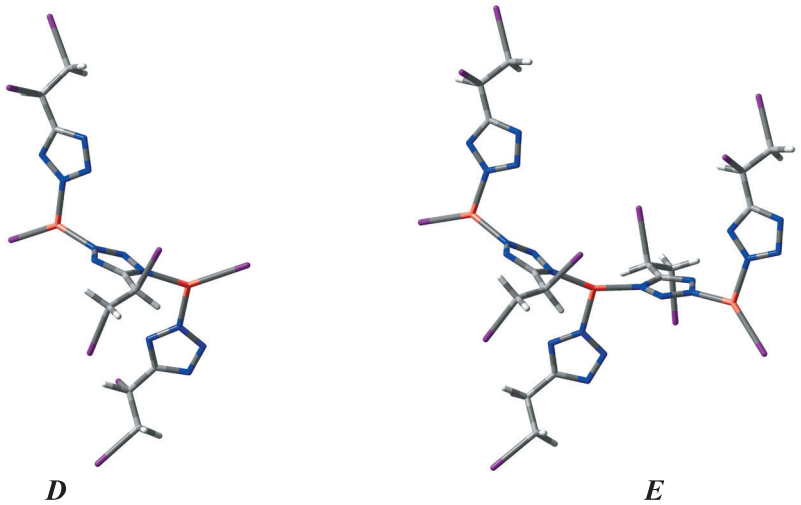


Fig. 4. B3LYP/6-31G(d), SDD optimized model structures (***D*** and ***E***) of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate in DMSO solution

Table 2

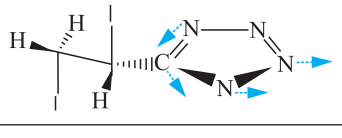
Comparison of B3LYP/6-31G(d), SDD calculated vibrational frequencies for model *D* (see fig. 4) in the gas phase and in DMSO solution

Calculated vibrational frequencies, cm^{-1}	
Gas phase	DMSO solution
486.4	487.2
689.8	690.8
784.3	787.3
1042.4	1044.2
1125.2	1127.9
1230.3	1231.0
1330.2	1327.7
1427.4	1428.3
1473.3	1478.2
1521.7	1522.0

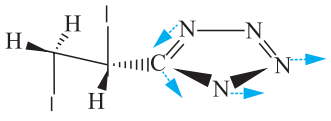
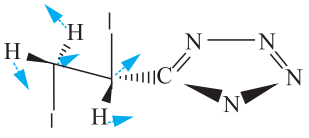
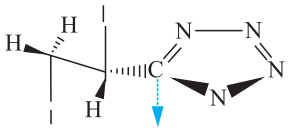
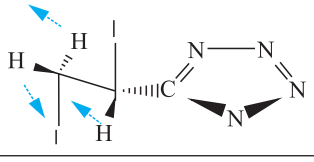
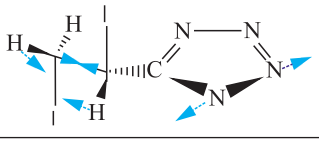
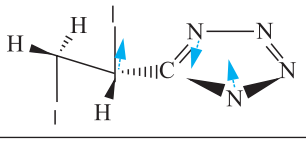
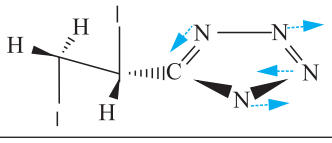
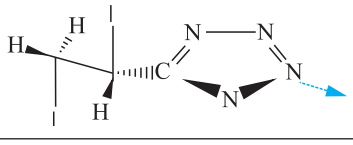
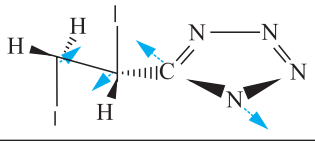
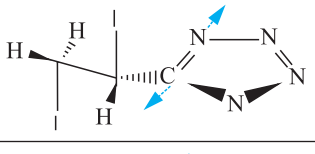
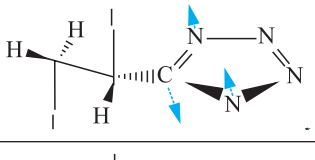
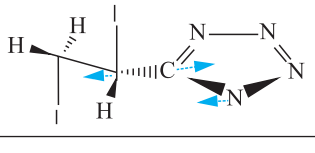
Thus, the obtained results allow concluding that copper(II) poly-5-vinyltetrazolate should contain both tetrazole-containing ligands coordinating two copper(II) ions through the N(1)- and N(3)-atoms of tetrazole ring and through N(2)- or N(3)-atom. Taking into account a rather good agreement between the calculations and experiment, we are confident in the validity of the proposed three-coordinated copper model.

Table 3

Comparison of the experimental vibrational frequencies of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate with the ones calculated for the model *E*

Vibrational frequencies, cm^{-1}		Displacement vectors
Experimental	Calculated	
471	491 (II)	

Ending table 3

Vibrational frequencies, cm^{-1}		Displacement vectors
Experimental	Calculated	
516	515 (I)	
670	687 (II)	
764	781 (I)	
823	839 (I) 898 (II)	
1042	1044 (I) 1047 (II)	
1129	1124 (I) 1144 (II)	
	1201 (II)	
1250	1231 (I)	
1333	1332 (II)	
1411	1426 (I)	
1477	1467 (II)	
1560	1526 (II)	

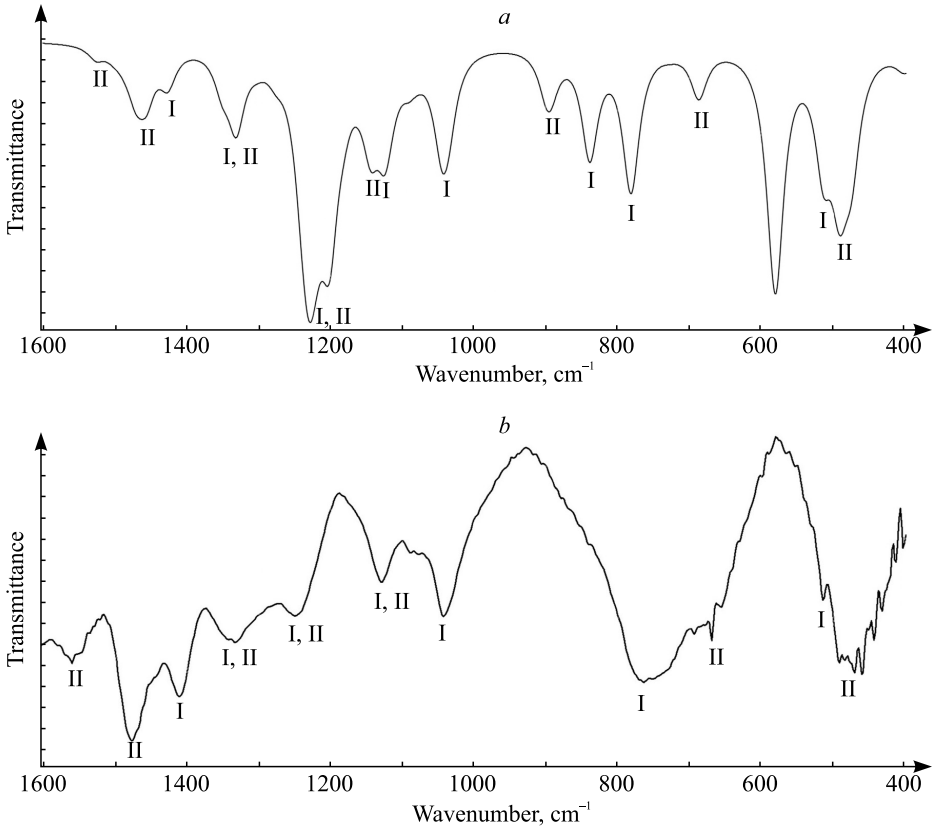


Fig. 5. Calculated IR-spectrum for model ***E*** (see fig. 4) (*a*);
experimental IR-spectrum of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate (*b*)

Thermolysis products

The comparison of the experimental IR-spectra of the products of thermolysis of poly-5-vinyltetrazole and its copper salt shown that they are very similar. We therefore assume that in both cases the products of thermolysis contain the same organic matrix. However, the IR-spectrum of the copper(II) poly-5-vinyltetrazolate thermolysis product features lower resolution in comparison with the product of thermolysis of poly-5-vinyltetrazole. This can be explained by the presence of copper nanoparticles in a polymeric matrix of the product of thermolysis of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate. To determine the composition of such polymeric matrix we calculated the corresponding vibrational spectrum and compared it to the experimental data.

Before proposing possible structures of the thermolysis products, preliminary analysis of the experimental IR-spectrum was carried out. According to the characteristic frequencies data we can assume the presence of cyano-groups. This assumption is based on the fact that no other fragments that could be formed from poly-5-vinyltetrazole are able to absorb in the spectral region of 2200–2400 cm^{-1}. Double C═C bond was suggested to be formed in the thermolysis product based on the absorption bands at 1596 cm^{-1} (stretching vibration typical for double bond attached to heavy substituents such as a polymer chain) and 807 cm^{-1} (typical for out-of-plane C—H vibrations in the trisubstituted double bond). Finally, peaks at 1382 and 3371 cm^{-1} are common to C—N and N—H stretching vibrations, respectively.

Considering the presence of the above mentioned chemical bonds and fragments together with the structure of poly-5-vinyltetrazole and tendencies of bonds cleavage for similar substances seven possible products have been suggested (fig. 6). The geometries of all chosen structures were fully optimized and the calculated IR-spectra were compared with experimental data.

As can be seen from fig. 6 the polymeric products **1**, **3** and **4** have system of conjugated double bonds. It is therefore incorrect to consider only one monomeric unit for calculation of their IR-spectra. We have calculated the IR-spectra of model structures of polymers **1**, **3** and **4**, including up to six monomeric units. For polymer **1** (polycyanoacetylene), both *cis*- and *trans*-isomers have been considered. According to the results of our calculations, the *cis*-isomer is more stable, therefore only the calculated spectrum of this isomer is discussed below. Calculated IR-spectra for models **3** and **4** remain practically unchanged starting with tetramers. On the other hand, the structure of the polymer **1** becomes non-planar starting from hexamer. In addition, there is an intense peak at ~1000 cm^{-1} in the tetramer spectrum, corresponding to the deformation vibrations of terminal protons. It is obvious, that the

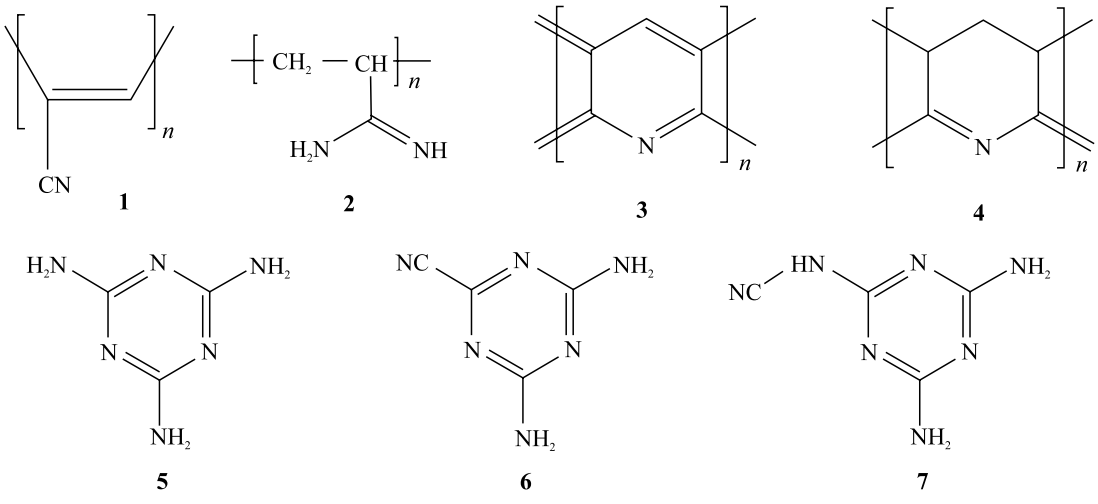


Fig. 6. Structural formulas of possible products of the poly-5-vinyltetrazole thermolysis

contribution of these protons to the IR-spectrum and, consequently, the relative intensity of this peak should decrease with the number of monomeric units, becoming negligible in an actual polymer. To verify this statement, we have calculated IR-spectra for models of *cis*-polycyanoacetylene comprising 8 to 16 monomeric units. Indeed, the relative intensity of the peak at ~1000 cm^{-1} decreases rapidly with the increasing number of monomer units in the model structure, while the position and relative intensity of the remaining peaks are practically unchanged. Therefore, the IR-spectra discussion below assumes tetramers for polymers **3** and **4**, and an octamer for the polymer **1**.

The optimized structures of possible poly-5-vinyltetrazole thermolysis products and their calculated vibrational frequencies are shown in fig. 7 and table 4, respectively.

The comparison of calculated and experimental frequencies revealed that the best agreement with the experimental data is observed for structure **1** (fig. 7), modeling *cis*-polycyanoacetylene. In fig. 8 the IR-spectrum

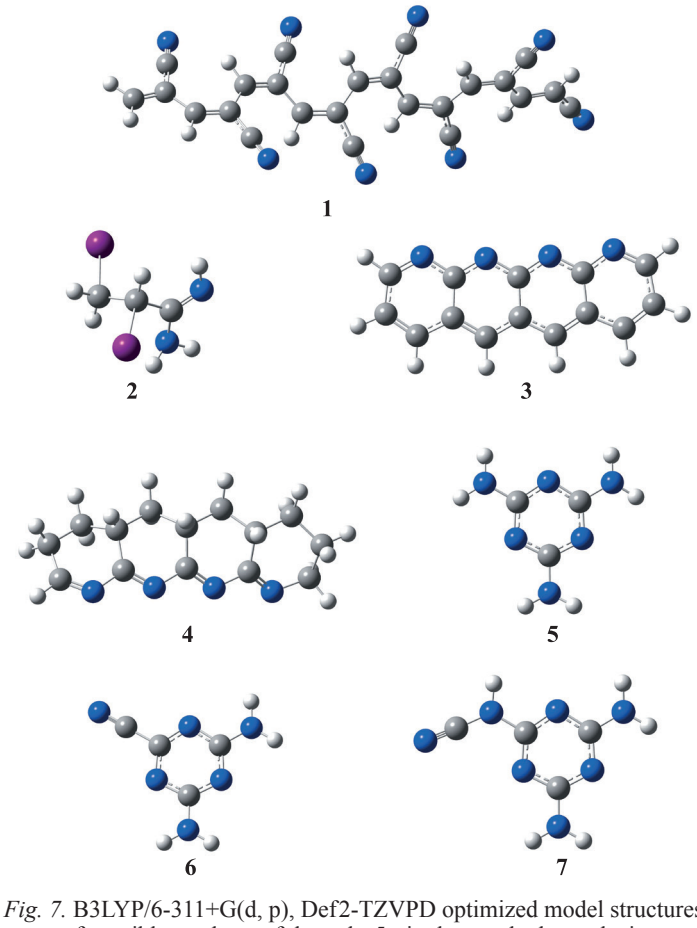


Fig. 7. B3LYP/6-311+G(d, p), Def2-TZVPD optimized model structures of possible products of the poly-5-vinyltetrazole thermolysis

calculated for this structure is compared with the experimental one. If, as discussed above, we take into account that in *cis*-polycyanoacetylene the relative intensity of the peak at ~1000 cm^{-1} should be negligible, the wave numbers of all calculated peaks are in good agreement with the experimental data (see fig. 8, table 4).

Table 4

Comparison of the experimental vibrational frequencies of poly-5-vinyltetrazole thermolysis product with the corresponding values calculated for the structures suggested in fig. 7

Experimental vibrational frequencies, cm^{-1}	Calculated vibrational frequencies, cm^{-1}						
	1	2	3	4	5	6	7
631	640	634	–	–	–	–	–
807	810	824	789	–	829	834	828
880	916	906	933	–	–	963	–
1382	1390	1410	1216, 1453	1230, 1350	1465	1400, 1460	1386, 1465
1596	1596	1625	1554, 1627	1604	1602, 1625	1602, 1635	1586, 1644
2219, 2356	2332	–	–	–	–	–	2356
3215, 3371	3212	3515	3164, 3195	3060	3612	3615	3605, 3618

Thus, *cis*-polycyanoacetylene is unambiguously assigned as a component of the thermolysis product. It should be noted that the black color of the thermolysis product can be explained in this case by the presence of a large conjugated system of double bonds, which is present in *cis*-polycyanoacetylene. The calculated IR-spectra for polymeric structures **2** and **4** are in worse agreement with the experiment and the presence of these structures among the thermolysis products is unlikely. On the other hand, structure **3** may be among the thermolysis products, since the peaks of this structure could be hidden by the peaks of *cis*-polycyanoacetylene.

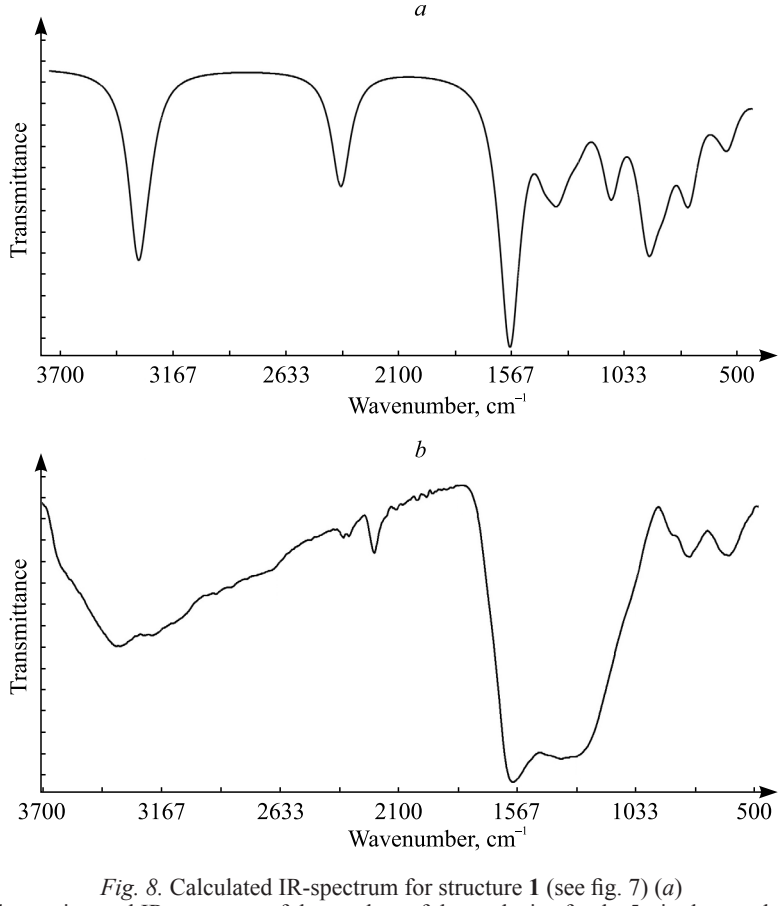


Fig. 8. Calculated IR-spectrum for structure **1** (see fig. 7) (*a*)
and experimental IR-spectrum of the product of thermolysis of poly-5-vinyltetrazole (*b*)

Among possible low-molecular products, the best agreement with the experimental IR-spectrum is observed for structure **7**.

We can therefore conclude that the *cis*-polycyanoacetylene is the main product of thermolysis of poly-5-vinyltetrazole. However, structures **3** and **7** may also be present.

Conclusions

The structure of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate as well as the products of its thermolysis have been studied by comparing the DFT calculated IR-spectra of model structures with experimental data. It has been shown, that for poly-5-vinyltetrazole the calculated frequencies are in good agreement with the experimental ones in the region below 1600 cm^{-1}. The possible ways of coordination of copper(II) ions with tetrazole ligands were established by analyzing the MESP distribution, which shows that the favorable interaction of initial polymer with copper(II) ions should pass through N(1)-, N(2)- or N(3)-atoms. Among various considered copper(II) poly-5-vinyltetrazolate model structures, the best agreement between the calculated and experimental spectra is observed for the model with three-coordinated copper which includes both tetrazole-containing ligands coordinating two copper(II) ions through N(1)- and N(3)-atoms of tetrazole ring and one copper(II) ion through N(2) or N(3).

Based on the analysis of the experimental IR-spectrum of the copper(II) poly-5-vinyltetrazolate thermolysis products and taking into account tendencies of bonds cleavage under thermolysis conditions, seven possible thermolysis products have been supposed. The calculations of IR-spectra of all supposed products have been carried out and the obtained results were compared with experimental data. The best agreement with the experiment was found in the case of structure **1** (see fig. 7), modeling polycyanoacetylene. Thus, we can conclude that the main thermolysis product of poly-5-vinyltetrazole is *cis*-polycyanoacetylene.

References

1. Ostrovskii VA, Koldobskii GI, Trifonov RE. Tetrazoles. In: Katritzky AR, Ramsden CA, Scriven EVF, Taylor RJK, editors. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. Volume 6*. Oxford: Elsevier; 2008. p. 257–423.

2. Voitekhovich SV, Lesniak V, Gaponik N, Eychmüller A.Tetrazoles: unique capping ligands and precursors for nanostructured materials. *Small*. 2015;11(43):5728–5739. DOI: 10.1002/smll.201501630.

3. Finnegan WG, Henry RA, Skolnik S, inventors. Polymers of substituted tetrazoles. Patent US 3004959A. 1961 October 17.

4. Lesnikovich AI, Levchik SV, Balabanovich AI, Ivashkevich OA, Gaponik PN. The thermal decomposition of tetrazoles. *Thermochimica Acta.* 1992;200:427–441. DOI: 10.1016/0040-6031(92)85135-I.

5. Zimmerman DM, Olofson RA. The rapid synthesis of 1-substituted tetrazoles. *Tetrahedron Letters.* 1969;10(58):5081–5084. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)88889-4.

6. Levchik SV, Ivashkevich OA, Balabanovich AI, Lesnikovich AI, Gaponik PN, Costa L. Thermal decomposition of tetrazole-containing polymers. I. Poly-5-vinyltetrazole thermolysis. *Thermochimica Acta*. 1990;168:211–221. DOI: 10.1016/0040-6031(90)80640-K.

7. Klapötke TM, Sproll SM. Nitrogen-rich polymers based on 5-bromo-1-vinyl-1*H*-tetrazole. *European Journal of Organic Chemistry*. 2010;2010(6):1169–1175. DOI: 10.1002/ejoc.200901226.

8. Levchik SV, Balabanovich AI, Ivashkevich OA, Gaponik PN, Costa L. Thermal decomposition of tetrazole-containing polymers. V. Poly-1-vinyl-5-aminotetrazole. *Polymer Degradation and Stability.* 1995;47(3):333–338. DOI: 10.1016/0141-3910(94)00130-8.

9. Gaponik PN, Ivashkevich OA, Karavai VP, Lesnikovich AI, Chernavina NI, Sukhanov GT, Gareev GA. Polymers and copolymers based on vinyltetrazoles. 1. Synthesis of poly(5-vinyltetrazole) by polymer-analogous conversion of polyacrylonitrile. *Macromolecular Materials and Engineering.* 1994;219(1):77–88. DOI: 10.1002/apmc.1994.052190107.

10. Gaponik PN, Ivashkevich OA, Lesnikovich AI, Chernavina NI, Sukhanov GT, Gareev GA. Polymers and copolymers based on vinyltetrazoles. 2. Alkylation of poly(5-vinyltetrazole). *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.* 1994;219(1):89–99. DOI: 10.1002/apmc.1994.052190108.

11. Lesnikovich AI, Levchik SV, Ivashkevich OA, Bolvanovich EE, Gaponik PN, Korsunskii BL. Thermal decomposition of tetrazole-containing polymers. Part 3. Thermolysis of poly-1-vinyltetrazole. *Thermochimica Acta*. 1993;215:303–313. DOI: 10.1016/0040-6031(93)80106-K.

12. Zuraev AV, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Lyakhov AS, Ivashkevich OA. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,3. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie.* 2017;643(19):1215–1219. DOI: 10.1002/zaac.201700213.

13. Zuraev AV, Grigoriev YV, Budevich VA, Ivashkevich OA. Copper-polymer nanocomposite: an efficient catalyst for green Huisgen click synthesis. *Tetrahedron Letters.* 2018;59(16):1583–1586. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.03.028.

14. Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics.*1993;98(7):5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.

15. McLean AD, Chandler GS. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. 1. Second row atoms, Z = 11–18. *Journal of Chemical Physics.* 1980;72(10):5639–5648. DOI: 10.1063/1.438980.

16. Rappoport D, Furche F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations. *Journal of Chemical Physics.* 2010;133(13):134105–134111. DOI: 10.1063/1.3484283.

17. Francl MM, Pietro WJ, Hehre WJ. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *Journal of Chemical Physics.* 1982;77(7):3654–3665. DOI: 10.1063/1.444267.

18. Dolg M, Wedig U, Stoll H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements. *Journal of Chemical Physics*. 1987;86(2):866–872. DOI: 10.1063/1.452110.

19. Igel-Mann G, Stoll H, Preuss H. Pseudopotentials for main group elements (IIIA through VIIA). *Molecular Physics.* 1988; 65(6):1321–1328. DOI: 10.1080/00268978800101811.

20. Scalmani G, Frisch MJ. A continuous surface charge formalism for the polarizable continuum model of salvation. *Journal of Chemical Physics*. 2010;132(11):114110–114115. DOI: 10.1063/1.3359469.

21. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian 09, revision D01, 2012. Wallingford CT: Gaussian, Inc.; 2009.

22. Nichick MN, Voitekhovich SV, Lesnyak V, Matulis VE, Zheldakova RA, Lesnikovich AI, Ivashkevich OA. 1-Substituted tetrazole-5-thiol-capped noble metal nanoparticles. *Journal of Chemical Physics C*. 2011;115(34):16928–16933. DOI: 10.1021/jp205649y.

Received by editorial board 13.10.2019.

УДК 54.056:54-31:546.75

СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ВАНАДИЯ

Т. В. СВИРИДОВА[1)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

Показано, что в сольвотермических условиях поликонденсация оксокислот молибдена, вольфрама и ванадия приводит к формированию метастабильных оксидных фаз (гексагональных MoO_3 и WO_3, ламеллярного ксерогеля V_2O_5) в виде микрокристаллов размером 2–10 мкм, причем образующиеся в качестве побочного продукта гидраты указанных оксидов в процессе роста частиц оксидной фазы претерпевают постепенную рекристаллизацию. Установлено, что изменение концентрации рабочего раствора на ранних стадиях синтеза позволяет эффективно управлять зародышеобразованием и, в частности, получать оксидные частицы субмикронных размеров при сохранении структурного типа и габитуса.

Ключевые слова: метастабильные оксиды; триоксид молибдена; триоксид вольфрама; оксид ванадия; сольвотермический синтез.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х18Р-075).

SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF METASTABLE MOLYBDENUM, TUNGSTEN AND VANADIUM OXIDES

T. V. SVIRIDOVA[a]

[a]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

It is shown that under the solvothermal conditions the polycondensation of molybdic, tungstic and vanadic oxoacids yields metastable oxide phases (*h*-MoO_3, *h*-WO_3, *xerogel*-V_2O_5 of lamellar structure) in the form of microcrystals 2–10 μm in size, while the hydrates of these oxides formed as the by-products exhibiting conversion as the result of recrystallization during the course of further growing. By changing the concentration of the reaction solution it is possible to exert an effective control over the nucleation to obtain the oxide particles of the similar structure and habitus.

Keywords: metastable oxides; molybdenum trioxide; tungsten trioxide; vanadium oxide; solvothermal synthesis.

Acknowledgements. This work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. Kh18P-075).

Введение

Метастабильные полиморфные модификации оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, в том числе гексагональный триоксид молибдена (*h*-MoO_3), гексагональный триоксид вольфрама (*h*-WO_3) и слоистые

Образец цитирования:
Свиридова ТВ. Сольвотермический синтез метастабильных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020; 1:32–39.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-32-39

For citation:
Sviridova TV. Solvothermal synthesis of metastable molybdenum, tungsten and vanadium oxides. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;1:32–39. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-32-39

Автор:
Татьяна Викторовна Свиридова – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Author:
Tatyana V. Sviridova, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
sviridova@bsu.by

модификации оксида ванадия, которые были получены и описаны сравнительно недавно (в 1990-х гг.) [1; 2], в последнее время вызывают значительный научный интерес [3–5], поскольку обладают некомпактной структурой, включающей существенные межслоевые пространства, в сочетании с возможностью образования гексагональных туннелей, результатом чего является формирование открытой высокоразвитой системы внутренних каналов [6–8]. Такое специфическое цеолитоподобное строение указанных оксидов вместе с наличием у них выраженной редокс-активности делает данные полиморфы перспективными материалами для использования в гетерогенном катализе [9; 10], системах накопления заряда [11–13], а также для нанокапсулирования малоразмерных органических молекул [14–16]. Однако до настоящего времени проблема синтеза указанных оксидов остается нерешенной, поскольку прямой способ их получения путем медленной дегидратации соответствующих кристаллогидратов дает высокодефектные структуры, склонные к спонтанной релаксации с образованием стабильных полиморфных модификаций (орторомбических MoO_3, WO_3 и V_2O_5) [17–19]. В то же время осуществление синтеза оксидов как самосборки при поликонденсации высокоактивных молекул соответствующих оксокислот открывает возможность не только получения, но и стабилизации образующихся оксидных полиморфов в широком диапазоне температур.

В настоящей работе ставилась задача разработки сольвотермического метода синтеза *h*-MoO_3, *h*-WO_3 и ламеллярного V_2O_5 со структурой слоистого ксерогеля (*xerogel*-V_2O_5), способного обеспечить эффективное управление размерно-морфологическими характеристиками образующихся оксидных частиц.

Методика исследования

При синтезе *h*-MoO_3, *h*-WO_3 и *xerogel*-V_2O_5 прекурсорами служили соответствующие оксокислоты, полученные методом ионного обмена [19–21], раствор кислоты термостатировался при 100 °C и атмосферном давлении, причем объем рабочего раствора поддерживался постоянным. Общая продолжительность синтеза составляла 240 мин. За кинетикой формирования оксидной фазы следили по светорассеянию маточного раствора и изменению pH. Для управления зародышеобразованием рабочий раствор подвергался одномоментному разбавлению (в этом случае синтез становился двухстадийным).

Фазовый состав образующихся оксидов был определен с использованием дифрактометра Empyrean (излучение CuK_α) (*PANalytical*, Нидерланды). Термогравиметрический анализ продуктов синтеза, позволявший установить количество связанной воды, проводился с помощью синхронного термического анализатора STA 449 C Jupiter (*Netzsch*, Германия) при скорости нагрева 10 град/мин. Морфология синтезированных оксидных фаз исследовалась с применением сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп LEO-1420, *Carl Zeiss*, Германия).

Результаты и их обсуждение

Длительное инкубирование концентрированных (0,5 моль/л) растворов оксокислот молибдена, вольфрама и ванадия при 100 °C, сопровождающееся термоиндуцированной поликонденсацией, приводит к формированию оксидных частиц. Процесс синтеза протекает через стадию коллоидообразования, и за его ходом удобно следить по изменению светорассеяния рабочего раствора. Как видно из рис. 1, в случае 0,5 моль/л раствора молибденовой кислоты рост формирующихся зародышей твердой фазы, их агрегация и дальнейшая кристаллизация происходят очень быстро (без какого-либо индукционного периода) и валовое образование оксидной фазы наблюдается уже на начальных стадиях синтеза, при этом имеет место симбатное снижение кислотности рабочего раствора.

Исследование образующихся оксидных фаз методом рентгеновской дифракции показывает, что в результате поликонденсационного синтеза вначале возникает смесь гексагонального MoO_3 [22] и моноклинного дигидрата $MoO_3 \cdot 2H_2O$ [23] (последний также имеет слоистую структуру). С ростом продолжительности инкубирования наблюдается постепенное повышение содержания *h*-MoO_3 в продуктах синтеза при одновременном увеличении размера частиц, формирующихся в растворе (за соотношением содержания *h*-MoO_3 и $MoO_3 \cdot 2H_2O$ в продуктах синтеза можно проследить исходя из интенсивностей рефлексов (210) и (020) на дифрактограммах, соответствующих наиболее интенсивным дифракционным пикам для индивидуальных оксидных фаз (рис. 2)).

Как следствие, гексагональная фаза триоксида молибдена, незначительно загрязненная $MoO_3 \cdot 2H_2O$, может быть получена только за счет проведения сольвотермического синтеза в течение продолжительного времени, а размер образующихся при этом частиц *h*-MoO_3, имеющих правильную огранку, составляет 3–10 мкм (рис. 3).

Очевидно, что подавить зародышеобразование и обеспечить получение кристаллов *h*-MoO_3 субмикронных размеров можно за счет разбавления рабочего раствора (и, соответственно, снятия пересыщения) на начальной стадии синтеза. Как видно из рис. 4, результатом разбавления раствора, содержащего

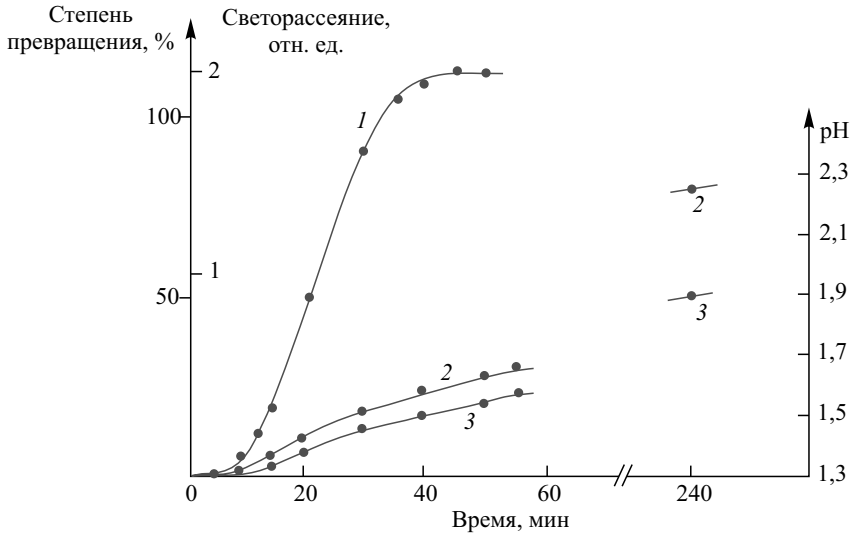


Рис. 1. Изменение во времени светорассеяния (*1*), степени превращения (*2*) и pH реакционной среды (*3*) в процессе поликонденсации молибденовой кислоты (0,5 моль/л) при 100 °С

Fig. 1. Time dependence of light scattering (*1*), degree of conversion (*2*), and pH of reaction medium (*3*) during polycondensation of molybdic acid (0.5 mol/L) at 100 °C

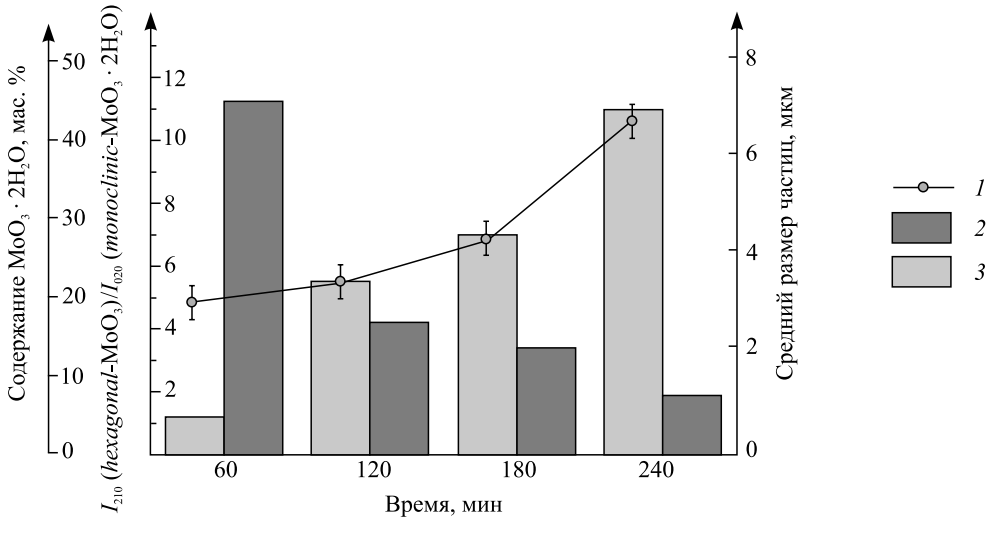


Рис. 2. Динамика изменения среднего размера частиц призматической морфологии (*1*), содержания $MoO_3 \cdot 2H_2O$ (*2*) и отношения интенсивностей (*1*) основных рефлексов (*3*) в дифрактограммах оксидных фаз, полученных сольвотермическим синтезом из 0,5 моль/л раствора молибденовой кислоты при 100 °С

Fig. 2. Particle medium-size dynamics (*1*), $MoO_3 \cdot 2H_2O$ content (*2*), and ratio of major peaks (*1*) (*3*) in the diffraction patterns of oxide phases obtained from 0.5 mol/L molybic acid *via* solvothermal synthesis at 100 °C

оксидные частицы, которые выращивались в течение 10 мин, является резкое снижение светорассеяния как следствие диспергирования оксида.

Можно предположить, что эффективному диспергированию способствуют сохраняющаяся на этой стадии роста частиц низкая компактность оксидной фазы и высокое содержание в ее составе дигидрата $MoO_3 \cdot 2H_2O$, межслоевое пространство которого занято молекулами воды, способными выступать в качестве расклинивающего агента [24; 25]. Дальнейшее инкубирование приводит к реконструкции оксидных частиц в сочетании с их рекристаллизацией. В результате формируются мелкие монодисперсные частицы *h*-MoO_3 с высоким уровнем структурного совершенства (см. рис. 3, *б*), имеющие тот же габитус, что и частицы MoO_3 до диспергирования.

В сольвотермических условиях поликонденсационные процессы в концентрированном (0,5 моль/л) растворе вольфрамовой кислоты протекают с высокой скоростью, вследствие чего характерная для данной оксокислоты склонность к спонтанной поликонденсации (которая в стационарных условиях в конечном счете приводит к образованию геля) не сказывается существенным образом на морфологии

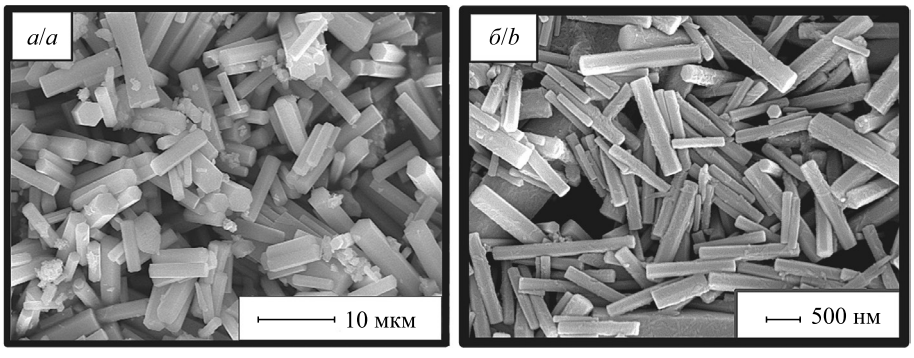


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения микрокристаллов *h*-MoO_3, полученных поликонденсацией молибденовой кислоты (0,5 моль/л) при 100 °С (*а*) и двухстадийным сольвотермическим синтезом (продолжительность первой стадии 10 мин, затем разбавление 1 : 5, общая продолжительность синтеза 240 мин) (*б*)

Fig. 3. SEM images of *h*-MoO_3 microcrystals grown *via* polycondensation of molybdic acid (0.5 mol/L) at 100 °C (*a*) and *via* two-step polycondensation synthesis (duration of the first step is 10 min whereupon the reaction solution was diluted 1 : 5, the overall duration of synthesis was 240 min) (*b*)

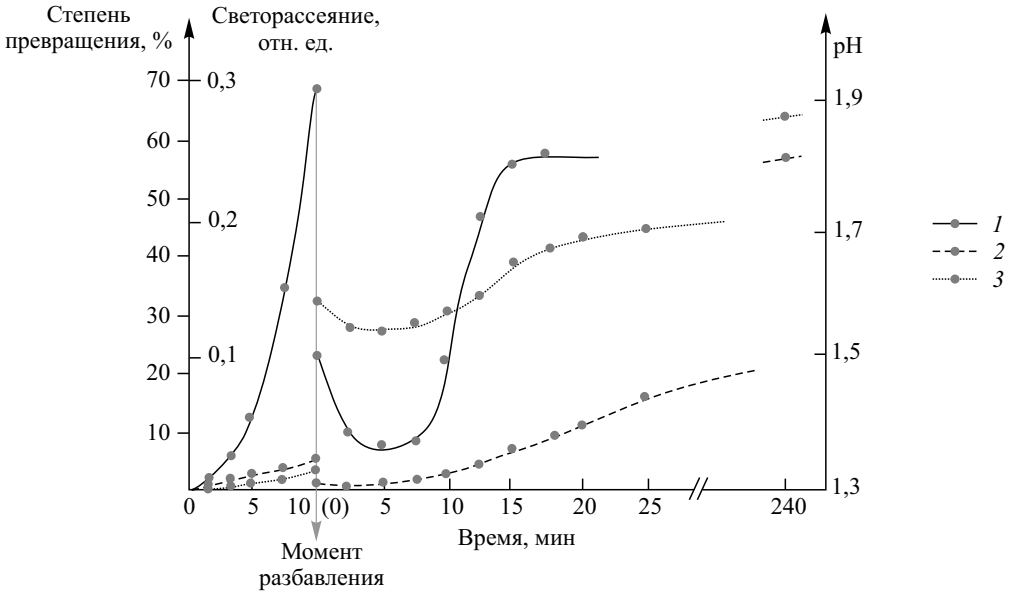


Рис. 4. Изменение во времени светорассеяния (*1*), степени превращения (*2*) и pH реакционной среды (*3*) в ходе двухстадийного сольвотермического синтеза MoO_3 за счет поликонденсации молибденовой кислоты (0,5 моль/л) при 100 °С

Fig. 4. Time dependence of (*1*) light scattering, (*2*) degree of conversion, (*3*) pH of reaction medium during the two-step solvothermal synthesis of MoO_3 *via* polycondensation of molybdic acid (0.5 mol/L) at 100 °C

образующейся оксидной фазы. Сольвотермический синтез триоксида вольфрама, как и в случае триоксида молибдена, обусловливает образование хорошо закристаллизованной оксидной фазы, представляющей собой, по данным рентгеновской дифракции, смесь гексагонального триоксида вольфрама [26] и орторомбического гидрата $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$ [27]. Постепенная конверсия $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$ в результате рекристаллизации образовавшихся частиц в процессе дальнейшего сольвотермического синтеза приводит к их обогащению *h*-WO_3, концентрация которого в продуктах синтеза после инкубирования в течение 240 мин превышает 80 % (оценка сделана по данным термического анализа в предположении, что вся связанная вода входит в состав кристаллогидрата). Полученные в этих условиях оксидные частицы имеют вид пластинчатых кристаллов со средним размером 1 мкм (рис. 5, *а*).

Разбавление рабочего раствора после прохождения начальных стадий синтеза триоксида вольфрама, как и в случае MoO_3, подавляет зародышеобразование и обеспечивает эффективное диспергирование оксидной фазы, что проявляется в снижении светорассеяния (рис. 6). Можно предположить, что наличие примеси гидрата $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$ создает условия для расщепления оксидных частиц по ламелям,

способствующего их диспергированию [28; 29]. В результате дальнейшего роста оксидной фазы могут быть получены пластинчатые частицы, состоящие преимущественно из *h*-WO_3 и имеющие средний размер 120 нм (рис. 5, *б*).

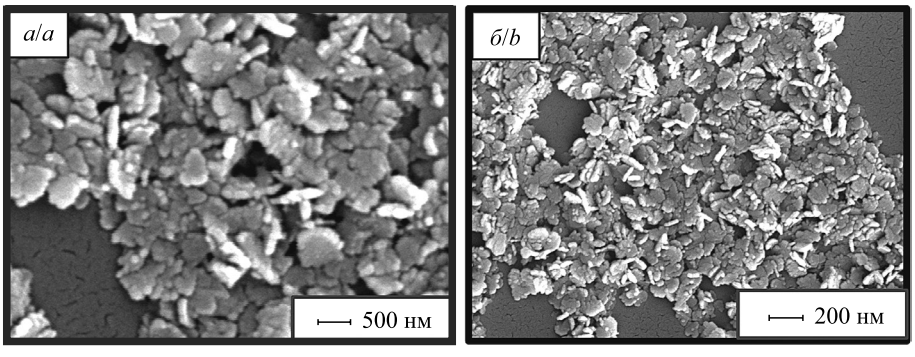


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения микрокристаллов *h*-WO_3, полученных поликонденсацией вольфрамовой кислоты (0,5 моль/л) при 100 °С (*а*) и двухстадийным сольвотермическим синтезом (продолжительность первой стадии 5 мин, затем разбавление 1 : 5, общая продолжительность синтеза 240 мин) (*б*)

Fig. 5. SEM images of *h*-WO_3 microcrystals grown *via* polycondensation of vanadic acid (0.5 mol/L) at 100 °C (*a*) and *via* two-step polycondensation synthesis (duration of the first step is 5 min whereupon the reaction solution was diluted 1 : 5, the overall duration of synthesis was 240 min) (*b*)

Сольвотермический синтез с использованием раствора ванадиевой кислоты обеспечивает формирование протяженных чешуйчатоподобных частиц со средним размером 10 мкм (рис. 7, *а*), образованных, по данным рентгенофазового анализа, слоистым *xerogel*-V_2O_5 [30; 31]. Особенностью получаемого оксида ванадия является низкая агрегативная устойчивость субчастиц, формирующихся на ранних стадиях синтеза, вследствие чего разбавление приводит к практически полной деградации зародышевой оксидной фазы (рис. 8) и дальнейшее доращивание присутствующих в растворе частиц обеспечивает образование ультрадисперсной фазы *xerogel*-V_2O_5 со средним размером частиц 200 нм (рис. 7, *б*).

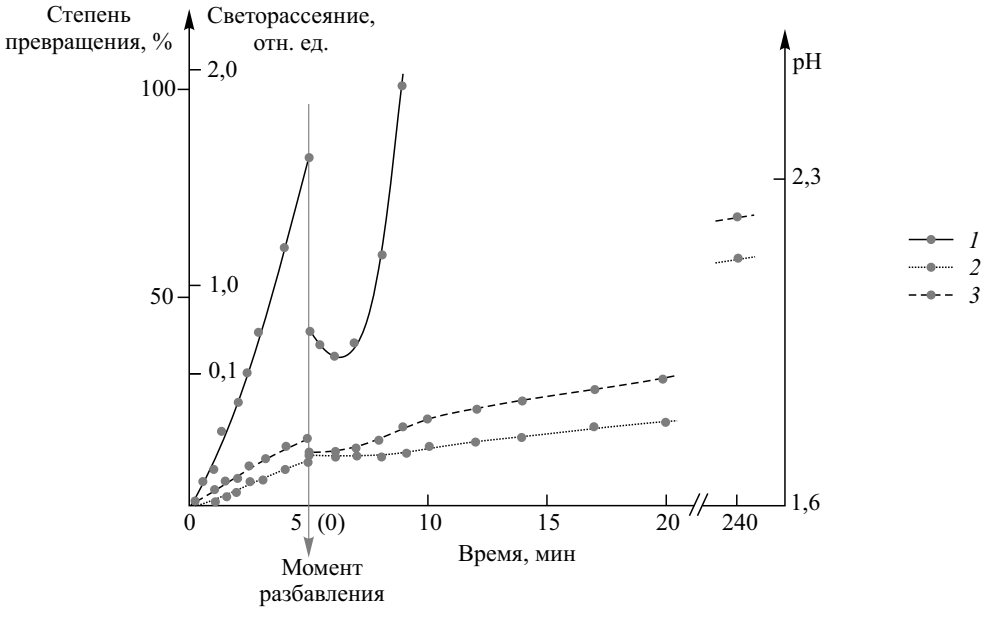


Рис. 6. Изменение во времени светорассеяния (*1*), степени превращения (*2*) и pH реакционной среды (*3*) в ходе двухстадийного сольвотермического синтеза WO_3 за счет поликонденсации вольфрамовой кислоты (0,5 моль/л) при 100 °С

Fig. 6. Time dependence of light scattering (*1*), degree of conversion (*2*), and pH (*3*) of reaction medium during the two-step solvothermal synthesis of WO_3 *via* polycondensation of tungstic acid (0.5 mol/L) at 100 °C

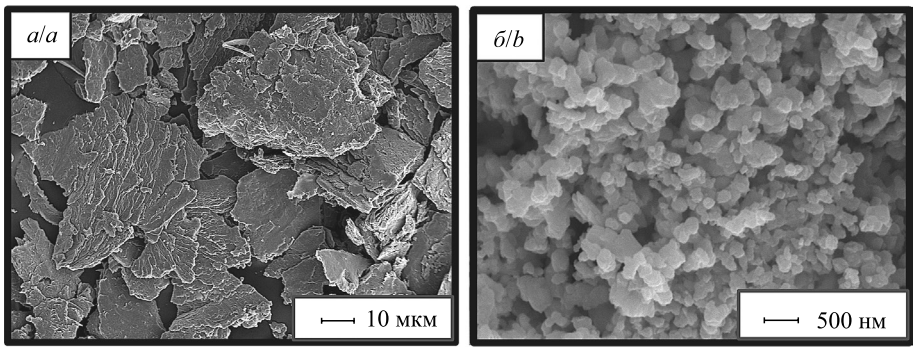


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения ламеллярного *xerogel*-V_2O_5, полученного поликонденсацией ванадиевой кислоты (0,2 моль/л) при 100 °С (*а*) и двухстадийным сольвотермическим синтезом (продолжительность первой стадии 10 мин, затем разбавление 1 : 5, общая продолжительность синтеза 240 мин) (*б*)

Fig. 7. SEM images of lamellar V_2O_5 xerogel particles grown *via* polycondensation of vanadic acid (0.2 mol/L) at 100 °C (*a*) and *via* two-step polycondensation synthesis (duration of the first step is 10 min whereupon the reaction solution was diluted 1 : 5, the overall duration of synthesis was 240 min) (*b*)

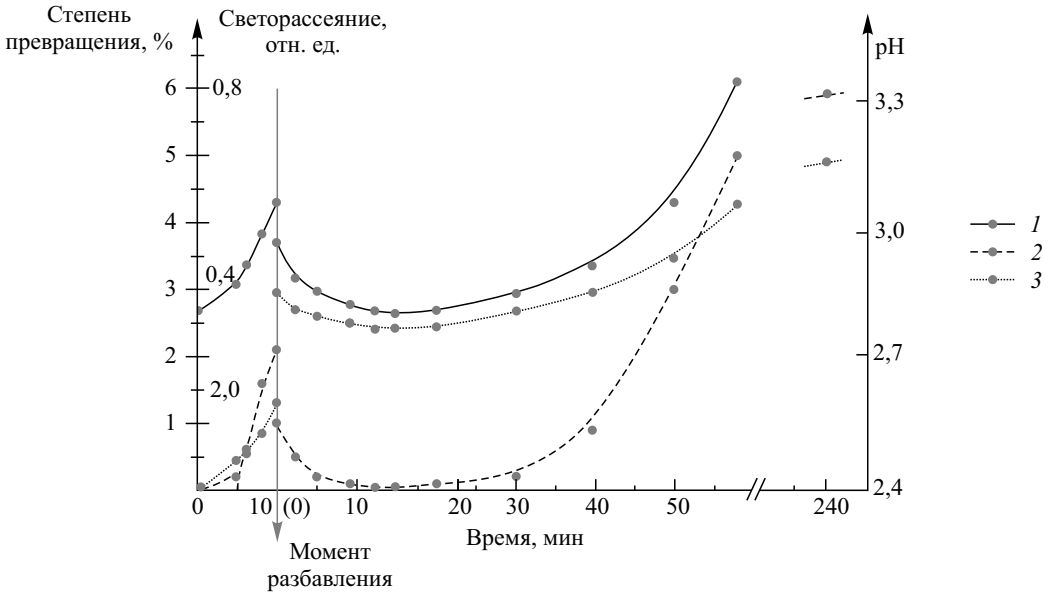


Рис. 8. Изменение во времени светорассеяния (*1*), степени превращения (*2*) и pH реакционной среды (*3*) в ходе двухстадийного сольвотермического синтеза V_2O_5 за счет поликонденсации ванадиевой кислоты (0,2 моль/л) при 100 °С

Fig. 8. Time dependence of light scattering(*1*), degree of conversion (*2*), and pH of reaction medium (*3*) during the two-step solvothermal synthesis of V_2O_5 *via* polycondensation of vanadic acid (0.2 mol/L) at 100 °C

Заключение

Результаты выполненного исследования свидетельствуют о том, что сольвотермический метод синтеза дисперсных оксидов с использованием в качестве прекурсора активных полиоксосоединений позволяет получать с высоким выходом (80 % и выше) кристаллические метастабильные фазы *h*-MoO_3, *h*-WO_3 и ламеллярного *xerogel*-V_2O_5 в виде частиц мультимикронных размеров. При этом в итоге протекающей в ходе инкубирования рекристаллизации наблюдается количественная конверсия гидратированных оксидных фаз, которые могут образоваться на начальных стадиях синтеза. За счет изменения концентрации рабочего раствора можно обеспечить раздельное управление зародышеобразованием и ростом имеющихся в растворе частиц, что позволяет эффективно влиять на размеры кристаллитов при общем сохранении их габитуса и высокого уровня структурного совершенства.

Библиографические ссылки

1. Gerand B, Seguin L. The Soft Chemistry of Molybdenum and Tungsten Oxides: a Review. *Solid State Ionics*. 1996;84:199–204. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00029-X.

2. Atuchin VV, Gavrilova TA, Kostrovsky VG, Pokrovsky LD, Troitskaia IB. Morphology and Structure of Hexagonal MoO_3 Nanorods. *Inorganic Materials*. 2008;44(6):622–627. DOI: 10.1134/S0020168508060149.

3. de Castro IA, Datta RS, Ou JZ, Castellanos-Gomez A, Sriram S, Daeneke T, Kalantar-Zadeh K. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. *Advanced Materials*. 2017;29:1–31. DOI: 10.1002/adma.201701619.

4. Comini E, Yubao L, Brando Y, Sberveglieri G. Gas sensing properties of MoO_3 nanorods to CO and CH_3OH. *Chemical Physics Letters*. 2005;407(4–6):368–371. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.03.116.

5. Baker B, Feist TP, McCarron III EM. Soft Chemical Synthesis of a High-Pressure Phase of Molybdenum Trioxide: MoO_3-II. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995;119:199–202. DOI: 10.1016/0022-4596(95)80030-S.

6. Chemseddine A, Babonneau F, Livage J. Anisotropic $WO_3 \cdot nH_2O$ layers deposited from gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1987;91(2):271–278. DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80311-3.

7. Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry.* 1988;18: 259–341. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.

8. Seguin L, Figlarz M. A Novel Supermetastable WO_3 Phase. *Solid State Ionics*. 1993;63/65:437–441. DOI: 10.1016/0167-2738 (93)90141-O.

9. Томский ИС, Вишнецкая МВ, Кокорин АИ. Парциальное каталитическое окисление толуола на оксидах ванадия и молибдена. *Химическая физика*. 2008;27(7):66–71.

10. Нейман АЯ, Трафиева МФ, Костиков ЮП. Химизм и маршруты массопереноса при формировании фаз системы V_2O_5/ MoO_3. *Журнал неорганической химии.* 2005;50(10):1582–1595.

11. Chemseddine A, Henry M, Livage J. Sol-gel derived electrochromic layers. *Revue de Chimie Minerale*. 1984;21(4): 487–495.

12. Giebeler L, Wirth A, Martens JA, Vogel H, Fuess H. Phase transitions of V – Mo – W mixed oxides during reduction/reoxidation cycles. *Applied Catalysis A: General.* 2010;379(1–2):155–165. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.03.022.

13. Braithwaite ER, Íabe J, editors. *Molybdenum: an outline of its chemistry and uses*. Amsterdam: Elsevier; 1994. 564 p.

14. Wu C-G, DeGroot DC, Marcy HO, Schindler JL, Kannewurf CR, Liu Y-J, et al. Redox Intercalative Polymerization of Aniline in V_2O_5 Xerogel. The Postintercalative Intralamellar Polymer Growth in Polyaniline/Metal Oxide Nanocomposites is Facilitated by Molecular Oxygen. *Chemistry of Materials*. 1996;8:1992–2004. DOI: 10.1021/cm9600236.

15. Quites FJ, Bisio C, Vinhas R de Cássia G, Landers R, Marchese L, Pastore HO. Vanadium oxide intercalated with polyelectrolytes: novel layered hybrids with anion exchange properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;368:462–469. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.11.013.

16. Захаров ГС, Волков ИЛ. Интеркаляционные соединения на основе ксерогеля оксида ванадия(V). *Успехи химии*. 2003; 72(4):346–362.

17. Hu H, Deng Ch, Xu J, Zhang K, Sun M. Metastable *h*-MoO_3 and stable α-MoO_3 microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity. *Journal of Experimental Nanoscience*. 2015;10(17):1336–1346. DOI: 10.1080/17458080.2015.1012654.

18. Salje E. The Orthorhombic Phase of WO_3. *Acta Crystallographica Section B*. 1977;33:574–577. DOI: 10.1107/S0567740877004130.

19. Jolivet JP. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Weinheim Wiley; 2000. 321 p.

20. Jiang A, Pang Z, Jiang T. A study on the mechanism of producing tungstic acid by using complex-homogeneous precipitation method. In: *W-Ti-Re-Sb'88: Proceedings of the First International Conference on the Metallurgy and Materials Science of Tungsten, Titanium, Rare Earths and Antimony; 1988 November; Changsha, Hunan Sheng, China*. Beijing: International Academic Publishers; 1989. p. 217–222.

21. Саидахмедов УА, Ареланов ШС. Ионообменное получение вольфрамовой, молибденовой и ванадиевой кислот. *Журнал прикладной химии.* 1996;69(1):35–42.

22. Spangenberg H. Westinghouse Electric Corp. Horseheads, NY. In: *ASTM Powder Diffraction File International Centre Diffraction Data USA*; card 21-569.

23. Freedman ML, Leber S. General Electric Corp. Lamp Metals and Components Department, NY. In: *ASTM Powder Diffraction File International Centre Diffraction Data USA*; card 16-0497.

24. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of *molybdenum* trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera TH, editors. *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. 266 p.

25. Пицюга ВГ, Пожарская ЛА. О природе воды в гидратах окислов молибдена и вольфрама. *Доклады АН СССР.* 1978; 13(3):249–252.

26. Gerand B, Nowogrocki G, Guenot J, Figlarz M. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *Journal of Solid State Chemistry*. 1979;29:429–434. DOI: 10.1016/0022-4596(79)90199-3.

27. Gerand B, Nowogrocki G, Guenot J, Figlarz M. A New Tungsten Trioxide Hydrate, $WO_3 \cdot 13H_2O$: Preparation, Characterization, and Crystallographic Study. *Journal of Solid State Chemistry*. 1981;38:312–318.

28. Salje E. Lattice Dynamics of WO_3. *Acta Crystallographica Section A*. 1975;A31:360–363. DOI: 10.1107/S0567739475000757.

29. Султанова АБ, Шоинбаев АТ, Гусейнова ГД. Исследование физико-химических свойств осадков, полученных из растворов вольфрамата натрия с помощью гидротермального осаждения триоксида вольфрама. *Вестник Казанского национального исследовательского технического университета им. К. И. Сатпаева.* 2011;3:182–187.

30. Petkov V, Trikalitis PN, Bozin ES, Billinge SJL, Vogt T, Kanatzidis MG. Structure of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique. *Journal of the American Chemical Society*. 2002;124:10157–10162. DOI: 10.1021/ ja026143y.

31. Giorgetti M, Passerini S, Berrettoni WHS. Evidence of Bilayer Structure in V_2O_5 Xerogel. *Inorganic Chemistry*. 2000;39(7): 1514–1517. DOI: 10.1021/ic9913233.

References

1. Gerand B, Seguin L. The Soft Chemistry of Molybdenum and Tungsten Oxides: a Review. *Solid State Ionics*. 1996;84:199–204. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00029-X.

2. Atuchin VV, Gavrilova TA, Kostrovsky VG, Pokrovsky LD, Troitskaia IB. Morphology and Structure of Hexagonal MoO_3 Nanorods. *Inorganic Materials*. 2008;44(6):622–627. DOI: 10.1134/S0020168508060149.

3. de Castro IA, Datta RS, Ou JZ, Castellanos-Gomez A, Sriram S, Daeneke T, Kalantar-Zadeh K. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. *Advanced Materials*. 2017;29:1–31. DOI: 10.1002/adma.201701619.

4. Comini E, Yubao L, Brando Y, Sberveglieri G. Gas sensing properties of MoO_3 nanorods to CO and CH_3OH. *Chemical Physics Letters*. 2005;407(4–6):368–371. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.03.116.

5. Baker B, Feist TP, McCarron III EM. Soft Chemical Synthesis of a High-Pressure Phase of Molybdenum Trioxide: MoO_3-II. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995;119:199–202. DOI: 10.1016/0022-4596(95)80030-S.

6. Chemseddine A, Babonneau F, Livage J. Anisotropic $WO_3 \cdot nH_2O$ layers deposited from gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1987;91(2):271–278. DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80311-3.

7. Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry.* 1988;18: 259–341. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.

8. Seguin L, Figlarz M. A Novel Supermetastable WO_3 Phase. *Solid State Ionics*. 1993;63/65:437–441. DOI: 10.1016/0167-2738(93)90141-O.

9. Tomskii IS, Vishnetskaya MV, Kokorin AI. The partial catalytic oxidation of toluene on vanadium and molybdenum oxides. *Khimicheskaya fizika*. 2008;27(7):66–71. Russian.

10. Neiman AY, Trafieva MF, Kostikov YuP. Chemism and mass-transfer routes during phase formation in the V_2O_5/MoO_3 system. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2005;50(10):1582–1595. Russian.

11. Chemseddine A, Henry M, Livage J. Sol-gel derived electrochromic layers. *Revue de Chimie Minerale*. 1984;21(4):487–495.

12. Giebeler L, Wirth A, Martens JA, Vogel H, Fuess H. Phase transitions of V–Mo–W mixed oxides during reduction/reoxidation cycles. *Applied Catalysis A: General.* 2010;379(1–2):155–165. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.03.022.

13. Braithwaite ER, Íabe J, editors. *Molybdenum: an outline of its chemistry and uses*. Amsterdam: Elsevier; 1994. 564 p.

14. Wu C-G, DeGroot DC, Marcy HO, Schindler JL, Kannewurf CR, Liu Y-J, et al. Redox Intercalative Polymerization of Aniline in V_2O_5 Xerogel. The Postintercalative Intralamellar Polymer Growth in Polyaniline/Metal Oxide Nanocomposites is Facilitated by Molecular Oxygen. *Chemistry of Materials*. 1996;8:1992–2004. DOI: 10.1021/cm9600236.

15. Quites FJ, Bisio C, Vinhas R de Cássia G, Landers R, Marchese L, Pastore HO. Vanadium oxide intercalated with polyelectrolytes: novel layered hybrids with anion exchange properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;368:462–469. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.11.013.

16. Zakharov GS, Volkov IL. Intercalation compounds based on vanadium(V) oxide xerogel(V). *Uspekhi khimii.* 2003;72(4): 346–362. Russian.

17. Hu H, Deng Ch, Xu J, Zhang K, Sun M. Metastable *h*-MoO_3 and stable α-MoO_3 microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity. *Journal of Experimental Nanoscience*. 2015;10(17):1336–1346. DOI: 10.1080/17458080.2015.1012654.

18. Salje E. The Orthorhombic Phase of WO_3. *Acta Crystallographica Section B*. 1977;33:574–577. DOI: 10.1107/S0567740877004130.

19. Jolivet JP. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Weinheim Wiley; 2000. 321 p.

20. Jiang A, Pang Z, Jiang T. A study on the mechanism of producing tungstic acid by using complex-homogeneous precipitation method. In: *W-Ti-Re-Sb'88: Proceedings of the First International Conference on the Metallurgy and Materials Science of Tungsten, Titanium, Rare Earths and Antimony; 1988 November; Changsha, Hunan Sheng, China*. Beijing: International Academic Publishers; 1989. p. 217–222.

21. Saidakhmedov UA, Arslanov SS. Ion-exchange synthesis of tungstic, molybdic, and vanadic acids. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 1996;69(1):35–42. Russian.

22. Spangenberg H. Westinghouse Electric Corp. Horseheads, NY. In: *ASTM Powder Diffraction File International Centre Diffraction Data USA*; card 21-569.

23. Freedman ML, Leber S. General Electric Corp. Lamp Metals and Components Department, NY. In: *ASTM Powder Diffraction File International Centre Diffraction Data USA*; card 16-0497.

24. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera TH, editors. *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. 266 p.

25. Pitsuga VG, Pozharskaya LA. On the nature of water in hydrates of molybdenum and tungsten oxides. *Proceedings of the Academy of Sciences*. 1978;13(3):249–252. Russian.

26. Gerand B, Nowogrocki G, Guenot J, Figlarz M. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *Journal of Solid State Chemistry*. 1979;29:429–434. DOI: 10.1016/0022-4596(79)90199-3.

27. Gerand B, Nowogrocki G, Guenot J, Figlarz M. A New Tungsten Trioxide Hydrate, $WO_3 \cdot 13H_2O$: Preparation, Characterization, and Crystallographic Study. *Journal of Solid State Chemistry*. 1981;38:312–318.

28. Salje E. Lattice Dynamics of WO_3. *Acta Crystallographica Section A*. 1975;A31:360–363. DOI: 10.1107/S0567739475000757.

29. Sultanova AB, Shoinbaev AT, Guseinova GD. Study of the physico-chemical properties of precipitates obtained from sodium tungstate solutions using hydrothermal precipitation of tungsten trioxide. *Vestnik Kazanskogo natsional'nogo issledovatel'skogo tekhnicheskogo universiteta im. K. I. Satpaeva*. 2011;3:182–187. Russian.

30. Petkov V, Trikalitis PN, Bozin ES, Billinge SJL, Vogt T, Kanatzidis MG. Structure of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique. *Journal of the American Chemical Society*. 2002;124:10157–10162. DOI: 10.1021/ja026143y.

31. Giorgetti M, Passerini S, Berrettoni WHS. Evidence of Bilayer Structure in V_2O_5 Xerogel. *Inorganic Chemistry*. 2000;39(7): 1514–1517. DOI: 10.1021/ic9913233.

Статья поступила в редколлегию 28.11.2019.
Received by editorial board 28.11.2019.

УДК 678.6/.7:544.23.057;544.25.057

СТАБИЛИЗАЦИЯ ФРОНТА ПРИ ФРОНТАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА С АКРИЛАТОМ НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е. О. СОЛОМЕВИЧ[1)]***, Е. В. ГРИНЮК***[1)]***, Л. П. КРУЛЬ***[1)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

Объекты исследования – процесс фронтальной сополимеризации акриламида с акрилатом натрия в водных растворах и полученные при этом сополимеры и гидрогели. Показано, что проведение указанной сополимеризации в водном растворе высокомолекулярного полиакриламида способствует снижению концентрации инициатора, необходимой для осуществления процесса, и образованию несшитых сополимеров. Изучено влияние добавки аэросила в исходную реакционную смесь на параметры протекания сополимеризации и на свойства образующихся продуктов. Определены величины водопоглощения и гель-фракции полученных гидрогелей.

Ключевые слова: фронтальная полимеризация; акриламид; акрилат натрия; акриловая кислота; полиэлектролитный гидрогель; водопоглощение.

STABILIZATION OF THE FRONT AT FRONTAL COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH SODIUM ACRYLATE IN AQUEOUS SOLUTIONS

A. A. SALAMEVICH[a]***, Y. V. HRYNIUK***[a]***, L. P. KRUL***[a]

[a]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
Corresponding author: A. A. Salamevich (elena.solomevich@mail.ru)

The objects of research were the process of frontal copolymerization of acrylamide with sodium acrylate in aqueous solutions, as well as the copolymers and hydrogels thus obtained. It has been shown that the frontal polymerization of acrylamide with sodium acrylate in an aqueous solution of high molecular weight polyacrylamide helps to reduce the initiator concentration necessary for the process and the formation of non-crosslinked copolymers. The effect of the addition of aerosil in the initial reaction mixture on the parameters of the copolymerization process and on the properties of the products formed is studied. The values of water absorption and gel fractions of the obtained hydrogels were determined.

Keywords: frontal polymerization; acrylamide; sodium acrylate; acrylic acid; polyelectrolyte hydrogel; water absorption.

Образец цитирования:
Соломевич ЕО, Гринюк ЕВ, Круль ЛП. Стабилизация фронта при фронтальной сополимеризации акриламида с акрилатом натрия в водных растворах. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;1:40–47.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-40-47

For citation:
Salamevich AA, Hryniuk YV, Krul LP. Stabilization of the front at frontal copolymerization of acrylamide with sodium acrylate in aqueous solutions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;1:40–47. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-40-47

Авторы:
Елена Олеговна Соломевич – аспирантка кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета. Научный руководитель – Е. В. Гринюк.
Евгений Валерьевич Гринюк – кандидат химических наук; доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета.
Леонид Петрович Круль – доктор химических наук; профессор кафедры высокомолекулярных соединений.

Authors:
Alena A. Salamevich, postgraduate student at the department of high molecular weight compounds, faculty of chemistry.
elena.solomevich@mail.ru
Yauheni V. Hryniuk, PhD (chemistry); associate professor at the department of radiation chemistry and chemical technology, faculty of chemistry.
grinyuk@tut.by
Leonid P. Krul, doctor of science (chemistry); professor at the department of high molecular weight compounds, faculty of chemistry.
krul@bsu.by

Введение

Полимеры на основе акриламида (АА) широко применяются в различных областях промышленности. Они могут быть использованы для точечной доставки лекарств в фармацевтической промышленности [1], в сельском хозяйстве [2], в качестве флокулянтов для очистки сточных вод [3] и в нефтеперерабатывающей промышленности [4]. Для улучшения физико-химических свойств полимеров и гидрогелей на основе АА применяют ионный сомономер, например акрилат натрия [5].

Основным методом получения сополимеров АА в настоящее время является традиционный способ радикальной полимеризации. В гораздо меньшей степени используется фронтальная полимеризация (ФП) [6]. Последняя представляет собой способ синтеза полимеров, отличающийся от других режимов полимеризации наличием подвижной узкой (обычно плоской) пространственной границы, в которой происходит реакция (фронт полимеризации) и которая отделяет исходный мономер от конечного продукта. За последние 30 лет сформировалось активно развивающееся научное направление по изучению ФП [7; 8]. Необходимые условия ее протекания: во-первых, экзотермичность реакции полимеризации, а во-вторых, низкая скорость протекания реакции полимеризации мономеров (или ее отсутствие) при начальной (комнатной) температуре и высокая скорость реакции при температуре фронта, так чтобы скорость тепловыделения превышала скорость теплопотерь. При соблюдении этих условий реакция ФП после инициирования не требует дополнительного нагревания, что уменьшает энергозатраты. В этой связи ФП является очень перспективным подходом к синтезу полимеров и гидрогелей.

Анализ литературы показал, что исследователи ФП недостаточно внимания уделяют ее осуществлению в водных растворах. Отчасти это объясняется низкой вязкостью воды и относительно невысокой температурой ее кипения, что приводит к возникновению конвективного массопереноса и, следовательно, теплопереноса вблизи движущегося полимеризационного фронта и его искажению. В конечном итоге это может обусловить затухание самопроизвольного процесса полимеризации. Избежать затухания фронта полимеризации можно путем применения различных способов его стабилизации.

Цель работы – изучение процесса ФП АА с акрилатом натрия (ANa), стабилизированной за счет ее осуществления в растворе высокомолекулярного полиакриламида и в присутствии добавок аэросила, а также физико-химических свойств полученных продуктов.

Материалы и методы

При выполнении работы использовались следующие соединения: АА с содержанием основного вещества 98,0 % производства фирмы *Sigma-Aldrich* (Германия); акриловая кислота (АК) фирмы *Sigma-Aldrich* марки «ч.»; персульфат аммония (ПСА) по ГОСТ 20478-75 (с изменениями 1, 2, 3) марки «х. ч.» без предварительной очистки; гидроксид натрия производства ЗАО «Пять океанов» марки «ч. д. а.»; аэросил фирмы *Sigma-Aldrich*, средний размер частиц наполнителя 12 нм. В качестве реакционной среды применялись водные растворы промышленного полиакриламида (ПАА) с молекулярной массой $4 \cdot 10^6$ производства компании *SNF Floerger* (Франция) марки «FP-307», концентрация растворов ПАА составляла 0,5 и 1,0 %.

Все реакции ФП проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении. Растворы готовились весовым методом, т. е. путем растворения точно взвешенных навесок в мерной посуде. Изначально АА растворяли в заранее отмеренном количестве ПАА. Затем полученный раствор смешивали с рассчитанным количеством АК. В целях нейтрализации последней вводили эквимолярное количество NaOH. К гомогенному раствору мономеров добавляли инициатор. Мольная доля мономеров в растворе составляла 25 %.

Для исследования влияния содержания каждого из компонентов на протекание процесса сополимеризации и физико-химические характеристики сополимеров варьировались мольные соотношения мономеров, мольная концентрация инициатора в реакционной смеси, концентрация водных растворов высокомолекулярного ПАА.

В качестве инициатора использовался ПСА, который при разложении не образует побочных летучих продуктов, следовательно, не возникают пузырьки, которые могут мешать измерению скорости реакции и влиять на стабильность фронта. Концентрации ПСА составляли 0,01–1,0 % от общего мольного содержания мономеров в системе. Мольное соотношение мономеров АА и ANa варьировалось от 95 : 5 до 75 : 25.

Все эксперименты проводились в запаянных с одного конца стеклянных трубках с внутренним диаметром 5 мм. Реакции инициировались путем нагрева верхних слоев раствора мономеров в трубке. Из-за наличия конвекции в случае восходящего или горизонтально распространяющегося фронта,

которая мешает его продвижению [9], все эксперименты проводились для нисходящих фронтов реакции, скорость которых находили измерением расстояния, пройденного фронтом за определенный временной интервал. Температуры полимеризационных фронтов находили при помощи термопары К-типа, погруженной в раствор мономеров. Для определения водопоглощающей способности геля навеску высушенного при 40 °С образца массой 0,05–0,2 г помещали в 600 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение не менее 48 ч при 20 °С, после чего набухший гель отфильтровывали через тканевый фильтр и взвешивали. Степень набухания вычисляли как отношение разности масс полученного геля и высушенного геля к массе высушенного геля после набухания. Для определения величины гель-фракции полиэлектролитного гидрогеля (ПЭГГ) после вымывания из него золь-фракции и неорганических примесей ПЭГГ отделяли от не связанной с ним воды и высушивали при 80 °С. Искомую величину вычисляли как отношение массы высушенного геля к массе исходной навески, взятой для набухания. Определение молекулярной массы (ММ) полученных сополимеров проводили вискозиметрическим методом [9].

Результаты и их обсуждение

Изучались процесс ФП АА с ANa в водном растворе высокомолекулярного ПАА и в присутствии добавок аэросила, а также продукты сополимеризации. Ранее в Белорусском государственном университете были выполнены исследования по сополимеризации АА с 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой и АА с ANa во фронтальном режиме в водных растворах при отсутствии стабилизирующих фронт добавок [6; 9]. Предполагалось, что проведение ФП в относительно высоковязком растворе высокомолекулярного ПАА и в присутствии добавок аэросила позволит стабилизировать фронт за счет ослабления эффектов конвективного массо- и теплопереноса и снизить необходимую для осуществления процесса концентрацию инициатора [10].

При осуществлении ФП для каждой реакции отмечалось изменение температуры в определенной точке реакционной трубки с течением времени. На основании этих данных строились температурные профили процесса сополимеризации. Типичный вид такого профиля в одном из экспериментов представлен на рис. 1, из которого видно, что температура резко возрастает при приближении полимеризационного фронта к термопаре, что подтверждает протекание процесса во фронтальном режиме. Аналогичные по виду температурные профили были получены для всех проведенных в работе экспериментов по ФП.

Еще одним подтверждением протекания сополимеризации во фронтальном режиме является зависимость пройденного фронтом расстояния от времени (рис. 2), которая свидетельствует о том, что скорость распространения фронта в ходе процесса остается постоянной.

На начальном этапе работы в качестве реакционной среды был выбран водный раствор ПАА в концентрации 0,5 %. Результаты определения температуры и скорости фронтов при проведении фронтальной сополимеризации АА с ANa при различных мольных соотношениях мономеров и концентрациях инициатора представлены в табл. 1.

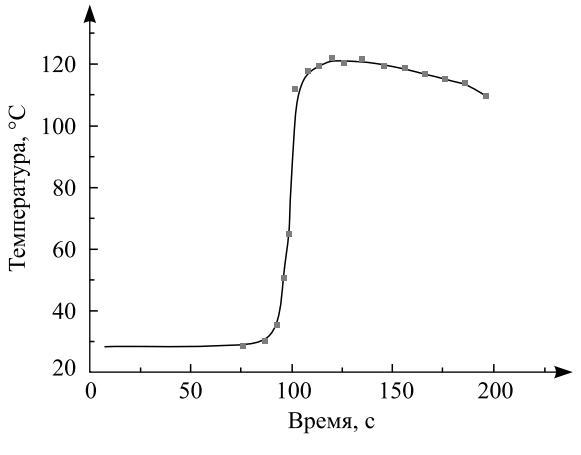


Рис. 1. Температурный профиль ФП АА с ANa в 1 % водном растворе ПАА.
Мольное соотношение АА и ANa составляет 90 : 10, концентрация инициатора 1 %

Fig. 1. The temperature profile of the FP of AA with ANa in a 1 % aqueous solution of PAA.
The molar ratio of AA and ANa is 90 : 10, the initiator concentration is 1 %

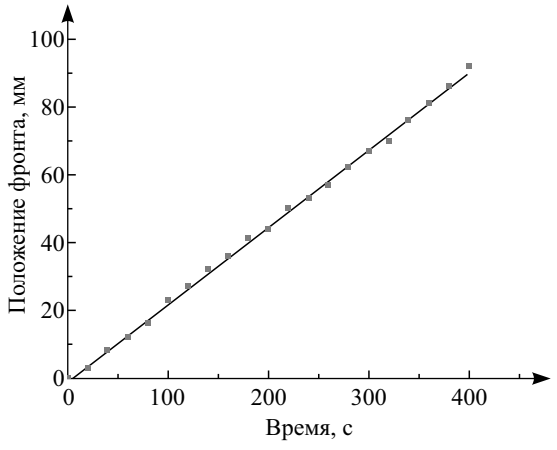


Рис. 2. Зависимость пройденного фронтом расстояния
от времени при ФП АА с ANa в 1 % водном растворе ПАА.
Мольное соотношение АА и ANa составляет 90 : 10, концентрация инициатора 1 %

Fig. 2. Dependence of the distance traveled by the front
on time with FP AA with ANa in a 1 % aqueous PAA solution.
The molar ratio of AA : ANa is 90 : 10, the initiator concentration is 1 %

Таблица 1

**Макрокинетические параметры фронта при сополимеризации АА с ANa
в водном растворе ПАА марки «FP-307» с концентрацией 0,5 %
при различном мольном соотношении мономеров**

Table 1

**Macrokinetic parameters of the front during copolymerization of acrylamide
with sodium acrylate in an aqueous solution of polyacrylamide FP-307
with a concentration of 0.5 % at different molar ratios of monomers**

Концентрация инициатора, %	Мольное соотношение АА и ANa							
	95 : 5		90 : 10		85 : 15		75 : 25	
	v, см/мин	*T*, °C	*v*, см/мин	*T*, °C	*v*, см/мин	*T*, °C	*v*, см/мин	*T*, °C
0,10	0,47	113	0,28	112	–	–	–	–
0,20	0,60	114	0,57	114	0,49	125	–	–
0,50	1,21	118	0,80	122	1,09	128	0,81	119
1,00	1,37	123	0,90	127	1,27	129	1,69	122

Примечание. *v* и *T* – скорость и температура фронта соответственно.

Из табл. 1 видно, что при увеличении концентрации инициатора наблюдается повышение скорости и температуры фронта. Также видно, что при концентрации инициатора 0,1 % и соотношении мономеров 85 : 15 и 75 : 25 реакция сополимеризации во фронтальном режиме не протекала. При соотношении мономеров 75 : 25 ФП была осуществлена только при концентрации ПСА 0,5 % и более. Это говорит о том, что увеличение содержания ANa в исходной смеси мономеров негативно отражается на возможности осуществления сополимеризации во фронтальном режиме.

Во всех экспериментах, проведенных в растворах ПАА с концентрацией 0,5 %, были получены нерастворимые в воде ПЭГГ. Образование последних обусловлено сшиванием образующихся сополимеров за счет межмолекулярной имидизации, протекающей при относительно высоких температурах (рис. 3) [11].

Учитывая области применения ПЭГГ, можно выделить их наиболее важные характеристики: водопоглощающую способность и величины гель-фракций. Как видно из табл. 2, не наблюдается однозначной зависимости водопоглощения полученных ПЭГГ от концентрации инициатора. При этом величины гель-фракций, особенно при низких концентрациях инициатора, остаются относительно невысокими. Связано это, по-видимому, с тем, что из-за более низких скоростей и температур фронта продуктами реакции сополимеризации в большей мере являются несшитые сополимеры АА с ANa.

а/a *б/b*

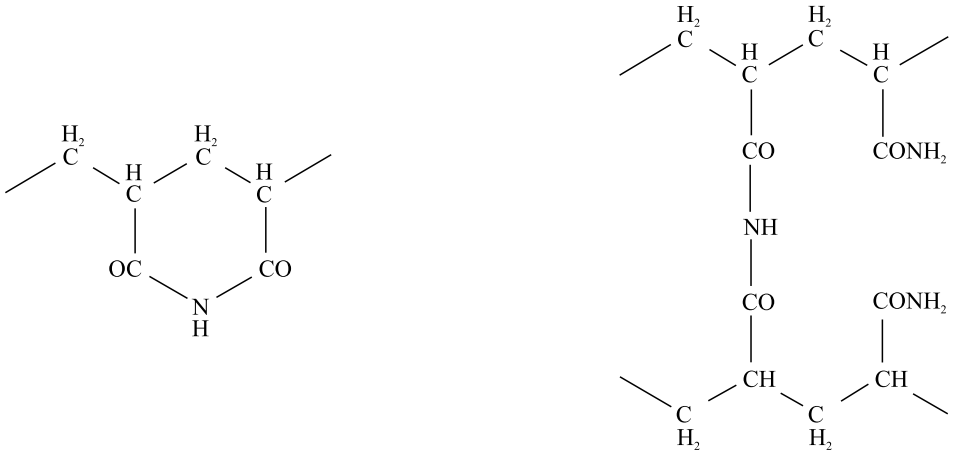


Рис. 3. Схематическое изображение внутримолекулярной (*а*) и межмолекулярной (*б*) имидной связи

Fig. 3. Schematic representation of intramolecular (*a*) and intermolecular (*b*) imide bonds

В дальнейших экспериментах в качестве реакционной среды использовали водный раствор ПАА в концентрации 1 %. Из табл. 3 видно, что при увеличении концентрации инициатора наблюдается рост скорости фронта, так же как и в предыдущих опытах. При концентрации инициатора 0,1 % и соотношении мономеров 95 : 5 и 90 : 10 реакция сополимеризации во фронтальном режиме не протекала, в отличие от реакций, проведенных в растворах с более низкой концентрацией ПАА, а именно 0,5 %.

Таблица 2

Водопоглощение и гель-фракции ПЭГГ, полученных при сополимеризации АА с ANa в водном растворе ПАА марки «FP-307» с концентрацией 0,5 %

Table 2

The values of water absorption and gel fraction of polyelectrolyte hydrogel obtained by copolymerization of AA with ANa in an aqueous solution of polyacrylamide FP-307 with a concentration of 0.5 %

Характеристики ПЭГГ	Мольное соотношение мономеров АА и ANa			
	95 : 5	90 : 10	85 : 15	75 : 25
Концентрация инициатора 0,10 %				
Водопоглощение, г/г	830	1359	–	–
Гель-фракция	0,12	0,24	–	–
Концентрация инициатора 0,20 %				
Водопоглощение, г/г	1437	1393	594	–
Гель-фракция	0,16	0,33	0,65	–
Концентрация инициатора 0,50 %				
Водопоглощение, г/г	1085	2090	1555	2138
Гель-фракция	0,38	0,36	0,47	0,55
Концентрация инициатора 1,00 %				
Водопоглощение, г/г	531	679	1114	284
Гель-фракция	0,48	0,55	0,42	0,81

Таблица 3

Макрокинетические параметры фронта при сополимеризации АА с ANa в водном растворе ПАА марки «FP-307» с концентрацией 1 % при различном мольном соотношении мономеров

Table 3

Macrokinetic parameters of the front during copolymerization of acrylamide with sodium acrylate in an aqueous solution of polyacrylamide FP-307 with a concentration of 1 % at different molar ratios of monomers

Концентрация инициатора, %	Мольное соотношение мономеров АА и ANa			
	95 : 5		90 : 10	
	v, см/мин	*T*, °C	*v*, см/мин	*T*, °C
0,10	–	–	–	–
0,20	0,70	120	–	–
0,50	1,65	116	1,01	122
1,00	1,76	125	1,42	121

Примечание. *v* и *T* – скорость и температура фронта соответственно.

Продуктами этих экспериментов также являлись ПЭГГ, водопоглощающая способность и величины гель-фракций которых представлены в табл. 4.

Таблица 4

Водопоглощения и гель-фракции ПЭГГ, полученных при сополимеризации АА с ANa в водном растворе ПАА марки «FP-307» с концентрацией 1 %

Table 4

The values of water absorption and gel fraction of polyelectrolyte hydrogel obtained by copolymerization of acrylamide with sodium acrylate in an aqueous solution of polyacrylamide FP-307 with a concentration of 1 %

Концентрация инициатора, %	Мольное соотношение мономеров АА и ANa			
	95 : 5		90 : 10	
	Водопоглощение, г/г	Гель-фракция	Водопоглощение, г/г	Гель-фракция
0,10	–	–	–	–
0,20	1378	0,25	–	–
0,50	1017	0,41	1907	0,47
1,00	403	0,39	938	0,45

Сравнивая данные табл. 1 и 2 с данными табл. 3 и 4, можно заключить, что повышение концентрации раствора ПАА, используемого в качестве реакционной среды для ФП, не приводит к желаемому снижению необходимой минимальной концентрации инициатора. Так, при соотношении мономеров АА и ANa, равном 90 : 10, в 0,5 % растворе ПАА процесс протекает при 0,1 % концентрации ПСА, а в 1 % растворе ПАА реакция во фронтальном режиме идет только при концентрации инициатора 0,5 %.

В дальнейшем для стабилизации фронта при сополимеризации АА с ANa использовали добавку аэросила. При этом в качестве реакционной среды применялся 0,5 % водный раствор ПАА. Концентрация добавки аэросила составляла 1,5–3,0 %.

Из табл. 5 видно, что осуществление фронтальной сополимеризации АА с ANa в присутствии добавки аэросила позволило провести реакцию при такой концентрации инициатора, при которой она не протекала в отсутствие указанной добавки. Также видно, что скорость фронта немного снижается с повышением концентрации аэросила, что связано, по-видимому, с увеличением вязкости реакционной смеси и уменьшением влияния конвективного массопереноса.

Таблица 5

Макрокинетические параметры фронта при сополимеризации АА с ANa (90 : 10) в присутствии добавок аэросила различной концентрации

Table 5

Macrokinetic parameters of the front during copolymerization of acrylamide with sodium acrylate (90 : 10) in the presence of aerosil additives of various concentrations

Параметры фронта	Концентрация аэросила, %			
	1,5	2,0	2,5	3,0
Концентрация инициатора 0,010 %				
Скорость, см/мин	–	1,53	1,31	–
Время, °С	–	151	162	–
Концентрация инициатора 0,025 %				
Скорость, см/мин	1,25	1,10	0,89	–
Время, °С	164	168	145	–

Предполагалось, что аналогично предыдущим экспериментам продуктами реакций сополимеризации в присутствии добавок аэросила будут ПЭГГ. В связи с этим для всех продуктов реакции были определены водопоглощающие характеристики и гель-фракции (табл. 6).

Таблица 6

Водопоглощение и гель-фракции ПЭГГ, полученных при сополимеризации АА с ANa (90 : 10) в присутствии добавки аэросила

Table 6

The values of water absorption and gel fractions of polyelectrolyte hydrogels during copolymerization of acrylamide with sodium acrylate (90 : 10) obtained with the addition of aerosil

Характеристики ПЭГГ	Концентрация аэросила, %			
	1,5	2,0	2,5	3,0
Концентрация инициатора 0,010 %				
Водопоглощение, г/г	–	2900	2010	–
Гель-фракция	–	0,02	0,10	–
Концентрация инициатора 0,025 %				
Водопоглощение, г/г	2100	4600	1950	–
Гель-фракция	0,007	0,005	0,14	–

Из табл. 6 следует, что ПЭГГ обладают очень низкими величинами гель-фракций, т. е. продукты, образованные при фронтальной сополимеризации в присутствии добавок аэросила, представляют собой практически полностью несшитые сополимеры АА с ANa.

Для полученных сополимеров вискозиметрическим методом были определены молекулярные массы. Так, для концентрации добавки аэросила 1,5 % при сополимеризации АА с ANa в мольном соотношении 95 : 5 и 90 : 10 средневискозиметрические молекулярные массы сополимеров составили $5{,}7 \cdot 10^5$ и $4{,}1 \cdot 10^5$ соответственно.

Таким образом, при сополимеризации АА с ANa во фронтальном режиме в водном растворе ПАА марки «FP-307» в присутствии аэросила, несмотря на высокую температуру процесса, образуются сополимеры с относительно высокой молекулярной массой. Поскольку массовая доля ПАА в навеске сополимера, взятой для приготовлении раствора для вискозиметрических измерений, составляла менее 0,1 %, такое небольшое его количество не могло оказать существенного влияния на результаты определения молекулярной массы.

Заключение

Изучен процесс фронтальной сополимеризации акриламида с акрилатом натрия в водном растворе высокомолекулярного карбоксилированного полиакриламида и в присутствии добавок аэросила. Показано, что проведение такой сополимеризации способствует стабилизации движущегося фронта и снижению минимальной концентрации инициатора персульфата аммония, необходимой для осуществления процесса. При этом концентрация водного раствора полиакриламида не должна превышать 0,5 %, а содержание добавки аэросила – не превосходить 2,5 %. Установлено, что присутствие аэросила способствует также образованию преимущественно несшитых сополимеров.

Библиографические ссылки

1. Gavini E, Mariani A, Rassu G, Bidali S, Spada G, Bonferoni MC, Giunchedi P. Frontal polymerization as a new method for developing drug controlled release systems (DCRS) based on polyacrylamide. *European Polymer Journal.* 2009;45(3):690–699. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.12.017.

2. Rudzinski WE, Dave AM, Vaishnav UH, Kumbar SG, Kulkarni AR, Aminamhavi TM. Hydrogels as controlled release devices in agriculture. *Designed Monomers and Polymers.* 2002;5(1):39–65. DOI: 10.1163/156855502760151580.

3. Куренков ВФ. Полиакриламидные флокулянты. *Соросовский образовательный журнал.* 1997;3(7):57–63.

4. Sydansk RD, Smith TB. Field testing of a new conformance-improvement-treatment chromium(III) gel technology. In: *Proceedings of SPE/DOE Sixth Symposium on Enhanced Oil Recovery; 1988 April 17–20; Tulsa, Oklahoma, USA*. Tulsa: Society of Petroleum Engineers; 1988. Article ID: 17383.

5. Bomze D, Knaack P, Liska R. Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C—C labile compounds. *Polymer Chemistry.* 2015;6:8161–8167. DOI: 10.1039/C5PY01451D.

6. Гринюк ЕВ, Круль ЛП. Фронтальная сополимеризация акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой и с акрилатом натрия в водных растворах. *Полимерные материалы и технологии*. 2016;2(1):48–53.

7. Li S, Wang H, Huang W. Facile preparation of pH-sensitive poly(acrylic acid-co-acrylamide)/SiO_2 hybrid hydrogels with high strength by in situ frontal polymerization. *Colloid and Polymer Science*. 2013;292(1):107–113. DOI: 10.1007/s00396-013-3050-6.

8. Scognamillo S, Bounds Ch, Thakuri S, Mariani A, Wu Q, Pojman JA. Frontal cationic curing of epoxy resins in the presence of defoaming or expanding compounds. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014;131(11):40339. DOI: 10.1002/app.40339.

9. Гринюк ЕВ, Дук ОГ, Шереш ИВ, Круль ЛП. Получение сополимеров акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты методом фронтальной полимеризации. *Журнал прикладной химии*. 2014;87(12):1841–1845.

10. Тоноян АО, Шахназарян МА, Антонян СБ, Хачатрян АГ, Давтян СП. Фронтальная сополимеризация акриламида с метилметакрилатом и стиролом в присутствии наночастиц SiO_2, TiO_2. Теплофизические свойства полученных нанокомпозитов. *Известия Национальной академии наук Республики Армения и Государственного инженерного университета Армении. Серия технических наук.* 2013;66(1):45–52.

11. Куренков ВФ. Водорастворимые полимеры акриламида. *Соросовский образовательный журнал*. 1997;3(5):48–53.

References

1. Gavini E, Mariani A, Rassu G, Bidali S, Spada G, Bonferoni MC, Giunchedi P. Frontal polymerization as a new method for developing drug controlled release systems (DCRS) based on polyacrylamide. *European Polymer Journal.* 2009;45(3):690–699. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.12.017.

2. Rudzinski WE, Dave AM, Vaishnav UH, Kumbar SG, Kulkarni AR, Aminamhavi TM. Hydrogels as controlled release devices in agriculture. *Designed Monomers and Polymers*. 2002;5(1):39–65. DOI: 10.1163/156855502760151580.

3. Kurenkov VF. Polyacrylamides flocculants. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal.* 1997;3(7):57–63. Russian.

4. Sydansk RD, Smith TB. Field testing of a new conformance-improvement-treatment chromium(III) gel technology. In: *Proceedings of SPE/DOE Sixth Symposium on Enhanced Oil Recovery; 1988 April 17–20; Tulsa, Oklahoma, USA*. Tulsa: Society of Petroleum Engineers; 1988. Article ID: 17383.

5. Bomze D, Knaack P, Liska R. Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C—C labile compounds. *Polymer Chemistry*. 2015;6:8161–8167. DOI: 10.1039/C5PY01451D.

6. Grinyuk EV, Krul LP. Frontal copolymerization of acrylamide with 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and sodium acrylate in aqueous solutions. *Polimernye materialy i tekhnologii.* 2016;2(1):48–53. Russian.

7. Li S, Wang H, Huang W. Facile preparation of pH-sensitive poly(acrylic acid-co-acrylamide)/SiO_2 hybrid hydrogels with high strength by in situ frontal polymerization. *Colloid and Polymer Science.* 2013;292(1):107–113. DOI: 10.1007/s00396-013-3050-6.

8. Scognamillo S, Bounds Ch, Thakuri S, Mariani A, Wu Q, Pojman JA. Frontal cationic curing of epoxy resins in the presence of defoaming or expanding compounds. *Journal of Applied Polymer Science.* 2014;131(11):40339. DOI: 10.1002/app.40339.

9. Grinyuk EV, Duk OG, Sheres IV, Krul LP. Preparation of copolymers of acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid by frontal polymerization. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 2014;87(12):1841–1845. Russian.

10. Tonoyan AO, Shakhnazaryan MA, Antonyan SB, Khachatryan AG, Davtyan SP. Frontal copolymerization of acrylamide with methyl methacrylate and styrene in the presence of nanoparticles SiO_2, TiO_2. *Izvestiya Natsional'noi akademii nauk Respubliki Armeniya i Gosudarstvennogo inzhenernogo universiteta Armenii. Seriya tekhnicheskikh nauk.* 2013;66(1):45–52. Russian.

11. Kurenkov VF. Water-soluble polymers of acrylamide. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal.* 1997;3(5):48–53. Russian.

Статья поступила в редколлегию 03.12.2019.
Received by editorial board 03.12.2019.

УДК 547.796.1+541.49

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ 1,4-ДИ- И 1,4,5-ТРИЗАМЕЩЕННЫХ 1*H*-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

***К. М. ВЕРБИЛО*[1)], *А. В. ЗУРАЕВ*[2)], *Ю. В. ГРИГОРЬЕВ*[2)], *В. А. БУДЕВИЧ*[2)], *О. А. ИВАШКЕВИЧ*[1)]**

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь*

Предложена белковая мишень антибактериального действия 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов по отношению к микроорганизмам *E. coli* ATCC 25922 и *S. aureus* ATCC 6538. Методами молекулярного моделирования сгенерированы пространственные структуры белков-мишеней тест-микроорганизмов, а также исследованных триазолов. Предложена модель связывания данных соединений с активными центрами модельных белков, подтвержденная наблюдаемой корреляцией между экспериментальной активностью исследуемых триазолов и их рассчитанным сродством к активному центру белков. Выявлены дальнейшие направления функционализации 1,4-дизамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов с целью создать на их основе новые эффективные антибактериальные препараты.

Ключевые слова: молекулярное моделирование; докинг; антибактериальная активность; *E. coli*; *S. aureus*; 1*H*-1,2,3-триазолы.

Благодарность. Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (проект № 20190977).

Образец цитирования:
Вербило КМ, Зураев АВ, Григорьев ЮВ, Будевич ВА, Ивашкевич ОА. Исследование механизма антибактериальной активности 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов методами молекулярного моделирования. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;1:48–63.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-48-63

For citation:
Verbilo CM, Zuraev AV, Grigoriev YV, Budevich VA, Ivashkevich OA. Study of the mechanism of antibacterial action of 1,4-di- and 1,4,5-trisubstituted 1*H*-1,2,3-triazoles by molecular modeling. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;1:48–63. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-48-63

Авторы:
Кирилл Маратович Вербило – студент химического факультета. Научный руководитель – А. В. Зураев.
Александр Викторович Зураев – кандидат химических наук; научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.
Владислав Александрович Будевич – младший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Олег Анатольевич Ивашкевич – академик Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук; первый проректор.

Authors:
Cyril M. Verbilo, student at the chemical faculty.
cyril.verbilo@gmail.com
http://orcid.org/0000000276142369
Alexander V. Zuraev, PhD (chemistry); researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
alex.zuraev@gmail.com
http://orcid.org/0000000169330524
Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry); head of the laboratory for chemistry of condensed systems.
grigoriev@bsu.by
http://orcid.org/000000028135835X
Vladislav A. Budevich, junior researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
vl.budevich@gmail.com
http://orcid.org/0000000307298869
Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); first vice-rector.
ivashkevicho@bsu.by
http://orcid.org/0000000151148628

STUDY OF THE MECHANISM OF ANTIBACTERIAL ACTION OF 1,4-DI- AND 1,4,5-TRISUBSTITUTED 1*H*-1,2,3-TRIAZOLES BY MOLECULAR MODELING

***C. M. VERBILO*[a], *A. V. ZURAEV*[b], *Y. V. GRIGORIEV*[b], *V. A. BUDEVICH*[b], *O. A. IVASHKEVICH*[a]**

[a]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[b]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

Corresponding author: C. M. Verbilo (cyril.verbilo@gmail.com)

The target for antibacterial action of 1,4-di- and 1,4,5-trisubstituted 1*H*-1,2,3-triazoles against *E. coli* ATCC 25922 and *S. aureus* ATCC 6538 was proposed. Structures of target proteins and investigated triazoles were built using molecular modeling. Binding mechanism was suggested according to conducted docking studies. Suggested binding models and affinity for a binding site of 1,4-disubstituted 1*H*-1,2,3-triazoles correlated with their experimental activity. Further functionalization directions for continuation of a search for a novel effective antibacterial agents were discovered.

Keywords: molecular modeling; docking; antibacterial activity; *E. coli*; *S. aureus*; 1*H*-1,2,3-triazoles.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (project No. 20190977).

Введение

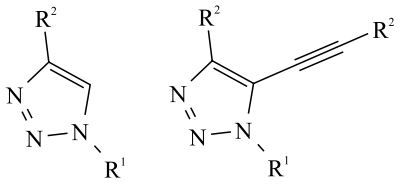
На сегодняшний день одной из наиболее серьезных проблем здравоохранения является постепенно увеличивающаяся резистентность бактерий, грибков и протистов к современным противомикробным препаратам. При этом появление устойчивых штаммов микроорганизмов приводит к удорожанию и ухудшению качества лечения инфекционных заболеваний, длительному нахождению пациентов в условиях стационара, а также увеличению количества летальных исходов [1; 2]. Одними из наиболее распространенных возбудителей болезней являются штаммы патогенных микроорганизмов *S. aureus* и *E. coli*. Меры, направленные на предупреждение развития устойчивости данных микроорганизмов к современным антимикробным средствам, служат необходимым условием достижения эффективности лечения инфекционных заболеваний [3; 4]. В связи с этим, несмотря на наличие широкого спектра применяемых в настоящее время антимикробных препаратов, разработка новых более эффективных средств остается достаточно перспективной и актуальной задачей.

Одной из наиболее известных реакций клик-химии, используемых для получения различных биологически активных 1,2,3-триазолсодержащих соединений, является медькатализируемое азид-алкиновое циклоприсоединение (CuAAC) [5; 6]. Процесс характеризуется высокой эффективностью, региоселективностью, возможностью проведения в относительно мягких условиях, а также позволяет использовать широкий круг функционально замещенных реагентов [7]. Примечательно, что электронные и геометрические свойства 1*H*-1,2,3-триазольного цикла позволяют рассматривать его в качестве биоизостера амидной, сложноэфирной и карбоксильной групп [8]. Яркими примерами использования CuAAC в синтезе различных биоактивных соединений могут служить: модификация производных кумаринов и хинолинов, триазольные производные которых проявляют антибактериальную активность широкого спектра [9–13]; получение триазольных аналогов высших карбоновых кислот, активных в отношении *M. tuberculosis* [14]; синтез производных рибавирина, продемонстрировавших противовирусное действие в отношении ВИЧ и вирусов гриппа форм А и В, герпеса [15; 16]; получение производных пенициллиновых ингибиторов β-лактамаз [15; 16]. Активность вышеперечисленных соединений, как правило, связывают с наличием в их структуре известных фармакофорных фрагментов (кумаринового, хинолинового, пенициллинового циклов, остатков нуклеозидов и высших карбоновых кислот). Триазольные производные, как и их вещества-предшественники, проявляют активность в отношении одинаковых мишеней – обратной транскриптазы ВИЧ, пенициллиназы и цефалоспориназы. Таким образом, для данных производных триазольный цикл лишь вносит дополнительные взаимодействия с белком-мишенью, не меняя при этом общего механизма влияния.

В то же время для 1,4-дизамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов, не несущих каких-либо известных фармакофорных фрагментов, обнаружен широкий спектр антимикробной [17–19] и противопротозойной [20] активностей. Отсутствие известных фармакофоров в структуре данных соединений позволяет предположить, что сам триазольный цикл может проявлять свойства фармакофорной группы. Знание точной структуры фармакофора, строения соответствующей ему мишени, а также связи *структура – действие*

(*structure – activity relationship*, SAR) позволяет проводить направленную функционализацию соединений в целях создания новых высокоэффективных антимикробных препаратов.

В настоящей работе с помощью методов молекулярного моделирования исследован предполагаемый механизм антибактериального действия по отношению к штаммам *E. coli* ATCC 25922 и *S. aureus* ATCC 6538 представительного круга 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов (рис. 1). В результате анализа структур известных ингибиторов биосинтеза пептидогликана была установлена определяющая антибактериальное действие исследованных триазолов мишень – белок уридиндифосфат-N-ацетиленолпирувилглюкозамин редуктаза (MurB). С использованием указанных методов были сконструированы структуры белков-мишеней для каждого из вышеназванных микроорганизмов. В свою очередь, анализ лиганд-белковых комплексов, полученных в результате докинга соединений **1**–**17** (см. рис. 1) в белки MurB, позволил выявить ключевые структурные особенности производных 1*H*-1,2,3-триазола, отвечающие за их антибактериальное действие. Соответствие между экспериментально определенной и расчетной антибактериальными активностями исследованных триазолов устанавливалось методом корреляционного анализа.



1–**5**, **8**–**17** **6**, **7**

	R^1	R^2		R^1	R^2		R^1	R^2
1	Bn	Ph	**7**	Bn	m-Tol	**13**	Allyl	m-Py
2	Bn	m-Tol	**8**	Tos	Ph	**14**	$CH_2CO_2CH_3$	Ph
3	Bn	p-C_2HPh	**9**	Tos	m-Tol	**15**	$CH_2CO_2CH_3$	m-Tol
4	Bn	m-Py	**10**	Tos	p-C_2HPh	**16**	$CH_2CO_2CH_3$	p-C_2HPh
5	Bn	m-aniline	**11**	Allyl	Ph	**17**	$CH_2CO_2CH_3$	m-Py
6	Bn	Ph	**12**	Allyl	p-C_2HPh			

Рис. 1. Структуры исследуемых 1*H*-1,2,3-триазолов
Fig. 1. Structures of studied 1*H*-1,2,3-triazoles

Материалы и методы

Использованные для проведения исследований 1,4- и 1,4,5-замещенные 1*H*-1,2,3-триазолы синтезированы по методике, приведенной в [7].

Исследования диаметра зоны угнетения роста микроорганизмов. Изучение антимикробной активности соединений **1**–**17** (см. рис. 1) по отношению к штаммам *E. coli* ATCC 25922 и *S. aureus* ATCC 6538 проводилось с помощью стандартного метода диффузии в агар [21].

Моделирование трехмерных геометрических структур белка MurB штаммов *E. coli* ATCC 25922 и *S. aureus* ATCC 6538. Аминокислотную последовательность белков MurB штаммов *S. aureus* ATCC 6538 и *E. coli* ATCC 25922 брали из базы данных *GenBank* [22] (ID: CP020020.1 для *S. aureus*, ID: CP009072.1, ген *AIL14192* для *E. coli*). Трехмерные модели белка MurB получали, используя онлайн-сервис для построения белков по гомологии *SWISS-MODEL* [23].

Генерирование геометрических структур 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов. Для оптимизации геометрических параметров структур триазолов **1**–**17** использовался метод B3LYP/6-311+G(d, p) [24]. Расчеты проводили в пакете программ *Gaussian 09* [25].

Оптимизация геометрических структур методами молекулярной механики (силовое поле для малых молекул *MMFF94x* [26]) проводилась в среде *Molecular Operating Environment* (MOE, version 2014.09).

Докинг. Докинг 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов **1**–**17** выполнялся в программе *AutoDock 4.2.6* [27]. При этом использовался генетический алгоритм по Ламарку (*Lamarckian genetic algorithm*, LGA) со стандартными параметрами поиска. Процесс докинга проводился в области белка размером 16 × 16 × 16 Å (с шагом сетки потенциалов *AutoGrid* 0,2 Å), захватывающей активный центр.

Визуализация результатов. Визуализация структур белков и лиганд-белковых комплексов проводилась с использованием программы *UCSF Chimera* [28].

Статистический анализ. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью программного пакета *OriginPro 8.0*.

Результаты и их обсуждение

Поиск мишеней, определяющих антимикробную активность 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1H-1,2,3-триазолов

Мишенями многих применяемых в настоящее время антибактериальных препаратов, таких как антибиотики ряда пенициллинов, цефалоспоринов, карбапенемов, монобактамов, служат белки биосинтеза

пептидогликана [29]. Ключевой частью формирования клеточной стенки является биосинтез мономера пептидогликана, представляющего собой пентапептидное производное мурамовой кислоты. Белки MurA и MurB участвуют в ранних стадиях процесса биосинтеза пептидогликана, формируя углеводный фрагмент, превращающийся в пентапептидное производное под действием белков MurC – MurF (рис. 2). Сформированный таким образом мономер пептидогликана присоединяется к клеточной мембране посредством белка mraY, затем транспортируется в периплазматическое пространство бактериальной клетки, где далее полимеризуется под действием ферментов, таких как транспептидазы и гликозилтрансферазы [29].

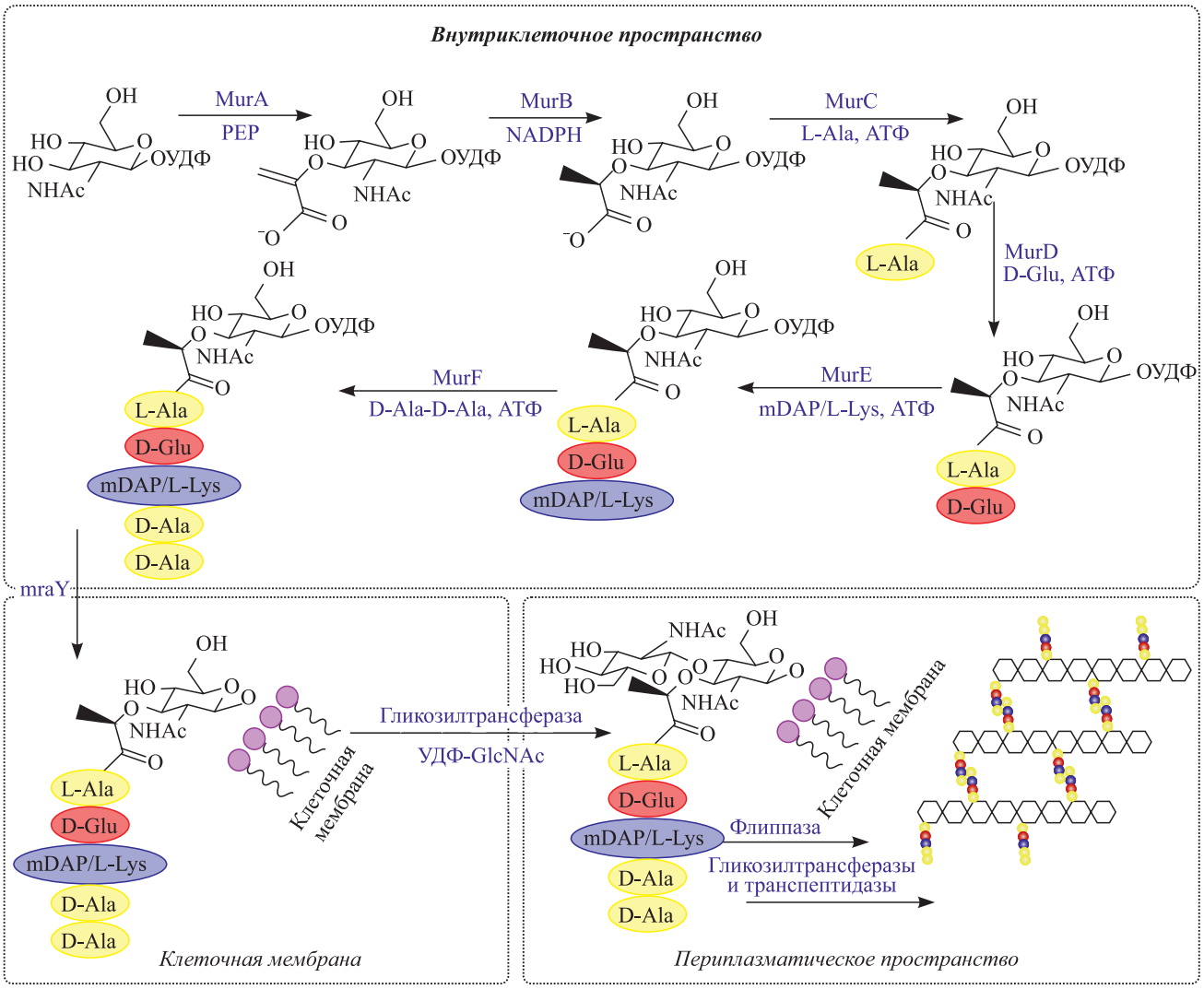


Рис. 2. Биосинтез пептидогликана

Fig. 2. Peptidoglycan biosynthesis

На рис. 3 представлены структуры ряда исследуемых в настоящее время ингибиторов белков биосинтеза пептидогликана [29]. Поскольку функции белков MurC – MurF заключаются в формировании пентапептидов (мономеров биосинтеза пептидогликана), большинство ингибиторов данных белков представляют собой пептидомиметики (см. рис. 3, *в*). В то же время для белков MurA и MurB, функция которых – формирование углеводного фрагмента, ингибиторами являются не относящиеся к пептидомиметикам соединения (см. рис. 3, *а*, *б*). Большинство ингибиторов белка MurA выступают полярными молекулами, способными ковалентно связываться с активным центром белка, приводя к ингибированию синтеза пептидогликана (данный механизм лежит в основе действия известного антибактериального препарата фосфомицина). В случае белка MurB связывание ингибиторов происходит обратимо. При этом считается, что полярные группы ингибиторов имитируют дифосфатный участок субстрата белка MurB и связываются непосредственно с полярными группами данного белка, в то время как неполярные группы, несмотря на отсутствие таковых в структуре субстрата, связываются именно с липофильными участками [30].

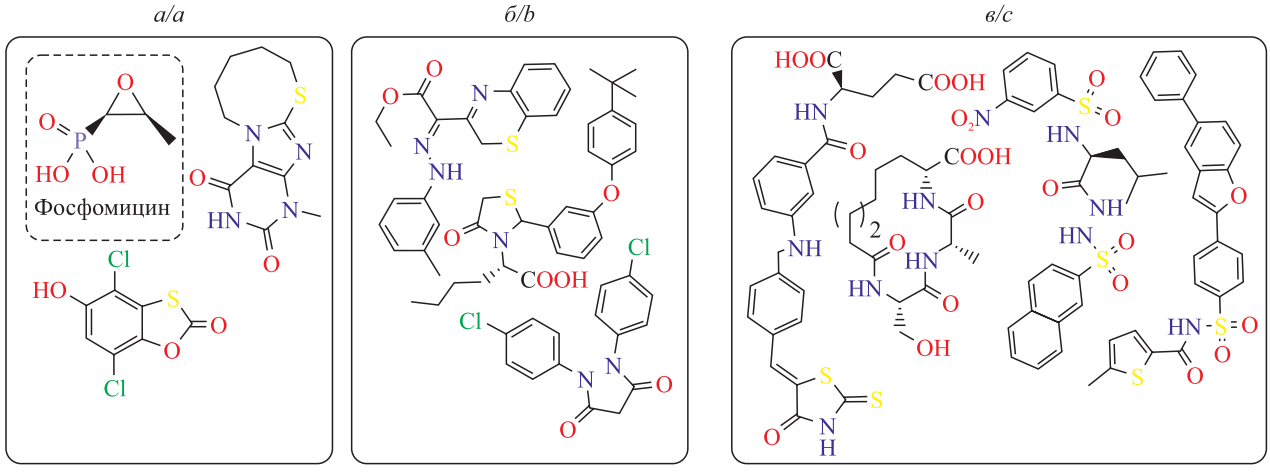


Рис. 3. Структуры некоторых известных ингибиторов белков MurA (*а*), MurB (*б*) и MurC – MurF (*в*)
Fig. 3. Structures of some known inhibitors of MurA (*a*), MurB (*b*), and MurC – MurF (*c*) proteins

После сопоставления структур типичных ингибиторов белков MurA – MurF со строением исследуемых 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов (**1**–**17**), в которых между двумя липофильными участками находится полярный фрагмент, наиболее схожими в структурном плане оказались ингибиторы белка MurB. Это позволяет предположить, что механизм антибактериального действия исследуемых соединений **1**–**17** может быть обусловлен взаимодействием их с белком MurB.

Моделирование трехмерных структур белков-мишеней. Знание точных структур лигандов и соответствующих им мишеней является необходимым условием для проведения докинга. Поскольку в базе данных *Protein Data Bank* (PDB) для исследованных микроорганизмов отсутствуют разрешенные структуры белков MurB, в рамках настоящей работы проведено построение трехмерных структур белков с использованием методов молекулярного моделирования.

Как правило, моделирование трехмерных структур белков методами *de novo* представляет собой сложный процесс, который не позволяет учитывать влияние посттрансляционных модификаций и белок-белковых взаимодействий в клетке на формирование третичной и четвертичной структур белков [31]. В связи с этим методы моделирования трехмерной структуры белков по гомологии являются более привлекательными. Особенность таких методов заключается в поиске для исследуемого белка белков-гомологов со схожими первичной и, как следствие, вторичной, третичной и четвертичной структурами. Таким образом, моделирование структуры белка сводится к приданию его аминокислотной последовательности трехмерной структуры белка-гомолога и минимизации энергии полученной модели.

Моделирование белков по гомологии проводили с помощью онлайн-сервиса *SWISS-MODEL*. В качестве темплата для белка MurB микроорганизма *E. coli* ATCC 25922 (далее упоминается как белок **A**) использована кристаллическая структура белка MurB микроорганизма *E. coli K12* (PDB ID 1MBB; далее данный белок упоминается как белок **O**). Моделью белка MurB микроорганизма *S. aureus* ATCC 6538 (далее данный белок упоминается как белок **B**) служила трехмерная структура белка MurB *S. aureus* (PDB ID 1HSK) ввиду идентичности их аминокислотных последовательностей.

Анализ модели белка A. Моделирование белков по гомологии способно привести к образованию структурных нарушений (артефактов), образование которых в природных формах белков маловероятно. Среди таковых наиболее часто встречаются изменение строения активного центра белка, энергетически невыгодные конформации полипептидной цепи, а также нарушения в строении гидрофобных и гидрофильных областей третичной структуры белка. Наличие структурных нарушений может свидетельствовать о неправильно выбранном белке-шаблоне.

Сервис *SWISS-MODEL* позволяет рассчитывать параметры, характеризующие качество процесса моделирования. Одним из них является характеризующий схожесть аминокислотных последовательностей темплата и моделируемого белка параметр GMQE (*Global Model Quality Estimation*). Он принимает значения от 0 до 1 (в случае большой степени идентичности последовательностей эта величина приближается к 1). Значение GMQE рассчитывается для всех возможных шаблонных белков, позволяя выбрать наиболее подходящий для моделирования. Другой параметр QMEAN (*Qualitative Model Energy Analysis*) представляет собой характеристику качества полученной модели белка и может иметь значения от –5,0 до 5,0. Так, его величина, близкая к нулю, является показателем хорошего качества модели, в то время как значение данного параметра, меньшее –4,0, отражает неудовлетворительное качество. Если QMEAN

больше нуля, то качество полученной модели лучше, чем предполагаемое по алгоритму расчета исходя из исходного шаблона. Рассчитанные нами для белка **A** значения параметров GMQE и QMEAN составили 0,99 и –0,07 соответственно, что свидетельствует о хорошем качестве полученной модели.

На рис. 4 представлены геометрические структуры белков **A** и **B**. Третичные структуры обоих белков схожи, однако в случае белка **A** наблюдается наличие двух дополнительных петель рядом с активным центром (Pro181 – Val201, Val236 – Ala264), которые способствуют формированию дополнительных субстрат-белковых взаимодействий.

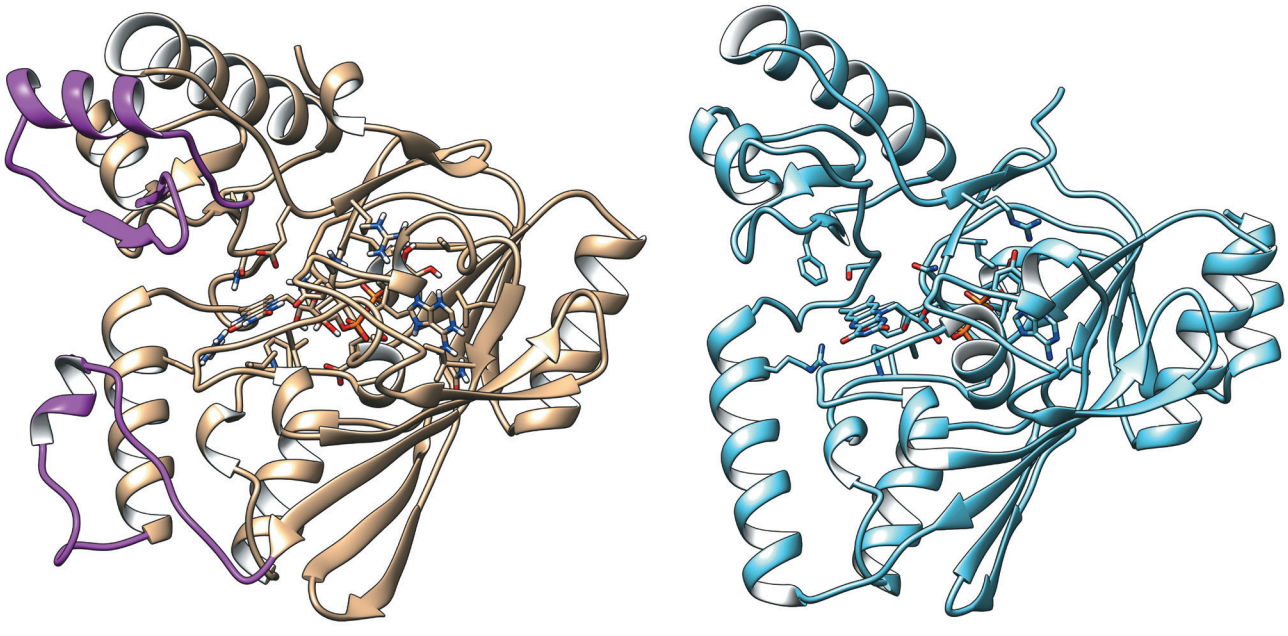


Рис. 4. Геометрические структуры белков **A** и **B**.
Пурпурным цветом в структуре белка **A** выделены петли, отсутствующие в белке **B**

Fig. 4. Geometric structures of proteins **A** and **B**.
Loops of protein **A** that are absent in protein **B** are colored in purple

Генерация трехмерных структур 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1H-1,2,3-триазолов

Для расчетов геометрических характеристик азотсодержащих гетероциклов наиболее часто используются методы молекулярной механики и B3LYP/6-311+G(d, p). Оптимизированные в рамках данных методов геометрические параметры, как правило, хорошо согласуются с экспериментальными данными [32], поэтому именно эти методы были использованы нами для оптимизации геометрических параметров структур триазолов **1**–**17**. В результате установлено, что указанные параметры для соединений **1**–**17**, полученные с использованием методов B3LYP/6-311+G(d, p) и молекулярной механики, различаются незначительно: максимальное отклонение длин связей составляет 0,05 Å, валентных углов – 2°.

Поскольку метод B3LYP/6-311+G(d, p) по сравнению с методами молекулярной механики более ресурсо- и времязатратный, для генерирования трехмерных структур схожих по строению 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов оптимальным является использование методов молекулярной механики.

Механизм связывания субстрата в белках MurB различных микроорганизмов

Чтобы определить, является ли белок MurB мишенью антибактериального действия исследованных 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов, в рамках настоящей работы проведен докинг соединений **1**–**17** (см. рис. 1) в структуры белков MurB микроорганизмов *E. coli* ATCC 25922 и *S. aureus* ATCC 6538.

Алгоритм докинга, используемый программой *AutoDock 4.2.6*, способен генерировать несколько конформаций для лиганд-белкового комплекса. Считается, что на практике осуществляется только один вариант связывания с белком, называемый активной конформацией. Из всех полученных в результате докинга конформаций в качестве активной выбиралась та, в которой осуществлялись самые эффективные взаимодействия с важными для связывания субстрата аминокислотными остатками, а энергия связывания была минимальна. С целью установить наиболее важные для связывания субстрата аминокислотные остатки, а также выявить активную конформацию каждого из исследованных триазолов был проведен анализ механизма связывания субстрата в белках MurB.

Для исследования способа связывания использована определенная методом рентгеноструктурного анализа структура белка **O** (PDB ID 1MBB) с находящимся в активном центре аналогом его субстрата (молекулой производного уридиндифосфат-N-ацетиленолпирувилглюкозамина) (рис. 5), а также его апоформа (PDB ID 1MBT). Совпадение всех аминокислотных остатков, образующих активные центры белков **O** и **A**, может указывать на то, что белок-субстратные взаимодействия для них будут реализовываться подобным образом. Так как для белка **A** в результате моделирования не удалось получить структуру белок-субстратного комплекса, при изучении способа связывания использовался только белок-субстратный комплекс белка **O**.

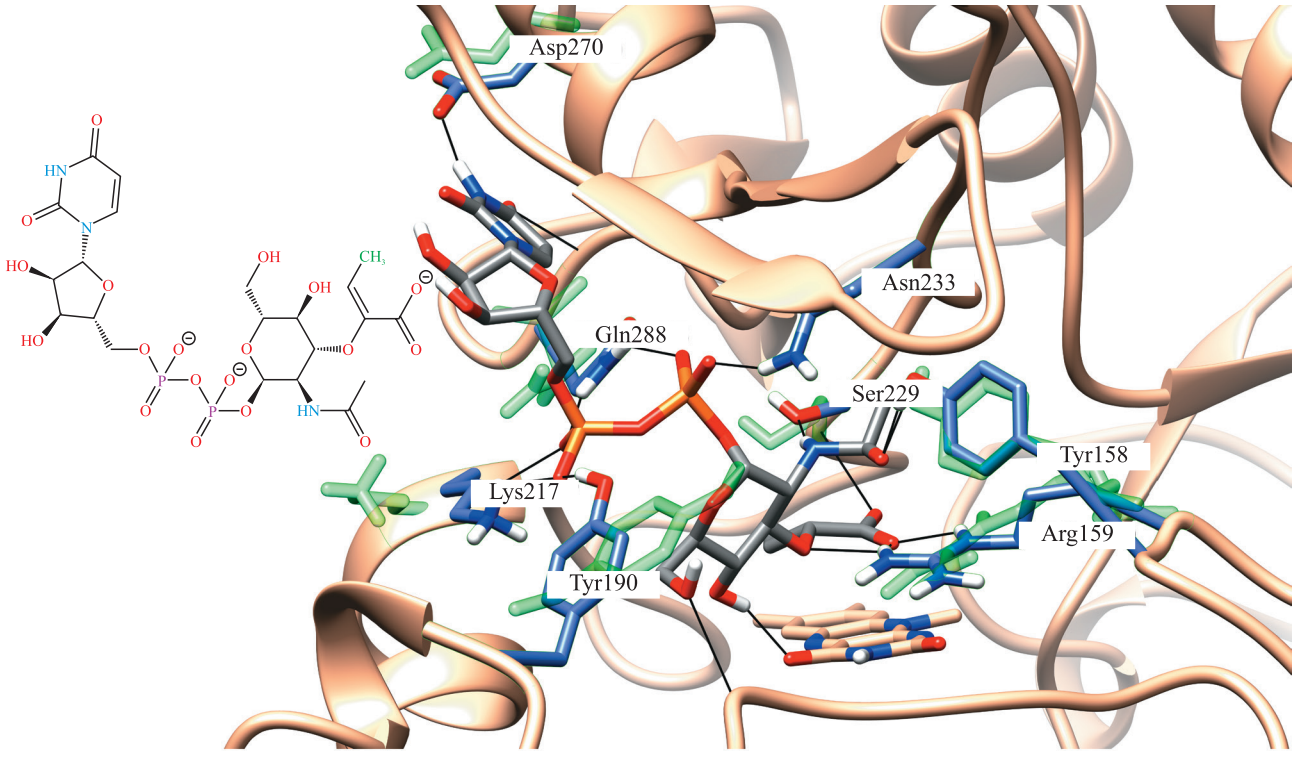


Рис. 5. Активный центр белка **O**. Слева – структура связанного лиганда, отличающегося от субстрата белка MurB на одну группу CH_3, выделенную зеленым цветом. Черными линиями обозначены водородные связи между молекулой субстрата и белком **O**. Связывающие субстрат аминокислотные остатки белка **O** выделены синим цветом, их конформации в апоформе белка **O** – зеленым. Для кофермента ФАД показан только флавиновый гетероцикл

Fig. 5. Active site of protein **O** with bond molecule of derivative of natural substrate with extra CH_3 group, shown at left. Black lines stand for hydrogen bonds. Conformations of aminoacid residues in the apoform of protein is colored in blue, in the holoform – in green. Only flavine heterocycle of FAD is shown

Как видно из рис. 5, аминокислотные остатки, образующие активный центр белка **O**, претерпевают значительные конформационные изменения при связывании уридиндифосфат-N-ацетиленолпирувилглюкозамина. Стоит отметить, что отсутствие возможности учета изменения конформации активного центра белка MurB может привести к получению недостоверных расчетных данных. По этой причине остатки Arg159, Lys217, Ser229 и Gln288 белков **O** и **A** (претерпевающие наибольшие конформационные изменения) были выбраны в качестве «гибких», т. е. способных менять свою конформацию в процессе докинга.

Поскольку на момент проведения исследования в PDB отсутствовала структура белок-субстратного комплекса белка MurB микроорганизма *S. aureus*, определение ключевых для связывания субстрата аминокислотных остатков белка **B** проводилось посредством геометрического выравнивания моделей белков **O** и **B**, заключающегося в совмещении структур их активных центров.

Анализ геометрически выравненных структур активных центров белков **O** и **B** показал высокую степень схожести их строения (рис. 6), а также конформаций аминокислотных остатков, входящих в их состав. Отличия наблюдались только в случае аминокислотных остатков Gln288 и Asn233 белка **O**, на месте которых в белке **B** присутствуют остатки His217 и Arg242 соответственно. Несмотря на то что пары His – Gln и Arg – Asn не обладают сильным структурным подобием, они способны образовывать схожие системы водородных связей с субстратом.

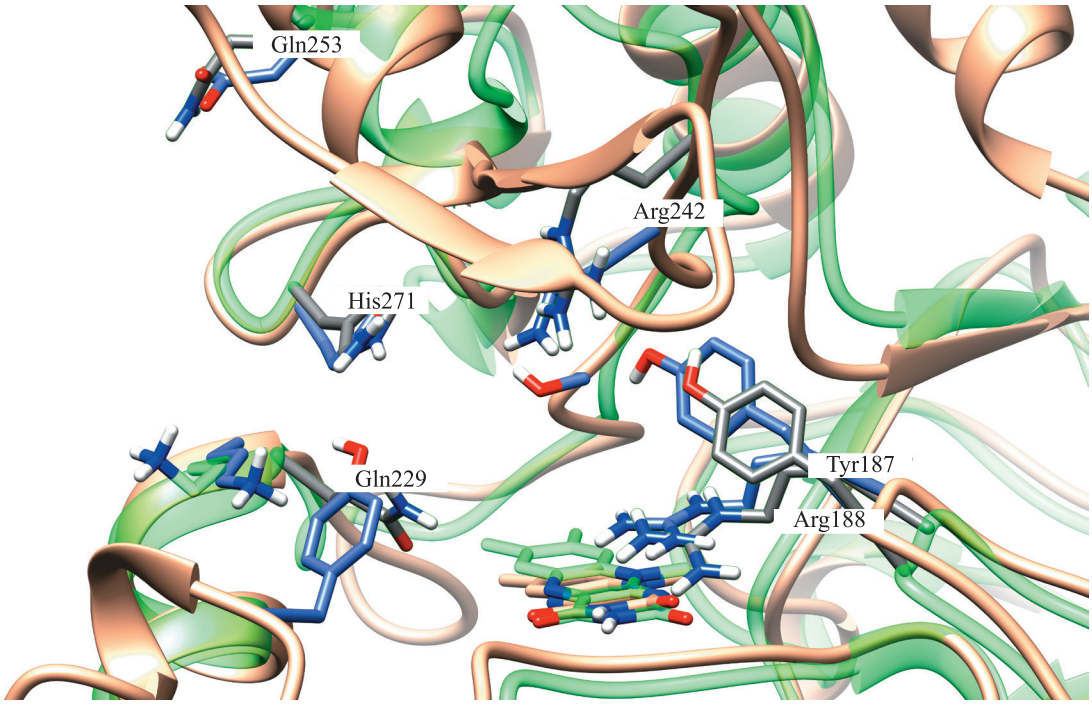


Рис. 6. Совмещенные активные центры белков **O** (бежевый цвет) и **B** (зеленый цвет). Связывающие субстрат аминокислотные остатки белка **B** выделены серым цветом

Fig. 6. Superimposed active sites of protein **O** (beige) and **B** (green). Aminoacid residues of protein **B** are colored in grey

Анализ связывания производных 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1H-1,2,3-триазолов белком MurB

Анализ структур лиганд-белковых комплексов соединений **1**–**17** и белков **A** и **B** позволил выявить общие закономерности связывания. Для упрощения описания связывания веществ **1**–**17** белками **A** и **B** были введены условные обозначения областей активного центра белка MurB. Так, гидрофобная область, образованная неполярной частью флавинового кольца кофермента ФАД и связывающим его липофильным карманом, была обозначена как область ФАД (рис. 7). Данный фрагмент является малополярным и обладает достаточным размером для связывания больших липофильных заместителей триазольного цикла. Кроме того, в структуре активного центра имеется еще одна крупная липофильная область, образованная аминокислотными остатками, находящимися в структуре β-поворота (область β-поворота) (см. рис. 7). Эта область участвует в связывании липофильных заместителей триазольного цикла, однако ввиду ее меньшего размера аффинность липофильных заместителей к ней должна быть

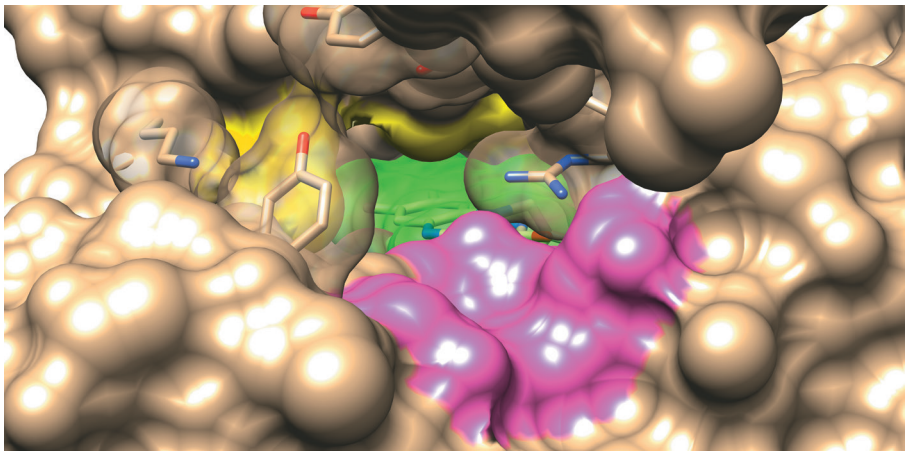


Рис. 7. Поверхность активного центра белка **A**. Поверхность кофермента ФАД показана зеленым цветом, область ФАД – желтым, область β-поворота – розовым

Fig. 7. The surface of active site of protein **A**. Surface of FAD is colored in green, FAD region is colored in yellow, β-turn region is colored in pink

небольшой. Область β-поворота в белках **A** и **B** образована малополярными аминокислотными остатками: Gly124 – Val125 – Glu126 – Leu127 и Gly153 – Ala154 – Tyr155 – Gly156 соответственно.

Анализ взаимодействия триазолов 1–17 с белком A. Так как взаимодействия соединений **1–17** (водородные связи, гидрофобные взаимодействия) с белком MurB реализуются одинаковым образом, то конформация каждого соединения внутри активного центра белка описывалась согласно следующим критериям: расположению заместителей в триазольном цикле, количеству водородных связей, а также взаимодействию с аминокислотным остатком Arg159, так как практически все исследованные триазолы образуют с ним несколько водородных связей (табл. 1).

Таблица 1

Анализ межмолекулярных взаимодействий между триазолами 1–17 и белком A

Table 1

Analysis of intermolecular interactions between triazoles 1–17 and protein A

<table>
<tr><th>Вещество</th><th>Количество водородных связей с остатком Arg159*</th><th>Количество других водородных связей</th><th>Расположение заместителя в положении 1 триазольного цикла</th><th>Расположение заместителя в положении 4 триазольного цикла</th></tr>
<tr><td>1</td><td rowspan="4">1: N2,1: N3</td><td>–</td><td>Область β-поворота</td><td>Область ФАД</td></tr>
<tr><td>2</td><td>–</td><td>Область ФАД</td><td>Область β-поворота</td></tr>
<tr><td>3</td><td>–</td><td rowspan="2">Область β-поворота</td><td rowspan="2">Область ФАД</td></tr>
<tr><td>4</td><td>–</td></tr>
<tr><td>5</td><td>1: N3</td><td>–</td><td>Открытая область</td><td>Над остатком Arg159</td></tr>
<tr><td>6</td><td>–</td><td>1: N2—Lys217</td><td colspan="2" rowspan="2">Все 3 заместителя триазольного кольца связаны гидрофобной областью, образованной Tyr125, Tyr190 и Tyr254</td></tr>
<tr><td>7</td><td>–</td><td>1: N2—Lys217</td></tr>
<tr><td>8</td><td>1: N2, 2: SO_2</td><td>1: SO_2—Ser229</td><td>Открытая область</td><td rowspan="6">Область ФАД</td></tr>
<tr><td>9</td><td>2: SO_2</td><td>–</td><td rowspan="5">Область β-поворота</td></tr>
<tr><td>10</td><td>1: N3</td><td>1: SO_2—Tyr125</td></tr>
<tr><td>11</td><td>1: N2</td><td>–</td></tr>
<tr><td>12</td><td>1: N2, 1: N3</td><td>–</td></tr>
<tr><td>13</td><td>1: N2</td><td>–</td></tr>
<tr><td>14</td><td>1: N2,
2: CH_2CO_2Me</td><td>–</td><td rowspan="4">Рядом с Arg159</td></tr>
<tr><td>15</td><td>1: N2,
1: CH_2CO_2Me</td><td>–</td><td>Область β-поворота</td></tr>
<tr><td>16</td><td>1: N2</td><td>1: CH_2CO_2Me—Tyr125</td><td>Область ФАД</td></tr>
<tr><td>17</td><td>1: CH_2CO_2Me</td><td>1: N2—Tyr125, 1: Py—Lys217</td><td>Рядом с Lys217</td></tr>
</table>

*Кроме количеств водородных связей показаны группы атомов, участвующие в их образовании (N2 и N3 – соответствующие атомы триазольного цикла).

Водородные связи между атомами азота N2 и N3 триазольного цикла и аминокислотным остатком Arg159 представляют собой основной способ взаимодействия соединений **1–17** с белком MurB (рис. 8). Данные вещества, за исключением **6** и **7**, образуют с Arg159 до двух водородных связей за счет атомов азота триазольного цикла. Для веществ **8–10**, **14–17** могут реализовываться дополнительные водородные связи с данным остатком с помощью атомов кислорода тозильной и метилацетильной групп (см. рис. 8). Соединения **5** и **17**, имеющие в положении 4 триазольного цикла анилиновый и пиридиновый заместители соответственно, обладают меньшей энергией связывания с белком. По всей видимости, уменьшение последней происходит за счет снижения эффективности взаимодействия этих заместителей с липофильной частью активного центра белка, что, вероятно, и заставляет соответствующие соединения принимать энергетически невыгодные конформации.

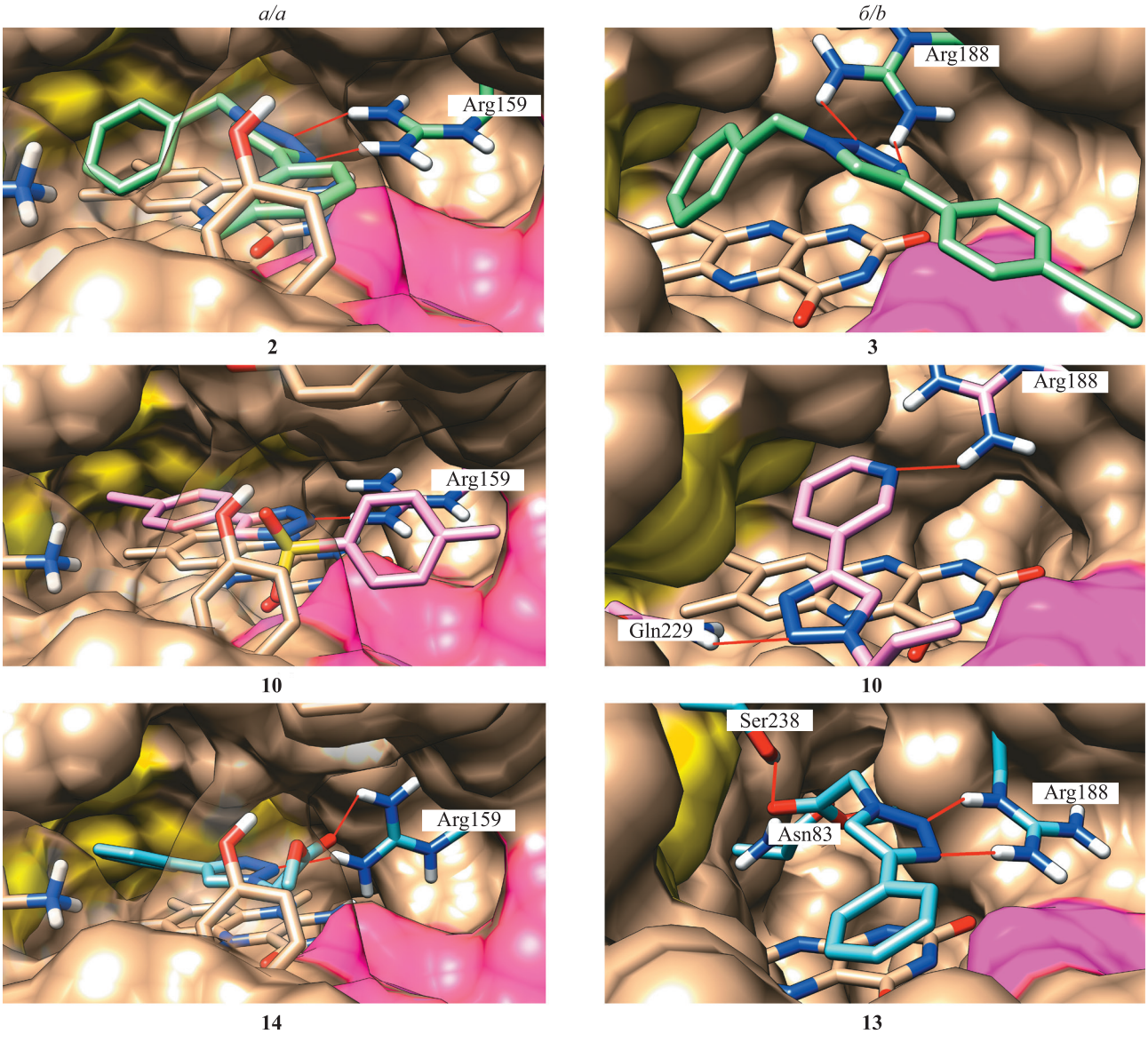


Рис. 8. Полученные в результате докинга конформации соединений **2**, **10**, **14** в активном центре белка **A** (*а*) и соединений **3**, **10**, **13** в активном центре белка **B** (*б*). Водородные связи изображены линиями красного цвета

Fig. 8. Active site conformations of **2**, **10**, **14** in protein **A** (*a*) and **3**, **10**, **13** in protein **B** (*b*). Hydrogen bonds are shown as red lines

Ввиду высокой липофильности заместители в триазолах **1**–**17** располагаются преимущественно в гидрофобных частях активного центра белка **A**: небольшие занимают область β-поворота, а большие – область ФАД. Следует отметить, что для соединений **3**, **10**, **12** и **16** наблюдается максимальная энергия взаимодействия с белком **A**, вероятно, в связи с реализацией наиболее эффективных гидрофобных взаимодействий между *пара*-этинилфенильным заместителем и соответствующим ему по геометрическим характеристикам углублением в области ФАД.

Расположение 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов **6** и **7** в активном центре белка **A** отличается от расположения 1,4-дизамещенных производных 1,2,3-триазола. Данные соединения образуют водородные связи между триазольным циклом и остатками Lys217 и Gln288. Заместители в положениях 1 и 4 триазольного цикла занимают липофильную область, образованную Tyr125, Tyr190 и Tyr254, в то время как заместитель в положении 5 располагается в области β-поворота. В силу конформаций, полученных в результате докинга, 1,4,5-тризамещенные 1*H*-1,2,3-триазолы имеют отличающуюся от 1,4-дизамещенных производных связь *структура – действие* ввиду различного положения данных соединений в активном центре белка.

Анализ взаимодействия триазолов 1–17 с белком B. Как и в случае белка **A**, для белка **B** также проводился анализ структур лиганд-белковых комплексов с соединениями **1**–**17** (табл. 2). Активные центры белков **A** и **B** обладают рядом различий, что, вероятно, является причиной неодинаковой

активности указанных соединений по отношению к включенным в исследование микроорганизмам. Так, наибольшее влияние на способ связывания триазолов белком **B** оказывает наличие в его структуре остатка Phe274. Данный аминокислотный остаток закрывает значительную часть области ФАД. Таким образом, область β-поворота становится самой большой областью активного центра, способной связывать липофильные заместители триазольного цикла, в то время как размеры оставшейся открытой области ФАД не позволяют эффективно связываться с небольшими по размеру липофильными заместителями.

Таблица 2

Анализ межмолекулярных взаимодействий между триазолами 1–17 и белком B

Table 2

Analysis of intermolecular interactions between triazoles 1–17 and protein B

Вещество	Количество водородных связей с остатком Arg188*	Количество других водородных связей	Расположение заместителя в положении 1 триазольного цикла	Расположение заместителя в положении 4 триазольного цикла
1	1: N2, 1: N3	–	Область ФАД	Область β-поворота
2		–	Область β-поворота	Область ФАД
3		–	Область ФАД	Область β-поворота
4	1: Py	1: N2—Gln229	Рядом с областью β-поворота	Рядом с Arg188
5	1: N2	1: NH_2—Gln229	Область β-поворота	
6	–	1: N2—Gln229	Заместитель в положении 1 – в открытой области, 4 – в области ФАД, 5 – в области β-поворота	
7	–	1: N2—Gln288		
8	1: N3	1: SO_2—Ser229	Область ФАД	Область β-поворота
9		1: SO_2—Ser229		
10	1: N2, 1: N3	1: SO_2—Ser229		
11		–		
12		–		
13	1: Py	1: N2—Gln229	Рядом с областью β-поворота	Рядом с Arg188
14	1: N2, 1: N3	1: CH_2CO_2Me—Ser238	Рядом с Arg188	Рядом с областью β-поворота
15	1: N2	1: CH_2CO_2Me—Asn83		
16	1: N2, 1: N3	1: CH_2CO_2Me—Asn83		
17	1: CH_2CO_2Me	1: CH_2CO_2Me—Asn83, 1: N2—Gln229		

*Кроме количества водородных связей показаны группы атомов, участвующие в их образовании (N2 и N3 обозначают соответствующие атомы триазольного цикла).

Аналогично белку **A** основным способом взаимодействия триазолов **1–17** с активным центром белка **B** является образование водородных связей между атомами азота триазольного цикла N2 и N3 и аминокислотного остатка Arg188 (аналог остатка Arg159 белка **A)**. Вещества **8–10** и **14–17** способны реализовывать дополнительные водородные связи с остатком Arg188 (см. рис. 8). Метилацетильная группа веществ **14–17** и тозильная группа веществ **8–10** образуют водородные связи с остатками Ser238 и Asn83, которые располагаются рядом с областью ФАД. Способ связывания триазолов **4**, **13** и **17** с активным центром белка **B** отличается от такового остальных исследованных триазолов, вероятно, ввиду наличия в положении 4 триазольного цикла полярного пиридинового заместителя, дестабилизирующего липофильные взаимодействия с областью β-поворота. Для уменьшения числа невыгодных взаимодействий соединения **4**, **13** и **17** принимают конформации, в которых пиридиновый заместитель образует водородные связи с Arg188, в то время как атом N2 триазольного цикла образует водородную связь с Gln223 (см. рис. 8).

Конформации веществ **6** и **7** в белке **B** аналогичны конформациям данных соединений в структуре белка **A**. Так как в белке **B** отсутствуют петли, несущие аминокислотные остатки Tyr190 и Tyr254,

образующие липофильную область для связывания данных веществ, они принимают конформации, в которых липофильные заместители в положениях 1, 4 и 5 триазольного цикла располагаются близко к поверхности активного центра белка, минимизируя контакты с полярной средой. Соединения **6** и **7** образуют водородные связи с остатком Gln229.

Корреляционный анализ расчетных и экспериментальных данных

В целях подтверждения полученной в результате докинга модели связывания исследованных веществ с белками MurB был проведен корреляционный анализ с использованием значений диаметров зон угнетения роста тест-микроорганизмов (*E. coli* ATCC 25922 и *S. aureus* ATCC 6538). Учитывая структурную схожесть всех исследованных триазолов, можно было предполагать их одинаковое поведение в процессе диффузии в агар, что позволяет сравнивать значения диаметра зон ингибирования роста для различных соединений. Концентрация растворов, используемых при проведении исследования активности данных соединений, равная 1 мг/мл, была пересчитана с учетом молярной массы и выражена в миллимолях на литр (табл. 3).

Таблица 3

Результаты исследования антибактериальной активности соединений 1–17

Table 3

Results of study of antibacterial action of compounds 1–17

Вещество	Диаметр зоны угнетения роста, мм*		Концентрация исследуемого раствора, ммоль/л	Удельная активность вещества по отношению к микроорганизму, мм · л/ммоль		Модуль энергии связывания веществ белком, ккал/моль	
	E. coli ATCC 25922	*S. aureus* ATCC 6538		*E. coli* ATCC 25922	*S. aureus* ATCC 6538	**A**	**B**
1	15,8 ± 0,3	15,5 ± 0,5	4,250	3,718	3,647	7,09	8,02
2	17,8 ± 0,3	17,3 ± 0,3	4,011	4,438	4,313	7,50	8,64
3	15,5 ± 0,1	14,8 ± 0,3	3,856	4,019	3,838	6,49	7,22
4	16,3 ± 0,3	15,2 ± 0,3	4,232	3,851	3,591	7,07	8,29
5	14,5 ± 0,3	15,5 ± 0,3	3,995	3,630	3,880	7,08	7,67
6**	16,2 ± 0,3	15,7 ± 0,3	2,982	5,433	5,266	8,39	8,37
7**	18,7 ± 0,3	17,7 ± 0,3	2,751	6,797	6,433	8,97	9,21
8	18,3 ± 0,3	17,2 ± 0,3	3,341	5,478	5,149	10,41	8,87
9	18,0 ± 0,1	17,0 ± 0,1	3,191	5,641	5,327	9,29	10,22
10	18,3 ± 0,3	18,0 ± 0,1	3,092	5,918	5,821	10,17	9,45
11	16,3 ± 0,3	16,8 ± 0,3	5,389	3,019	3,112	6,27	6,62
12	18,5 ± 0,1	18,8 ± 0,3	4,779	3,871	3,934	6,80	6,73
13	15,5 ± 0,1	16,0 ± 0,1	5,370	2,886	2,980	6,37	7,06
14	16,3 ± 0,3	16,0 ± 0,1	4,604	3,541	3,476	6,66	8,16
15	16,5 ± 0,1	16,2 ± 0,3	4,324	3,816	3,746	7,92	7,83
16	15,5 ± 0,1	14,8 ± 0,3	4,145	3,739	3,570	7,47	7,28
17	14,8 ± 0,3	14,5 ± 0,1	4,583	3,230	3,164	6,51	7,51

*Количество независимых экспериментов равно 3. **Вещества, исключенные из корреляционного анализа.

Удельная активность **A** соединений **1**–**17** по отношению к микроорганизмам *E. coli* ATCC 25922 и *S. aureus* ATCC 6538 рассчитывалась согласно формуле (см. табл. 3)

$$A = \frac{d}{C},$$

где d – диаметр зоны угнетения роста микроорганизмов, мм; C – концентрация тестируемого вещества, ммоль/л.

Для полученных значений удельной активности был проведен линейный корреляционный анализ со значениями модуля энергии связывания исследуемых соединений с белком MurB соответствующего организма (рис. 9).

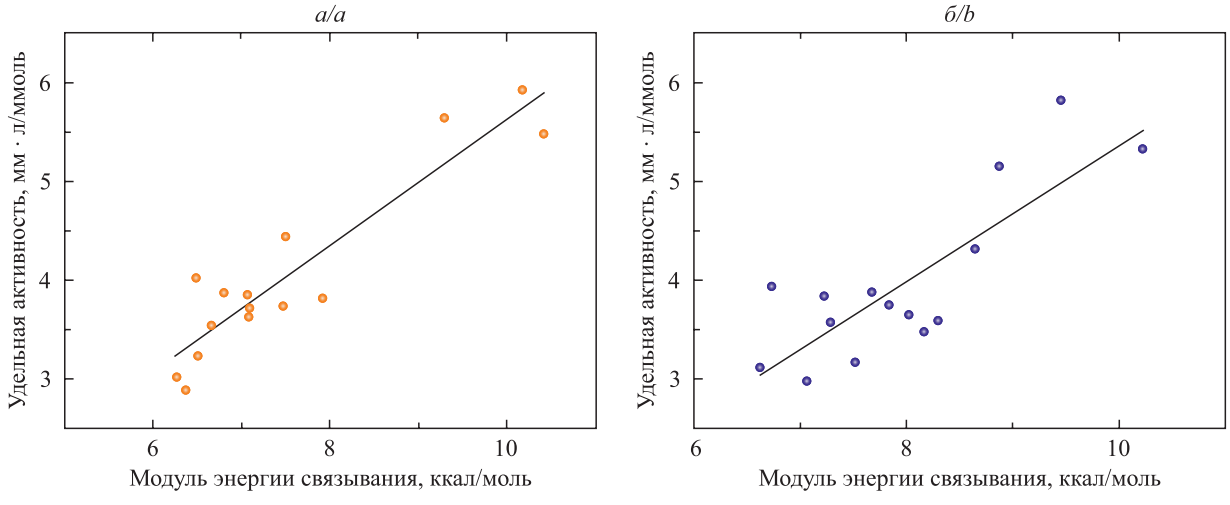


Рис. 9. Корреляция модуля энергии связывания и удельной активности соединений **1–5**, **8–17** по отношению к *E. coli* ATCC 25922 (*а*) и *S. aureus* ATCC 6538 (*б*)

Fig. 9. Binding energy – specific activity correlation plots of tested compounds **1–5**, **8–17** with respect *E. coli* ATCC 25922 (*a*) and *S. aureus* ATCC 6538 (*b*)

Линейная корреляция позволила получить следующие уравнения связи:

$$A_{E.\ coli} = 0{,}639\ |\Delta G_A| - 0{,}766,\ R^2 = 0{,}862;$$
$$A_{S.\ aureus} = 0{,}687\ |\Delta G_B| - 1{,}51,\ R^2 = 0{,}680,$$

где $A_{E.\ coli}$, $A_{S.\ aureus}$ – удельная активность соединений по отношению к *E. coli* и *S. aureus* соответственно; G_A, G_B – модуль энергии связывания для белков **A** и **B** соответственно.

Значение коэффициента линейной аппроксимации (R^2) выше 0,6 является показателем хорошей корреляции между массивами данных типа *структура – действие*, полученных в результате молекулярного моделирования биологических систем [33]. Поскольку для найденных зависимостей коэффициент линейной аппроксимации превышает 0,6, описательная способность предложенного механизма активности 1,4-дизамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов может считаться удовлетворительной для прогнозирования антимикробной активности новых 1,4-дизамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов.

Заключение

На основании анализа литературных данных о современных противомикробных препаратах и механизмах их биологической активности выделена предположительная мишень действия 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов – белок уридиндифосфат-N-ацетиленолпировилглюкозамин редуктаза (MurB). Исходя из полученных в результате докинга конформаций представительного ряда 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов в активных центрах белка MurB микроорганизмов *E. coli* ATCC 25922 и *S. aureus* ATCC 6538, установлены белок-субстратные взаимодействия, определяющие антибактериальную активность замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов. В частности, с увеличением размеров липофильных заместителей в триазольном цикле значение рассчитанной активности возрастает, что соответствует данным, полученным *in vitro*.

Рассчитанные значения энергий связывания для изученных 1,4-дизамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов хорошо коррелируют с их экспериментально определенной антибактериальной активностью, что позволяет использовать установленные особенности соответствующих белок-субстратных взаимодействий для целенаправленного дизайна новых эффективных антибактериальных препаратов на основе 1*H*-1,2,3-триазолов.

Библиографические ссылки

1. Fonkwo PN. Pricing infectious disease. The economic and health implications of infectious diseases. *EMBO Reports*. 2008; 9(S1):S13–S17. DOI: 10.1038/embor.2008.110.

2. Kapiriri L, Ross A. The politics of disease epidemics: a comparative analysis of the SARS, zika, and ebola outbreaks. *Global Social Welfare*. 2020;7(1):33–45. DOI: 10.1007/s40609-018-0123-y.

3. Uchil RR, Kohli GS, Katekhaye VM, Swami OC. Strategies to combat antimicrobial resistance. *Journal of Clinical and Diagnostic Research.* 2014;8(7):ME01–ME04. DOI: 10.7860/JCDR/2014/8925.4529.

4. Caron WP, Mousa ASh. Prevention strategies for antimicrobial resistance: a systematic review of the literature. *Infection and Drug Resistance*. 2010;3:25–33. DOI: 10.2147/idr.s10018.

5. Kolb HC, Finn MG, Sharpless KB. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. *Angewandte Chemie International Edition*. 2001;40(11):2004–2021. DOI: 10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5.

6. Xiangyi Jiang, Xia Hao, Lanlan Jing, Gaochan Wu, Dongwei Kang, Xinyong Liu, Peng Zhan. Recent applications of click chemistry in drug discovery. *Expert Opinion on Drug Discovery.* 2019;14(8):779–789. DOI: 10.1080/17460441.2019.1614910.

7. Tornøe ChW, Christensen C, Meldal M. Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *Journal of Organic Chemistry*. 2002;67(9):3057–3064. DOI: 10.1021/jo011148j.

8. Bonandi E, Christodoulou MS, Fumagalli G, Perdicchia D, Rastelli G, Passarella D. The 1,2,3-triazole ring as a bioisostere in medicinal chemistry. *Drug Discovery Today*. 2017;22(10):1572–1581. DOI: 10.1016/j.drudis.2017.05.014.

9. Lopez-Rojas P, Janeczko M, Kubiński K, Amesty Á, Masłyk M, Estévez-Braun A. Synthesis and antimicrobial activity of 4-substituted 1,2,3-triazole-coumarin derivatives. *Molecules*. 2018;23(1):199–217. DOI: 10.3390/molecules23010199.

10. Sumangala V, Poojary B, Chidananda N, Fernandes J, Kumari NS. Synthesis and antimicrobial activity of 1,2,3-triazoles containing quinoline moiety. *Archives of Pharmacal Research.* 2010;33(12):1911–1918. DOI: 10.1007/s12272010-1204-3.

11. Shaikh MH, Subhedar DD, Shingate BB, Kalam Khan FA, Sangshetti JN, Khedkar VM, et al. Synthesis, biological evaluation and molecular docking of novel coumarin incorporated triazoles as antitubercular, antioxidant and antimicrobial agents. *Medicinal Chemistry Research*. 2016;25(4):790–804. DOI: 10.1007/s00044-016-1519-9.

12. Ghiano DG, de la Iglesia A, Liu N, Tonge PJ, Morbidoni HR, Labadie GR. Antitubercular activity of 1,2,3-triazolyl fatty acid derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2017;125:842–852. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.09.086.

13. Krajczyk A, Kulinska K, Kulinski T, Hurst BL, Day CW, Smee DF, et al. Antivirally active ribavirin analogues – 4,5-disubstituted 1,2,3-triazole nucleosides: biological evaluation against certain respiratory viruses and computational modeling. *Antiviral Chemistry and Chemotherapy*. 2014;23(4):161–171. DOI: 10.3851/IMP2564.

14. de Lourdes G, Ferreira M, Pinheiro LCS, Santos-Filho OA, Peçanha MDS, Sacramento CQ, Machado V, et al. Design, synthesis, and antiviral activity of new 1*H*-1,2,3-triazole nucleoside ribavirin analogs. *Medicinal Chemistry Research*. 2014;23(3):1501–1511. DOI: 10.1007/s00044-013-0762-6.

15. Micetich RG, Maiti SN, Spevak P, Hall TW, Yamabe Sh, Ishida N, et al. Synthesis and 6-lactamase inhibitory properties of 2β-[(1,2,3-triazol-1-yl)methyl]-2α-methylpenam-3α-carboxylic acid 1,1-dioxide and related triazolyl derivatives. *Journal of Medicinal Chemistry*. 1987;30(8):1469–1474. DOI: 10.1021/jm00391a032.

16. Im Ch, Maiti SN, Micetich RG, Daneshxalab M, Atchison K, Phillips OA, Kunugita Ch. Synthesis and β-lactamase inhibitory activity of 6-[(1-heteroarylthioethyl-1,2,3-triazol-4-yl)-methylene]penam sulfones. *Journal of Antibiotics*. 1994;47(9):1030–1040. DOI: 10.7164/antibiotics.47.1030.

17. Aufort M, Herscovici J, Bouhours P, Moreau N, Girard C. Synthesis and antibiotic activity of a small molecules library of 1,2,3-triazole derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2007;18(3):1195–1198. DOI: 10.1016/j.bmcl.2007.11.111.

18. Costa MS, Boechat N, Rangel EA, da Silva Fde C, de Souza AM, Rodrigues CR, et al. Synthesis, tuberculosis inhibitory activity, and SAR study of N-substituted-phenyl-1,2,3-triazole derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2006;14(24):8644–8653. DOI: 0.1016/j.bmc.2006.08.019.

19. Gallardo H, Conte G, Bryk F, Lourenço MCS, Costa MS, Ferreira VF. Synthesis and evaluation of 1-alkyl-4-phenyl-[1,2,3]-triazole derivatives as antimycobacterial agent. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2007;18(6):1285–1291. DOI: 10.1590/S0103-50532007000600027.

20. Bakunov SA, Bakunova SM, Wenzler T, Ghebru M, Werbovetz KA, Brun R, Tidwell RR. Synthesis and antiprotozoal activity of cationic 1,4-diphenyl-1*H*-1,2,3-triazoles. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2010;53(1):254–272. DOI: 10.1021/jm901178d.

21. Зураев АВ, Лишай АВ, Григорьев ЮВ, Ивашкевич ОА. Синтез и антибактериальная активность некоторых 1,4- и 1,4,5-замещенных-1*H*-1,2,3-триазолов по отношению к штамму *Staphylococcus aureus*. *Доклады Национальной академии наук Беларуси.* 2018;62(3):293–297. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-3-293-297.

22. Clark K, Karsch-Mizrachi I, Lipman DJ, Ostell J, Sayers EW. GenBank. *Nucleic Acids Research*. 2016;44(D1):D67–D72. DOI: 10.1093/nar/gkv1276.

23. Waterhouse A, Bertoni M, Bienert S, Studer G, Tauriello G, Gumienny R, et al. SWISS-MODEL: homology modeling of protein structures and complexes. *Nucleic Acids Research*. 2018;46(W1):W296–W303. DOI: 10.1093/nar/gky427.

24. Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*. 1993;98(7):5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.

25. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian 09, revision D01, 2012; Gaussian, Inc. Wallingford, USA, 2009.

26. Halgren TA. Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94. *Journal of Computational Chemistry*. 1996;17(5–6):490–519. DOI: 10.1002/(SICI)1096-987X(199604)17:5/6<490::AID-JCC1>3.0.CO;2-P.

27. Morris GM, Huey R, Lindstrom W, Sanner MF, Belew RK, Goodsell DS, Olson AJ. AutoDock4 and AutoDockTools4: automated docking with selective receptor flexibility. *Journal of Computational Chemistry*. 2009;30(16):2785–2791. DOI: 10.1002/jcc.21256.

28. Pettersen EF, Goddard TD, Huang CC, Couch GS, Greenblatt DM, Meng EC, Ferrin ThE. UCSF Chimera – a visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of Computational Chemistry*. 2004;25(13):1605–1612. DOI: 10.1002/jcc.20084.

29. Kotnik M, Anderluh PS, Prezelj A. Development of novel inhibitors targeting intracellular steps of peptidoglycan biosynthesis. *Current Pharmaceutical Design*. 2007;13(22):2283–2309. DOI: 10.2174/138161207781368828.

30. Hrast M, Sosič I, Šink R, Gobec S. Inhibitors of the peptidoglycan biosynthesis enzymes MurA-F. *Bioorganic Chemistry*. 2014;55:2–15. DOI: 10.1016/j.bioorg.2014.03.008.

31. Yang Y, Severin A, Chopra R, Krishnamurthy G, Singh G, Hu W, et al. 3,5-Dioxopyrazolidines, novel inhibitors of UDP-N-acetylenolpyruvylglucosamine reductase (MurB) with activity against gram-positive bacteria. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 2006;50(2):556–564. DOI: 10.1128/AAC.50.2.556-564.2006.

32. Lalhruaitluanga J, Pachuau Z. Gas phase computational studies of C-substituted tetrazoles. *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 2015;8(2):63–76. DOI: 10.9790/5736-08226376.

33. Alexander DLJ, Tropsha A, Winkler DA. Beware of R^2: simple, unambiguous assessment of the prediction accuracy of QSAR and QSPR models. *Journal of Chemical Information Modeling*. 2015;55(7):1316–1322. DOI: 10.1021/acs.jcim.5b00206.

References

1. Fonkwo PN. Pricing infectious disease. The economic and health implications of infectious diseases. *EMBO Reports*. 2008;9(S1):S13–S17. DOI: 10.1038/embor.2008.110.

2. Kapiriri L, Ross A. The politics of disease epidemics: a comparative analysis of the SARS, zika, and ebola outbreaks. *Global Social Welfare*. 2020;7(1):33–45. DOI: 10.1007/s40609-018-0123-y.

3. Uchil RR, Kohli GS, Katekhaye VM, Swami OC. Strategies to combat antimicrobial resistance. *Journal of Clinical and Diagnostic Research.* 2014;8(7):ME01–ME04. DOI: 10.7860/JCDR/2014/8925.4529.

4. Caron WP, Mousa ASh. Prevention strategies for antimicrobial resistance: a systematic review of the literature. *Infection and Drug Resistance*. 2010;3:25–33. DOI: 10.2147/idr.s10018.

5. Kolb HC, Finn MG, Sharpless KB. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. *Angewandte Chemie International Edition*. 2001;40(11):2004–2021. DOI: 10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5.

6. Xiangyi Jiang, Xia Hao, Lanlan Jing, Gaochan Wu, Dongwei Kang, Xinyong Liu, Peng Zhan. Recent applications of click chemistry in drug discovery. *Expert Opinion on Drug Discovery.* 2019;14(8):779–789. DOI: 10.1080/17460441.2019.1614910.

7. Tornøe ChW, Christensen C, Meldal M. Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *Journal of Organic Chemistry*. 2002;67(9):3057–3064. DOI: 10.1021/jo011148j.

8. Bonandi E, Christodoulou MS, Fumagalli G, Perdicchia D, Rastelli G, Passarella D. The 1,2,3-triazole ring as a bioisostere in medicinal chemistry. *Drug Discovery Today*. 2017;22(10):1572–1581. DOI: 10.1016/j.drudis.2017.05.014.

9. Lopez-Rojas P, Janeczko M, Kubiński K, Amesty Á, Masłyk M, Estévez-Braun A. Synthesis and antimicrobial activity of 4-substituted 1,2,3-triazole-coumarin derivatives. *Molecules*. 2018;23(1):199–217. DOI: 10.3390/molecules23010199.

10. Sumangala V, Poojary B, Chidananda N, Fernandes J, Kumari NS. Synthesis and antimicrobial activity of 1,2,3-triazoles containing quinoline moiety. *Archives of Pharmacal Research.* 2010;33(12):1911–1918. DOI: 10.1007/s12272010-1204-3.

11. Shaikh MH, Subhedar DD, Shingate BB, Kalam Khan FA, Sangshetti JN, Khedkar VM, et al. Synthesis, biological evaluation and molecular docking of novel coumarin incorporated triazoles as antitubercular, antioxidant and antimicrobial agents. *Medicinal Chemistry Research*. 2016;25(4):790–804. DOI: 10.1007/s00044-016-1519-9.

12. Ghiano DG, de la Iglesia A, Liu N, Tonge PJ, Morbidoni HR, Labadie GR. Antitubercular activity of 1,2,3-triazolyl fatty acid derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2017;125:842–852. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.09.086.

13. Krajczyk A, Kulinska K, Kulinski T, Hurst BL, Day CW, Smee DF, et al. Antivirally active ribavirin analogues – 4,5-disubstituted 1,2,3-triazole nucleosides: biological evaluation against certain respiratory viruses and computational modeling. *Antiviral Chemistry and Chemotherapy*. 2014;23(4):161–171. DOI: 10.3851/IMP2564.

14. de Lourdes G, Ferreira M, Pinheiro LCS, Santos-Filho OA, Peçanha MDS, Sacramento CQ, Machado V, et al. Design, synthesis, and antiviral activity of new 1*H*-1,2,3-triazole nucleoside ribavirin analogs. *Medicinal Chemistry Research*. 2014;23(3):1501–1511. DOI: 10.1007/s00044-013-0762-6.

15. Micetich RG, Maiti SN, Spevak P, Hall TW, Yamabe Sh, Ishida N, et al. Synthesis and 6-lactamase inhibitory properties of 2β-[(1,2,3-triazol-1-yl)methyl]-2α-methylpenam-3α-carboxylic acid 1,1-dioxide and related triazolyl derivatives. *Journal of Medicinal Chemistry*. 1987;30(8):1469–1474. DOI: 10.1021/jm00391a032.

16. Im Ch, Maiti SN, Micetich RG, Daneshxalab M, Atchison K, Phillips OA, Kunugita Ch. Synthesis and β-lactamase inhibitory activity of 6-[(1-heteroarylthioethyl-1,2,3-triazol-4-yl)-methylene]penam sulfones. *Journal of Antibiotics*. 1994;47(9):1030–1040. DOI: 10.7164/antibiotics.47.1030.

17. Aufort M, Herscovici J, Bouhours P, Moreau N, Girard C. Synthesis and antibiotic activity of a small molecules library of 1,2,3-triazole derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2007;18(3):1195–1198. DOI: 10.1016/j.bmcl.2007.11.111.

18. Costa MS, Boechat N, Rangel EA, da Silva Fde C, de Souza AM, Rodrigues CR, et al. Synthesis, tuberculosis inhibitory activity, and SAR study of N-substituted-phenyl-1,2,3-triazole derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2006;14(24):8644–8653. DOI: 0.1016/j.bmc.2006.08.019.

19. Gallardo H, Conte G, Bryk F, Lourenço MCS, Costa MS, Ferreira VF. Synthesis and evaluation of 1-alkyl-4-phenyl-[1,2,3]-triazole derivatives as antimycobacterial agent. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2007;18(6):1285–1291. DOI: 10.1590/S0103-50532007000600027.

20. Bakunov SA, Bakunova SM, Wenzler T, Ghebru M, Werbovetz KA, Brun R, Tidwell RR. Synthesis and antiprotozoal activity of cationic 1,4-diphenyl-1*H*-1,2,3-triazoles. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2010;53(1):254–272. DOI: 10.1021/jm901178d.

21. Zuraev AV, Lishai AV, Grigoriev YuV, Ivashkevich OA. Synthesis and antibacterial activity of some 1,4- and 1,4,5-substituted-1*H*-1,2,3-triazoles in relation to the *Staphylococcus aureus* strain. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2018;62(3):293–297. Russian. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-3-293-297.

22. Clark K, Karsch-Mizrachi I, Lipman DJ, Ostell J, Sayers EW. GenBank. *Nucleic Acids Research*. 2016;44(D1):D67–D72. DOI: 10.1093/nar/gkv1276.

23. Waterhouse A, Bertoni M, Bienert S, Studer G, Tauriello G, Gumienny R, et al. SWISS-MODEL: homology modeling of protein structures and complexes. *Nucleic Acids Research*. 2018;46(W1):W296–W303. DOI: 10.1093/nar/gky427.

24. Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*. 1993;98(7):5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.

25. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian 09, revision D01, 2012; Gaussian, Inc. Wallingford, USA, 2009.

26. Halgren TA. Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94. *Journal of Computational Chemistry*. 1996;17(5–6):490–519. DOI: 10.1002/(SICI)1096-987X(199604)17:5/6<490::AID-JCC1>3.0.CO;2-P.

27. Morris GM, Huey R, Lindstrom W, Sanner MF, Belew RK, Goodsell DS, Olson AJ. AutoDock4 and AutoDockTools4: automated docking with selective receptor flexibility. *Journal of Computational Chemistry*. 2009;30(16):2785–2791. DOI: 10.1002/jcc.21256.

28. Pettersen EF, Goddard TD, Huang CC, Couch GS, Greenblatt DM, Meng EC, Ferrin ThE. UCSF Chimera – a visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of Computational Chemistry*. 2004;25(13):1605–1612. DOI: 10.1002/jcc.20084.

29. Kotnik M, Anderluh PS, Prezelj A. Development of novel inhibitors targeting intracellular steps of peptidoglycan biosynthesis. *Current Pharmaceutical Design*. 2007;13(22):2283–2309. DOI: 10.2174/138161207781368828.

30. Hrast M, Sosič I, Šink R, Gobec S. Inhibitors of the peptidoglycan biosynthesis enzymes MurA-F. *Bioorganic Chemistry*. 2014;55:2–15. DOI: 10.1016/j.bioorg.2014.03.008.

31. Yang Y, Severin A, Chopra R, Krishnamurthy G, Singh G, Hu W, et al. 3,5-Dioxopyrazolidines, novel inhibitors of UDP-N-acetylenolpyruvylglucosamine reductase (MurB) with activity against gram-positive bacteria. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 2006;50(2):556–564. DOI: 10.1128/AAC.50.2.556-564.2006.

32. Lalhruaitluanga J, Pachuau Z. Gas phase computational studies of C-substituted tetrazoles. *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 2015;8(2):63–76. DOI: 10.9790/5736-08226376.

33. Alexander DLJ, Tropsha A, Winkler DA. Beware of R^2: simple, unambiguous assessment of the prediction accuracy of QSAR and QSPR models. *Journal of Chemical Information Modeling*. 2015;55(7):1316–1322. DOI: 10.1021/acs.jcim.5b00206.

Статья поступила в редколлегию 06.11.2019.
Received by editorial board 06.11.2019.

УДК 548.736+547.792.1

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДА МЕДИ(II) С 1-*изо*-ПРОПИЛ-1*H*-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

М. М. ДЕГТЯРИК[2)]***, А. Н. БОГАТИКОВ***[1)]***, С. В. ВОЙТЕХОВИЧ***[2)]***, А. С. ЛЯХОВ***[2)]***,***
Л. С. ИВАШКЕВИЧ[2)]***, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ***[2)]***, О. А. ИВАШКЕВИЧ***[1)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,*
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Предложен выгодно отличающийся от известных метод синтеза 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазола, который позволяет селективно получать целевой продукт с выходом около 98 % и заключается в алкилировании 1,2,4-триазола *изо*-пропиловым спиртом в среде концентрированной серной кислоты. Взаимодействием дигидрата хлорида меди(II) с 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазолом впервые синтезированы комплексные соединения $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ и $[CuL_4Cl_2]$, состав и строение которых изучены методами элементного анализа, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Указанные соединения являются моноядерными комплексами, в которых атом меди имеет октаэдрическое окружение, а лиганд координируется монодентатно атомом азота N^4 триазольного цикла. Проведен анализ изменений, наблюдающихся в ИК-спектре 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазола при его координации атомом Cu^{II}, и показана возможность использования метода ИК-спектроскопии для исследования некоторых особенностей строения азолсодержащих комплексных соединений: наличия связанных или координированных молекул воды и водородных связей, а также место локализации координационной связи.

Ключевые слова: 1,2,4-триазолы; комплексные соединения; рентгеноструктурный анализ; ИК-спектроскопия.

Образец цитирования:
Дегтярик ММ, Богатиков АН, Войтехович СВ, Ляхов АС, Ивашкевич ЛС, Григорьев ЮВ, Ивашкевич ОА. Синтез и строение комплексных соединений хлорида меди(II) с 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазолом. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;1:64–73.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-64-73

For citation:
Degtyarik MM, Bogatikov AN, Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Grigoriev YuV, Ivashkevich OA. Synthesis and structure of copper(II) complexes with 1-*iso*-propyl-1*H*-1,2,4-triazole. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;1:64–73. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-64-73

Авторы:
Михаил Михайлович Дегтярик – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Андрей Николаевич Богатиков – доцент кафедры общей химии и методики преподавания химии химического факультета.
Сергей Владимирович Войтехович – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Александр Семенович Ляхов – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Людмила Сергеевна Ивашкевич – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией физико-химических методов исследования.
Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.
Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; первый проректор.

Authors:
Mikhail M. Degtyarik, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
monija@tut.by
Andrey N. Bogatikov, associate professor at the department of general chemistry and methods of teaching chemistry, faculty of chemistry.
bogatikov@bsu.by
Sergei V. Voitekhovich, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
azole@tut.by
Alexander S. Lyakhov, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
lyakov@bsu.by
Ludmila S. Ivashkevich, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of physico-chemical investigations.
iva@bsu.by
Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry); head of the laboratory for chemistry of condensed systems.
azole@bsu.by
Oleg A. Ivashkevich, academician of National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), professor; first vice-rector.
ivashkevicho@bsu.by

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COPPER(II) COMPLEXES WITH 1-*iso*-PROPYL-1*H*-1,2,4-TRIAZOLE

***M. M. DEGTYARIK*[b], *A. N. BOGATIKOV*[a], *S. V. VOITEKHOVICH*[b], *A. S. LYAKHOV*[b], *L. S. IVASHKEVICH*[b], *Yu. V. GRIGORIEV*[b], *O. A. IVASHKEVICH*[a]**

[a]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[b]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

Corresponding author: M. M. Degtyarik (monija@tut.by)

A novel facile method for the synthesis of 1-*iso*-propyl-1*H*-1,2,4-triazole (L) is described. This method is based on alkylation of 1,2,4-triazole with isopropyl alcohol in sulfuric acid media. It allows to synthesize the target product selectively with a yield of near 98 %. New coordination compounds $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ and $[CuL_4Cl_2]$ were synthesized by the interaction of 1-*iso*-propyl-1*H*-1,2,4-triazole with copper(II) chloride dihydrate. Composition and structure of prepared complexes were studied by elemental analysis, X-ray diffraction analysis and IR spectroscopy. Both coordination compounds were found to be mononuclear complexes with octahedral coordination of copper atoms. Ligand L shows monodentate coordination through the triazole ring N^4 atom. The analysis of the changes observed in the IR-spectrum of L under coordination with Cu^{II} atom was carried out. It was shown that IR spectroscopy can be used in order to study some structural peculiarities of azole complexes, in particular presence of bounded or coordinated water molecules and hydrogen bonds as well as localization of coordination bonds.

Keywords: 1,2,4-triazoles; coordination compounds; X-ray analysis; IR spectroscopy.

Введение

Интенсивное развитие координационной химии, наблюдаемое в последнее десятилетие, связано с успехами в синтезе комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами, а также возможностями целенаправленного дизайна комплексов с широким спектром полезных свойств [1; 2]. Благодаря синтетической доступности и разнообразию способов координации весьма привлекательными объектами исследований являются лиганды на основе полиазотистых гетероциклов. Введение в их структуру различных функциональных групп позволяет регулировать физико-химические и биологически активные свойства синтезируемых комплексов. В последние годы активно изучаются такие органические лиганды, как производные 1,2,4-триазола, что в первую очередь обусловлено явлениями спин-кроссовера и термохромизма, наблюдаемыми в их координационных соединениях с солями железа(II) [3–5]. У многих комплексов функционально замещенных 1,2,4-триазолов обнаружены и другие эффективные для практического использования свойства, в том числе оптические, каталитические и сорбционные [6–10]. Кроме того, благодаря способности быть координационными мостиками, в том числе между различными по природе катионами металлов, 1,2,4-триазолы перспективны для дизайна молекулярных магнетиков, при реализации молекулярного магнетизма в которых необходимо наличие обменных каналов между связываемыми парамагнитными центрами [11].

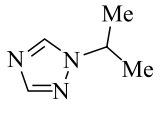


Рис. 1. 1-*изо*-Пропил-1*H*-1,2,4-триазол
Fig. 1. 1-*iso*-Propyl-1*H*-1,2,4-triazole

Несмотря на то что к настоящему времени в реакциях комплексообразования с солями переходных металлов изучен достаточно широкий круг полиядерных и функционально замещенных 1,2,4-триазолов, простейшие N-алкил-1,2,4-триазолы в этом плане исследованы недостаточно [1; 2; 4]. Так, недавно при рассмотрении процессов комплексообразования 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола с галогенидами меди(II) нами были найдены условия образования молекулярных моноядерных комплексов и координационных полимеров на основе этого лиганда [12]. Данная работа является продолжением этих исследований и посвящена изучению процессов комплексообразования 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазола (L) (рис. 1) с галогенидами меди(II).

Материалы и методы

Содержание металла в полученных комплексах определяли методом комплексонометрического титрования после минерализации образцов в концентрированных H_2SO_4 и $HClO_4$. ИК-спектры (область 4000–400 $см^{-1}$) регистрировали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 (*Nicolet*, США), спектры ЯМР – на спектрометре Avance-500 (*Bruker*, Германия) с рабочей частотой 500 МГц (^1H) и 125 МГц (^{13}C) в DMSO-d_6.

Данные рентгеновской дифракции для монокристаллов комплексов получены на дифрактометре Smart Apex II (*Bruker AXS GmbH*, Германия) с использованием излучения Mo-K_α (графитовый монохроматор). Структуры решены прямыми методами с помощью программы *SIR2014* [13] и уточнены по критерию F^2 полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по программе *SHELXL-2014* [14]. Положения атомов водорода рассчитывались геометрически и уточнялись в рамках модели «наездник» с $U_{iso}(H) = 1{,}5U_{eq}(C)$ для метильной группы и $U_{iso}(H) = 1{,}2U_{eq}(C)$ для остальных групп. Молекулярная графика выполнена с помощью программы *PLATON* [15]. Для контроля фазовой чистоты синтезированных комплексов использовали результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии, зарегистрированные на дифрактометре Empyrean (*PANalytical*, Нидерланды) с применением CuK_α-излучения (Ni-фильтр) при 296 К.

Установленные кристаллические структуры депонированы в Кембриджской базе структурных данных (*Cambridge Structural Database*) под следующими номерами: 1974600 – для $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$, 1974601, 1974602 – для $[CuL_4Cl_2]$ и температур 296 и 100 К соответственно.

Синтез 1-*изо*-пропил-1,2,4-триазола. В 50 мл концентрированной H_2SO_4 при перемешивании и охлаждении на ледяной бане растворяли 8,0 г (0,12 моль) 1,2,4-триазола. Не прекращая перемешивания, к полученному раствору в течение 1 ч прикапывали 9 мл (0,12 моль) *изо*-пропилового спирта и выдерживали реакционную смесь при комнатной температуре в течение 24 ч. По окончании процесса последнюю выливали на лед (100 г) и водным раствором гидроксида аммония (25 %) доводили pH до 7. Образовавшийся кристаллический сульфат аммония отделяли фильтрованием. Целевой продукт экстрагировали из фильтрата хлористым метиленом (3 × 50 мл), экстракт сушили над свежепрокаленным сульфатом магния, фильтровали и упаривали в вакууме. Получали 12,6 г (98 %) 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазола в виде слегка желтоватой жидкости с температурой кипения 108–111 °С (15 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1{,}4570$. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 1,42 д (6H, $2CH_3$), 4,60 м (1H, CH), 7,94 с (1H, $CH_{цикл}$), 8,53 с (1H, $CH_{цикл}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 22,2 ($2CH_3$), 51,1 (CH), 142,0 ($CH_{цикл}$), 150,9 ($CH_{цикл}$). Спектральные характеристики ЯМР ^{1}H продукта соответствовали литературным данным [15].

Синтез $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$. К раствору 0,66 г (5,9 ммоль) 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазола (L) в 25 мл этилового спирта при перемешивании и комнатной температуре добавляли раствор 1,0 г (5,9 ммоль) $CuCl_2 \times 2H_2O$ в 25 мл этого же растворителя. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, фильтровали и оставляли медленно упариваться на воздухе. Через 5 сут образовывалось комплексное соединение $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ в виде зеленых кристаллов призматической формы, из которых были отобраны монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Комплекс отделяли фильтрованием, промывали охлажденным этиловым спиртом и сушили на воздухе. Выход 81 % (1,9 г). В исследуемом соединении экспериментально найденное и теоретически вычисленное содержание меди(II) составило 16,6 и 16,3 % соответственно.

Синтез $[CuL_4Cl_2]$. В 10 мл смеси этилового спирта и воды в объемном соотношении 1 : 1 растворяли 0,84 г (7,6 ммоль) лиганда L и при перемешивании добавляли раствор 0,32 г (1,9 ммоль) $CuCl_2 \times 2H_2O$ в этом же растворителе. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, фильтровали и оставляли медленно упариваться при комнатной температуре на воздухе. Через 20 дней образовывался светло-синий кристаллический комплекс, который отделяли фильтрованием, промывали охлажденным этиловым спиртом и сушили на воздухе. Выход 68 % (0,73 г). Для $[CuL_4Cl_2]$ экспериментально найденное и теоретически вычисленное содержание меди(II) составило 11,3 и 11,1 % соответственно.

Результаты и их обсуждение

Известно несколько методов синтеза 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазола. Авторами [16] предложено его получение путем алкилирования 1,2,4-триазола *изо*-пропилиодидом в присутствии 1,8-диазабицикло[5,4,0]ундецена. Недостатком этого способа является образование в процессе с относительно невысоким выходом (77 %) смеси изомерных 1- и 2-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазолов, разделение которых достаточно трудоемкое. Целевой 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазол может быть также получен взаимодействием труднодоступного *изо*-пропилгидразина с формамидом [17]. Данную реакцию проводят при 130 °С в течение 72 ч.

Нами предложен выгодно отличающийся от вышеперечисленных метод синтеза 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазола, позволяющий селективно получать целевой продукт с выходом около 98 % и заключающийся в алкилировании 1,2,4-триазола (**1**) *изо*-пропиловым спиртом в среде концентрированной серной кислоты (рис. 2). Как и в случае N^1-*трет*-бутилирования 1,2,4-триазола [12], селективное протекание процесса алкилирования по атому N^1 гетероцикла может быть объяснено протонированием исходного 1,2,4-триазола с образованием катиона 4*H*-[1,2,4]-триазолия (**2**), в котором только атом N^1 доступен для

электрофильной атаки алкильным катионом, генерируемым в системе пропанол-2 – серная кислота. При алкилировании 1,2,4-триазола первоначально образуется сульфат 1-алкил-1,2,4-триазолия, обработка которого основанием приводит к целевому 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазолу.

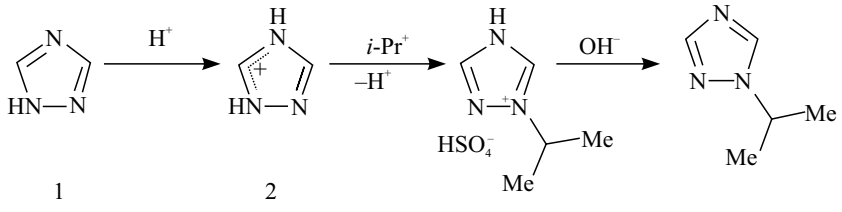


Рис. 2. Схема образования 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазола
Fig. 2. Scheme for the formation of 1-*iso*-propyl-1*H*-1,2,4-triazole

Исследование процессов комплексообразования 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазола с хлоридом меди(II) проводили в нескольких растворителях, а именно в воде, этаноле, 2-пропаноле и смеси воды и этанола. Выбор таковых обусловлен хорошей растворимостью в них как лиганда, так и образующихся комплексов, что позволяет рассчитывать на получение последних в виде пригодных для исследования методом РСА кристаллов за счет медленного испарения реакционной смеси. В результате из этанола и водно-этанольной смеси в кристаллическом виде получены комплексы $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ и $[CuL_4Cl_2]$. Следует отметить, что соединения аналогичного состава и строения были синтезированы и при взаимодействии 1-этил- и 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазолов с хлоридом меди(II) [12; 18].

Структура исследуемых комплексов $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ и $[CuL_4Cl_2]$ определена методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры уточнения структур и кристаллографические данные $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ и $[CuL_4Cl_2]$

Table 1

Structure refinement details and crystal data for $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ and $[CuL_4Cl_2]$

Показатели	$[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$, 296 K	$[CuL_4Cl_2]$	
		296 K	100 K
Формула	$C_{10}H_{22}Cl_2CuN_6O_2$	$C_{20}H_{36}Cl_2CuN_{12}$	$C_{20}H_{36}Cl_2CuN_{12}$
Формульный вес	392,77	579,05	579,05
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, Å	12,720 0(2)	7,563 84(14)	10,394 7(3)
b, Å	8,011 30(10)	10,155 24(14)	10,411 7(3)
c, Å	8,466 20(10)	10,613 1(2)	14,309 1(4)
α, град	90	86,377 7(9)	100,929 9(13)
β, град	103,571 8(6)	70,577 5(8)	106,821 5(13)
γ, град	90	71,878 2(5)	101,817 7(13)
V, Å^3	838,65(2)	729,53(4)	1398,81(7)
Z	2	1	2
$d_{расч}$, г · см$^{-3}$	1,555	1,317	1,375
μ, мм$^{-1}$	1,633	0,962	1,004
Размеры кристалла, мм	0,27 × 0,26 × 0,16	0,42 × 0,38 × 0,33	0,32 × 0,29 × 0,20

Окончание табл. 1
Ending table 1

Показатели	$[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$, 296 K	$[CuL_4Cl_2]$	
		296 K	100 K
Количество:			
рефлексов всего	17962	16780	31719
независимых рефлексов	3214 (R(int) = 0,0120)	4477 (R(int) = 0,0124)	8491 (R(int) = 0,0160)
ограничений	3	14	0
параметров	107	170	327
Goof	1,046	1,052	1,047
R1/*w*R2 (I > 2σ(I))	0,0198/0,0560	0,0359/0,0996	0,0250/0,0732
R1/*w*R2 (все данные)	0,0220/0,0573	0,0414/0,1046	0,0268/0,0746

Примечание. *V*, *Z* – объем элементарной ячейки и число формульных единиц в ней соответственно; $d_{расч}$ – кристаллографическая плотность; μ – линейный коэффициент поглощения; R1, *w*R2 – факторы рассогласования; Goof – критерий качества уточнения структуры.

Комплекс $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$. Соединение является молекулярным моноядерным центросимметричным (рис. 3). Атом меди координирует две молекулы триазольного лиганда (через атом N4 триазольного цикла), две молекулы воды и два атома хлора. Атомы хлора, находящиеся в аксиальных позициях, наиболее удалены от атома меди, в то время как экваториальные связи обычные (табл. 2).

Таблица 2

Длины координационных связей в кристаллической структуре комплекса $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$, Å

Table 2

Coordination bond lengths in the crystal structure of $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$, Å

Связь	Длина
Cu1—N4, N4[a]	1,9898(7)
Cu1—O1W, O1W[a]	2,0392(7)
Cu1—Cl1, Cl1[a]	2,6849(2)

Примечание. Преобразование симметрии: 1 – *x*, 1 – *y*, 1 – *z* ([a]).

Рентгеноструктурный анализ комплекса $[CuL_4Cl_2]$ показал, что при температурах 296 и 100 K он существует в различных кристаллических формах, причем обе формы кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ (см. табл. 1) и являются молекулярными моноядерными центросимметричными с весьма близким строением комплексных молекул (рис. 4), которые имеют следующие отличия: а) форма, существующая при 100 K, обладает в два раза большей элементарной ячейкой, чем существующая при 296 K; б) существующая при 296 K форма имеет одну кристаллографически независимую молекулу,

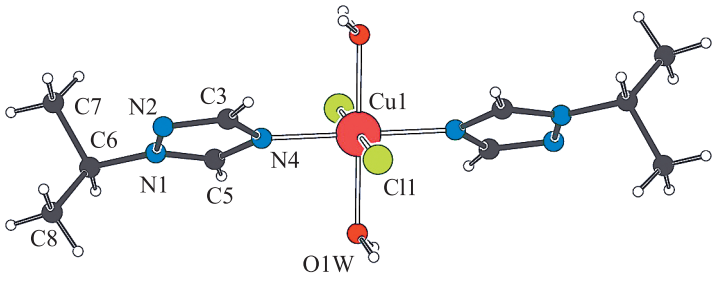
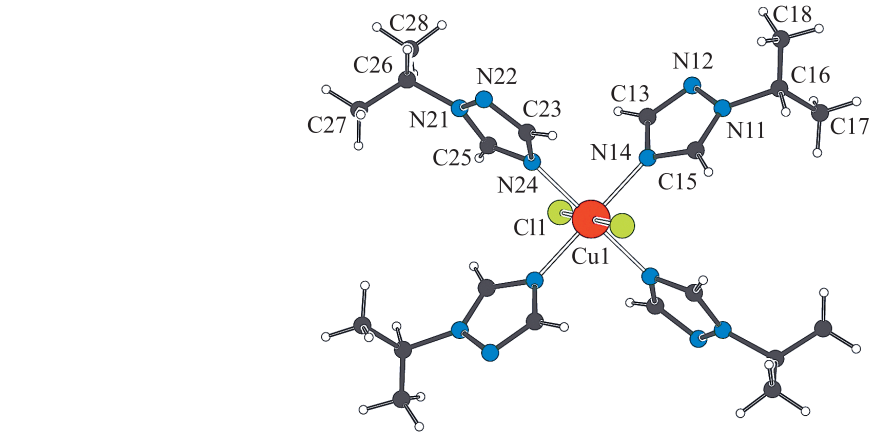


Рис. 3. Строение молекулы комплекса $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ с нумерацией атомов асимметрической ячейки

Fig. 3. The structure of complex $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$, with atom numbering scheme for the asymmetric unit

а/a



б/b

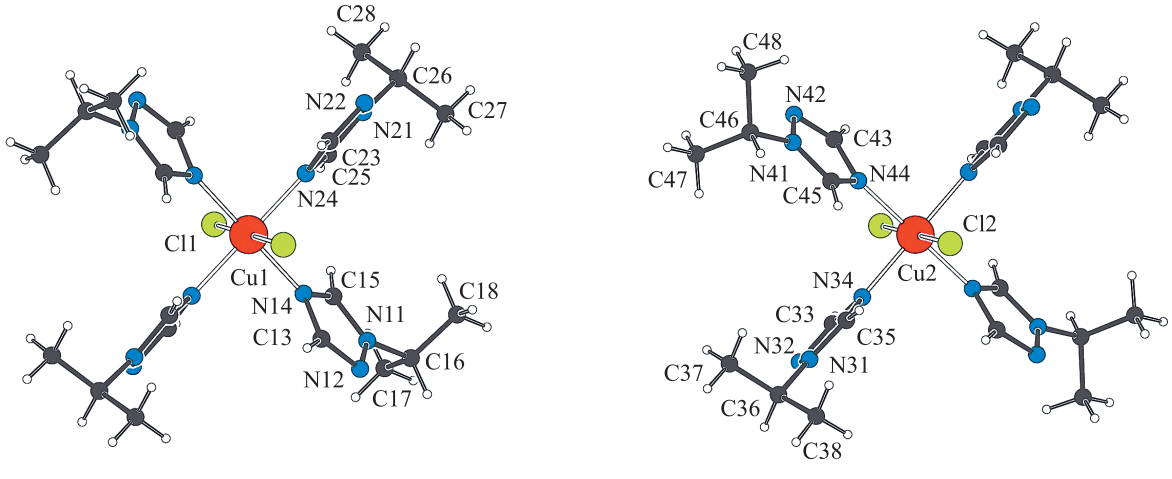


Рис. 4. Строение молекул комплекса $[CuL_4Cl_2]$ при 296 К (*а*) и 100 К (*б*) с нумерацией атомов асимметрической ячейки (разупорядоченная *изо*-пропильная группа при 296 К показана в позиции с наибольшей заселенностью)

Fig. 4. The structure of complex $[CuL_4Cl_2]$ at 296 K (*a*) and 100 K (*b*), with atom numbering scheme for the asymmetric unit (disordered isopropyl group at 296 K is shown in high occupancy site)

а существующая при 100 К – две (см. рис. 4, *б*); в) при 296 К *изо*-пропильный заместитель в комплексе разупорядочен по двум позициям, что не имеет места при 100 К. Следует отметить, что температурный переход между двумя формами является обратимым.

В обеих формах комплекса $[CuL_4Cl_2]$ атом меди координирует четыре молекулы лиганда через атомы N^4 триазольного цикла и два атома хлора, формирующие искаженное октаэдрическое окружение. Атомы хлора, находящиеся в аксиальных позициях октаэдра, образуют наиболее длинные связи с атомом меди, в то время как экваториальные связи – обычные (табл. 3). Наблюдаемое искажение октаэдра атома меди в структуре исследованных комплексов обусловлено, вероятно, проявлением эффекта Яна – Теллера [2; 19].

Поскольку получение комплексных соединений в виде кристаллов, пригодных для исследования методом рентгеноструктурного анализа, является достаточно сложной и часто невыполнимой задачей, актуально применение других физико-химических способов исследования их строения. В этом плане перспективным представляется метод ИК-спектроскопии, так как известно, что отличительная особенность ИК-спектров металлокомплексов – это их специфичность, обусловленная, в частности, наличием в центре комплекса атома металла [20]. В случае соединений, содержащих в качестве лигандов такие сложные органические молекулы, как полиазотистые гетероциклы, эффективным может оказаться метод характеристических частот, который позволяет исследовать лишь отдельные характеристические частоты, не рассматривая ИК-спектр в целом.

В настоящей работе нами проанализированы изменения, наблюдаемые в экспериментально полученном ИК-спектре свободного лиганда в результате образования им комплексов $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ и $[CuL_4Cl_2]$, структура которых определена методом РСА.

Таблица 3

Длины координационных связей в кристаллической структуре комплекса $[CuL_4Cl_2]$, Å

Table 3

Coordination bond lengths in the crystal structure of $[CuL_4Cl_2]$, Å

Связь	Длина
Температура 296 K	
Cu1—N14, N14[a]	2,020 4 (12)
Cu1—N24, N24[a]	2,024 2 (13)
Cu1—Cl1, Cl1[a]	2,774 6 (4)
Температура 100 K	
Cu1—N14, N14[b]	2,018 7 (8)
Cu1—N24, N24[b]	2,024 1 (8)
Cu1—Cl1, Cl1[b]	2,725 5 (2)
Cu1—N34, N34[c]	2,028 0 (8)
Cu1—N44, N44[c]	2,004 3 (8)
Cu1—Cl2, Cl2[c]	2,769 7 (2)

Примечание. Преобразования симметрии: $1 - x, 1 - y, -z$ ([a]); $-x, 2 - y, 2 - z$ ([b]); $1 - x, 2 - y, 1 - z$ ([c]).

Для рассмотрения изменений, происходящих в ИК-спектре лиганда при его координации атомом меди(II), были выделены группы полос поглощения, характерные для валентных (1600–1100 $см^{-1}$) и валентно-деформационных (1100–900 $см^{-1}$) колебаний связей триазольного цикла, а также полосы поглощения в области 3450–2870 $см^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям связей C—H триазольного цикла и алкильного заместителя (табл. 4). Отнесение основных полос поглощения свободного L и его комплексов $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ и $[CuL_4Cl_2]$ выполнено с учетом литературных данных [3; 4; 19–30].

Таблица 4

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах свободного L и его комплексов и их отнесение

Table 4

The maxima of the main absorption bands in the IR-spectra of free L and its complexes and their assignment

Максимумы основных полос поглощения, $см^{-1}$			Отнесение
L	$[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$	$[CuL_4Cl_2]$	
–	3448 oc	–	$\nu(H_2O)$
3116 ср	3325 oc, 3140 ср, 3113 ср	3302 ср, 3138 oc, 3088 oc, 3022 ср	$\nu(CH)_{tr}$
2984 oc, 2939 с	2982 oc, 2937 сл	2981 oc, 2938 ср	$\nu(CH)_{ipr}$
2879 сл	2878 осл	2877 ср	
–	1633 ср	–	$\delta(H_2O)$
1505 oc	1523 oc	1519 с	$\nu(C{=}N)_{tr}$
1464 ср	1458 с	1457 с	$\nu(C_5{-}N_1) + \delta(CH)_{ipr}$
1439 с, 1391 ср	1395 ср, 1371 ср	1395 ср, 1370 ср	$\delta(CH)_{ipr}$, $\nu(C{=}N)_{tr}$
1371 ср, 1340 осл	1335 сл, 1282 oc	1333 ср, 1280 oc	$\nu(C_3{-}N_4) + \nu(N_1{-}N_2)$
1323 сл, 1276 oc	1248 сл, 1204 ср	1246 ср, 1207 ср	$\delta(C_3{-}H)_{tr} + \delta(C_5{-}H)_{tr}$
1208 oc, 1141 oc	1168 сл, 1128 oc	1166 с, 1128 oc	

Окончание табл. 4
Ending table 4

Максимумы основных полос поглощения, $см^{-1}$			Отнесение
L	$[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$	$[CuL_4Cl_2]$	
1065 сл, 1008 ос	1063 сл, 991 с	1065 ср, 993 с	$(\nu - \delta)_{tr}$
963 ср	930 ср	937 осл	
881 ср	884 ср, 835 ос	883 с	$\chi(CH)_{tr}$
685 с, 642 ср	661 ср, 585 ср	662 ос, 643 с	τ_{tr}
–	585 ср	–	$\nu(H_2O)$ (либрационные)
–	475 ос	499 ср	τ_{tr}

Примечание. Обозначение интенсивности: ос – очень сильная, с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, осл – очень слабая. Обозначение колебаний: ν – валентные, δ – деформационные, χ – выход из плоскости, τ – торсионные. Другие обозначения: tr – триазольный цикл, ipr – изопропильный заместитель.

Для комплекса $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ полосы поглощения при 3448 и 1633 $см^{-1}$ могут быть отнесены к валентным и деформационным колебаниям координированных молекул воды [19; 21; 26–29]. Появление полосы поглощения либрационных колебаний молекулы воды при 585 $см^{-1}$, которые становятся активными в ИК-спектрах только связанных молекул воды [27], также свидетельствует о наличии в составе полученного комплекса координационной воды.

Как видно из данных, представленных в табл. 4, при координации L центральным атомом металла происходит изменение полос поглощения $\nu(CH)_{tr}$ как по интенсивности, так и по частоте: в ИК-спектрах $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ и $[CuL_4Cl_2]$ указанные полосы расщепляются на несколько компонент. С учетом данных РСА можно предположить, что наблюдаемое расщепление полос поглощения $\nu(CH)_{tr}$ в ИК-спектрах полученных комплексов обусловлено координацией триазольного цикла по одному из атомов азота, приводящей к перераспределению электронной плотности в триазольном цикле.

Так же как и в ИК-спектрах ранее изученных координационных соединений меди(II) с N-монозамещенными азолами [2–5; 20; 21; 26; 30; 31], полосы поглощения валентных колебаний связей C—H алкильного заместителя в некоординированном L и его комплексах расположены в характерной для них зоне спектра (см. табл. 4).

Заметные изменения при переходе от свободного лиганда к спектрам его комплексов претерпевают также и области валентных (1505–1141 $см^{-1}$) и валентно-деформационных (1065–963 $см^{-1}$) колебаний связей триазольного цикла. Подобные изменения (с учетом литературных данных [19–23; 26]) свидетельствуют о том, что в образовании координационной связи участвует один из атомов азота гетероцикла. Полученные результаты хорошо согласуются с данными метода главных компонент.

Заключение

Предложен выгодно отличающийся от известных метод синтеза 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазола (L). Он позволяет селективно получать целевой продукт с выходом около 98 % и заключается в алкилировании 1,2,4-триазола *изо*-пропиловым спиртом в среде концентрированной серной кислоты. Установлено, что при взаимодействии хлорида меди(II) с 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазолом в зависимости от соотношения реагентов образуются моноядерные комплексы $[CuL_2(H_2O)_2Cl_2]$ и $[CuL_4Cl_2]$, в которых, согласно данным рентгеноструктурного анализа, L координируется с катионом меди монодентатно атомом азота N^4.

Проведен анализ изменений, наблюдающихся в ИК-спектре L при его координации атомом Cu^{II}, и показана возможность использования метода ИК-спектроскопии для исследования некоторых особенностей строения азолсодержащих комплексных соединений: наличия кристаллизационных или координированных молекул воды, а также места локализации координационной связи в азольном цикле.

Библиографические ссылки

1. Aromi G, Barrios LA, Roubeau O, Gamez P. Triazoles and tetrazoles: prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coordination Chemistry Reviews*. 2011;255(5–6):485–546. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.10.038.

2. Гарновский АД, Гарновский ДА, Васильченко ИС, Бурлов АС, Садименко АП, Садеков ИД. Конкурентная координация: амбидентные лиганды в современной химии металлокомплексных соединений. *Успехи химии.* 1997;66(5):434–462.

3. Lavrenova LG, Shakirova OG. Spin crossover and thermochromism of iron(II) coordination compounds with 1,2,4-triazoles and tris(pyrazol-1-yl)methanes. *European Journal of Inorganic Chemistry.* 2013;2013(5–6):670–682. DOI: 10.1002/ejic.201200980.

4. Haasnoot JG. Mononuclear, oligonuclear and polynuclearmetal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000;200–202:131–185. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00266-6.

5. Lavrenova LG, Virovets AV, Peresypkina EV, Strekalova AD, Piryazev DA, Daletsky VA, et al. Spin-crossover in the complex of iron(II) nitrate with tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane. *Inorganica Chimica Acta.* 2012;382(15):1–5. DOI: 10.1016/j.ica.2011.11.030.

6. Минкин ВИ. Бистабильные органические, металлоорганические и координационные соединения для молекулярной электроники и спинтроники. *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2008;4:673–703.

7. Berezovskii GA, Lavrenova LG. Thermodynamic properties of spin crossover 3d-metal coordination compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2011;103(3):1063–1072. DOI: 10.1007/s10973-010-1043-y.

8. Peresypkina EV, Smolentsev AI, Sanchiz J, Gil-Hernández B, Potapov AS, Khlebnikov AI, et al. Bis(benzotriazol-1-yl) methane as a linker in the assembly of new copper(II) coordination polymers: synthesis, structure and investigations. *Polyhedron*. 2012;48(14):253−263. DOI: 10.1016/j.poly.2012.08.072.

9. Овчаренко ВИ, Сагдеев РЗ. Молекулярные ферромагнетики. *Успехи химии.* 1999:68(5):381–400. DOI: 10.1070/RC1999v068n05ABEH000513.

10. Jeon le-R, Clérac R. Controlled association of single-molecule magnets (SMMs) into coordination networks: towards a new generation of magnetic materials. *Dalton Transactions.* 2012;41(32):9569–9586. DOI: 10.1039/C2DT30906H.

11. Карлин Р. *Магнетохимия*. Соболев СС, Лапушкин ГИ, переводчики. Москва: Мир; 1989. 400 с.

12. Voitekhovich SV, Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Copper(II) Halide Complexes with 1-*tert*-Butyl-1*H*-1,2,4-triazole and 1-*tert*-Butyl-1*H*-tetrazole. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 2018;644:100–108. DOI: 10.1002/zaac.201700363.

13. Burla MC, Caliandro R, Carrozzini B, Cascarano GL, Cuocci C, Giacovazzo C, et al. Crystal structure determination and refinement via SIR2014. *Journal of Applied Crystallography.* 2015;48:306–309. DOI: 10.1107/S1600576715001132.

14. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2015; 71:3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

15. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica*. 2009;D65:148–155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.

16. Bulger PG, Cottrell IF, Cowden CJ, Davies AJ, Dolling U-H. *Tetrahedron Letters.* 2000;41(8):1297–1301. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)02272-8.

17. Heffron TP, Heald RA, Ndubaku C, Wei B, Augistin M, Do S, Edgar K, et al. The Rational Design of Selective Benzoxazepin Inhibitors of the α-Isoform of Phosphoinositide 3-Kinase Culminating in the Identification of (S)-2-((2-(1-Isopropyl-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)-5,6-dihydrobenzo[f]imidazo[1,2-d][1,4]oxazepin-9-yl)oxy)propanamide (GDC-0326). *Journal of Medicinal Chemistry.* 2016;59(3):985–1002. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.5b01483.

18. Slovokhotov YuL, Struchkov YuT, Polinsky AS, Pshezhetsky VS, Ermakova TG. Bichloro-bis(1-ethyl-1,2,4-triazole)copper(II). *Crystal Structure Communications.* 1981;10(2):577–582.

19. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Христенко ЛВ, переводчик. Москва: Мир; 1991. 536 с.

20. Гринштейн ВЯ, Страздинь АА, Гринвалде АК. Спектры инфракрасного поглощения некоторых С-галогенпроизводных 1,2,4-триазола. *Химия гетероциклических соединений*. 1970;2:248–258.

21. Сапарова ДС, Богатиков АН, Матулис Вадим Э, Дегтярик ММ, Ивашкевич ОА. ИК-спектры монометаллических комплексов галогенидов меди(II) с 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазолом: экспериментальное и квантово-химическое исследование. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;2:12–20. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-12-20.

22. Billes F, Endrédi H, Keresztury G. Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2000;530(1–2):183–200. DOI: 10.1016/S0166-1280(00)00340-7.

23. Klingele HM, Brooker S. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4*H*-1,2,4-triazoles and related ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2003;24(1):119–132. DOI: 10.1016/50010-8545(03)00049-3.

24. Vreugdenhil W, Haasnoot JG, Reedijk J, Wood JS. Synthesis, Spectroscopy and X-ray Structure of Hexakis(p-3-methyl-4-ethyl-1,2,4-triazolo-N′,N)tetraaquatricopper(II) Hexakis(trifluoromethylsulfonate). *Inorganica Chimica Acta.* 1990;167:109–113. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83943-2.

25. Lider EV, Peresypkina EV, Lavrenova LG, Sheludyakova LA, Smolentsev AI, Yaroshenko TI, et al. Synthesis and Study of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Complexes with 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-Triazole. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2012;38(5):353–362. DOI: 10.1134/S1070328412050065.

26. Тарасевич БН. *ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы.* Москва: МГУ; 2012. 55 с.

27. Кукушкин ЮН. *Химия координационных соединений.* Москва: Высшая школа; 1985. 455 с.

28. Дегтярик ММ, Ивашкевич ОА, Гапоник ПН. Исследование производных тетразола и их комплексных соединений методом ИК-спектроскопии. *Свиридовские чтения. Выпуск 3*. Минск: БГУ; 2006. с. 169–175.

29. Гарновский АД, Осипов ОА, Кузнецова ЛИ, Богдашев НН. Успехи координационной химии азолов. *Успехи химии.* 1973;42(2):177–215.

30. Анисимова НА. *Идентификация органических соединений*. Горно-Алтайск: РИО Горно-Алтайского госуниверситета; 2009. 118 с.

31. Гарновский АД, Васильченко ИС. Рациональный дизайн координационных соединений металлов с азометиновыми лигандами. *Успехи химии.* 2002;71(11):1064–1089. DOI: 10.1070/RC2002v071n11ABEH000759.

References

1. Aromi G, Barrios LA, Roubeau O, Gamez P. Triazoles and tetrazoles: prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coordination Chemistry Reviews*. 2011;255(5–6):485–546. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.10.038.

2. Garnovskii AD, Garnovskii DA, Vasil'chenko IS, Burlov AS, Sadimenko AP, Sadekov ID. Competitive coordination: ambident ligands in the modern chemistry of metal complexes. *Uspekhi khimii.* 1997;66(5):434–462. Russian.

3. Lavrenova LG, Shakirova OG. Spin crossover and thermochromism of iron(II) coordination compounds with 1,2,4-triazoles and tris(pyrazol-1-yl)methanes. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2013;2013(5–6):670–682. DOI: 10.1002/ejic.201200980.

4. Haasnoot JG. Mononuclear, oligonuclear and polynuclearmetal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000;200–202:131–185. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00266-6.

5. Lavrenova LG, Virovets AV, Peresypkina EV, Strekalova AD, Piryazev DA, Daletsky VA, et al. Spin-crossover in the complex of iron(II) nitrate with tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane. *Inorganica Chimica Acta*. 2012;382(15):1–5. DOI: 10.1016/j.ica.2011.11.030.

6. Minkin VI. Bistable organic, organometallic and coordination compounds for molecular electronics and spintronics. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya.* 2008;4:673–703. Russian.

7. Berezovskii GA, Lavrenova LG. Thermodynamic properties of spin crossover 3d-metal coordination compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011;103(3):1063–1072. DOI: 10.1007/s10973-010-1043-y.

8. Peresypkina EV, Smolentsev AI, Sanchiz J, Gil-Hernández B, Potapov AS, Khlebnikov AI, et al. Bis(benzotriazol-1-yl) methane as a linker in the assembly of new copper(II) coordination polymers: synthesis, structure and investigations. *Polyhedron.* 2012;48(14):253−263. DOI: 10.1016/j.poly.2012.08.072.

9. Ovcharenko VI, Sagdeev RZ. Molecular ferromagnets. *Uspekhi khimii*. 1999;68(5):381–400. Russian. DOI: 10.1070/RC1999v068n05ABEH000513.

10. Jeon le-R, Clérac R. Controlled association of single-molecule magnets (SMMs) into coordination networks: towards a new generation of magnetic materials. *Dalton Transactions*. 2012;41(32):9569–9586. DOI: 10.1039/C2DT30906H.

11. Carlin R. *Magnetochemistry.* Berlin: Springer-Verlag; 1986. 328 p. DOI: 10.1007/978-3-642-70733-9.

Russian edition: Carlin R. *Magnetokhimiya*. Sobolev SS, Lapushkin GI, translators. Moscow: Mir; 1989. 400 p.

12. Voitekhovich SV, Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Copper(II) Halide Complexes with 1-*tert*-Butyl-1*H*-1,2,4-triazole and 1-*tert*-Butyl-1*H*-tetrazole. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 2018;644:100–108. DOI: 10.1002/zaac.201700363.

13. Burla MC, Caliandro R, Carrozzini B, Cascarano GL, Cuocci C, Giacovazzo C, et al. Crystal structure determination and refinement via SIR2014. *Journal of Applied Crystallography*. 2015;48:306–309. DOI: 10.1107/S1600576715001132.

14. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry.* 2015;71:3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

15. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica*. 2009;D65:148–155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.

16. Bulger PG, Cottrell IF, Cowden CJ, Davies AJ, Dolling U-H. *Tetrahedron Letters*. 2000;41(8):1297–1301. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)02272-8.

17. Heffron TP, Heald RA, Ndubaku C, Wei B, Augistin M, Do S, Edgar K, et al. The Rational Design of Selective Benzoxazepin Inhibitors of the α-Isoform of Phosphoinositide 3-Kinase Culminating in the Identification of (S)-2-((2-(1-Isopropyl-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)-5,6-dihydrobenzo[f]imidazo[1,2-d][1,4]oxazepin-9-yl)oxy)propanamide (GDC-0326). *Journal of Medicinal Chemistry*. 2016;59(3):985–1002. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.5b01483.

18. Slovokhotov YuL, Struchkov YuT, Polinsky AS, Pshezhetsky VS, Ermakova TG. Bichloro-bis(1-ethyl-1,2,4-triazole)copper(II). *Crystal Structure Communications.* 1981;10(2):577–582.

19. Nakamoto K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. New York: John Wiley and Sons; 1986. 479 p.

Russian edition: Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii.* Khristenko LV, translator. Moscow: Mir; 1991. 536 p.

20. Greenstein VYa, Strazdin AA, Greenvalde AK. Infrared absorption spectra of some C-halogen derivatives of 1,2,4-triazole. *Khimiya geterotsiklicheskikh soyedineniy*. 1970;2:248–258. Russian.

21. Saparova DS, Bogatikov AN, Matulis Vadim E, Degtyarik MM, Ivashkevich OA. IR-spectrum of monometallic copper(II) halogenide complexes with 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole: experimental and quantum chemical studies. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;2:12–20. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-12-20.

22. Billes F, Endrédi H, Keresztury G. Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2000;530(1–2):183–200. DOI: 10.1016/S0166-1280(00)00340-7.

23. Klingele HM, Brooker S. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4*H*-1,2,4-triazoles and related ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2003;24(1):119–132. DOI: 10.1016/50010-8545(03)00049-3.

24. Vreugdenhil W, Haasnoot JG, Reedijk J, Wood JS. Synthesis, Spectroscopy and X-ray Structure of Hexakis(p-3-methyl-4-ethyl-1,2,4-triazolo-N′,N)tetraaquatricopper(II) Hexakis(trifluoromethylsulfonate). *Inorganica Chimica Acta.* 1990;167:109–113. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83943-2.

25. Lider EV, Peresypkina EV, Lavrenova LG, Sheludyakova LA, Smolentsev AI, Yaroshenko TI, et al. Synthesis and Study of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Complexes with 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-Triazole. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2012;38(5):353–362. DOI: 10.1134/S1070328412050065.

26. Tarasevich BN. *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii. Spravochnye materialy* [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. Moscow: Moscow State University; 2012. 55 p. Russian.

27. Kukushkin YuN. *Khimiya koordinatsionnykh soedinenii* [Chemistry of coordination compounds]. Moscow: Vysshaya shkola; 1985. 455 p. Russian.

28. Degtyarik MM, Ivashkevich OA, Gaponik PN. Study of tetrazoles derivatives and their complex compounds by IR spectroscopy. *Cviridovskie chteniya. Vypusk 3.* Minsk: Belarusian State University; 2006. p. 169–175. Russian.

29. Garnovsky AD, Osipov OA, Kuznetsova LI, Bogdashev NN. Advances in coordination chemistry of azoles. *Uspekhi khimii*. 1973;42(2):177–215. Russian.

30. Anisimova NA. *Identifikatsiya organicheskikh soedinenii* [Identification of organic compounds]. Gorno-Altaysk: RIO of the Gorno-Altai State University; 2009. 118 p. Russian.

31. Garnovsky AD, Vasilchenko IS. Rational design of coordination compounds of metals with azomethine ligands. *Uspekhi khimii*. 2002;71(11):1064–1089. Russian. DOI: 10.1070/RC2002v071n11ABEH000759.

Статья поступила в редколлегию 09.09.2019.
Received by editorial board 09.09.2019.

УДК 54.062+543.544(33+7.087.9)+543.613.3

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТАНОЛА В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА: РЕЗУЛЬТАТЫ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

***С. В. ЧЕРЕПИЦА*[1)], *С. Н. СЫТОВА*[1)], *А. Л. КОРБАН*[1)], *Л. Н. СОБОЛЕНКО*[1)], *В. В. ЕГОРОВ*[2)], *С. М. ЛЕЩЕВ*[2)], *Р. ЧАБАЛА*[3)], *М. ЙИЛМАЗТЕКИН*[4)], *Т. ЧАБАРОГЛУ*[5)]**

[1)]*Институт ядерных проблем БГУ,*
ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[3)]*Карлов университет, Ovocný trh, 5, 116 36, Прага 1, г. Прага, Чехия*
[4)]*Университет им. Инёню, 44000, г. Малатья, Турция*
[5)]*Университет Чукурова, Балкали Махалези, 01330, Сарычам/Адана, Турция*

Представлены результаты межлабораторных испытаний с международным участием метода прямого количественного определения летучих компонентов в алкогольной продукции, основанного на использовании этанола в качестве внутреннего стандарта. При проведении эксперимента 9 лабораториям из 4 стран – Беларуси, Чехии,

Образец цитирования:
Черепица СВ, Сытова СН, Корбан АЛ, Соболенко ЛН, Егоров ВВ, Лещев СМ, Чабала Р, Йилмазтекин М, Чабароглу Т. Метод определения содержания летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта: результаты межлабораторных испытаний. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;1:74–87.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-74-87

For citation:
Charapitsa SV, Sytova SN, Korban AL, Sobolenko LN, Egorov VV, Leschev SM, Cabala R, Yilmaztekin M, Cabaroglu T. Interlaboratory study of the method for direct determination of volatile compounds in alcoholic products using ethanol as internal standard. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;1:74–87. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-74-87

Авторы:
Сергей Вячеславович Черепица – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории аналитических исследований.
Светлана Николаевна Сытова – кандидат физико-математических наук; заведующий лабораторией аналитических исследований.
Антон Леонидович Корбан – младший научный сотрудник лаборатории аналитических исследований.
Лидия Николаевна Соболенко – младший научный сотрудник лаборатории аналитических исследований.
Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.
Сергей Михайлович Лещев – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.
Радомир Чабала – кандидат химических наук; доцент кафедры аналитической химии фармакологического факультета.
Мурат Йилмазтекин – кандидат химических наук; доцент кафедры пищевой инженерии инженерного факультета.
Тургут Чабароглу – кандидат химических наук; профессор кафедры инженерных вопросов пищевой промышленности.

Authors:
Siarhei V. Charapitsa, PhD (physics and mathematics); leading researcher of the laboratory of analytical research.
svcharapitsa@tut.by
Svetlana N. Sytova, PhD (physics and mathematics); head of the laboratory of analytical research.
s_sytova@mail.ru
Anton L. Korban, junior researcher at the laboratory of analytical research.
karbonat7@gmail.com
Lidia N. Sobolenko, junior researcher at the laboratory of analytical research.
lidia.sobolenko@gmail.com
Vladimir V. Egorov, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.
egorvv@bsu.by
Siarhei M. Leschev, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.
les_l@tut.by
Radomir Cabala, PhD (chemistry); associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of pharmacy.
radomir.cabala@natur.cuni.cz
Murat Yilmaztekin, PhD (chemistry); associate professor at the department of food engineering, faculty of engineering.
murat.yilmaztekin@inonu.edu.tr
Turgut Cabaroglu, PhD (chemistry); professor at the department of food engineering.
tcabar@cu.edu.tr

Турции, России – были предоставлены гравиметрически приготовленные стандартные образцы для газохроматографических измерений: 5 стандартных водно-этанольных образцов с объемным содержанием этанола 40 %, включающих исследуемые компоненты в концентрациях от 10 до 400 мг/л абсолютного алкоголя. Экспериментальные результаты обработаны в соответствии с серией стандартов ИСО 5725 и руководством «ЕвроХим». Выполнены оценки прецизионности, правильности и неопределенности предложенного метода. У всех исследуемых компонентов величины пределов повторяемости варьировались между 0,4 и 7,5 %, а прецизионность метода входила в интервал, предсказанный по Горвицу. Воспроизводимость изменялась в диапазоне 0,5–10,0 %. Впервые были получены экспериментальные оценки правильности. Анализ значений достоверности показал, что смещение метода является незначимым при уровне значимости 5 %. Результаты межлабораторных испытаний подтвердили, что способ «этанол в качестве внутреннего стандарта» по своим метрологическим характеристикам не уступает традиционному методу внутреннего стандарта. Кроме того, он является более простым, менее затратным и исключает источники погрешностей, связанные с процедурами приготовления и ручного введения внутреннего стандарта, что обусловливает перспективность его использования в качестве референтного на международном уровне. При этом предложенный метод может быть валидирован в любой лаборатории без дополнительных экспериментальных исследований по результатам, полученным при валидации традиционного способа.

Ключевые слова: внутренний стандарт; референтный метод; летучие компоненты; спиртосодержащая продукция; межлабораторные испытания.

Благодарность. Авторы признательны доктору физико-математических наук, профессору С. С. Щербакову и доктору физико-математических наук, профессору В. Г. Сафонову за помощь в организации межлабораторных испытаний, а всем участникам проекта – за предоставление исходных экспериментальных данных и многочисленные конструктивные предложения по его реализации.

INTERLABORATORY STUDY OF THE METHOD FOR DIRECT DETERMINATION OF VOLATILE COMPOUNDS IN ALCOHOLIC PRODUCTS USING ETHANOL AS INTERNAL STANDARD

***S. V. CHARAPITSA*[a], *S. N. SYTOVA*[a], *A. L. KORBAN*[a], *L. N. SOBOLENKO*[a], *V. V. EGOROV*[b], *S. M. LESCHEV*[b], *R. CABALA*[c], *M. YILMAZTEKIN*[d], *T. CABAROGLU*[e]**

[a]*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus*
[b]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[c]*Charles University, Ovocný trh, 5, Prague 1, Prague 116 36, Czech Republic*
[d]*Inonu University, Malatya 44000, Turkey*
[e]*Cukurova University, Balcali Mahallesi, Saricam/Adana 01330, Turkey*

Corresponding author: S. V. Charapitsa (svcharapitsa@tut.by)

A collaborative interlaboratory study of the method of direct determination of volatile compounds in spirit drinks and alcoholic products was performed. The proposed method employs ethanol, the major volatile component of an alcoholic product, as an internal standard. For the experiment realization, 9 laboratories from 4 countries – Belarus, Czech Republic, Turkey, Russia – were supplied with standard solutions for gas chromatographic measurements. Five aqueous ethanol 40 % (v/v) standard solutions containing target compounds in concentrations ranging from 10 to 400 mg/L of absolute alcohol were gravimetrically prepared and delivered to the participants. The interlaboratory study was evaluated according to the ISO 5725 standards and the «EuroChem» guide. The repeatability limits (within-laboratory precision) varied between 0.4 and 7.5 % for all samples and compounds, showing a sufficiently high repeatability of the method. The reproducibility limits (between-laboratory precision) were found to vary within a satisfactory range of 0.5–10.0 %. Precision of the method was well within the range predicted by the Horwitz equation for all analytes. In the study experimental estimation of trueness was performed for the first time. Analysis of the obtained results showed that the bias of the method is insignificant at the significance level 5 %. The experimentally determined concentrations of the analytes compared well to the gravimetrical values, thus showing very satisfactory accuracy of the method. The results of the interlaboratory study confirmed that the method «ethanol as internal standard» is robust and reliable and can be used as a standard method for the determination of volatile compounds in water-ethanol samples. Moreover, this method can be validated in any one laboratory without performing additional experimental studies based on the results obtained by validation of the traditional method.

Keywords: internal standard; reference method; volatile compounds; spirit products; interlaboratory study.

Acknowledgements. The authors are grateful to doctor of science (physics and mathematics), professor S. S. Sherbakov and doctor of science (physics and mathematics), professor V. G. Safonov for help in organizing interlaboratory study, and to all study participants for providing initial experimental data and numerous constructive proposals for the implementation of the project.

Введение

Алкогольная продукция относится к продуктам питания, что обусловливает обязательный строгий контроль их безопасности со стороны государства. Одним из важных факторов, отвечающих за такую безопасность, является содержание летучих токсичных компонентов, количественное определение которого выполняют с помощью газовой хроматографии методом внутреннего стандарта. В соответствии с рекомендациями Международной организации виноградарства и виноделия (*International Organization of Vine and Wine*, OIV) в качестве вещества внутреннего стандарта предписано использовать изомеры амилового спирта – пентанол-2 или пентанол-3 [1]. Величины концентраций контролируемых летучих компонентов должны быть представлены в размерности «миллиграмм на литр абсолютного этанола» (*absolute alcohol*, АА) [1–6]. Ранее в работах [7–9] был предложен инновационный подход: как внутренний стандарт использовать непосредственно этиловый спирт, который заведомо присутствует в алкогольной продукции. Данный подход позволяет избавиться от обязательной ручной процедуры ввода вещества внутреннего стандарта в исследуемый образец. Вследствие этого процесс испытаний упрощается, отпадают затраты на приобретение особо чистых веществ, необходимых в случае применения метода традиционного внутреннего стандарта, величины измеряемых концентраций летучих компонентов получаются непосредственно в требуемой размерности (мг/л АА) [1–6].

Для определения показателей точности и эффективности метода выполнены межлабораторные испытания (МЛИ) с международным участием профильных лабораторий (9 лабораторий из 4 стран). Эксперименты проведены по аналогии с [10], их результаты легли в основу действующих регламентов OIV, в частности ЕС и США [1; 2].

Материалы и методы исследования

Все индивидуальные летучие компоненты были приобретены у компании *Sigma-Aldrich* (Германия) и имели чистоту не менее 99,5 %. Спирт этиловый ректификованный 96 об. % предоставлен Дятловским ликеро-водочным заводом «Алгонь» (Беларусь). Деионизованная вода приобретена в ОАО «Интеграл» (Беларусь). Все стандартные образцы были приготовлены гравиметрически, согласно рекомендациям [11], путем добавления каждого индивидуального компонента в исходную водно-этанольную смесь (с объемным содержанием этанола 40 %), образованную смешением спирта этилового с водой. В итоге получено 5 стандартных образцов РВЭ (раствор водно-этанольный): РВЭ-2, РВЭ-1, РВЭ-*D*, РВЭ-*C*, РВЭ-*B* (табл. 1). Неопределенности приписанных значений концентраций стандартных образцов не превышали 3 %.

Таблица 1

Концентрации и неопределенности концентраций летучих компонентов в приготовленных стандартных образцах, мг/л АА

Table 1

Mass concentrations and uncertainties of concentrations of volatile compounds in the prepared standard solutions, mg/L AA

Компонент	Образец				
	РВЭ-2	РВЭ-1	РВЭ-*D*	РВЭ-*C*	РВЭ-*B*
Ацетальдегид	10,7 ± 0,2	47,8 ± 1,0	183 ± 4	227 ± 5	414 ± 6
Метилацетат	8,7 ± 0,2	45,4 ± 0,9	182 ± 4	230 ± 5	427 ± 6
Этилацетат	9,4 ± 0,2	47,8 ± 1,0	189 ± 4	232 ± 5	423 ± 6
Метанол	22,6 ± 0,5	59,8 ± 1,2	198 ± 4	241 ± 5	424 ± 6
2-Пропанол	10,1 ± 0,2	46,3 ± 0,9	180 ± 4	225 ± 4	405 ± 6
1-Пропанол	9,7 ± 0,2	47,8 ± 1,0	186 ± 4	231 ± 5	418 ± 6
Изобутанол	9,7 ± 0,2	48,8 ± 1,0	190 ± 4	238 ± 5	431 ± 6
1-Бутанол	9,2 ± 0,2	47,2 ± 0,9	185 ± 4	231 ± 5	417 ± 6
Изоамилол	9,3 ± 0,2	46,9 ± 1,4	183 ± 4	228 ± 5	414 ± 6

Примечание. Концентрация этанола в любом исследуемом образце является постоянной величиной и равна его плотности, а именно 789 300 мг/л.

Образцы были помещены в стандартные микровиалы объемом 1,5 мл с обжимными крышками и доставлены участникам эксперимента в упаковках, защищающих от воздействия солнечного света и механических повреждений. Данные образцы можно было устанавливать в автоматические дозаторы жидкостных проб без какой-либо предварительной подготовки работниками лабораторий. Анализ проводился на газовых хроматографах, оснащенных пламенно-ионизационным детектором. Лаборатории по своему усмотрению задавали методические параметры работы газохроматографических комплексов, обеспечивающие идентификацию и приемлемое разделение всех компонентов ($R_s \geq 1{,}3$) в соответствии с п. 6.3 и 6.4 регламента OIV [1]. Каждый образец измерялся трижды в условиях повторяемости (рис. 1). Итоговым результатом считалось среднее арифметическое.

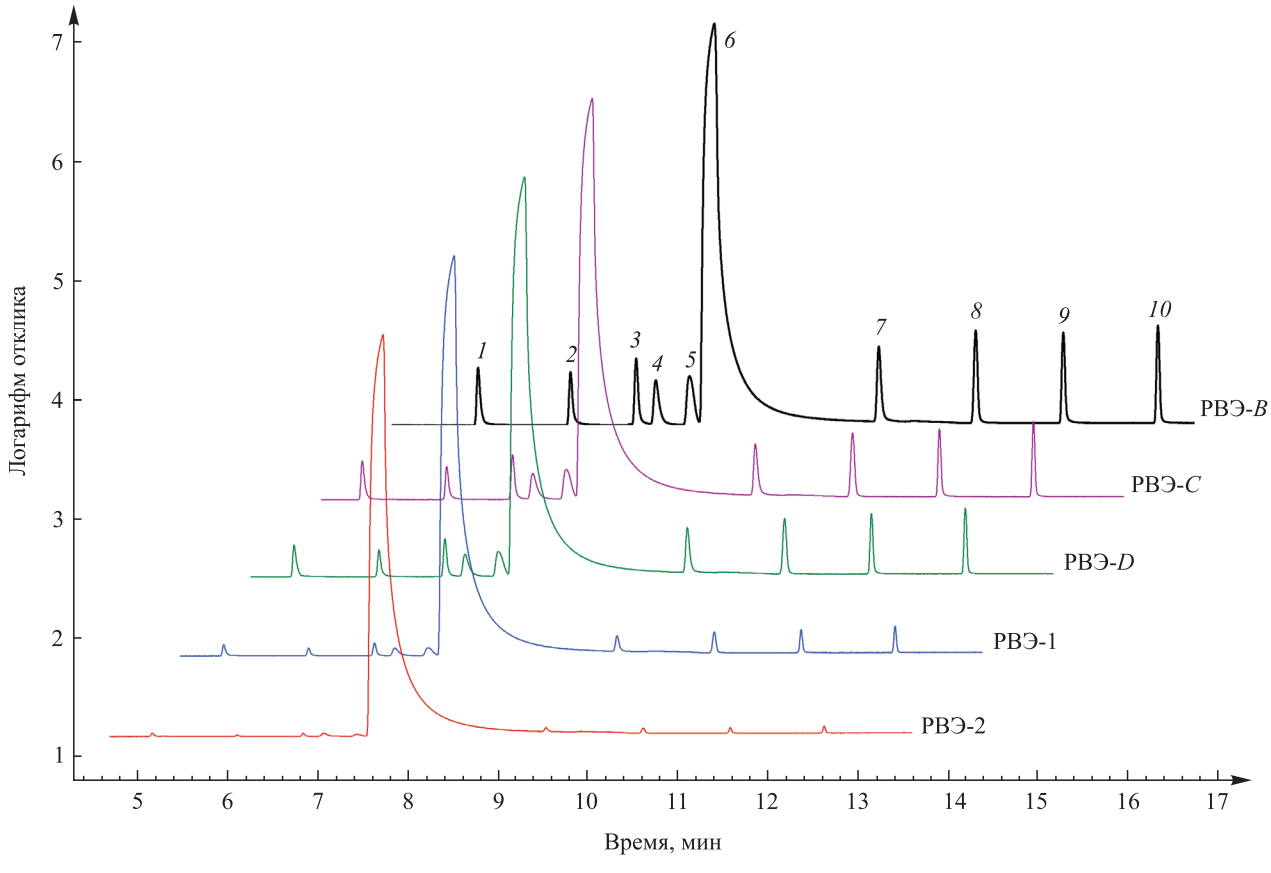


Рис. 1. Хроматограммы приготовленных стандартных образцов РВЭ:
1 – ацетальдегид; *2* – метилацетат; *3* – этилацетат; *4* – метанол; *5* – 2-пропанол; *6* – этанол;
7 – 1-пропанол; *8* – изобутиловый спирт (изобутанол); *9* – 1-бутанол; *10* – 3-метил-1-бутанол (изоамилол)

Fig. 1. Chromatograms of the prepared standard solutions RVE:
1 – acetaldehyde; *2* – methyl acetate; *3* – ethyl acetate; *4* – methanol; *5* – 2-propanol; *6* – ethanol;
7 – 1-propanol; *8* – isobutyl alcohol; *9* – 1-butanol; *10* – 3-methyl-1-butanol

Калибровочные характеристики, выражающие зависимость отношений площадей пиков *i*-го вещества и этанола от отношений концентраций (мг/л АА) *i*-го вещества и этанола, устанавливались по смеси РВЭ-*C* и рассчитывались с помощью формулы

$$RRF_{il}^{\mathrm{Eth}} = \frac{C_i^{\mathrm{st}}}{C_{\mathrm{Eth}}^{\mathrm{st}}} \frac{1}{M} \sum_{n=1}^{M} \left(\frac{A_{\mathrm{Eth},\,nl}^{\mathrm{st}}}{A_{i,\,nl}^{\mathrm{st}}} \right),$$

где RRF_{il}^{Eth} – относительный фактор отклика (калибровочная характеристика) *i*-го компонента на этанол, полученный в *l*-й лаборатории; C_i^{st} и $C_{\mathrm{Eth}}^{\mathrm{st}}$ – концентрации *i*-го компонента и этанола в измеряемом стандартном образце РВЭ-*C* соответственно, мг/л АА; $A_{i,\,nl}^{\mathrm{st}}$ и $A_{\mathrm{Eth},\,nl}^{\mathrm{st}}$ – величины отклика детектора на *i*-й компонент и этанол соответственно при *n*-м измерении испытуемого стандартного образца РВЭ-*C* в *l*-й лаборатории (произвольные единицы); *M* – количество измерений стандартного образца ($M \geq 3$).

Концентрации *i*-го компонента в *j*-м образце для *n*-го измерения в *l*-й лаборатории рассчитывались как

$$C_{ijnl} = RRF_{il}^{\text{Eth}} \frac{A_{ijnl}}{A_{\text{Eth, }jnl}} \rho_{\text{Eth}}, \quad (1)$$

где A_{ijnl} и $A_{\text{Eth, }jnl}$ – величины отклика детектора на i-й компонент и этанол соответственно при n-м измерении в j-м стандартном образце l-й лаборатории (произвольные единицы); ρ_{Eth} – плотность этанола (789 300 мг/л). Концентрация выбранного внутреннего стандарта, представленная в виде отношения массы этилового спирта к его объему, в любом исследуемом образце является постоянной величиной и равна плотности этанола.

Статистическая обработка результатов

Экспериментальные данные, полученные от участников МЛИ, были предварительно проверены на наличие статистических выбросов в соответствии с критериями Кохрена и Граббса [12]. Техническая компетентность лабораторий оценивалась с помощью z-критерия, который рассчитывался по формуле [13]

$$z_{ijl} = \frac{\bar{C}_{ijl} - \mu_{ij}}{s_{ijl}},$$

где $\bar{C}_{ijl} = \frac{1}{M}\sum_{n=1}^{M} C_{ijnl}$; μ_{ij} – принятое эталонное значение (известное значение концентрации экспериментального образца), мг/л АА;

$$s_{ijl} = \frac{1}{M-1}\sum_{n=1}^{M}\left(\bar{C}_{ijl} - \bar{\bar{C}}_{ij}\right)^2,$$

$$\bar{\bar{C}}_{ij} = \frac{1}{P}\sum_{l=1}^{P}\bar{C}_{ijl},$$

здесь P – количество лабораторий, принявших участие в межлабораторных испытаниях метода ($P = 9$).

При оценке прецизионности для каждого уровня концентраций вычисляли дисперсию повторяемости s_r^2, межлабораторную дисперсию s_L^2 и дисперсию воспроизводимости s_R^2 согласно формулам [12]

$$s_{r_{ij}}^2 = \frac{\sum_{l=1}^{P}\left(n_{ijl}-1\right)s_{ijl}^2}{\sum_{l=1}^{P}\left(n_{ijl}-1\right)},$$

где n_{ijl} – количество измерений i-го компонента в j-м образце в l-й лаборатории,

$$s_{L_{ij}}^2 = \frac{s_{d_{ij}}^2 - s_{r_{ij}}^2}{\bar{n}_{ij}},$$

здесь

$$s_{d_{ij}}^2 = \frac{1}{P-1}\left(\sum_{l=1}^{P} n_{ijl}\bar{C}_{ijl}^2 - \bar{\bar{C}}_{ij}^2\sum_{l=1}^{P} n_{ijl}\right);\ \bar{n}_{ij} = \frac{1}{P-1}\left(\sum_{l=1}^{P} n_{ijl} - \frac{\sum_{l=1}^{P} n_{ijl}^2}{\sum_{l=1}^{P} n_{ijl}}\right),$$

$$s_{R_{ij}}^2 = s_{r_{ij}}^2 + s_{L_{ij}}^2.$$

Относительное стандартное отклонение повторяемости RSD_r и прецизионности RSD_R находили (в процентах) как

$$RSD_{r_{ij}} = \frac{s_{r_{ij}}}{\bar{\bar{C}}_{ij}} \cdot 100,$$

$$RSD_{R_{ij}} = \frac{s_{R_{ij}}}{\bar{\bar{C}}_{ij}} \cdot 100,$$

пределы повторяемости r и прецизионности R – как

$$r_{ij} = f\left(n\right) RSD_{r_{ij}},$$

$$R_{ij} = f(n) RSD_{R_{ij}},$$

где $f(n)$ – коэффициент критического диапазона, зависящий от доверительного уровня вероятности и закона распределения случайной величины, значения которого приведены в ИСО 5725-6 [12, табл. 1].

Линейность отклика проверяли путем измерения всех стандартных образцов, кроме калибровочного образца РВЭ-*C*. Коэффициент аппроксимации для каждого анализируемого компонента определяли методом наименьших квадратов при помощи программы *Origin Pro 9.5*. Сравнение экспериментальных и прогнозируемых значений повторяемости и воспроизводимости метода проводили с использованием индексов Горвица. Для этого рассчитывали прогнозные относительные стандартные отклонения воспроизводимости $RSD_{R(H)}$ и повторяемости $RSD_{r(H)}$ по Горвицу [14]:

$$RSD_{R(H)_{ij}} = 2^{1-0,5\ln \bar{\bar{C}}_{ij}},$$

$$RSD_{r(H)_{ij}} = 0,66 RSD_{r(H)_{ij}},$$

где $\bar{\bar{C}}_{ij}$ – измеренная концентрация *i*-го компонента в *j*-м стандартном образце, выраженная безразмерной величиной (например, 1 г/100 г = 0,01).

Индексы $Horrat_r$ и $Horrat_R$ вычисляли по формулам [14]

$$Horrat_{r_{ij}} = \frac{RSD_{r_{ij}}}{RSD_{r(H)_{ij}}},$$

$$Horrat_{R_{ij}} = \frac{RSD_{R_{ij}}}{RSD_{R(H)_{ij}}}.$$

Если величина $Horrat_r$ или $Horrat_R$ превышала 2, результат считался неприемлемым.

Оценка правильности метода была выполнена на основании абсолютного $\hat{\delta}$ и относительного δ (в процентах) смещений метода и вариации оценки смещения $s^2_{\hat{\delta}}$ [12]:

$$\hat{\delta}_{ij} = \bar{\bar{C}}_{ij} - \mu_{ij},$$

$$\delta_{ij} = \frac{\hat{\delta}_{ij}}{\mu_{ij}} \cdot 100,$$

$$s^2_{\hat{\delta}_{ij}} = \frac{1}{P}\left(s^2_{R_{ij}} - \left(1 - \frac{1}{n_{ij}}\right) s^2_{r_{ij}} \right).$$

Оценка стандартной *u* и расширенной *U* неопределенностей выполнялась по формулам [13]

$$u_{ij} = \sqrt{s^2_{R_{ij}} + s^2_{\hat{\delta}_{ij}} + u^2_{\mathrm{ref}_{ij}} + \delta^2_{ij}},$$

$$U_{ij} = k u_{ij},$$

где $u_{\mathrm{ref}_{ij}}$ – неопределенность массовой концентрации стандартного образца; *k* – коэффициент охвата ($k = 2$).

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 представлены основные метрологические характеристики метода, рассчитанные по результатам испытаний в 9 лабораториях стандартных образцов РВЭ-*B*, РВЭ-*D*, РВЭ-1 и РВЭ-2.

Анализ на выбросы выявил: 3 выброса по одностороннему критерию Граббса для метилацетата, этилацетата и изоамилола в образце РВЭ-2; 1 выброс по одностороннему критерию Граббса для этилацетата и 1 разброс по критерию Кохрена для метилацетата в образце РВЭ-1; 2 выброса по одностороннему критерию Граббса для метанола и 1-пропанола и 1 разброс по критерию Кохрена для изоамилола в образце РВЭ-*D* и 4 статистических выброса по одностороннему критерию Граббса для метанола, 1-пропанола, 1-бутанола и изоамилола в образце РВЭ-*B*. Аналогичный анализ по двустороннему критерию Граббса не выявил разбросов или статистических выбросов.

Таблица 2

Рассчитанные метрологические характеристики метода

Table 2

Calculated metrological properties of the method

Статистический параметр	Ацетальдегид	Метилацетат	Этилацетат	Метанол	2-Пропанол	1-Пропанол	Изобутанол	1-Бутанол	Изоамилол
Образец РВЭ-*B*									
Среднее, мг/л АА	412	429	421	424	406	418	430	417	412
Предел межлабораторной повторяемости *r*, %	3,4	3,4	3,7	1,6	0,8	0,7	0,9	0,4	1,4
Предел межлабораторной воспроизводимости *R*, %	4,5	4,5	4,9	2,2	1,1	1,0	1,3	0,5	1,9
Относительное смещение δ, %	–2,0	2,4	–2,1	0,5	0,1	–0,2	–0,9	–0,1	–0,7
Относительная расширенная неопределенность *U*, % (*P* = 0,95, *k* = 2)	6,9	6,9	7,0	6,2	6,1	6,0	6,1	6,0	6,2
Образец РВЭ-*D*									
Среднее, мг/л АА	182	182	189	198	180	186	191	185	183
Предел межлабораторной повторяемости *r*, %	6,0	6,7	6,0	0,9	2,0	0,7	3,8	4,9	1,9
Предел межлабораторной воспроизводимости *R*, %	8,0	9,0	8,1	1,2	2,7	0,9	5,1	6,6	2,6
Относительное смещение δ, %	–0,3	–0,2	0,2	0,1	0,1	–0,1	0,1	0,0	0,2
Относительная расширенная неопределенность *U*, % (*P* = 0,95, *k* = 2)	8,5	9,0	8,5	6,1	6,3	6,0	7,1	7,7	6,3
Образец РВЭ-1									
Среднее, мг/л АА	47,7	45,1	48,1	59,7	46,5	47,6	48,9	47,1	46,9
Предел межлабораторной повторяемости *r*, %	4,6	2,8	5,6	5,7	3,9	2,8	3,2	4,5	3,5
Предел межлабораторной воспроизводимости *R*, %	6,2	3,8	7,8	7,6	5,2	3,9	4,2	6,0	4,6
Относительное смещение δ, %	–0,1	–0,7	0,5	–0,2	0,4	–0,5	0,1	–0,2	–0,1
Относительная расширенная неопределенность *U*, % (*P* = 0,95, *k* = 2)	7,6	6,6	8,4	8,2	7,2	6,7	6,8	7,5	6,9
Образец РВЭ-2									
Среднее, мг/л АА	10,5	8,6	9,3	22,7	10,1	9,7	9,6	9,2	9,2
Предел межлабораторной повторяемости *r*, %	7,5	4,6	4,6	6,7	4,8	6,5	4,4	4,8	6,1
Предел межлабораторной воспроизводимости *R*, %	10,0	6,3	6,3	8,9	6,4	8,5	5,9	6,3	8,3
Относительное смещение δ, %	–1,8	–0,6	–1,2	0,3	–0,3	0,4	–0,5	–0,3	–0,5
Относительная расширенная неопределенность *U*, % (*P* = 0,95, *k* = 2)	9,5	7,6	7,6	9,0	7,7	8,8	7,4	7,6	8,6

Таблица 3

Коэффициенты аппроксимации, полученные при проверке линейности метода

Table 3

Determination coefficients established during testing of method linearity

Компонент	Участник								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ацетальдегид	0,9999	0,9992	0,9999	0,9999	0,9962	0,9988	0,9999	0,9993	0,9999
Метилацетат	0,9999	0,9994	0,9999	0,9999	0,9968	0,9989	0,9999	0,9993	0,9999
Этилацетат	0,9999	0,9994	0,9999	0,9999	0,9963	0,9988	0,9999	0,9992	0,9999
Метанол	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9956	0,9988	0,9999	0,9991	0,9999
2-Пропанол	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9963	0,9988	0,9999	0,9993	–
1-Пропанол	0,9999	0,9993	0,9999	0,9999	0,9962	0,9989	0,9999	0,9993	0,9999
Изобутанол	0,9999	0,9994	0,9999	0,9999	0,9962	0,9988	0,9999	0,9993	0,9999
1-Бутанол	0,9999	0,9994	0,9999	0,9999	0,9961	0,9989	0,9999	0,9993	0,9999
Изоамилол	0,9999	0,9994	0,9999	0,9999	0,9961	0,9989	0,9999	0,9993	0,9999

Проверка линейности метода в диапазоне 10–400 мг/л АА показала, что значения коэффициентов аппроксимации не ниже 0,995 (табл. 3), и это полностью отвечает требованиям регламента OIV [1] и Еврокомиссии ЕС 2870/2000 [2].

Качество полученных лабораториями результатов, оцененное по *z*-критерию, является удовлетворительным (*z*-критерии принимали значения в интервале [–2; 2]), за исключением случаев, ранее удаленных как выбросы по критериям Кохрена и Граббса.

Сравнение итогов испытаний и прогнозируемых величин относительных стандартных отклонений концентраций по уравнению Горвица свидетельствует о том, что ни одно из значений критериев $Horrat_r$ и $Horrat_R$ не превысило 2: это указывает на хорошую межлабораторную прецизионность метода.

В выполненном межлабораторном эксперименте впервые была получена оценка правильности метода определения летучих компонентов в алкогольной продукции. Смещение предложенного метода является незначимым при уровне значимости 5 %. Расширенная относительная неопределенность метода не превысила 10 %.

В соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17025-2017 необходимое условие применения метода в рутинной лабораторной практике – его валидация. Важно обратить внимание на то, что предложенный способ может быть валидирован в одной лаборатории на основании результатов валидации традиционного метода внутреннего стандарта. При этом не требуется никаких дополнительных данных или измерений.

В качестве примера приведем алгоритм валидации предложенного метода в одной лаборатории с применением исходных данных, полученных при валидации традиционного метода внутреннего стандарта [15].

Стандартные растворы «0,05», «0,1», «0,5», «1,0» и «2,0» были приготовлены (и соответствующим образом обозначены) согласно п. 5.14.6 регламента OIV [1]. Для расчета калибровочных коэффициентов по традиционному методу внутреннего стандарта и предложенному методу использовались результаты измерений для раствора «1,0», полученные путем валидации традиционного метода внутреннего стандарта [15].

Калибровочные коэффициенты по предложенному методу вычисляли согласно формуле

$$RRF_i^{\mathrm{Eth}} = \frac{C_i^{\text{«1,0»}}}{C_{\mathrm{Eth}}^{\text{«1,0»}}} \frac{A_{\mathrm{Eth}}^{\text{«1,0»}}}{A_i^{\text{«1,0»}}},$$

где RRF_i^{Eth} – относительный фактор отклика *i*-го компонента на этанол; $C_i^{\text{«1,0»}}$ и $C_{\mathrm{Eth}}^{\text{«1,0»}}$ – концентрации *i*-го компонента и этанола в измеряемом стандартном растворе «1,0» соответственно, мг/л АА; $A_i^{\text{«1,0»}}$ и $A_{\mathrm{Eth}}^{\text{«1,0»}}$ – найденные в результате трехкратных измерений стандартного раствора «1,0» средние значения откликов детектора на *i*-й компонент и этанол соответственно (произвольные единицы).

Калибровочные коэффициенты по методу традиционного стандарта определяли как

$$RRF_i^{\text{Trad}} = \frac{C_i^{*\text{«1,0»}}}{C_{\text{3-pentanol}}^{*\text{«1,0»}}} \frac{A_{\text{3-pentanol}}^{\text{«1,0»}}}{A_i^{\text{«1,0»}}},$$

где RRF_i^{Trad} – относительный фактор отклика *i*-го компонента на 3-пентанол; $C_i^{*\text{«1,0»}}$ и $C_{\text{3-pentanol}}^{*\text{«1,0»}}$ – концентрации *i*-го компонента и 3-пентанола в измеряемом стандартном растворе «1,0» соответственно, мг/л; $A_{\text{3-pentanol}}^{\text{«1,0»}}$ – среднее значение отклика детектора на 3-пентанол, вычисленное по результатам трехкратных измерений стандартного раствора «1,0» (произвольные единицы).

Полученные значения калибровочных коэффициентов для обоих методов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты определения калибровочных коэффициентов для двух методов внутреннего стандарта

Table 4

Calibration coefficients determination results for two methods of internal standard

Компонент	Концентрация калибровочного раствора «1,0»		Среднее значение отклика, отн. ед.	RRF^{Eth}	RRF^{Trad}
	мг/л	мг/л АА			
Ацетальдегид	200	501	9,489	1,319	2,011
Метилацетат	261	652	9,406	1,733	2,642
Этилацетат	264	660	12,940	1,275	1,945
Метанол	231	577	10,122	1,427	2,175
Этанол	315 720	789 300	19,744	1,000	1,525
2-Бутанол	237	593	19,097	0,777	1,184
1-Пропанол	231	576	18,108	0,796	1,214
Изобутанол	238	595	22,031	0,676	1,030
3-Пентанол	233	583	22,234	0,656	1,000
1-Бутанол	240	600	21,042	0,713	1,087
2-Метил-1-бутанол	234	585	22,322	0,656	1,000
Изоамилол	232	581	22,590	0,643	0,980

Концентрации летучих компонентов (в процентах) в стандартных растворах «0,05», «0,1», «0,5» и «2,0» в случае предложенного метода были рассчитаны по формуле (1), а для традиционного метода внутреннего стандарта – по формуле

$$C_i^{\text{sample}}(\text{Trad}) = RRF_i^{\text{Trad}} \frac{A_i^{\text{sample}}}{A_{\text{3-pentanol}}^{\text{sample}}} \frac{C_{\text{3-pentanol}}^{\text{sample}}}{H} \cdot 100,$$

где A_i^{sample} и $A_{\text{3-pentanol}}^{\text{sample}}$ – отклики детектора на *i*-й компонент и 3-пентанол в хроматограмме испытуемого образца (произвольные единицы); $C_{\text{3-pentanol}}^{\text{sample}}$ – концентрация 3-пентанола в испытуемом образце, мг/л; *H* – объемное содержание этанола в испытуемом образце, %.

Проверка линейности отклика детектора выполнялась с использованием стандартных растворов «0,05», «0,1», «0,5» и «2,0». Коэффициенты аппроксимации для всех исследуемых компонентов в случаях традиционного и предложенного методов были не ниже 0,998 1 и 0,999 9 соответственно. Полученные значения относительных стандартных отклонений повторяемости для обоих методов приведены в табл. 5. Анализ экспериментальных результатов показывает, что прецизионность метода с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта по крайней мере не хуже традиционного метода внутреннего стандарта, поскольку соответствующие величины относительного стандартного отклонения оказались, как правило, ниже.

Таблица 5

Относительные стандартные отклонения повторяемости нового (I) и традиционного (II) методов для образцов «0,05», «0,1», «0,5» и «2,0» согласно п. 5.14.6 регламента OIV [1], %

Table 5

Relative standard deviations of repeatability calculated for the novel (I) and traditional (II) methods in «0.05», «0.1», «0.5» and «2.0» samples in accordance with item 5.14.6 of the OIV legislation [1], %

Компонент	«0,05»		«0,1»		«0,5»		«2,0»	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Ацетальдегид	4,3	4,1	1,8	2,0	0,4	0,2	0,9	1,0
Метилацетат	2,6	2,9	2,1	2,2	0,3	0,2	1,4	1,5
Этилацетат	3,5	3,8	0,9	1,1	0,5	0,6	1,2	1,3
Метанол	2,8	3,0	2,9	3,2	0,4	0,2	0,1	0,2
2-Бутанол	2,6	2,4	0,6	0,8	0,6	0,9	0,1	0,3
1-Пропанол	3,9	3,8	1,7	2,0	0,2	0,3	0,2	0,3
Изобутанол	5,6	5,8	1,8	2,1	0,4	0,3	0,1	0,2
1-Бутанол	0,4	0,7	0,3	0,5	0,4	0,3	0,1	0,2
2-Метил-1-бутанол	3,9	4,2	0,4	0,7	0,3	0,5	0,3	0,3
Изоамилол	4,8	5,0	0,7	0,9	0,6	0,8	0,3	0,2

Как видно из рис. 2, абсолютное значение относительного смещения метода «этанол в качестве внутреннего стандарта» не превысило 10 % для всех исследуемых летучих компонентов, в случае традиционного метода внутреннего стандарта – 12 %.

Работоспособность предложенного метода была продемонстрирована на примере анализа образцов реальных алкогольных напитков: вина, бренди, ракии и виски. Для этого экспериментальные данные, полученные в [15], были обработаны как по традиционному методу внутреннего стандарта в соответствии с [1], так и по предложенному методу [7–9]. На рис. 3 приведены хроматограммы алкоголей.

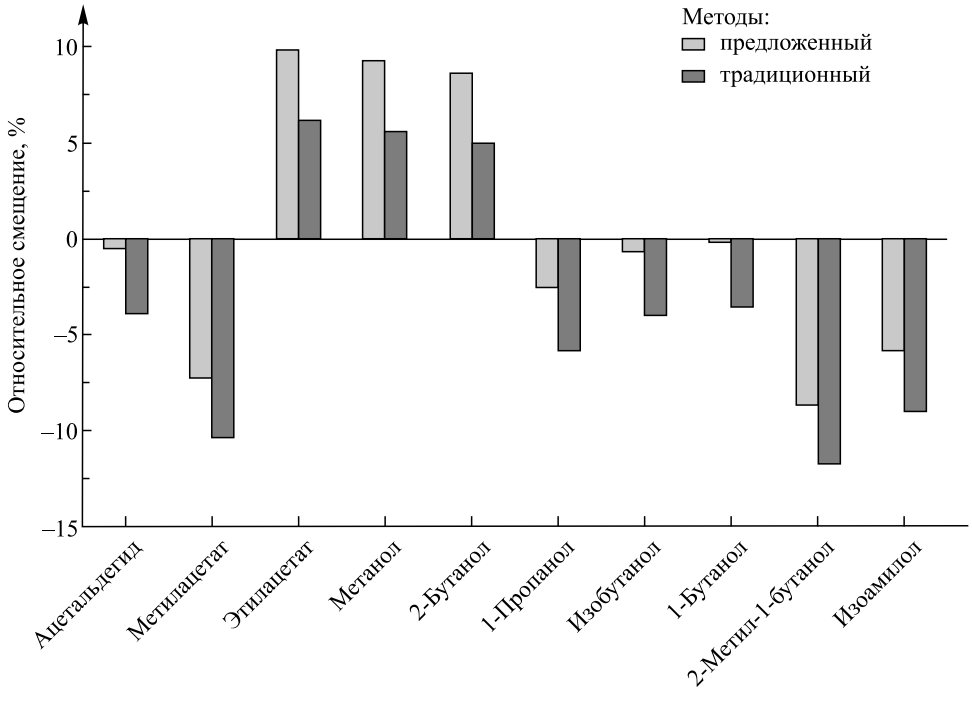


Рис. 2. Диаграмма сравнения относительных смещений двух методов внутреннего стандарта на примере раствора «0,05»

Fig. 2. The comparative histogram of relative biases (%) of two methods of internal standard through the example of «0.05» sample

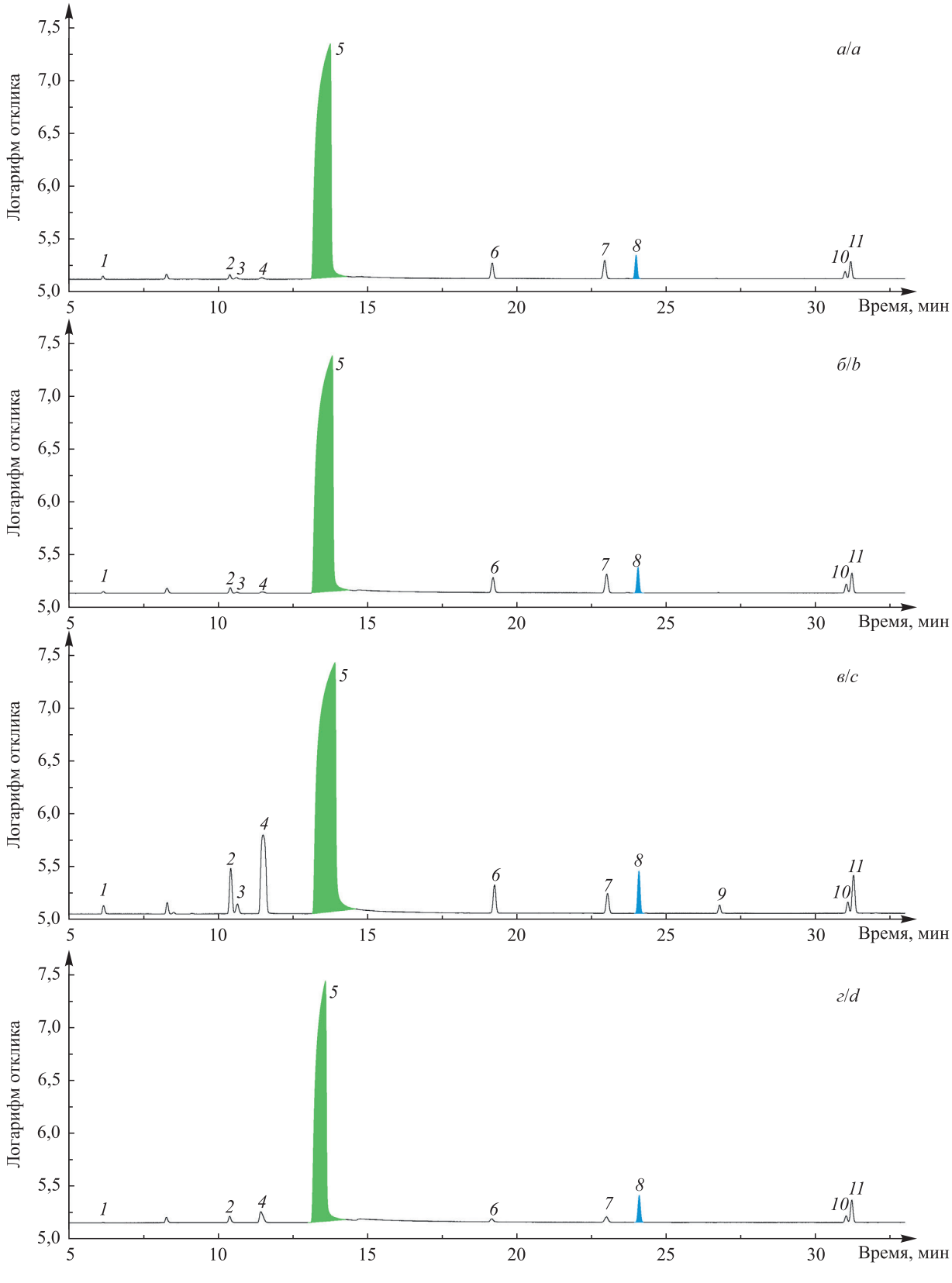


Рис. 3. Хроматограммы образцов бренди (*а*), виски (*б*), ракии (*в*) и вина (*г*):
1 – ацетальдегид; *2* – этилацетат; *3* – ацеталь; *4* – метанол; *5* – этанол; *6* – 1-пропанол; *7* – изобутанол;
8 – 3-пентанол; *9* – 1-бутанол; *10* – 2-метил-1-бутанол; *11* – 3-метил-1-бутанол

Fig. 3. Chromatograms of samples of brandy (*a*), whiskey (*b*), rakia (*c*) and wine (*d*):
1 – acetaldehyde; *2* – ethyl acetate; *3* – acetal; *4* – methanol; *5* – ethanol; *6* – 1-propanol; *7* – isobutyl alcohol;
8 – 3-pentanol; *9* – 1-butanol; *10* – 2-methyl-1-butanol; *11* – 3-methyl-1-butanol

Таблица 6

Концентрации летучих компонентов в напитках, измеренные новым (I) и традиционным (II) методами внутреннего стандарта, мг/л АА

Table 6

Mass concentration values of volatile compounds established with the novel (I) and traditional (II) internal standard methods for the purchased spirits, mg/L AA

Компонент	Вино		Бренди		Ракия		Виски	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Ацетальдегид	40,9	42,3	99,1	102,4	134,7	137,2	55,9	58,3
Этилацетат	430,7	444,7	145,8	150,6	1103,5	1128,6	170,9	178,3
Ацеталь	–	–	46,9	48,4	118,4	121,3	23,8	24,8
Метанол	1213,2	1252,5	88,3	91,3	6202,4	6274,3	71,1	74,2
1-Пропанол	149,0	153,8	412,6	426,4	351,4	360,0	352,3	367,6
Изобутанол	250,9	259,1	419,4	433,5	196,9	202,6	406,4	424,1
2-Метил-1-бутанол	207,7	214,4	108,8	112,4	75,9	77,4	146,5	152,9
Изоамилол	850,2	877,8	329,4	340,4	423,2	434,7	369,4	385,6

Рассчитанные по двум методам концентрации летучих компонентов приведены в табл. 6. На основании *t*-критерия Стьюдента было установлено, что разность между средними результатами двух полученных выборок для всех четырех образцов алкогольной продукции статистически незначима при доверительной вероятности 0,95.

Выводы

Из анализа результатов межлабораторных испытаний метода прямого количественного определения летучих компонентов в алкогольной и этанолсодержащей продукции, основанного на применении этанола в качестве внутреннего стандарта, следует, что данный способ отличается высокой прецизионностью, правильностью и по своим метрологическим характеристикам как минимум не уступает традиционному методу, в котором внутренним стандартом служит 3-пентанол. Кроме того, предложенный метод является более простым, менее затратным и исключает источники погрешностей, связанные с процедурами приготовления и ручного введения внутреннего стандарта в анализируемые образцы и стандартные растворы, что обусловливает перспективность его практического использования, в том числе в качестве референтного на международном уровне. Теоретические основы метода, результаты его испытаний, компьютерные программы и иные относящиеся к нему вспомогательные материалы представлены в свободном доступе в сети Интернет [16].

Продемонстрированные достоинства метода являются основанием для инициирования международных испытаний под патронажем OIV в целях последующей рекомендации регулирующим органам предложенного способа в качестве референтного.

Библиографические ссылки

1. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultural origin. Method: OIV-MA-BS-14: R2009. In: *Compendium of international methods of spirituous beverages of vitivinicultural origin.* Paris: International Organisation of Vine and Wine; 2019.

2. Community reference methods for the analysis of spirits drinks: EC 2870/2000. Brussels: The commission of the European Communities; 2002. 47 p.

3. ГОСТ 30536-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Межгосударственный стандарт. Москва: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации; 2013. 21 с.

4. ГОСТ 31684-2012. Спирт этиловый-сырец из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей. Межгосударственный стандарт. Москва: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации; 2012. 16 с.

5. ГОСТ 33834-2016. Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов. Межгосударственный стандарт. Минск: Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации; 2016. 15 с.

6. ГОСТ 33408-2015. Коньяки, дистилляты коньячные, бренди. Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии. Минск: Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации; 2015. 18 с.

7. Charapitsa SV, Sytova SN, Korban AL, Sobolenko LN. Single-Laboratory Validation of a Gas Chromatographic Method of Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks: Need for an Improved Interlaboratory Study. *Journal of AOAC International*. 2019;102(2):669–672. DOI: 10.5740/jaoacint.18-0258.

8. Charapitsa S, Sytova S, Korban A, Boyarin N, Shestakovich I, Čabal R. The Establishment of Metrological Characteristics of the Method «Ethanol as Internal Standard» for the Direct Determination of Volatile Compounds in Alcoholic Products. *Journal of Chemical Metrology*. 2018;12(1):59–69. DOI: 10.25135/jcm.14.18.02.063.

9. Charapitsa SV, Kavalenka AN, Kulevich NV, Makoed NM, Mazanik AL, Sytova SN, et al. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013;61(12):2950–2956. DOI: 10.1021/jf3044956.

10. Kelly J, Chapman S, Brereton P, Bertrand A, Guillou C, Wittkowski R. Gas Chromatographic Determination of Volatile Congeners in Spirit Drinks: Interlaboratory Study. *Journal of AOAC International*. 1999;82(6):1375–1388.

11. ASTM D4307-99. Standard practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials; 1999.

12. ИСО 5725-1994. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Части 1–6. Минск: Госстандарт Республики Беларусь; 2002.

13. EUROLAB Technical Report 1/2007. Measurement uncertainty revisited: alternative approaches to uncertainty evaluation. Paris: EUROLAB; 2007.

14. AOAC Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures to Validate Characteristics of a Method of Analysis. Geneva: AOAC; 2002.

15. Yilmaztekin M, Cabaroglu T. Confirmatory Method for the Determination of Volatile Congenersand Methanol in Turkish Raki According to European Union Regulation (EEC) No. 2000R2870: Single-Laboratory Validation. *Journal of AOAC International*. 2011;94(2):611–617.

16. Метод «Этанол – внутренний стандарт» [Интернет]. 2019 [процитировано 13 сентября 2019 г.]. Доступно по: http://www.inp.bsu.by/ethanol/en/index.html.

References

1. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultural origin. Method: OIV-MA-BS-14: R2009. In: *Compendium of international methods of spirituous beverages of vitivinicultural origin.* Paris: International Organisation of Vine and Wine; 2019.

2. Community reference methods for the analysis of spirits drinks: EC 2870/2000. Brussels: The Commission of the European Communities; 2002. 47 p.

3. GOST 30536-2013. Interstate Standard 30536-2013. Vodka and ethyl alcohol from food raw materials. Gas chromatographic express method for determining the content of toxic microimpurities. Moscow: Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification; 2013. 21 p. Russian.

4. GOST 31684-2012. State Standard 31684-2012. Raw ethyl alcohol from food raw materials. Gas chromatographic method for determining the content of volatile organic impurities. Moscow: Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification; 2012. 16 p. Russian.

5. GOST 33834-2016. Interstate Standard 33834-2016. Wine production and raw materials for its production. Gas chromatographic method for determining the mass concentration of volatile components. Minsk: Eurasian Council for Standardization, Metrology and Certification; 2016. 15 p. Russian.

6. GOST 33408-2015. State Standard 33408-2015. Cognac, cognac distillates, brandy. Determination of aldehydes, esters and alcohols by gas chromatography. Minsk: Eurasian Council for Standardization, Metrology and Certification; 2015. 18 p. Russian.

7. Charapitsa SV, Sytova SN, Korban AL, Sobolenko LN. Single-Laboratory Validation of a Gas Chromatographic Method of Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks: Need for an Improved Interlaboratory Study. *Journal of AOAC International*. 2019;102(2):669–672. DOI: 10.5740/jaoacint.18-0258.

8. Charapitsa S, Sytova S, Korban A, Boyarin N, Shestakovich I, Čabal R. The Establishment of Metrological Characteristics of the Method «Ethanol as Internal Standard» for the Direct Determination of Volatile Compounds in Alcoholic Products. *Journal of Chemical Metrology*. 2018;12(1):59–69. DOI: 10.25135/jcm.14.18.02.063.

9. Charapitsa SV, Kavalenka AN, Kulevich NV, Makoed NM, Mazanik AL, Sytova SN, et al. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013;61(12):2950–2956. DOI: 10.1021/jf3044956.

10. Kelly J, Chapman S, Brereton P, Bertrand A, Guillou C, Wittkowski R. Gas Chromatographic Determination of Volatile Congeners in Spirit Drinks: Interlaboratory Study. *Journal of AOAC International*. 1999;82(6):1375–1388.

11. ASTM D4307-99. Standard practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials; 1999.

12. ISO 5725-1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Parts 1–6. Minsk: The State Committee for Standardization of the Republic of Belarus; 2002. Russian.

13. EUROLAB Technical Report 1/2007. Measurement uncertainty revisited: alternative approaches to uncertainty evaluation. Paris: EUROLAB; 2007.

14. AOAC Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures to Validate Characteristics of a Method of Analysis. Geneva: AOAC; 2002.

15. Yilmaztekin M, Cabaroglu T. Confirmatory Method for the Determination of Volatile Congenersand Methanol in Turkish Raki According to European Union Regulation (EEC) No. 2000R2870: Single-Laboratory Validation. *Journal of AOAC International*. 2011; 94(2):611–617.

16. Method «Ethanol as Internal Standard» [Internet]. 2019 [cited 2019 September 13]. Available from: http://www.inp.bsu.by/ethanol/en/index.html.

Статья поступила в редколлегию 28.10.2019.
Received by editorial board 28.10.2019.

УДК 666.227.8,666.11.01

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ФОРМЕ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

***Т. А. СОЛОМАХА*[1)], *Е. Е. ТРУСОВА*[2)], *Е. В. ТРЕТЬЯК*[1)]**

[1)]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь*

В данной работе предложен оригинальный метод получения образцов стеклокерамики на основе иодидов щелочноземельных элементов, активированных Eu^{2+}, исследованы их структурные и спектрально-люминесцентные свойства. Формирование указанных образцов, содержащих как безводные иодиды щелочноземельных элементов, так и кристаллогидраты иодидов щелочноземельных элементов, подтверждается рентгенофазовым анализом при использовании в процессе синтеза от 30 до 60 мас. % $BaI_2 : Eu^{2+}$, от 40 до 50 мас. % $SrI_2 : Eu^{2+}$ и 40 мас. % $CaI_2 : Eu^{2+}$. Показана возможность регулирования результирующего цвета свечения образцов стеклокерамики (от голубого до лилово-красного) путем варьирования их состава.

Ключевые слова: люминесценция; Eu^{2+}; стеклокерамика; иодид бария; иодид стронция; иодид кальция.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х17Д-002) и Международного инновационного центра нанотехнологий СНГ (грант № 014-107).

LUMINESCENT MATERIALS IN THE FORM OF GLASS CERAMIC

***T. A. SALAMAKHA*[a], *E. E. TRUSOVA*[b], *Y. V. TRATSIAK*[a]**

[a]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*
[b]*Belarusian State Technological University, 13a Svyardlova Street, Minsk 220006, Belarus*
Corresponding author: T. A. Salamakha (solomakha.tanja@gmail.com)

In this paper an original method for obtaining glass ceramic samples based on iodides of alkaline-earth elements activated by Eu^{2+} is proposed, their structural and spectral-luminescent properties are studied. The formation of glass ceramic

Образец цитирования:
Соломаха ТА, Трусова ЕЕ, Третьяк ЕВ. Люминесцентные материалы в форме стеклокерамики. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;1:88–94.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-88-94

For citation:
Salamakha TA, Trusova EE, Tratsiak YY. Luminescent materials in the form of glass ceramic. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;1:88–94. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-88-94

Авторы:
Татьяна Александровна Соломаха – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Екатерина Евгеньевна Трусова – кандидат технических наук; научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики факультета химической технологии и техники.
Евгений Владимирович Третьяк – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Authors:
Tatsiana A. Salamakha, junior researcher of the laboratory of nanochemistry.
solomakha.tanja@gmail.com
http://orcid.org/0000-0002-8383-9826
Ekaterina E. Trusova, PhD (engineering sciences); researcher of the laboratory of glass and ceramic technology, faculty chemical technology and engineering.
trusovakaterina@mail.ru
http://orcid.org/0000-0001-5622-049X
Yauhen V. Tratsiak, PhD (chemistry); senior researcher of the laboratory of nanochemistry.
slon.zhenya@gmail.com
http://orcid.org/0000-0002-1432-1054

samples containing both anhydrous iodides of alkaline-earth elements and crystalline hydrates of iodides of alkaline-earth element is confirmed by X-ray diffraction analysis when using in the synthesis process from 30 to 60 wt. % $BaI_2 : Eu^{2+}$, from 40 to 50 wt. % $SrI_2 : Eu^{2+}$ and 40 wt. % $CaI_2 : Eu^{2+}$. The possibility of adjusting the resulting color of glass ceramic samples emission (from blue to purple-red) by varying its composition is shown.

Keywords: luminescence; Eu^{2+}; glass ceramic; barium iodide; strontium iodide; calcium iodide.

Acknowledgements. Authors gratefully acknowledge the financial support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X17D-002 and International Innovative Nanotechnology Center of the CIS countries (grant No. 014-107).

Введение

Галогениды металлов являются перспективными люминесцентными материалами, широко применяющимися в различных областях (от светодиодов до сцинтилляционных детекторов) [1–3]. Среди них иодиды щелочноземельных элементов, активированные ионами Eu^{2+}, вызывают интерес благодаря относительно низкой стоимости, высокому световыходу (до 120 000 фотонов/МэВ) и оптимальному энергетическому разрешению (до 3 % при 662 кэВ). Однако сильно выраженная структурная анизотропия и высокая гигроскопичность для CaI_2, BaI_2 и в меньшей степени для SrI_2 делают сложным получение этих соединений в виде монокристаллов большого размера. Это приводит к тому, что коммерчески доступным является только $SrI_2 : Eu$. Альтернативой монокристаллам может стать стеклокерамика, которая сочетает в себе прозрачность стекла и эффективность кристаллического соединения. Синтез люминофоров в виде стеклокерамики представляется перспективным в силу следующих преимущественных возможностей: 1) стеклянная матрица служит защитой гигроскопичного кристаллического материала от окружающей среды; 2) состав кристаллической фазы изменяется путем варьирования исходного состава стекла; 3) размер кристаллитов управляется с помощью изменения условий кристаллизации. Стоит отметить, что практически любые галогениды щелочноземельных элементов могут быть получены в форме стеклокерамики [4; 5].

В целом все подходы к синтезу стеклокерамики можно разделить на две группы:

- выращивание кристаллической фазы люминофора в стеклянной матрице во время кристаллизации [6];
- смешивание стекла и порошка люминофора с последующей обработкой при высоких температурах [7].

В первом случае возможно формирование побочных фаз (не являющихся люминофорами) в процессе кристаллизации. Это обусловливает тщательный поиск подходящих составов и условий кристаллизации, что зачастую является сложной задачей. Во втором случае частицы люминофора в стеклянной матрице могут распределяться неоднородно в зависимости от их формы и смачиваемости матрицей. Ввиду трудности выращивания частиц иодидов щелочноземельных элементов непосредственно в стеклянной матрице реализация второго подхода является предпочтительной. Отметим также, что разработка методов получения стеклокерамических материалов особенно актуальна для соединений, которые не могут быть образованы в виде монокристаллов необходимого размера.

В соответствии с вышесказанным цель данной работы – разработка общего подхода к синтезу стеклокерамики на основе иодидов щелочноземельных металлов, активированных Eu^{2+}, исследование ее структурных и спектрально-люминесцентных свойств.

Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, NH_4HCO_3, NH_4I, $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ и H_3BO_3. Чистота всех реактивов была квалификации «ч. д. а.». Порошки $MI_2 : Eu^{2+}$ (M = Ca, Sr, Ba) получали с помощью двухстадийного метода, описанного ранее [8]. Первая стадия включала в себя синтез $MCO_3 : Eu^{3+}$ (M = Ca, Sr, Ba), из которых на второй стадии путем термообработки в атмосфере иодирующего агента (NH_4I) получали $MI_2 : Eu^{2+}$. Реализация такого подхода позволяет в широких пределах варьировать условия синтеза как иодидов щелочноземельных элементов, так и их карбонатов, что открывает возможность эффективно управлять оптическими свойствами конечной стеклокерамики.

Смесь порошка $MI_2 : Eu^{2+}$ и тонкоизмельченного стекла $MO—B_2O_3$ (M = Ca, Sr, Ba), взятых в различном массовом соотношении, в кварцевой лодочке помещали в кварцевую трубку, через которую пропускали аргон в течение 10 мин. После трубку ставили в трубчатую печь, предварительно нагретую до 200 °C, и выдерживали в течение 15 мин для удаления кристаллизационной воды из $MI_2 : Eu^{2+}$, затем прогревали еще 15 мин при 900 °C (скорость нагрева ~50 °C/мин). Все операции проводили в постоянном токе аргона. После синтеза образцы извлекали из трубки и быстро охлаждали на воздухе. Обозначения полученных стеклокерамик приведены в табл. 1.

Таблица 1

Обозначение образцов стеклокерамики в зависимости от количества порошка $MI_2 : Eu^{2+}$, использованного при синтезе

Table 1

The description of glass ceramic samples depending on the $MI_2 : Eu^{2+}$ (M = Ca, Sr, Ba) powders amount used in the synthesis

Стеклокерамика	Количество порошка, мас. %						
	30	32,5	35	40	45	50	60
$CaI_2 : Eu^{2+}$ в стекле $CaO—B_2O_3$	Ca30	Ca32	Ca35	Ca40	–	–	–
$SrI_2 : Eu^{2+}$ в стекле $SrO—B_2O_3$	–	–	Sr35	Sr40	Sr45	Sr50	–
$BaI_2 : Eu^{2+}$ в стекле $BaO—B_2O_3$	Ba30	–	–	Ba40	Ba50	–	Ba60

Рентгенограммы исследуемых порошков и стеклокерамики записывали на дифрактометре Empyrean (*PANalytical*, Нидерланды) с использованием CuK_α-излучения (λ = 1,540 6 Å), величины 2θ в диапазоне 10–70°. Для предотвращения контакта образца иодида бария с парами воды из воздуха его помещали в держатель между двумя полиэтиленовыми пленками, которые на рентгенограмме проявляются рефлексами с максимумами при 2θ = 21,6° и 2θ = 23,8°. Обработку полученных рентгенограмм с последующим расчетом параметров элементарной ячейки проводили в программах *WinPLOTR-2006* и *DICVOL06* пакета *FullPROF*.

Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) порошков и стеклокерамики регистрировали на спектрофлуориметре FluoroMax-2 (*HORIBA Scientific*, Япония), исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно. Все СЛ и СВЛ записывали при температуре 298 К.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что рефлексы на рентгенограммах исследуемых образцов $MCO_3 : Eu^{3+}$ соответствуют индивидуальным карбонатам щелочноземельных элементов (рис. 1) и лишь в случае карбоната кальция – смеси кальцита (PDF 86-2339) и фатерита (PDF 24-0030).

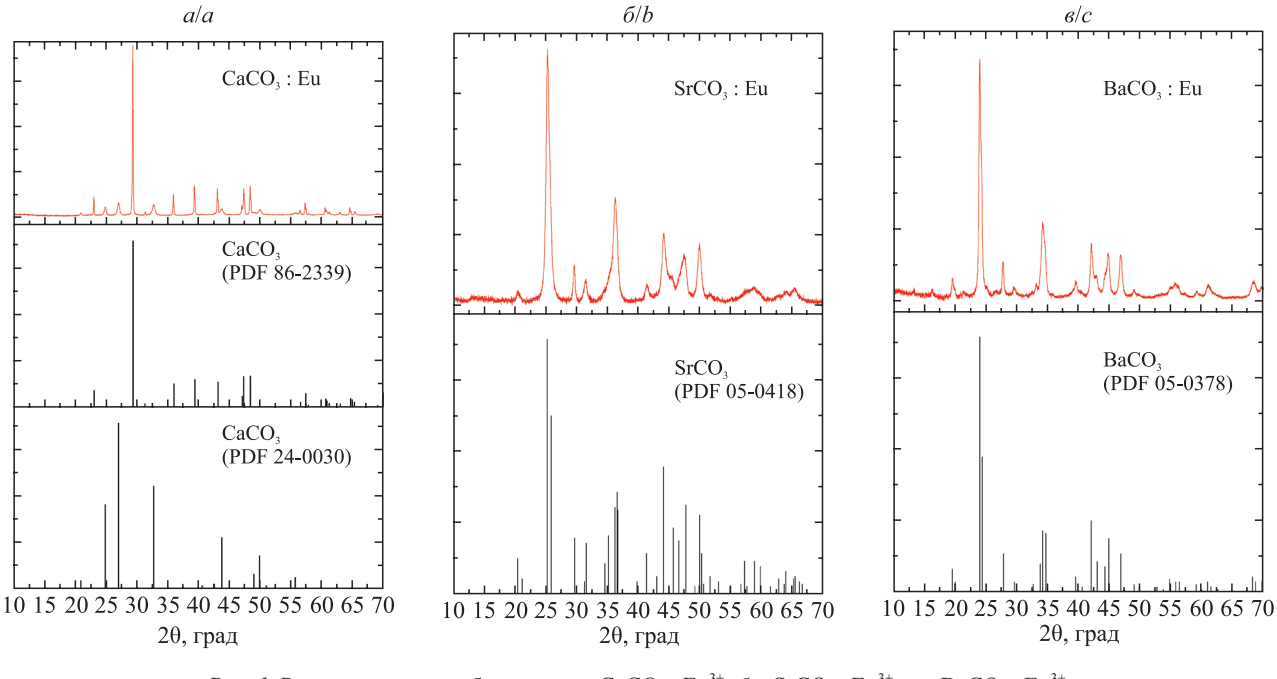


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: *а* – $CaCO_3 : Eu^{3+}$; *б* – $SrCO_3 : Eu^{3+}$; *в* – $BaCO_3 : Eu^{3+}$

Fig. 1. XRD patterns of samples: *a* – $CaCO_3 : Eu^{3+}$; *b* – $SrCO_3 : Eu^{3+}$; *c* – $BaCO_3 : Eu^{3+}$

На рентгенограммах образцов $MI_2 : Eu^{2+}$, полученных из карбонатов соответствующих элементов (рис. 2), наблюдаются рефлексы, характерные для CaI_2 (PDF 04-0481), $CaI_2 \cdot 6{,}5H_2O$ (PDF 75-2492) и NH_4I (PDF 78-0636) (см. рис. 2, *а*); SrI_2 (PDF 71-2302) и $SrI_2 \cdot 6H_2O$ (PDF 08-0213) (см. рис. 2, *б*); BaI_2 (PDF 73-1849) (см. рис. 2, *в*). Оводненность образцов в случае CaI_2 и SrI_2 может быть обусловлена большей вероятностью поглощения воды из атмосферы во время синтеза (ввиду увеличения растворимости иодидов в ряду $BaI_2 \rightarrow SrI_2 \rightarrow CaI_2$). Наличие рефлексов, характерных для NH_4I, возможно, связано с неполным протеканием реакции образования CaI_2 из-за присутствия примесной фазы фатерита (см. рис. 1, *а* (PDF 24-0030)).

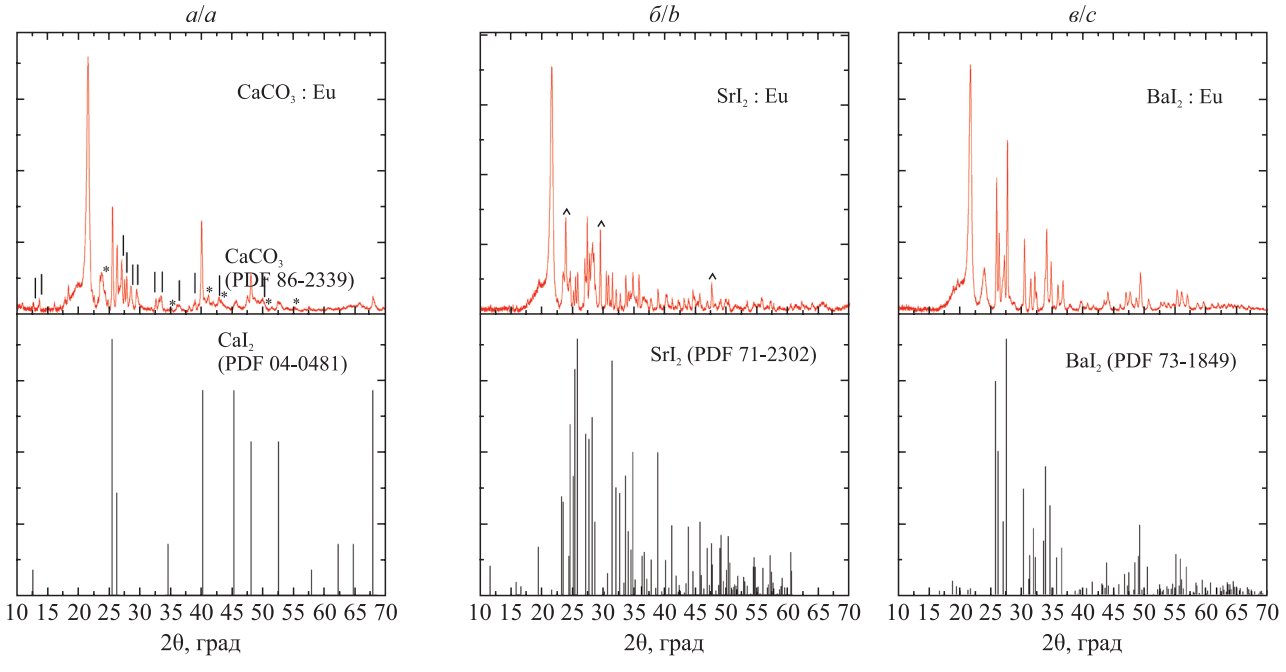


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: *а* – $CaI_2 : Eu^{2+}$; *б* – $SrI_2 : Eu^{2+}$; *в* – $BaI_2 : Eu^{2+}$.
Уширенные рефлексы с максимумами при 21,6° и 23,8° относятся к полиэтиленовой пленке.
Символьные обозначения рефлексов: (|) – для $CaI_2 \cdot 6{,}5H_2O$ (PDF 75-2492);
(*) – для NH_4I (PDF 78-0636); (^) – для $SrI_2 \cdot 6H_2O$ (PDF 08-0213)

Fig. 2. XRD patterns of: *a* – $CaI_2 : Eu^{2+}$; *b* – $SrI_2 : Eu^{2+}$; *c* – $BaI_2 : Eu^{2+}$ samples.
Broaden reflections with maxima at 21.6° and 23.8° refers to polyethylene film.
The $CaI_2 \cdot 6.5H_2O$ reflections (PDF 75-2492) are marked with (|), NH_4I reflections (PDF 78-0636) (*),
$SrI_2 \cdot 6H_2O$ reflections (PDF 08-0213) (^)

Расчетные значения параметров элементарной ячейки для CaI_2, SrI_2, BaI_2 приведены в табл. 2. Полученные величины хорошо согласуются с табличными данными для CaI_2 (PDF 04-0481), SrI_2 (PDF 71-2302) и BaI_2 (PDF 73-1849). Ввиду низкого содержания фазы $CaI_2 \cdot 6{,}5H_2O$ в образце и малого количества разрешенных рефлексов для $SrI_2 \cdot 6H_2O$ вычисление параметров элементарной ячейки для них не проводилось.

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки синтезированных $CaI_2 : Eu^{2+}$, $SrI_2 : Eu^{2+}$, $BaI_2 : Eu^{2+}$

Table 2

Parameters of the cell unit of the synthesized $CaI_2 : Eu^{2+}$, $SrI_2 : Eu^{2+}$, $BaI_2 : Eu^{2+}$ samples

Соединение	Пространственная группа	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	α, град	β, град	γ, град
CaI_2	P-3m1	4,495 6 (35)	4,495 6 (35)	6,962 0 (39)	90,000	90,000	120,000
SrI_2	Pbca	15,145 8 (103)	8,092 7 (84)	7,844 8 (58)	90,000	90,000	90,000
BaI_2	Pbnm	10,664 0 (57)	8,899 4 (57)	5,278 0 (30)	90,000	90,000	90,000

СВЛ и СЛ образцов $MI_2 : Eu^{2+}$ представлены на рис. 3. Широкая полоса возбуждения от 250 до 400 нм соответствует $4f - 5d$-переходу ионов Eu^{2+} (см. рис. 3, *а*) [9]. На всех спектрах люминесценции наблюдается полоса, характерная для межконфигурационного излучательного $4f^6 5d^1 - 4f^7$-перехода (уровень $^8S_{7/2}$) ионов Eu^{2+} в структуре MI_2 (см. рис. 3, *б*) [10; 11]. При возбуждении с 320 нм регистрируются полосы люминесценции, характерные только для Eu^{2+} в структуре MI_2, с максимумами при 420; 427 и 465 нм для $BaI_2 : Eu^{2+}$, $SrI_2 : Eu^{2+}$ и $CaI_2 : Eu^{2+}$ соответственно. Красное смещение результирующего максимума люминесценции связано с увеличением силы кристаллического поля в ряду $BaI_2 \rightarrow SrI_2 \rightarrow CaI_2$, что обусловлено особенностями кристаллической структуры и чувствительностью ионов Eu^{2+} к кристаллическому окружению ($d-f$-переход). Незначительная асимметричность полос люминесценции указывает на локализацию Eu^{2+} в нескольких различающихся окружениях. Полосы люминесценции, характерные для ионов Eu^{3+}, не регистрируются.

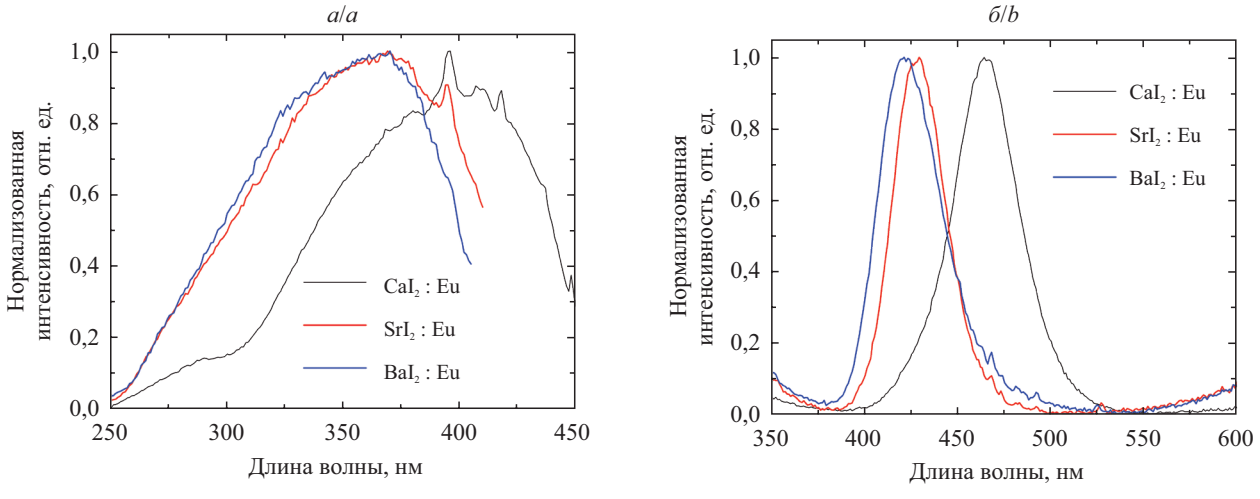


Рис. 3. СВЛ (*а*) и СЛ (*б*) ($\lambda_{возб}$ = 320 нм) образцов $MI_2 : Eu^{2+}$

Fig. 3. Luminescence excitation (*a*) and luminescence (*b*) (λ_{ex} = 320 nm) spectra of $MI_2 : Eu^{2+}$ samples

Данные рентгенограмм (рис. 4) подтверждают формирование стеклокерамики для всех образцов на основе $BaI_2 : Eu^{2+}$ и образцов Ca40, Sr40, Sr45 и Sr50. На рентгенограммах наблюдаются рефлексы, относящиеся как к безводным иодидам щелочноземельных элементов, так и к кристаллогидратам иодидов щелочноземельных элементов. С одной стороны, присутствие рефлексов, характерных для кристаллогидратов иодидов щелочноземельных элементов различного состава, обусловлено прежде всего процессом гидратации частиц иодида на поверхности образца парами воды из воздуха. С другой стороны, одновременное присутствие на рентгенограммах рефлексов, характерных для безводных иодидов щелочноземельных элементов, указывает на то, что стеклянная матрица достаточно эффективно защищает частицы иодидов от контакта с атмосферой.

СЛ и СВЛ образцов стеклокерамики на основе $CaI_2 : Eu^{2+}$, $SrI_2 : Eu^{2+}$ и $BaI_2 : Eu^{2+}$ представлены на рис. 5. Значение длины волны возбуждающего излучения (395 нм) было выбрано с учетом необходимости возбуждения обоих люминесцентных центров Eu^{2+} и Eu^{3+}. Также это значение близко к длине волны возбуждающего излучения, использующегося для коммерчески доступных УФ-светодиодов.

Как видно из рис. 5, *а*, СВЛ образцов Ca40, Sr40 и Ba40, независимо от состава стеклокерамики, носят сложный характер и обусловлены переходами, характерными и для Eu^{2+} ($4f-5d$), и для Eu^{3+} ($f-f$) [9]. Так, спектр включает в себя неразрешенные узкие полосы с максимумами при 380; 395 и 415 нм, соответствующие переходам $^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ионов Eu^{3+} [12; 13].

Для образцов стеклокерамики на основе $CaI_2 : Eu^{2+}$ и $SrI_2 : Eu^{2+}$ наблюдаются широкие полосы СЛ центров Eu^{2+} (см. рис. 5, *б*, *в*). Различная ширина полос может быть обусловлена перераспределением ионов Eu^{2+} между кристаллической фазой и стеклянной матрицей, что приводит к эмиссии с участием нескольких люминесцентных центров. Этот факт хорошо согласуется с относительным сдвигом полос люминесценции, который, видимо, объясняется локализацией ионов Eu^{2+} на позициях с различной силой кристаллического поля. Данный эффект может быть связан с полным или частичным растворением частиц иодидов стеклянной матрицей во время термической обработки исходной смеси иодида и тонкоизмельченного стекла. Для образцов Sr45 и Sr50 в дополнение к полосам люминесценции Eu^{2+} регистрируются слабые полосы с максимумами при 530 нм. Наличие этих полос, вероятно,

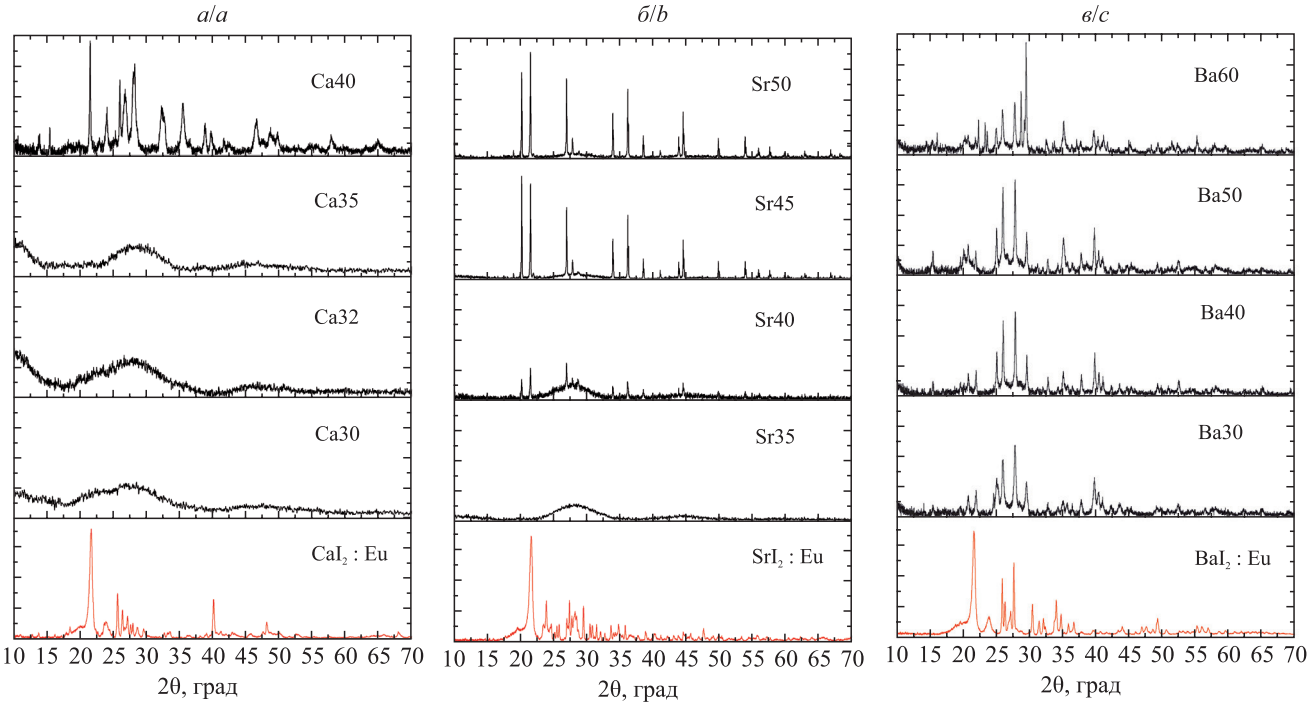


Рис. 4. Рентгенограммы образцов стеклокерамики на основе $CaI_2 : Eu^{2+}$ (*а*), $SrI_2 : Eu^{2+}$ (*б*), $BaI_2 : Eu^{2+}$ (*в*). Обозначения соответствуют табл. 1

Fig. 4. XRD patterns of glass ceramic samples based on: $CaI_2 : Eu^{2+}$ (*a*), $SrI_2 : Eu^{2+}$ (*b*), $BaI_2 : Eu^{2+}$ (*c*). Designations correspond to the table 1

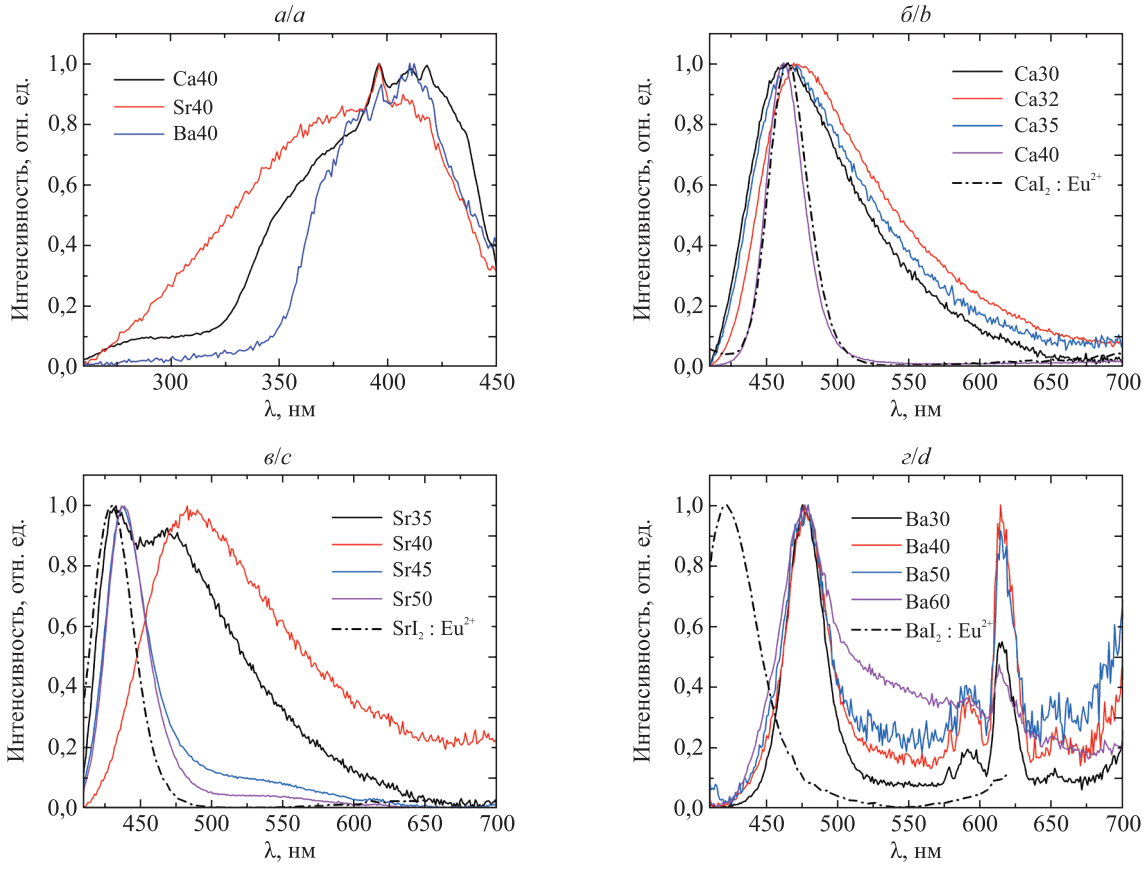


Рис. 5. СВЛ ($\lambda_{рег}$ = 470 нм) (*а*) и СЛ ($\lambda_{возб}$ = 395 нм) образцов стеклокерамики на основе $CaI_2 : Eu^{2+}$(*б*), $SrI_2 : Eu^{2+}$ (*в*), $BaI_2 : Eu^{2+}$ (*г*). Обозначения соответствуют табл. 1

Fig. 5. Luminescence excitation (λ_{reg} = 470 nm) (*a*) and luminescence spectra (λ_{ex} = 395 nm) of glass ceramic samples based on: $CaI_2 : Eu^{2+}$ (*b*), $SrI_2 : Eu^{2+}$ (*c*), $BaI_2 : Eu^{2+}$ (*d*). Designations correspond to the table 1

обусловлено люминесценцией Eu^{2+} в EuI_2 [14], кислородными центрами [15] или различными типами экситонных (экситонподобных) состояний [16]. Также не исключается совместное действие перечисленных механизмов [8]. Отсутствие полос у Eu^{3+} при возбуждении с 395 нм указывает на тушение его люминесценции в исследуемых образцах.

У стеклокерамики на основе $BaI_2 : Eu^{2+}$ на СЛ зарегистрированы полосы для ионов Eu^{3+} и Eu^{2+} (см. рис. 5, *г*). Полосы люминесценции Eu^{3+} в диапазоне 570–670 нм обусловлены переходами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$ (n = 0, 1, 2, 3) [12].

Таким образом, установлено, что, изменяя состав стеклокерамик на основе $MI_2 : Eu^{2+}$, можно управлять положением максимума полосы люминесценции, характерной для ионов Eu^{2+} в структуре MI_2, и варьировать соотношение Eu^{2+} и Eu^{3+} в образцах. Различия в относительной интенсивности полос, регистрируемых для ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} в стеклокерамиках, указывают на возможность целенаправленного изменения цвета свечения образцов.

Заключение

Получены легкоплавкие стекла и разработан оригинальный метод синтеза стеклокерамик на основе порошков $MI_2 : Eu^{2+}$. Данные рентгенофазового анализа подтверждают формирование стеклокерамики для образцов Ca40, Sr40, Sr45, Sr50 и всех образцов на основе $BaI_2 : Eu^{2+}$. Установлено, что на рентгенограммах стеклокерамики наблюдаются рефлексы, характерные как для безводных иодидов щелочноземельных элементов, так и кристаллогидратов иодидов щелочноземельных элементов, что подтверждает эффективность защиты частиц иодидов щелочноземельных элементов стеклянной матрицей. Обнаружено, что, изменяя состав стеклокерамик на основе указанных порошков, можно управлять положением максимума полосы люминесценции, характерной для ионов Eu^{2+} в структуре MI_2, а также варьировать соотношение ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} в образцах и, как следствие, регулировать результирующий цвет свечения стеклокерамики (от голубого до лилово-красного).

Библиографические ссылки / References

1. Faoite D, Hanlon L, Roberts O, Ulyanov A, McBreen S, Tobin I, Stanton KT. Development of glass-ceramic scintillators for gamma-ray astronomy. *Journal of Physics: Conference Series.* 2015;620(1):0120021–0120026.

2. Nikl M, Yoshikawa A. Recent R & D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection. *Advanced Optical Materials*. 2015;3(4):463–481. DOI: 10.1002/adom.201400571.

3. Blasse G. Scintillator Materials. *Chemistry of Materials*. 1994;6(9):1465–1475.

4. Sun X, Gu M, Huang S, X-J Jin, Liu X-L, Bo Liu, Chen N. Luminescence behavior of Tb^{3+} ions in transparent glass and glass-ceramics containing CaF_2 nanocrystals. *Journal of Luminescence*. 2009;129(8):773–777. DOI: 10.1016/j.jlumin.2009.02.017.

5. Greskovich C, Duclos S. Ceramic Scintillators. *Annual Review of Materials Research*. 1997;27(1):69–88. DOI: 10.1146/annurev.matsci.27.1.69.

6. Ma J, Chen CZ, Wang DG, Hu JH. Synthesis, characterization and *in vitro* bioactivity of magnesium-doped sol-gel glass and glass-ceramics. *Ceramics International*. 2011;37:1637–1644. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.01.043.

7. Huang J, Hu X, Shen J, Wu D, Yin C, Xiang R, et al. Facile synthesis of a thermally stable $Ce^{3+} : Y_3Al_5O_{12}$ phosphor-in-glass for white LEDs. *CrystEngComm*. 2015;17:7079–7085.

8. Salamakha T, Buryi M, Tratsiak Y. Effect of Eu-doping on optical, structural and morphological properties of $BaI_2 \cdot nH_2O$ powders. *Optical Materials*. 2018;78:352–359. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.02.044.

9. Biswas K, Sontakke AD, Sen R, Annapurna K. Luminescence properties of dual valence Eu doped nano-crystalline BaF_2 embedded glass-ceramics and observation of $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ energy transfer. *Journal of Fluorescence*. 2012;22(2):745–752. DOI: 10.1007/s10895-011-1010-4.

10. Luo Q, Qiao X, Fan X, Liu S, Yang H, Zhang X. Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(40–41):4691–4694. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.019.

11. Lian Z, Wang J, Lv Y. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $ZnO–B_2O_3–P_2O_5$ glasses. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;430(1–2):257–261.

12. Kalpana T, Brik MG, Sudarsan V, Veeraiah N. Influence of Al^{3+} ions on luminescence efficiency of Eu^{3+} ions in barium boro-phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015;419:75–81.

13. Kolesnikov IE, Tolstikova DV, Kurochkin AV, Pulkin SA, Manshina AA, Mikhailov MD. Concentration effect on photoluminescence of Eu^{3+}-doped nanocrystalline YVO_4. *Journal of Luminescence*. 2015;158:469–474. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.10.024.

14. Wang L, Wang S, Zhao X, Sun J. Stability, structure and fluorescence spectra of high-pressure-treated Eu^{2+} iodides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;225(1–2):174–177. DOI: 10.1016/0925-8388(94)07029-6.

15. Pankratov V, Popov AI, Shirmane L, Kotlov A, Bizarri G, Burger A, et al. Luminescence and ultraviolet excitation spectroscopy of SrI_2 and $SrI_2 : Eu^{2+}$. *Radiation Measurements*. 2013;56:13–17. DOI: 10.1016/j.radmeas.2013.02.022.

16. Alekhin MS, de Haas JTM, Kramer KW, Dorenbos P. Scintillation properties and self absorption in $SrI_2 : Eu^{2+}$. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2010;58(5):1589–1599. DOI: 10.1109/TNS.2011.2163642.

Статья поступила в редколлегию 21.10.2019.
Received by editorial board 21.10.2019.

УДК 661.183.2

АДСОРБЦИЯ ЦЕФОТАКСИМА НАТРИЯ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

***А. В. ЛИШАЙ*[1)], *Т. А. САВИЦКАЯ*[1)], *Н. Г. ЦЫГАНКОВА*[2)], *Д. Д. ГРИНШПАН*[2)], *О. А. ИВАШКЕВИЧ*[1)]**

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь*

Изучена адсорбция антибиотика цефалоспоринового ряда цефотаксима натрия на двух активированных углях в интервале температур 288–313 К. Установлено, что лабораторный образец угля АС, полученный из гидролизного лигнина, является мезопористым и проявляет значительно большую адсорбционную активность по отношению к цефотаксиму натрия, чем промышленно выпускаемый уголь ОУ-А, изготовленный из древесины березы и имеющий поровую структуру, представленную микро- и мезопорами. Модификация поверхности обоих углей водорастворимым полиэлектролитом сульфатом ацетатом целлюлозы привела к увеличению удельной адсорбции антибиотика. Анализ полученных данных с использованием модели полислойной адсорбции с насыщением позволил определить число молекул на адсорбционном центре, плотность адсорбционных центров, общее количество сформированных слоев адсорбата, а также энергетические характеристики взаимодействий адсорбат – адсорбент на межфазной границе и адсорбат – адсорбат в пределах адсорбционного слоя.

Ключевые слова: адсорбция; модель полислойной адсорбции с насыщением; активированный уголь; цефотаксим натрия.

Образец цитирования:
Лишай АВ, Савицкая ТА, Цыганкова НГ, Гриншпан ДД, Ивашкевич ОА. Адсорбция цефотаксима натрия на активированных углях различного происхождения. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;1: 95–107.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-95-107

For citation:
Lishai NV, Savitskaya TA, Tsyhankova NG, Hrynshpan DD, Ivashkevich OA. Adsorption of cefotaxim sodium on activated carbons of various origin. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;1:95–107. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-95-107

Авторы:
Анастасия Викторовна Лишай – аспирантка кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Д. Д. Гриншпан.
Татьяна Александровна Савицкая – кандидат химических наук; профессор кафедры физической химии, заместитель декана по научной работе химического факультета.
Надежда Георгиевна Цыганкова – ведущий научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.
Дмитрий Давидович Гриншпан – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.
Олег Анатольевич Ивашкевич – академик Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор; первый проректор.

Authors:
Nastassia V. Lishai, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
nastassia.lishai@gmail.com
Tatyana A. Savitskaya, PhD (chemistry); professor at the department of physical chemistry and deputy dean for research, faculty of chemistry.
savitskayata@bsu.by
Nadzeia G. Tsyhankova, leading researcher at the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.
ngtsyg@mail.ru
Dzmitry D. Hrynshpan, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.
grinshpan@bsu.by
Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; first vice-rector.
ivashkevicho@bsu.by
http://orcid.org/0000-0001-5114-8628

CC BY NC

Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2020;1:95–107
Journal of the Belarusian State University. Chemistry. 2020;1:95–107

ADSORPTION OF CEFOTAXIM SODIUM ON ACTIVATED CARBONS OF VARIOUS ORIGIN

***N. V. LISHAI*[a], *T. A. SAVITSKAYA*[a], *N. G. TSYHANKOVA*[b], *D. D. HRYNSHPAN*[b], *O. A. IVASHKEVICH*[a]**

[a]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[b]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

Corresponding author: N. V. Lishai (nastassia.lishai@gmail.com)

The adsorption of the cephalosporin antibiotic sodium cefotaxime (CEFOT) on two activated carbons in the temperature range 288–313 K was under study. Experimental charcoal AC obtained from hydrolysis lignin was established to be mesoporous. It demonstrates greater CEFOT adsorption activity than the commercially available charcoal OU-A made from wood and characterized by both micro- and mesoporous structure. The surface modification of both activated carbons by a water-soluble polyelectrolyte cellulose acetate sulfate in the form of sodium salt (Na-CAS) leads to an increase in specific adsorption. The multilayer model with saturation (MMS) was used for data analysis. As a result, the number of molecules on the adsorption center, the density of adsorption centers, the total number of formed layers and the energy characteristics of adsorbate – adsorbent interactions at the interface and adsorbate – adsorbate ones within the adsorption layer were estimated.

Key words: adsorption; multilayer model with saturation; activated carbon; cefotaxime sodium.

Введение

Эффективное удаление антибиотиков из водных растворов с помощью активированных углей (АУ) является актуальной экологической задачей, к решению которой привлечено внимание большого числа исследователей [1]. Антибиотики, попадающие в поверхностные и сточные воды в результате функционирования фармацевтических, биотехнологических производств, неполной утилизации и частичного обезвреживания просроченных лекарственных средств, хозяйственной деятельности человека (животноводство, рыбоводство и др.), представляют серьезную проблему для окружающей среды [2]. Вследствие тенденции к биоаккумулированию антибиотики сегодня рассматриваются как новый вид стойких органических загрязнителей [3]. Они способствуют появлению в поверхностных и грунтовых водах антибиотикорезистентных бактерий [4; 5]. Поэтому для защиты окружающей среды и сохранения здоровья человека необходима разработка новых эффективных методов извлечения антибиотиков из воды.

Адсорбция на АУ является наиболее дешевым и доступным способом очистки воды от фармацевтических загрязнений по сравнению с биологическими, окислительными и электрохимическими методами [6]. Она представляет интерес и с точки зрения эфферентного удаления антибиотиков из организма в случае передозировки, а также создания новых лекарственных форм на основе АУ для перорального применения [7–10].

Цель работы – изучение механизма адсорбции антибиотика цефотаксима натрия (ЦЕФОТ), который имеет среднюю степень экологического риска и высокую устойчивость в окружающей среде, на двух АУ растительного происхождения.

Для оценки параметров процесса адсорбции ЦЕФОТ была выбрана модель полислойной адсорбции с насыщением (*multilayer model with saturation*, MMS) [11], которая, в отличие от моделей Ленгмюра [12], Фрейндлиха [13], Темкина [14], Хилла – де-Бура [15], позволяет за счет использования элементов статистической физики оценивать такие параметры, как количество молекул на адсорбционном центре, число и плотность адсорбционных центров, общее количество сформированных адсорбционных слоев.

Материалы и методы исследования

В качестве АУ применялись уголь активный осветляющий древесный порошкообразный ОУ-А, произведенный из древесины березы под воздействием водяного пара при температурах 800–900 °С (ОАО «Сорбент», Россия), и уголь АС, полученный в лабораторных условиях из гидролизного лигнина путем его карбонизации и химической активации в НИИ физико-химических проблем БГУ (Беларусь). Образцы исследованных углей были модифицированы водорастворимым сложным смешанным эфиром целлюлозы – сульфатом ацетатом – в форме натриевой соли (Na-САЦ) путем смешения с его водными растворами с концентрацией 2; 4; 8; 12 и 16 мас. % и последующей сушки.

Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа LEO-1420 (Нидерланды). Характеристики поровой структуры и величины удельной поверхности АУ находили методом низкотемпературной адсорбции – десорбции азота на приборе ASAP2020 (*Micromeritics*, США). Дисперсный состав АУ и медианное значение диаметра частиц Dn_{50} определяли методом лазерной дифракции с использованием анализатора дисперсности MasterSizer 3000 (*Malvern Panalylical*, Великобритания).

Антибиотик цефалоспоринового ряда второго поколения применяли в виде мононатриевой соли (международное непатентованное название «Цефотаксим», торговое название «Цефотаксим натрия», (*Harbin Pharmaceutica Group*, Китай)). Формулы и количественные характеристики Na-САЦ и ЦЕФОТ представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Характеристики Na-САЦ

Table 1

Characteristics of Na-CAS

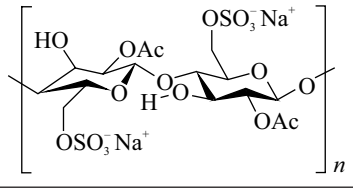
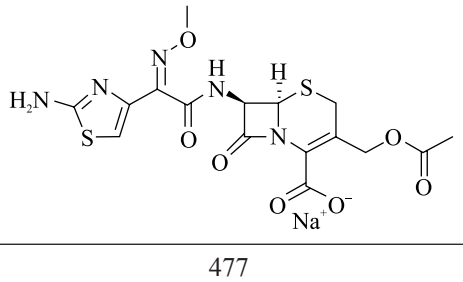
Наименование по ИЮПАК	Поли-(1β→4)-(2-О-ацетил-6-сульфо-D-глюкопираноза)
Составное повторяющееся звено	
Средневязкостная молекулярная масса	36 000
pH 1 % водного раствора	6,7 ± 0,1
Содержание групп, %: сульфатных ацетатных	 29,0 ± 0,1 17,0 ± 0,1

Таблица 2

Характеристики ЦЕФОТ

Table 2

Characteristics of Cefotaxime

Наименование по ИЮПАК	Натрия [6R-[6α,7β(Z)]]-3-[(ацетилокси)метил]-7-[[(2-амино-4-тиазолил)(метоксиимино)ацетил]амино]-8-оксо-5-тиа-1-азабицикло[4.2.0]-2-ен-2-карбоксилат
Структурная формула	
Молярная масса, г/моль	477
Содержание основного вещества в субстанции, мас. %	99,8

Методика определения величины адсорбции антибиотика из его водных растворов на АУ. Навеску исследуемого АУ массой 0,1 г (точность взвешивания 0,0002 г) помещали в пробирки вместимостью 50 $см^3$, прибавляли 25 $см^3$ раствора ЦЕФОТ с концентрациями от 0,2 до 3,0 $мг/см^3$. Затем

выдерживали при 288; 293; 298; 303; 308 и 313 К в термостате Julabo MC-4 (Германия), позволяющем поддерживать требуемую температуру с точностью до 1,0 К, перемешивая их содержимое с помощью орбитального шейкера IKA KS 260 со скоростью 250 об/мин в течение 30–360 мин. По истечении указанного времени АУ отделяли центрифугированием (10 мин, 7000 об/мин), дополнительно пропускали через микрофильтр с размером пор 0,2 мкм. Затем 1 см^3 фильтрата помещали в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивали. Измерения оптической плотности D проводили на спектрофотометре Metertech UV/VIS SP8001 (Тайвань) в кварцевых кюветах с толщиной слоя раствора 10^{-2} м (погрешность измерения D составляла 0,002) при длине волны 236 нм, соответствующей максимуму поглощения ЦЕФОТ.

Адсорбционную активность исходных и модифицированных АУ по отношению к ЦЕФОТ характеризовали величиной удельной гиббсовской адсорбции Г [11].

Для математического описания полученных изотерм адсорбции были использованы модель полислойной адсорбции с насыщением, иначе модель MMS [11], и классические модели Ленгмюра [12], Хилла – де-Бура [15; 16] и Фрейндлиха [13].

Согласно модели MMS адсорбция рассчитывалась по уравнению [11]

$$\Gamma = \frac{nN_m\left(F_1(c)+F_2(c)+F_3(c)+F_4(c)\right)}{G(c)},$$

где

$$F_1(c) = 2\frac{\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^{2n}}{1-\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^{n}} + \frac{\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^{n}\left(1-\frac{C_p}{c_1}\right)^{2n}}{\left(1-\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^{n}\right)^{2}};$$

$$F_2(c) = 2\frac{\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^{n}\left(\frac{C_p}{c_2}\right)^{n}\left(1-\frac{C_p}{c_2}\right)^{nN_m}}{1-\left(\frac{C_p}{c_2}\right)^{n}};$$

$$F_3(c) = \frac{\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^{n}\left(\frac{C_p}{c_2}\right)^{2n}\left(\frac{C_p}{c_2}\right)^{nN_m} N_m}{1-\left(\frac{C_p}{c_2}\right)^{n}};$$

$$F_4(c) = \frac{\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^{n}\left(\frac{C_p}{c_2}\right)^{2n}\left(1-\frac{C_p}{c_2}\right)^{nN_m}}{\left(1-\left(\frac{C_p}{c_2}\right)^{n}\right)^{2}};$$

$$G(c) = \frac{1-\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^{2n}}{1-\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^{n}} + \frac{\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^{n}\left(\frac{C_p}{c_2}\right)^{n}\left(1-\frac{C_p}{c_2}\right)^{nN_m}}{1-\left(\frac{C_p}{c_2}\right)^{n}},$$

здесь C_p – равновесная концентрация ЦЕФОТ; c_1 и c_2 – концентрации при полунасыщении первого и второго адсорбционных слоев соответственно; n – количество молекул адсорбата на адсорбционном центре; N_m – количество адсорбционных центров, занимаемых молекулами адсорбата.

Общее число адсорбционных слоев $(1 + L_2)$ рассчитывали по формуле

$$1 + L_2 = \frac{\Gamma}{nN_m}.$$

Энергетические характеристики процесса адсорбции вычисляли как

$$\varepsilon_1 = k_B T \ln\left(\frac{C_s}{c_1}\right),$$

$$\varepsilon_2 = k_B T \ln\left(\frac{C_s}{c_2}\right),$$

где ε_1 – энергия адсорбции, связанная со взаимодействием молекулы ЦЕФОТ с поверхностью адсорбента; ε_2 – энергия взаимодействия ЦЕФОТ – ЦЕФОТ; k_B – постоянная Больцмана; T – температура, К; C_s – растворимость цефотаксима, мг/дм^3.

Результаты и их обсуждение

АУ представляют собой пористые углеродные материалы графитоподобной структуры [8]. В ней сочетаются как упорядоченные участки в виде параллельных углеродных сеток (кристаллиты), так и неупорядоченные области, состоящие из рентгеноаморфного углерода. По этой причине АУ характеризуются неоднородной поровой структурой, включающей поры разного размера и формы, что, в свою очередь, приводит к различию в скоростях и величинах адсорбции низкомолекулярных соединений [9; 10].

Классическая модель Ленгмюра и основанные на ней модели (например, приведенные в [17] или [18]), предполагают существование энергетически равноценных адсорбционных центров и допускают только мономолекулярную адсорбцию. В рамках модели Ленгмюра поверхность адсорбента рассматривается как однородная, на которой один активный центр может принять только одну молекулу адсорбата [12]. Эта модель не позволяет описать полное заполнение пор молекулами адсорбата, поскольку не предусматривает образование полислоев. В свою очередь, модель Фрейндлиха допускает неравномерное распределение молекул адсорбата на поверхности адсорбента вследствие энергетической неоднородности активных центров и дополнительно предоставляет возможность по значению коэффициента $\frac{1}{n}$ оценивать нелинейность зависимости величины адсорбции от концентрации адсорбата [13]. Модель Хилла – де-Бура [15; 16] предполагает образование одного слоя в начале адсорбции, после чего адсорбционный центр может принять еще n молекул, что соответствует явлению полимолекулярной адсорбции.

В отличие от вышеописанных модель MMS [19–22] может быть применена для оценки количества формирующихся слоев адсорбата на поверхности адсорбента и при полиадсорбции в порах. Она допускает, что один адсорбционный центр (пора) может вместить n молекул. Это позволяет в рамках модели оценить количество образовавшихся слоев и описать как взаимодействие адсорбат – адсорбент, так и взаимодействие адсорбат – адсорбат. Также допускается существование различных по энергии центров адсорбции и предполагается, что молекулы первого слоя адсорбируются с энергией ε_1, молекулы последующих адсорбционных слоев – с энергией ε_2.

Из табл. 3 видно, что для описания процесса адсорбции на обоих углях независимо от температуры и количества модифицирующего полимера из всех рассмотренных моделей наиболее подходящей является MMS, поскольку для нее коэффициент линейной достоверности аппроксимации при обработке результатов имеет наибольшие значения. На рис. 1 демонстрируется практически полное совпадение экспериментально определенных величин адсорбции и величин, рассчитанных по MMS. С несколько меньшей достоверностью для описания адсорбции ЦЕФОТ можно также использовать модель Хилла – де-Бура (для ОУ-А) и модель Фрейндлиха (для АС). У всех моделей достоверность результатов растет с увеличением температуры. При этом изменение последней оказывает наименьшее влияние на коэффициент линейной достоверности аппроксимации в случае применения полислойной модели адсорбции с насыщением.

Таблица 3

Коэффициент достоверности аппроксимации R^2 различных моделей адсорбции при 288 и 313 К

Table 3

Reliability coefficient of approximation R^2 of various adsorption models at 288 and 313 K

Модель	Концентрация Na-САЦ, %					
	0	2	4	8	12	16
ОУ-А при 288 К						
Ленгмюра	0,993	0,993	0,993	0,993	0,993	0,993
Фрейндлиха	0,935	0,935	0,935	0,935	0,935	0,935

Окончание табл. 3
Ending table 3

Модель	Концентрация Na-САЦ, %					
	0	2	4	8	12	16
ОУ-А при 288 К						
Хилла – де-Бура	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994
MMS	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995
ОУ-А при 313 К						
Ленгмюра	0,993	0,993	0,993	0,993	0,993	0,993
Фрейндлиха	0,960	0,960	0,960	0,960	0,960	0,960
Хилла – де-Бура	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994
MMS	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995
АС при 288 К						
Ленгмюра	0,844	0,844	0,844	0,844	0,844	0,844
Фрейндлиха	0,938	0,938	0,938	0,938	0,938	0,938
Хилла – де-Бура	0,845	0,845	0,845	0,845	0,845	0,845
MMS	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996
АС при 313 К						
Модель Ленгмюра	0,853	0,853	0,853	0,853	0,853	0,853
Модель Фрейндлиха	0,912	0,912	0,912	0,912	0,912	0,912
Модель Хилла – де-Бура	0,857	0,857	0,857	0,857	0,857	0,857
Модель MMS	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996

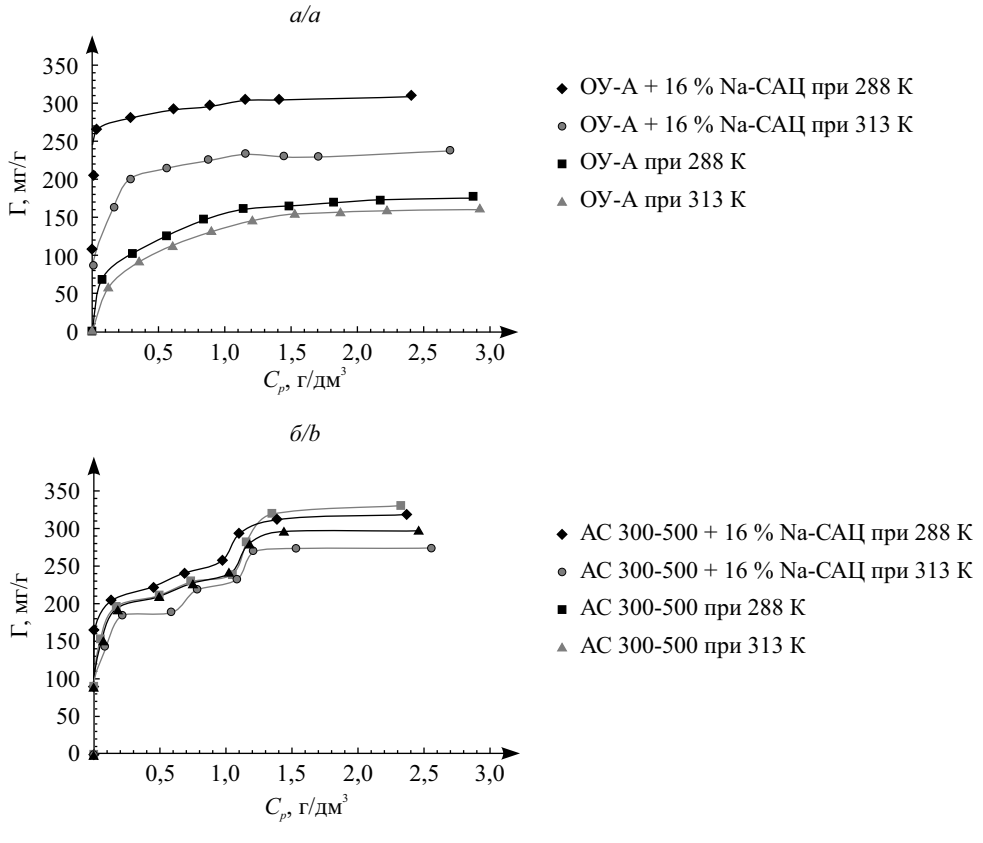


Рис. 1. Экспериментальные значения адсорбции ЦЕФОТ на АУ (маркеры) и изотермы, рассчитанные с помощью MMS (сплошные линии) при 288 и 313 К для углей ОУ-А (*а*) и АС (*б*)

Fig. 1. Experimental adsorption values of CEFOT on the AC (markers) and isotherms calculated using MMS (solid lines) at 288 and 313 K for carbons OU-A (*a*) and AC (*b*)

В табл. 4 представлена зависимость от температуры параметра *n*, который характеризует количество молекул адсорбата на адсорбционном центре и представляет собой коэффициент, описывающий пространственное расположение молекул. В соответствии с моделью MMS, если $n < 1$, то молекула адсорбата располагается параллельно поверхности адсорбента. В этом случае одна молекула адсорбата может занимать два и более адсорбционных центра. Если $n = 0{,}5$, то возможны два варианта, т. е. 50 % молекул взаимодействуют с одним адсорбционным центром и 50 % – с двумя. Если $n > 1$, то молекулы адсорбата располагаются под углом к поверхности адсорбента. Тогда с одним адсорбционным центром может взаимодействовать агрегат из молекул. В этом случае адсорбция рассматривается как полимолекулярный процесс.

Таблица 4

Зависимость количества молекул адсорбата, приходящихся на адсорбционный центр (*n*), и плотности адсорбционных центров (N_m) от температуры

Table 4

The dependence of the adsorbate molecules number per adsorption center (*n*) and the density of adsorption centers (N_m) on temperature

Температура, К	*n*			
	ОУ-А	АС	ОУ-А + 8 % Na-САЦ	АС + 8 % Na-САЦ
288	1,90 ± 0,04	1,93 ± 0,04	1,91 ± 0,04	2,05 ± 0,04
293	1,55 ± 0,03	1,58 ± 0,03	1,56 ± 0,03	1,70 ± 0,03
298	0,95 ± 0,02	0,98 ± 0,02	0,96 ± 0,02	1,10 ± 0,02
303	0,75 ± 0,02	0,78 ± 0,02	0,76 ± 0,02	0,90 ± 0,02
308	0,60 ± 0,01	0,63 ± 0,01	0,61 ± 0,01	0,75 ± 0,02
313	0,59 ± 0,01	0,62 ± 0,01	0,60 ± 0,01	0,74 ± 0,01

Продолжение табл. 4
Continuation of table 4

Температура, К	N_m			
	ОУ-А	АС	ОУ-А + 8 % Na-САЦ	АС + 8 % Na-САЦ
288	24,43 ± 0,49	24,05 ± 0,48	24,30 ± 0,49	22,64 ± 0,45
293	34,19 ± 0,68	33,54 ± 0,67	33,97 ± 0,68	31,17 ± 0,62
298	63,89 ± 1,28	61,94 ± 1,24	63,23 ± 1,26	55,18 ± 1,10
303	86,48 ± 1,73	83,15 ± 1,66	85,34 ± 1,71	72,07 ± 1,44
308	145,91 ± 2,92	138,97 ± 2,78	143,52 ± 2,87	116,73 ± 2,33
313	161,24 ± 3,22	153,44 ± 3,07	158,55 ± 3,17	128,55 ± 2,57

Различие между углями можно объяснить разной степенью агрегации молекул адсорбата. Если $n > 1$, то это указывает на явление агрегации и образование, например, димеров или тримеров из молекул адсорбата. При $n = 1$ происходит адсорбция только мономерных молекул. Из рис. 2 следует, что для образцов АУ характерна общая тенденция – уменьшение величины *n* с ростом температуры от $n > 1$ до $n < 1$. Это свидетельствует о переходе от многослойного процесса к монослойному.

Как следует из табл. 4, мономолекулярная адсорбция ЦЕФОТ имеет место при температуре 298 К (значение *n* близко к 1) на обоих немодифицированных углях и угле ОУ-А, модифицированном 8 % Na-САЦ. Для АС, модифицированного таким же количеством Na-САЦ, мономолекулярный слой адсорбированных молекул ЦЕФОТ существует в интервале температур 298–303 К. Повышение температуры приводит к десорбции молекул адсорбата, и количество свободных адсорбционных центров становится больше, чем число адсорбированных молекул. В этом случае молекулы могут располагаться параллельно поверхности ($n < 1$) и контактировать одновременно с несколькими адсорбционными центрами. Данные табл. 4 также свидетельствуют, что присутствие Na-САЦ на поверхности АУ приводит к росту значения *n*. Это может быть объяснено взаимодействием антибиотика с полимером по их функциональным группам.

На рис. 2 изображена зависимость значений *n* от количества полимерного модификатора при различных температурах. Для температуры 288 К она экстремальна при 12 % концентрации Na-САЦ для обоих углей. При повышении температуры зависимость становится монотонной. Можно предположить,

что наличие экстремума обусловлено протеканием двух процессов: с одной стороны, адсорбционным насыщением поверхности угля макромолекулами Na-САЦ, с другой – комплексообразованием полимер – антибиотик. Так, максимальное значение *n* достигается при содержании Na-САЦ 12 мас. %, что соответствует предельному значению адсорбции антибиотика [23]. При дальнейшем увеличении количества полимера его макромолекулы не сорбируются на поверхности АУ, а сразу переходят в раствор и образуют водорастворимый комплекс с ЦЕФОТ [7].

Плотность адсорбционных центров N_m является параметром, который характеризует области, занятые в процессе адсорбции молекулами ЦЕФОТ. Изменение этого параметра представлено в табл. 4, из которой видно, что повышение температуры приводит к увеличению N_m. Следует отметить, что N_m изменяется обратно пропорционально *n*. Иными словами, если количество молекул на адсорбционном центре максимально, то плотность адсорбционных центров минимальна. Эта закономерность может быть объяснена тем, что с ростом температуры повышается кинетическая энергия молекул антибиотика, и это делает более предпочтительным взаимодействие адсорбат – адсорбент, чем адсорбат – адсорбат.

Значения параметра $1 + L_2$ дают дополнительную информацию о процессе адсорбции и характеризуют общее количество сформировавшихся слоев адсорбата (рис. 3). Изменение наклона температурной

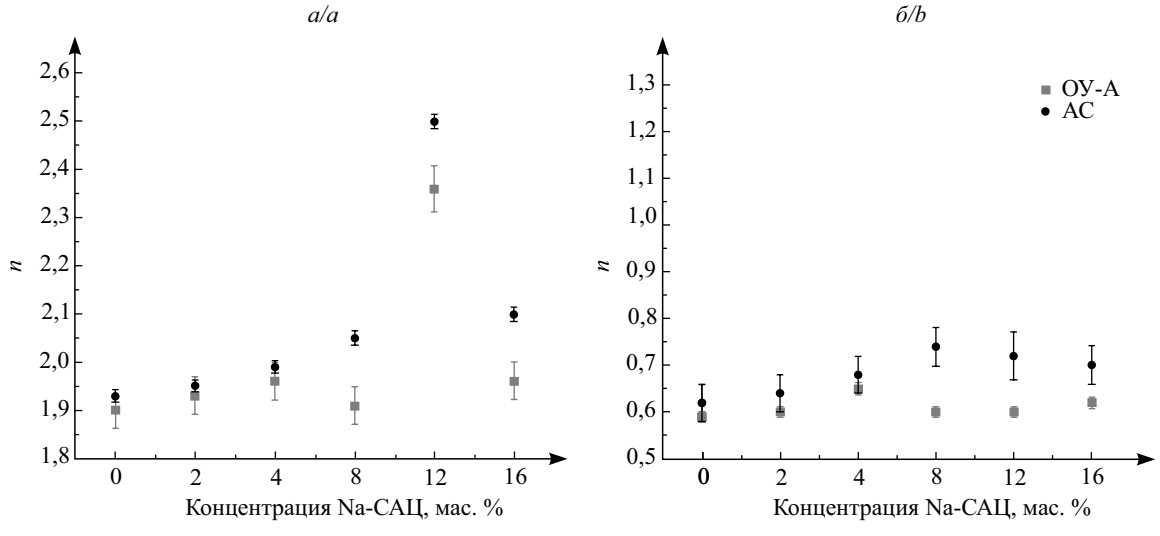


Рис. 2. Зависимость количества (*n*) молекул адсорбата, приходящихся на один адсорбционный центр модифицированных АУ, от концентрации Na-САЦ при 288 К (*а*) и 313 К (*б*)

Fig. 2. The dependence of the number of adsorbate molecules per adsorption center (*n*) of the modified AC on the concentration of Na-CAS at 288 K (*a*) and 313 K (*b*)

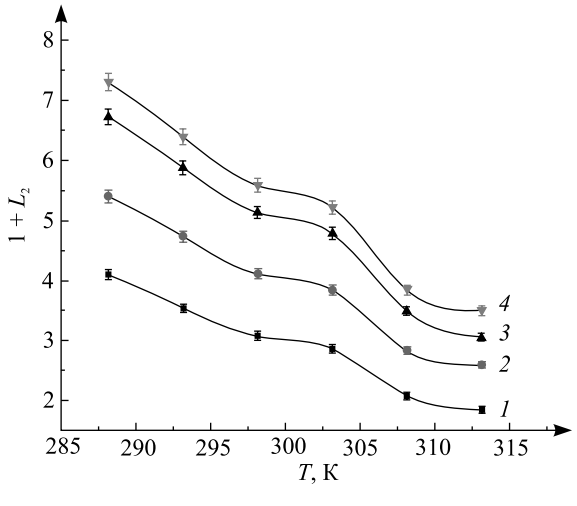


Рис. 3. Зависимость общего количества адсорбционных слоев молекул ЦЕФОТ ($1 + L_2$) от температуры (*T*):
1 – ОУ-А; *2* – ОУ-А + 8 % Na-САЦ; *3* – АС; *4* – АС + 8 % Na-САЦ

Fig. 3. Dependence of the total number of adsorption layers of CEFOT molecules ($1 + L_2$) on temperature (*T*):
1 – OU-A; *2* – OU-A + 8 % Na-CAS; *3* – AC; *4* – AC + 8 % Na-CAS

зависимости данного параметра наблюдается для всех исследованных образцов АУ и может служить указанием на переход от полимолекулярной адсорбции к мономолекулярной.

Принимая во внимание характеристики поровой структуры исследованных углей (табл. 5), определенные с помощью метода низкотемпературной адсорбции – десорбции азота (рис. 4), можно предположить, что меньшее количество слоев для ОУ-А (см. рис. 3, кривые *1* и *3*) обусловлено преимущественным содержанием в данном угле микропор, размер которых не обеспечивает возможности протекания полислойной адсорбции.

Таблица 5

Основные характеристики поровой структуры исходных и модифицированных АУ

Table 5

The main characteristics of the pore structure of the original and modified AC

АУ	$S_{уд}$, м^2/г	Объем пор, см^3/г			Удельная поверхность пор, м^2/г	
		$V_{микро}$	$V_{мезо,\ макро}$	$V_{общ}$	$S_{микро}$	$S_{мезо,\ макро}$
АС	1210	0,00	1,14	1,14	0	1210
ОУ-А	750	0,24	0,31	0,55	460	290
АС + Na-САЦ	1136	0,07	0,35	0,42	197	940
ОУ-А + Na-САЦ	690	0,21	0,30	0,51	410	280

Примечание. $S_{уд}$ – общая поверхность адсорбента; $V_{микро}$ – объем микропор; $V_{мезо,\ макро}$ – объем мезо- и макропор; $V_{общ}$ – общий объем пор; удельная поверхность: $S_{микро}$ – микропор; $S_{мезо,\ макро}$ – мезо- и макропор.

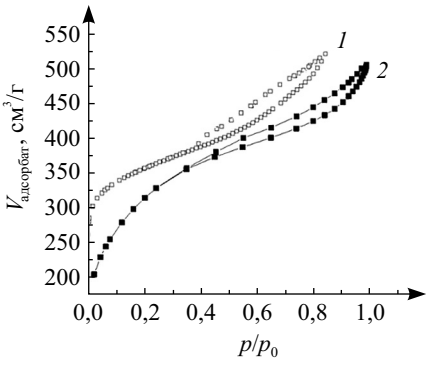


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на АУ:
1 – ОУ-А + 8 % Na-САЦ; *2* – АС + 8 % Na-САЦ

Fig. 4. Isotherms of low-temperature nitrogen adsorption on AC:
1 – OU-A + 8 % Na-CAS; *2* – AC + 8 % Na-CAS

Исходя из формы изотерм, можно заключить, что поровая структура изучаемых углей неоднородна. Последнее, в свою очередь, коррелирует с данными СЭМ (рис. 5). Выпуклый характер изотерм свидетельствует о наличии в угле микропор, а проявление гистерезиса обусловлено капиллярно-конденсационными процессами, протекающими в мезопорах [24].

Распределение частиц исследованных углей по размерам было изучено с помощью метода лазерной дифракции. Представленные на рис. 6 данные указывают на его унимодальный характер для обоих углей. При этом угли, поверхностно-модифицированные Na-САЦ, имеют меньший размер частиц.

Как следует из данных рис. 7, увеличение температуры незначительно уменьшает величину гиббсовской адсорбции ЦЕФОТ для всех исследованных образцов. Причем в случае АС величина адсорбции существенно больше, чем у ОУ-А, и для обоих углей она возрастает в присутствии адсорбированной на поверхности угля Na-САЦ.

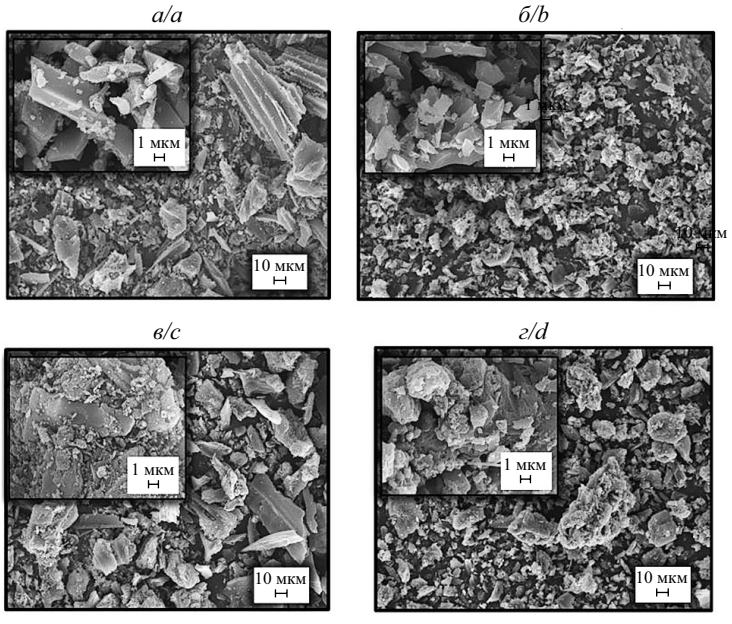


Рис. 5. СЭМ-изображение АУ:
а – ОУ-А; *б* – ОУ-А + 16 % Na-САЦ; *в* – АС; *г* – АС + 16 % Na-САЦ

Fig. 5. SEM image AC:
a – OU-A; *b* – OU-A + 16 % Na-CAS; *c* – AC; *d* – AC + 16 % Na-CAS

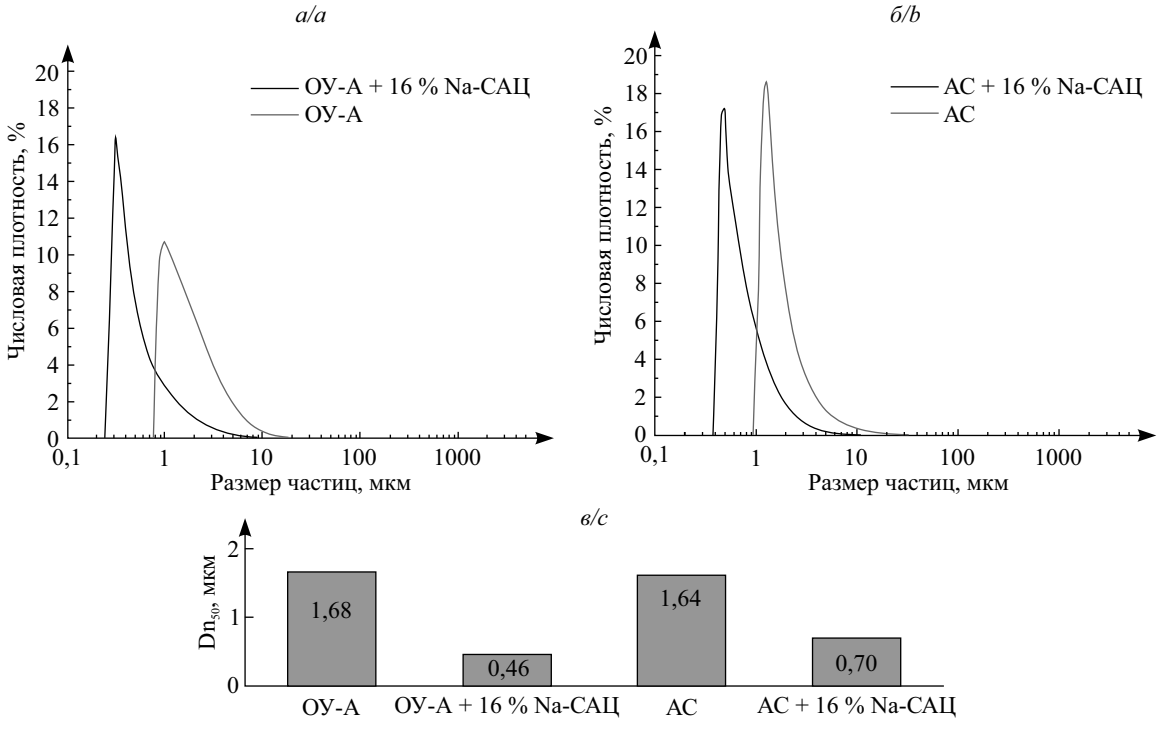


Рис. 6. Числовое распределение (*а*, *б*) и диаграмма медианных значений Dn_{50} (*в*) размеров частиц исходных и модифицированных АУ

Fig. 6. Numerical distribution (*a*, *b*) and diagram of the median particle size Dn_{50} (*c*) of the initial and modified AC

Эта зависимость коррелирует с рассчитанными энергетическими параметрами адсорбции ε_1 и ε_2 (табл. 6). Первый параметр дает информацию о взаимодействии между ЦЕФОТ и поверхностью АУ, второй отражает взаимодействие между молекулами антибиотика. Значения ε_1 для АС и ОУ-А полностью коррелируют с данными по количеству адсорбированного ЦЕФОТ. Поскольку значения ε_1 меньше, чем 40 кДж/моль, то процесс адсорбции на обоих углях может быть отнесен к физической сорбции [25].

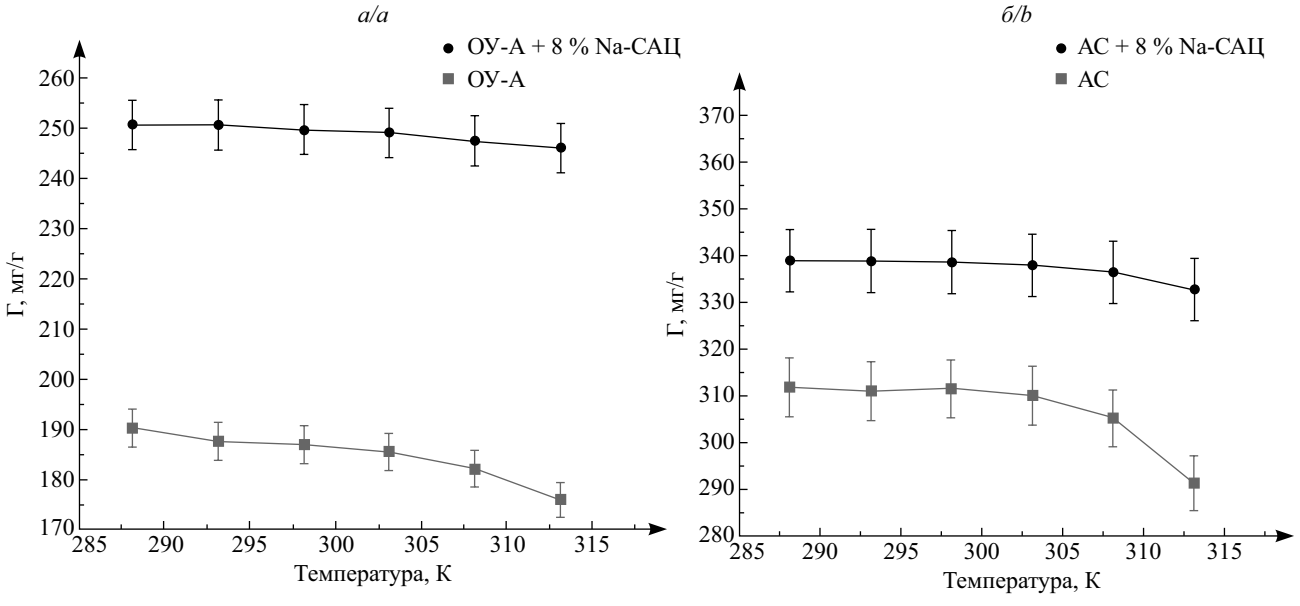


Рис. 7. Зависимость удельной адсорбции ЦЕФОТ на АУ
от температуры для исходных и модифицированных ОУ-А (*а*) и АС (*б*)

Fig. 7. Dependence of CEFOT specific adsorption
on temperature for initial and modified OU-A (*a*) and AC (*b*)

Таблица 6

Изменение энергий адсорбции ε_1 и ε_2 в зависимости от количества Na-САЦ

Table 6

The change of the adsorption energies ε_1 and ε_2 with Na-CAS amount

Содержание Na-САЦ, %	ε_1, кДж/моль				ε_2, кДж/моль			
	ОУ-А при 288 К	ОУ-А при 313 К	АС при 288 К	АС при 313 К	ОУ-А при 288 К	ОУ-А при 313 К	АС при 288 К	АС при 313 К
0	18,25 ± 0,37	8,89 ± 0,18	29,90 ± 0,60	14,71 ± 0,29	15,67 ± 0,31	8,01 ± 0,16	25,67 ± 0,51	13,26 ± 0,27
2	18,52 ± 0,37	9,83 ± 0,20	30,55 ± 0,61	15,24 ± 0,30	15,90 ± 0,32	8,85 ± 0,18	26,23 ± 0,52	13,73 ± 0,27
4	24,65 ± 0,49	12,48 ± 0,25	31,20 ± 0,62	15,76 ± 0,32	21,16 ± 0,42	11,24 ± 0,22	26,79 ± 0,54	14,20 ± 0,28
8	24,04 ± 0,48	12,43 ± 0,25	32,50 ± 0,65	16,81 ± 0,34	20,64 ± 0,41	11,20 ± 0,22	27,91 ± 0,56	15,14 ± 0,30
12	22,68 ± 0,45	8,99 ± 0,18	31,13 ± 0,62	13,37 ± 0,27	19,47 ± 0,39	8,10 ± 0,16	31,71 ± 0,63	12,04 ± 0,24
16	24,62 ± 0,49	12,78 ± 0,26	33,07 ± 0,66	17,16 ± 0,34	21,14 ± 0,42	11,52 ± 0,23	33,38 ± 0,67	15,48 ± 0,31

Заключение

Проведены исследования адсорбционной активности по отношению к ЦЕФОТ различных по происхождению АУ, как немодифицированных, так и модифицированных Na-САЦ. Установлено, что экспериментально полученный в лабораторных условиях лигниновый уголь АС является мезопористым и характеризуется бóльшими значениями удельной адсорбции, чем древесный уголь ОУ-А, для которого характерна неоднородная поровая структура (представлена микро- и мезопорами). Модификация Na-САЦ поверхности обоих углей приводит к росту адсорбции ЦЕФОТ, несмотря на незначительное уменьшение величины площади удельной поверхности, что можно связать со взаимодействием антибиотика с полимером. Применение модели полислойной адсорбции с насыщением позволило определить число молекул на адсорбционном центре, плотность адсорбционных центров, общее количество сформированных слоев и энергетические характеристики взаимодействий адсорбат – адсорбент на межфазной границе и адсорбат – адсорбат в пределах адсорбционного слоя молекул ЦЕФОТ на обоих АУ. Установлено, что с ростом температуры происходит переход от полимолекулярной адсорбции к мономолекулярной для всех образцов исследованных АУ. При этом энергетически более выгодными становятся взаимодействия адсорбат – адсорбент, чем адсорбат – адсорбат. Увеличение температуры также

приводит к изменению пространственного расположения молекул ЦЕФОТ на поверхности угля: от перпендикулярного при низких температурах до параллельного при более высоких температурах. Рассчитанные значения энергий адсорбции молекул ЦЕФОТ для обоих углей коррелируют с экспериментально определенными величинами гиббсовской адсорбции и свидетельствуют о физической природе адсорбционного процесса.

Библиографические ссылки

1. Mousavi SA, Janjani H. Antibiotics adsorption from aqueous solutions using carbon nanotubes: a systematic review. *Toxin Reviews*. 2018;37:1–12. DOI: 10.1080/15569543.2018.1483405.

2. Danner M, Robertson A, Behrends V, Reiss J. Antibiotic pollution in surface fresh waters: occurrence and effects. *Science of the Total Environment*. 2019;664:793–804. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.406.

3. Gao L, Shi Y, Li W, Liub J, Cai Y. Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Haihe River in China. *Journal of Environmental Monitoring*. 2012;14(4):1248–1255. DOI: 10.1039/c2em10916f.

4. Sanganyado E, Gwenzi W. Antibiotic resistance in drinking water systems: occurrence, removal, and human health risks. *Science of the Total Environment*. 2019;669:785–797. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.162.

5. Derakhshan Z, Mokhtari M, Babaei F, Ahmadi RM, Ehrampoush MH, Faramarzian M. Removal methods of antibiotic compounds from aqueous environments – a review. *Journal of Environmental Health and Sustainable Development*. 2016;1(1):43–62.

6. Rajasulochana P, Preethy V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – a comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*. 2016;2(4):175–184. DOI: 10.1016/j.reffit.2016.09.004.

7. Савицкая ТА, Шахно ЕА, Фираго ЕС, Гриншпан ДД, Ивашкевич ОА. Полимерные комплексы цефалоспориновых антибиотиков с сульфатом ацетатом целлюлозы. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2017;61(3):58–63.

8. Correa C, Kruse A. Biobased functional carbon materials: production, characterization, and applications – a review. *Materials (Basel)*. 2018;11(9):1568–1602. DOI: 10.3390/ma11091568.

9. Bernal V, Giraldo L, Moreno-Piraján J, Balsamo M, Erto A. Mechanisms of methylparaben adsorption onto activated carbons: removal tests supported by a calorimetric study of the adsorbent – adsorbate interactions. *Molecules*. 2019;24(3):413–434. DOI: 10.3390/molecules24030413.

10. Peng B, Chen L, Que C, Yang K, Deng F, Denget X, et al. Adsorption of antibiotics on graphene and biochar in aqueous solutions induced by $\pi-\pi$ interactions. *Scientific Reports*. 2016;6:31920. DOI: 10.1038/srep31920.

11. Sellaoui L, Mechi N, Lima E, Dotto GL, Lamine AB. Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: statistical physics modeling and effect of adsorbate size. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017;109:117–123. DOI: 10.1016/j.jpcs.2017.05.019.

12. Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 1916;38(11):2221–2295. DOI: 10.1021/ja02268a002.

13. Freundlich H. Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry*. 1907;57:385–470.

14. Темкин МИ. Смеси расплавленных солей как ионные растворы. *Журнал физической химии*. 1946;XX(1):105–110.

15. Hill T. Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption II. Localized and Mobile Adsorption and Absorption. *Journal of Chemical Physics*. 1946;14(7):441–453. DOI: 10.1063/1.1724166.

16. De Boer J. *The dynamical character of adsorption*. Oxford: Oxford University Press; 1953. 239 p.

17. Sips R. The Structure of a Catalyst Surface. *Journal of Chemical Physics*. 1948;16(5):490–495. DOI: 10.1063/1.1746922.

18. Toth J. State equations of the solid gas interface layer. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*. 1971;69:311–317.

19. Sellaoui L, Saha B, Wjihi S, Ben Lamine A. Physicochemical parameters interpretation for adsorption equilibrium of ethanol on metal organic framework: application of the multilayer model with saturation. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;233:537–542. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.07.017.

20. Sellaoui L, Knani S, Erto A. Statistical physics study of the interaction of the 5,10,15,20-tetrakis(4-tolylphenyl)porphyrin (H2TTPP) with magnesium ion: new microscopic interpretations. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. In press. DOI: 10.1016/j.arabjc.2019.08.010.

21. Sellaoui L, Guedidi H, Knani S, Reinert L, Duclaux L, Ben Laminea A. Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen on activated carbon. *Fluid Phase Equilibria*. 2015;387:103–110. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.12.018.

22. Awad A, Shaikh S, Jalab R, Gulied MH, Nasser MS, Benamor A, Adham S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review. *Separation and Purification Technology*. 2019;228:115719. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115719.

23. Гриншпан ДД, Савицкая ТА, Цыганкова НГ, Макаревич СЕ, Третьякова СМ, Невар ТН. Синтез, свойства и применение лиотропного жидкокристаллического полиэлектролита сульфата ацетата целлюлозы. *Химические проблемы создания новых материалов и технологий*. 2008;3:337–367.

24. Grosman A, Ortega C. Nature of Capillary Condensation and Evaporation Processes in Ordered Porous. Materials. *Langmuir*. 2005;21(23):10515–10521. DOI: 10.1021/la051030o.

25. Saucier C, Adebayo M, Lima E, Cataluña R, Thue PS, Prola LDT, et al. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;289:18–27. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.026.

References

1. Mousavi SA, Janjani H. Antibiotics adsorption from aqueous solutions using carbon nanotubes: a systematic review. *Toxin Reviews*. 2018;37:1–12. DOI: 10.1080/15569543.2018.1483405.

2. Danner M, Robertson A, Behrends V, Reiss J. Antibiotic pollution in surface fresh waters: occurrence and effects. *Science of the Total Environment*. 2019;664:793–804. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.406.

3. Gao L, Shi Y, Li W, Liub J, Cai Y. Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Haihe River in China. *Journal of Environmental Monitoring*. 2012;14(4):1248–1255. DOI: 10.1039/c2em10916f.

4. Sanganyado E, Gwenzi W. Antibiotic resistance in drinking water systems: occurrence, removal, and human health risks. *Science of the Total Environment*. 2019;669:785–797. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.162.

5. Derakhshan Z, Mokhtari M, Babaei F, Ahmadi RM, Ehrampoush MH, Faramarzian M. Removal methods of antibiotic compounds from aqueous environments – a review. *Journal of Environmental Health and Sustainable Development*. 2016;1(1):43–62.

6. Rajasulochana P, Preethy V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – a comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*. 2016;2(4):175–184. DOI: 10.1016/j.reffit.2016.09.004.

7. Savitskaya TA, Shakhno KA, Firaha AS, Grinshpan DD, Ivashkevich OA. Cellulose sulfate acetate polymer complexes of cephalosporins. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2017;61(3):58–63. Russian.

8. Correa C, Kruse A. Biobased functional carbon materials: production, characterization, and applications – a review. *Materials (Basel)*. 2018;11(9):1568–1602. DOI: 10.3390/ma11091568.

9. Bernal V, Giraldo L, Moreno-Piraján J, Balsamo M, Erto A. Mechanisms of methylparaben adsorption onto activated carbons: removal tests supported by a calorimetric study of the adsorbent – adsorbate interactions. *Molecules*. 2019;24(3):413–434. DOI: 10.3390/molecules24030413.

10. Peng B, Chen L, Que C, Yang K, Deng F, Denget X, et al. Adsorption of antibiotics on graphene and biochar in aqueous solutions induced by $\pi-\pi$ interactions. *Scientific Reports*. 2016;6:31920. DOI: 10.1038/srep31920.

11. Sellaoui L, Mechi N, Lima E, Dotto GL, Lamine AB. Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: statistical physics modeling and effect of adsorbate size. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017;109:117–123. DOI: 10.1016/j.jpcs.2017.05.019.

12. Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 1916;38(11):2221–2295. DOI: 10.1021/ja02268a002.

13. Freundlich H. Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry*. 1907;57:385–470.

14. Temkin MI. [Mixtures of fused salts as ionic solutions]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1946;XX(1):105–110. Russian.

15. Hill T. Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption II. Localized and Mobile Adsorption and Absorption. *Journal of Chemical Physics*. 1946;14(7):441–453. DOI: 10.1063/1.1724166.

16. De Boer J. *The dynamical character of adsorption*. Oxford: Oxford University Press; 1953. 239 p.

17. Sips R. The Structure of a Catalyst Surface. *Journal of Chemical Physics*. 1948;16(5):490–495. DOI: 10.1063/1.1746922.

18. Toth J. State equations of the solid gas interface layer. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*. 1971;69:311–317.

19. Sellaoui L, Saha B, Wjihi S, Ben Lamine A. Physicochemical parameters interpretation for adsorption equilibrium of ethanol on metal organic framework: application of the multilayer model with saturation. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;233:537–542. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.07.017.

20. Sellaoui L, Knani S, Erto A. Statistical physics study of the interaction of the 5,10,15,20-tetrakis(4-tolylphenyl)porphyrin (H2TTPP) with magnesium ion: new microscopic interpretations. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. In press. DOI: 10.1016/j.arabjc.2019.08.010.

21. Sellaoui L, Guedidi H, Knani S, Reinert L, Duclaux L, Ben Laminea A. Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen on activated carbon. *Fluid Phase Equilibria*. 2015;387:103–110. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.12.018.

22. Awad A, Shaikh S, Jalab R, Gulied MH, Nasser MS, Benamor A, Adham S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review. *Separation and Purification Technology*. 2019;228:115719. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115719.

23. Grinshpan DD, Savitskaya TA, Tsygankova NG, Makarevich SE, Tret'yakova SM, Nevar TN. Synthesis, Properties and Application of Lyotropic Liquid Crystal Cellulose Acetate Sulfate Polyelectrolyte. *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii.* 2008;3:337–367. Russian.

24. Grosman A, Ortega C. Nature of Capillary Condensation and Evaporation Processes in Ordered Porous. Materials. *Langmuir*. 2005;21(23):10515–10521. DOI: 10.1021/la051030o.

25. Saucier C, Adebayo M, Lima E, Cataluña R, Thue PS, Prola LDT, et al. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;289:18–27. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.026.

Статья поступила в редколлегию 18.10.2019.
Received by editorial board 18.10.2019.

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Резников И. В., Савицкая Т. А., Гриншпан Д. Д. Структурообразование в бинарных системах гидролизный лигнин – нефтепродукт и термохимические превращения композитов на их основе 3

Матулис Виталий Э., Рагойжа Е. Г., Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Ивашкевич О. А. Теоретическое и ИК-спектроскопическое исследование структуры поли-5-винилтетразолата меди(II) и продукта его термолиза 19

Свиридова Т. В. Сольвотермический синтез метастабильных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия..... 32

Соломевич Е. О., Гринюк Е. В., Круль Л. П. Стабилизация фронта при фронтальной сополимеризации акриламида с акрилатом натрия в водных растворах 40

Вербило К. М., Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Будевич В. А., Ивашкевич О. А. Исследование механизма антибактериальной активности 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов методами молекулярного моделирования 48

Дегтярик М. М., Богатиков А. Н., Войтехович С. В., Ляхов А. С., Ивашкевич Л. С., Григорьев Ю. В., Ивашкевич О. А. Синтез и строение комплексных соединений хлорида меди(II) с 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазолом..... 64

Черепица С. В., Сытова С. Н., Корбан А. Л., Соболенко Л. Н., Егоров В. В., Лещев С. М., Чабала Р., Йилмаздекин М., Чабароглу Т. Метод определения содержания летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта: результаты межлабораторных испытаний 74

Соломаха Т. А., Трусова Е. Е., Третьяк Е. В. Люминесцентные материалы в форме стеклокерамики..... 88

Лишай А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д., Ивашкевич О. А. Адсорбция цефотаксима натрия на активированных углях различного происхождения..... 95

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

Reznikov I. V., Savitskaya T. A., Grinshpan D. D. Structure formation in binary systems hydrolysis lignin – oil product and thermochemical transformations of composites on their basis 3

Matulis Vitaly E., Ragoyja E. G., Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Ivashkevich O. A. Theoretical and infrared spectroscopy study of the structure of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate and the products of its thermolysis 19

Sviridova T. V. Solvothermal synthesis of metastable molybdenum, tungsten and vanadium oxides 32

Salamevich A. A., Hryniuk Y. V., Krul L. P. Stabilization of the front at frontal copolymerization of acrylamide with sodium acrylate in aqueous solutions 40

Verbilo C. M., Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Budevich V. A., Ivashkevich O. A. Study of the mechanism of antibacterial action of 1,4-di- and 1,4,5-trisubstituted 1*H*-1,2,3-triazoles by molecular modeling 48

Degtyarik M. M., Bogatikov A. N., Voitekhovich S. V., Lyakhov A. S., Ivashkevich L. S., Grigoriev Yu. V., Ivashkevich O. A. Synthesis and structure of copper(II) complexes with 1-*iso*-propyl-1*H*-1,2,4-triazole 64

Charapitsa S. V., Sytova S. N., Korban A. L., Sobolenko L. N., Egorov V. V., Leschev S. M., Cabala R., Yilmaztekin M., Cabaroglu T. Interlaboratory study of the method for direct determination of volatile compounds in alcoholic products using ethanol as internal standard 74

Salamakha T. A., Trusova E. E., Tratsiak Y. V. Luminescent materials in the form of glass ceramic 88

Lishai N. V., Savitskaya T. A., Tsyhankova N. G., Hrynshpan D. D., Ivashkevich O. A. Adsorption of cefotaxim sodium on activated carbons of various origin 95

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по химическим наукам.

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

Журнал Белорусского государственного университета. Химия. № 1. 2020

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск.
Почтовый адрес: пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск.
Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jchem@bsu.by
URL: https://journals.bsu.by/index.php/chemistry

«Журнал Белорусского государственного университета. Химия» издается с января 1969 г. До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ. Серия 2, Химия. Биология. География» (ISSN 2308-9164).

Редактор *Т. Р. Джум*
Технические редакторы *Ю. А. Тарайковская, В. В. Пишкова*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 27.02.2020.
Тираж 110 экз. Заказ 89.

Республиканское унитарное предприятие «Информационно-вычислительный центр Министерства финансов Республики Беларусь».
ЛП № 02330/89 от 03.03.2014.
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.

© БГУ, 2020

Journal of the Belarusian State University. Chemistry. No. 1. 2020

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave., Minsk 220030.
Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave., Minsk 220030.
Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jchem@bsu.by
URL: https://journals.bsu.by/index.php/chemistry

«Journal of the Belarusian State University. Chemistry» published since January, 1969.
Until 2017 named «Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya» (ISSN 2308-9164).

Editor *T. R. Dzhum*
Technical editors *Y. A. Taraikouskaya, V. V. Pishkova*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 27.02.2020.
Edition 110 copies. Order number 89.

Republican Unitary Enterprise «Informatsionno-vychislitel'nyi tsentr Ministerstva finansov Respubliki Belarus'».
License for publishing No. 02330/89, 3 March 2014.
17 Kal'varyjskaja Str., Minsk 220004.

© BSU, 2020